

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 535.41; 539.411

ОПТОЕЛЕКТРОННИЙ КОЛОРИМЕТРИЧНИЙ ДЕТЕКТОР ГАЗІВ НА ОСНОВІ МАСИВУ КОМПОЗИТНИХ КАЛІКСАРЕНОВИХ ПЛІВОК

*О. Л. Кукла, О. М. Федченко, О. А. Вахула, Л. М. Матвієнко,
А. Б. Драпайло¹, С. Г. Харченко¹, С. Г. Вишневецький¹*

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
просп. Науки 41, Київ, 03028, kukla@isp.kiev.ua

¹Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660,
andriydrapailo@yandex.ru

ОПТОЕЛЕКТРОННИЙ КОЛОРИМЕТРИЧНИЙ ДЕТЕКТОР ГАЗІВ НА ОСНОВІ МАСИВУ КОМПОЗИТНИХ КАЛІКСАРЕНОВИХ ПЛІВОК

*О. Л. Кукла, О. М. Федченко, О. А. Вахула, Л. М. Матвієнко, А. Б. Драпайло, С. Г. Харченко,
С. Г. Вишневецький*

Анотація. Проведено дослідження чутливості, кінетичних параметрів, стабільності та відтворюваності відгуків нових тонкоплівкових композитних шарів при детектуванні ряду органічних і неорганічних газів за допомогою інтерференційного колориметричного газового сенсора. Композитні шари виготовлені з використанням 14 типів каліксаренових матеріалів та фотополімерної основи. Зроблені припущення про механізми газової чутливості композитних плівок та впливу на неї параметрів технологічного процесу. Для ряду зразків композитних плівок отримано високу чутливість детектування аміаку з пороговою концентрацією на рівні 0.1 ppm.

Ключові слова: колориметрія, детектор газів, аміак, каліксарени, композитні плівки

OPTOELECTRONIC COLORIMETRIC GAS DETECTOR BASED ON ARRAY OF COMPOSITE CALIXARENE FILMS

O. L. Kukla, O. M. Fedchenko, O. A. Vahula, L. M. Matvienko, A. B. Drapailo, S. G. Harchenko, S. G. Vishnevskiy

Abstract. Investigations of sensitivity, kinetic parameters, stability and reproducibility of responses of new thin film composite layers for detection of a number of organic and inorganic gases by an interference colorimetric gas sensor have been carried out. Composite layers were fabricated by using of 14 types of calixarene materials and photopolymeric base. Assumptions about the mechanism of gas sensitivity of composite films and the influence of technological parameters on the last were made. The high sensitivity of ammonia detection with threshold concentration of 0.1 ppm has been obtained for some samples of composite films.

Keywords: colorimetry, gas detector, ammonia, calixarenes, composite films

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР ГАЗОВ НА ОСНОВЕ МАССИВА КОМПОЗИТНЫХ КАЛИКСАРЕНОВЫХ ПЛЕНОК

А. Л. Кукла, А. Н. Федченко, А. А. Вахула, Л. М. Матвиенко, А. Б. Драпайло, С. Г. Харченко, С. Г. Вишневецкий

Аннотация. Проведены исследования чувствительности, кинетических параметров, стабильности и воспроизводимости откликов новых тонкопленочных композитных слоев при детектировании ряда органических и неорганических газов с помощью интерференционного колориметрического газового сенсора. Композитные слои изготовлены с использованием 14 типов каликсареновых материалов и фотополимерной основы. Сделаны предположения о механизмах газовой чувствительности композитных пленок и влияния на нее параметров технологического процесса. Для ряда образцов композитных пленок получена высокая чувствительность детектирования аммиака с пороговой концентрацией на уровне 0.1 ppm.

Ключевые слова: колориметрия, детектор газов, аммиак, каликсарены, композитные пленки photo-EMF

Вступ

Для вирішення актуальних задач, пов'язаних з контролем різноманітних газових речовин в екології, біотехнології, медицині, фармакології, виробництві продуктів харчування і т. і. необхідна розробка і широке впровадження сучасних портативних газоаналізаторів, а також пошук і створення високочутливих та селективних матеріалів для газових датчиків.

Для реєстрації газових молекул застосовуються різні методи, і відповідно різні фізичні перетворювачі, одними з найбільш чутливих

серед них вважаються оптичні. Традиційно для аналізу газів використовуються спектрофотометричні методи, в яких реєструються спектральні характеристики досліджуваного газового середовища, але це значно ускладнює апаратуру аналізу. Тому виникає необхідність у розробці більш дешевих і зручних систем оптичної реєстрації та обробки інформації про стан досліджуваного об'єкту. Використання сучасних можливостей в галузях телевізійної техніки, зчитування й аналізу миттєвих зображень та їх комп'ютерної обробки відкриває нові можливості для створення багато-

елементних оптоелектронних сенсорів. За допомогою ПЗС або веб-камери можна реєструвати і обробити зображення чутливої поверхні як великих (одиниці сантиметрів), так і малих розмірів (одиниці мікрометрів). Якщо забарвлення поверхні несе корисну інформацію про зовнішнє оточення, то шляхом використання колориметричних сенсорів можна проводити аналіз газового складу середовища [1, 2]. Суттєвою перевагою такої сенсорної методики є можливість одночасного спостереження за всією чутливою поверхнею сенсору або багатьма її окремими частинами. Крім того, можна легко спостерігати динаміку сенсорного відгуку з аналізом кожної її стадії, записаної у відповідний час процесу [3]. За допомогою безпроводних веб-камер є також можливість створення систем дистанційного багатоканального моніторингу забруднення оточуючого середовища на промислових об'єктах.

Одним із цікавих оптоелектронних напрямків є метод тонкоплівкової колірної інтерферометрії [1, 2], який дозволяє, з одного боку, використовувати лише невелику кількість сенсорних елементів за рахунок високої інформативності колірної образу досліджуваного об'єкту, з іншого боку, легко реалізовувати багатоканальні сенсорні масиви малих розмірів. Як чутливі шари в таких сенсорах зазвичай застосовують тонкі органічні плівки, що здатні до зміни забарвлення під час взаємодії з газовим оточенням [4]. Адсорбція молекул аналіту веде до зміни оптичної товщини плівки (геометричної товщини або/та показника заломлення) [5, 6] і тим самим її інтерференційного забарвлення, яке фіксується за допомогою колориметричної установки.

Принцип роботи колориметричної вимірювальної системи заснований на порівняльному аналізі кольорових характеристик сигналів, отриманих в результаті інтерференції білого світла на тонкому шарі чутливого елемента та зміни колірної стану його поверхні до і після впливу досліджуваної речовини [7, 8]. Колірний стан задається величинами R, G, B складових світла, відбитого від тонкої плівки. Виміряв ці величини, проводиться запис характеристики (хімічного образу) речовини, що на неї подіяла. Якщо мати бібліотеку таких характеристик для різних аналітів та використовувати статистичні методи розпізнавання об-

разів, можна ідентифікувати присутність тієї чи іншої речовини в аналізованій пробі.

Як чутливі елементи для колориметричних сенсорних пристроїв нами раніше використовувалися каліксаренові плівки, отримані методом термовакуумного наплення [4-8]. Недоліками цих плівок були слабка механічна та хімічна стійкість, неможливість отримання плівок на основі каліксаренів з низькими температурами плавлення, а також слабка чутливість при детектуванні органічних аналітів. Для їх усунення була запропонована технологія хімічного синтезу тонкоплівкових інтерференційних шарів на основі композитних каліксарен - полімерних структур.

Метою даної роботи була розробка та дослідження нових тонкоплівкових композитних шарів з поліпшеною чутливістю до аміаку і ряду летючих органічних речовин для використання в інтерференційних колориметричних газових сенсорах.

Конструкція установки та методика вимірювань

Оптоелектронна колориметрична установка складалася з інжекційної герметичної вимірювальної кювети, де містяться досліджувані зразки композитних плівок, кільцевого світлодіодного освітлювача як джерела білого світла, мініатюрної веб-камери як приймача відбитого від чутливої поверхні світла та персонального комп'ютеру (рис. 1). Отримані дані у вигляді RGB характеристик (значень RGB складових відбитого світла) оброблялися на ПК за допомогою спеціального програмного забезпечення. Керуюча програма обробляла фотознімки зразка, отримані з веб-камери, та видавала результат у вигляді трьох кольорових кутових R, G, B компонент.

Для розрахунку відгуку колориметричного сенсору був застосований так званий фазовий метод обробки колірної зображення зразка, який дозволяє визначати кутове положення вектора кольору в тривимірному RGB-просторі [9]. Кути вектора у цьому просторі визначалися наступним чином:

$$\cos \alpha = \frac{R}{L} = R'; \quad \cos \beta = \frac{G}{L} = G'; \quad \cos \gamma = \frac{B}{L} = B';$$

$$L = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2}, \quad (1)$$

де R, G, B - амплітудні значення проєкцій вектора кольору на відповідні вісі, α, β, γ - кути між вектором кольору та цими вісями, R', G', B' - косинуси кутів, L - абсолютна довжина вектору.

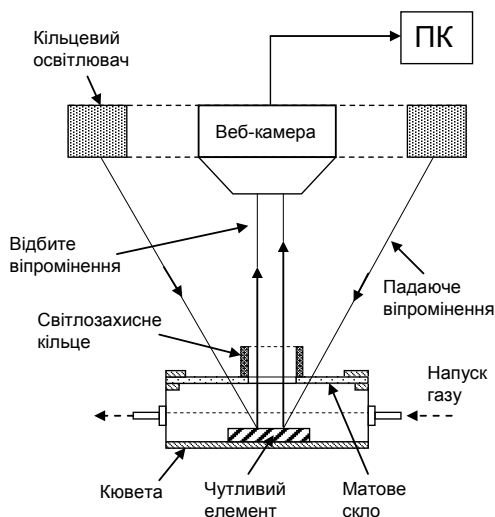


Рис. 1. Блок-схема оптоелектронного модулю.

Розраховуючи кутове положення вектора кольору через сукупність косинусів кутів (1), (тобто значень R', G', B' замість абсолютних величин R, G, B) можна значно покращити точність реєстрації кольорової картини об'єкту за рахунок компенсації нестабільності, що пов'язана з коливанням інтенсивності джерела світла та наявністю шумів в каналах передавання даних [9]. Надалі відгук S інтерференційного сенсору на вплив газу визначимо як відхилення вектора кольору від свого початкового положення за формулою [4]:

$$S = \sqrt{(R'_1 - R'_0)^2 + (G'_1 - G'_0)^2 + (B'_1 - B'_0)^2}, \quad (2)$$

де R'_0, G'_0, B'_0 - координати початкового кутового положення вектора кольору, R'_1, G'_1, B'_1 - такі ж координати після впливу аналіту.

Проби аналітів з різними концентраціями створювались шляхом змішування їх насичених парів з сухим повітрям з певною ступінню розведення. Сформована суміш продувалась далі через 2.5 мл вимірювальну кювету. Розрахунок отримуваної концентрації аналіту виконувався за наступною формулою:

$$C = \frac{P_{\text{нас}}}{P_{\text{атм}}} \frac{V_n}{V} \frac{10^6}{10^{(N-1)}}, \quad (3)$$

де C - концентрація аналіту (в ppm), $P_{\text{нас}}$ - тиск його насичених парів, $P_{\text{атм}}$ - атмосферний тиск (766 мм.рт.ст.), V_n - об'єм проби з парами аналіту, V - об'єм камери (зазвичай 20 мл шприць), в якому проводилось розбавлення проби повітрям, N - число циклів послідовного розбавлення.

Як аналізовані аналіти були обрані наступні органічні речовини: спирти - етиловий, бутиловий, ізопропиловий; кетони - ацетон; ефіри - бутилацетат; хлорорганічні - дихлоретан, хлороформ; ароматичні - ксилол, толуол; та із неорганічних - аміак.

Реєстрація кольірних зображень досліджуваного зразка проводилась послідовно в наступні моменти часу: у вихідному стані перед введенням проби, через 10 секунд після введення проби в кювету та витримки в ній, та ще через 2 хв., на протязі яких виконувалась очистка чутливої плівки та самої кювети шляхом продувки стислим сухим повітрям.

Чутливість композитних шарів до розглядуваних газових аналітів оцінювалась за такими параметрами:

- максимальний інтерференційний відгук, розрахований за виразом (2) на дію кожного аналіту з концентрацією, рівною 2/3 від такої для насичених парів органічних речовин, та фіксованою величиною 5 тис. ppm для аміаку;

- мінімальна концентрація аналіту (що відповідала порогу його детектування), яка спричиняла подвійне перевищення сигналу відгуку над рівнем шуму R, G, B сигналів. Роздільна здатність даного вимірювального методу з експериментального досвіду дорівнювала близько 0.5 % від максимального реєстрованого сигналу.

Кінетичні параметри відгуків (час наростання та час спадання відгуку) вимірювались за досягненням 90 % від стаціонарного рівню, при цьому час наростання відгуків зазвичай оцінювався у секундах, а час спадання - у хвилинах.

Технологія отримання тонкоплівкових композитних шарів

Вихідні складі композитних плівок на основі каліксаренів різних типів готувалися із суміші порошкоподібного каліксарену, розчи-

неного в органічному розчиннику, із додаванням деякої кількості рідкого фоточутливого полімеру (використано фоторезист ФП-383) як зв'язуючого реагенту [10]. Композитний розчин наносили методом центрифугування на підкладку розміром 2x2 см, частота обертів центрифуги складала 3000 об./хв. Як підкладки використовували кремнієві поліровані пластини. Вимірювання товщини плівок проводилося на мікроскопі - інтерферометрі МП-4.

Для виготовлення чутливих плівок були використані 14 типів каліксаренових матеріалів, синтезованих в Інституті органічної хімії НАНУ, їх характеристики наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Характеристики каліксаренів

№	Назва	Тип	Температура плавлення, °С
1	Трет-Бутилкалік[4]арен	КФ 166	342-344
2	Трет-Бутилкалік[5]арен	С 107	310-312
3	Трет-Бутилкалік[6]арен	КФ 163	372-374
4	Трет-Бутилкалік[8]арен	КФ 167	418-420
5	Калікс[4]арен	КФ 168	315-318
6	Калікс[6]арен	КФ 169	395-397
7	Тиакалік[4]арен	С 74	298-300
8	Трет-БутилТиакалік[4]арен	С 102	300-303
9	ФосфорТиакалік[4]арен	СІР 169	154-157
10	Трет-БутилФосфорТиакалік[4]арен	СІР 170	>250
11	Трет-Бутилкалік[8]аренамід	СІР 122	>300
12	Калікс[6]аренамід	СІР 123	161-164
13	ТиобисТрет-Бутилфенол (Димер)	СІР 165	101-102
14	ТиаТрет-Бутилфенол (Тример)	СІР 166	129-130

Для отримання більш високої чутливості композитних плівок, а також для надання їм

певної селективності до тих чи інших газових аналітів, була проведена всебічна оптимізація технологічного процесу їх виготовлення. В ході неї варіювалися наступні параметри: 1) товщина плівки, 2) тип розчинника, 3) вміст каліксаренової та полімерної компонент у вихідному розчині, 4) температура відпалу плівок, 5) тривалість відпалу.

Як розчинники для вказаних каліксаренів зазвичай використовуються хлороформ, хлористий метилен і ацетон. Але перші два погано поєднувалися з фотополімером в силу малої розчинності останнього в них. Тому для приготування композитних плівок був обраний ацетон, як гарний розчинник також для фенолформальдегідних смол (основи фоторезисту). Концентрація каліксарену в ацетоні була доведена до рівня максимальної розчинності шляхом створення пересиченого розчину, потім до цього розчину додавався рідкий фоторезист. Оптимальне об'ємне співвідношення розчинів каліксаренової та полімерної компонент суміші склало 8:1 (при цьому за сухим залишком вміст каліксарену в плівці складав біля 12 %).

Кількість шарів композитної структури, що наносилось на підкладку, варіювалася в межах від 1 до 9, відповідно загальна товщина отриманих композитних плівок коливалась в межах 100-900 нм (товщина одного шару складала біля 100 нм). Забігаючи вперед, відмітимо, що типова товщина оптимальних композитних плівок складала 200-300 нм.

З метою створення об'ємно-пористої структури композитної плівки була виключена попередня сушка свіже виготовлених шарів, і після нанесення композитної плівки на підкладку вона одразу ж переносилася в попередньо розігріту до температури відпалу піч. В процесі оптимізації технологічного режиму температура відпалу плівок варіювалася в межах 150-400 °С, тривалість відпалу - від 10 до 30 хв.

Для надання композитним структурам селективності до різних типів аналітів, в тому числі, органічних і неорганічних, було запропоновано одночасно варіювати як температуру, так і середовище відпалу: для отримання переважної чутливості до аміаку, застосовувався відпал на повітрі при більш низьких температурах, а для отримання домінуючої чутли-

вості до органіки проводився відпал у вакуумі, або інертному середовищі, але вже при більш високих температурах. Сенс вказаних варіацій буде пояснено в наступних розділах.

Експериментальні результати

На рис.2 представлено типові криві максимального відгуку (інтегральної чутливості) та концентраційного порогу виявлення аміаку на прикладі композитних плівок каліксарену КФ166 в залежності від температури відпалу плівок.

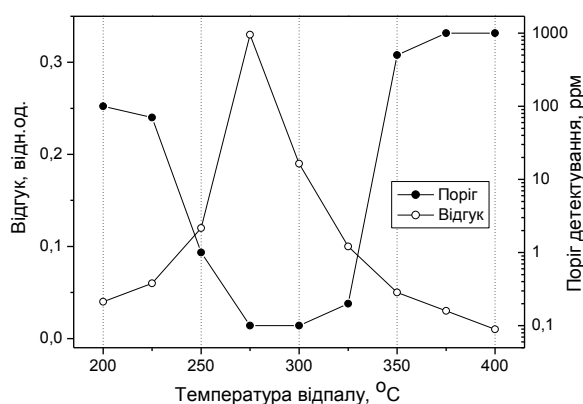


Рис.2. Залежність максимального відгуку та порогу виявлення аміаку від температури відпалу для композитних плівок на основі каліксарену КФ166, час відпалу на повітрі 20 хв., вихідна товщина плівки 200 нм.

Як видно з малюнку, хід обох кривих демонструє протилежну тенденцію, причому максимум чутливості плівки до аміаку безпосередньо відповідає мінімуму порога його детектування. Відмітимо, що подібна тенденція мала місце практично для всіх досліджених типів композитних плівок.

Показано, що під час відпалу відбувалося зменшення товщини композитної плівки (рис.3). При цьому до температур 250-275 °C товщина плівки зберігалася приблизно стабільною. Подальше зменшення товщини при температурах вище за 275-300 °C, очевидно, пов'язано з її вигорянням і випаровуванням під час відпалу. В результаті експериментів було встановлено, що за тривалості 10 хв. оптимальна температура відпалу складала

біля 300 °C, при 20 хв. – 250-275 °C, при 30 хв. – 230-250 °C. Таким чином, як оптимальну тривалість відпалу було обрано час порядку 20 хв.

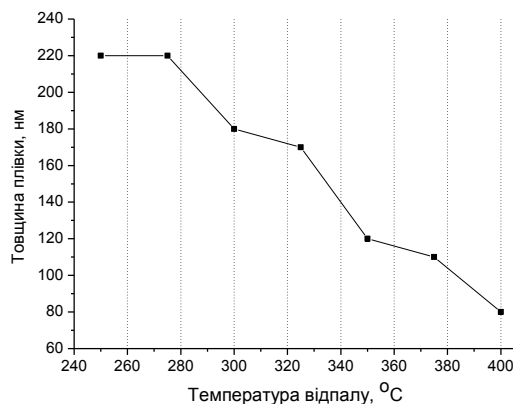


Рис.3. Типова залежність товщини композитної плівки на основі каліксарену КФ166 від температури відпалу; тривалість відпалу 20 хв.

Досліджено вплив на чутливість композитних плівок зміни їх товщини в діапазоні від 100 до 900 нм. На рис.4 представлені типові залежності чутливості та порогу виявлення аміаку від товщини композитних структур на основі каліксарену С74 (подібна тенденція зберігається для всіх досліджених плівок).

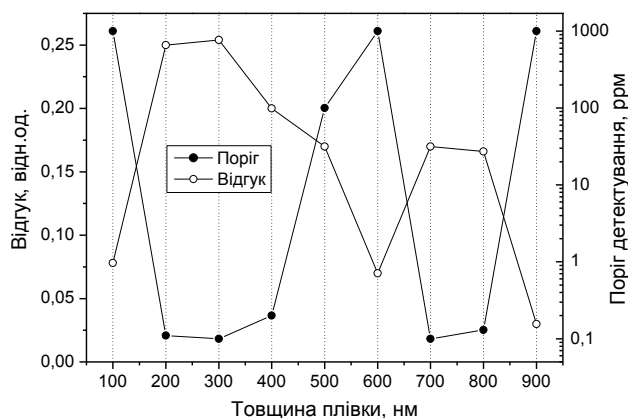


Рис.4. Криві максимального відгуку та порогу виявлення аміаку в залежності від товщини композитної плівки на основі каліксарену С74, температура відпалу 275 °C, тривалість 30 хв.

Подібно до рис.2, залежності максимального відгуку на аміак та порогу його детектування

ня явно корелюють між собою, криві порогів виявлення мають два мінімуми при тих же товщинах плівки, де криві відгуку мають два максимуми. Таким чином, отримані дані свідчать, що оптимальними умовами при виготовленні композитних плівок, чутливих до аміаку, є наступні: середовище відпалу – повітря, температура відпалу - 250-275 °С, тривалість - 20 хв., товщина плівок в межах 200-400 нм. На рис.5 наведено концентраційні криві відгуків трьох типів композитних плівок, отриманих при дотриманні всіх вище згаданих умов. Як можна бачити, для цих типів плівок вдалося понизити мінімальний концентраційний поріг виявлення аміаку до менш ніж 0.1 ррм (при цьому надійно реєстровані величини відгуків більш ніж удвічі перевищували амплітудне значення шуму сигналу).

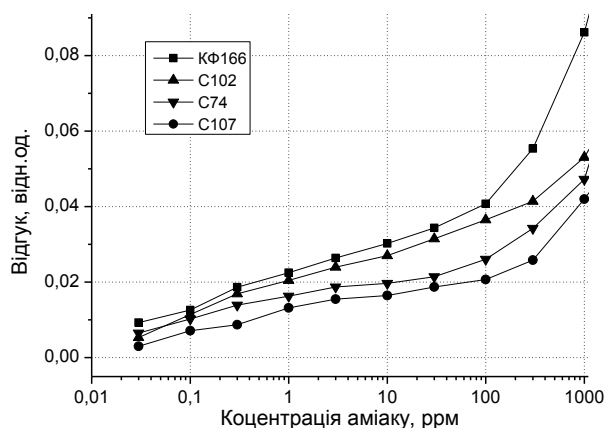


Рис.5. Концентраційні залежності відгуків на аміак для композитних плівок на основі каліксаренів КФ166, С74, С102, С107.

Проведено дослідження чутливості композитних плівок також до цілого ряду різних органічних аналітів. Як вказувалося раніше, для надання плівкам більш селективної чутливості до органіки застосовувалось інше середовище відпалу – вакуум (залишковий тиск біля 1 Па) або проточний аргон (тиск 1-1.5 атм.). Крім того, була також суттєво збільшена температура відпалу - до 350-400 °С. В результаті таких заходів була помітно покращена максимальна чутливість зразків до органічних газів (у 1.5-8 разів), та знижені пороги їх виявлення (в 2-10 разів). На рис.6 наведено подібні залежності для ряду плівок, що показали одні з найкра-

ших результатів за чутливістю та порогоми виявлення органічних аналітів.

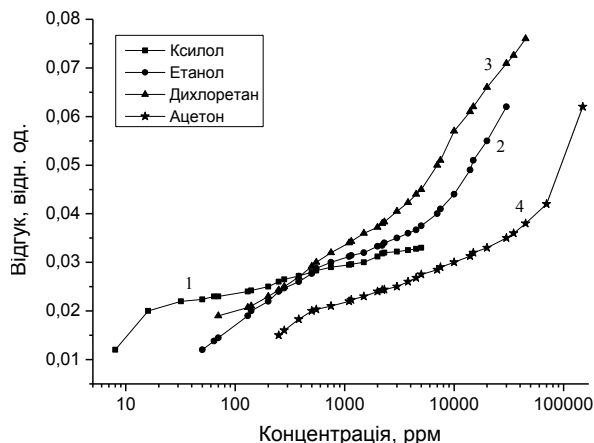


Рис.6. Концентраційні залежності відгуків композитних плівок, які володіють кращою пороговою чутливістю до наступних аналітів: 1- ксилол (КФ166), 2 – етанол (КФ169), 3 – дихлоретан (КФ167), 4 – ацетон (КФ166).

Досягнуті пороги чутливості склали: до ксилолу - 20 ррм (для плівок на основі каліксаренів КФ166 та С74), етанолу - 150 ррм (КФ168, КФ169), дихлоретану - 100 ррм (КФ163, С74), ацетону – 460-500 ррм (КФ166, КФ168). Іншим важливим результатом було те, що одночасно із збільшенням чутливості до органіки, в цих плівках вдалося дуже суттєво подавити чутливість до аміаку: поріг його детектування був збільшений до 1-5 тис. ррм для всіх розглядуваних типів плівок, що складає різницю у 4 порядки в порівнянні з плівками, оптимізованими під детектування аміаку (див. рис.5). Таким чином, цим показано, що варіюванням технологічних умов виготовлення композитних структур можна досягнути суттєво різної їх селективності до різних газів, що важливо для створення на їх основі багатоканальних оптоелектронних систем газового аналізу.

Великий інтерес представляло також дослідження кінетики відгуків композитних каліксаренових плівок, тобто динаміки змінення їх інтерференційного забарвлення під час подачі газової проби в вимірювальну кювету, експозиції в парах аналіту, та наступного відновлення. Реєстрація кольорних миттєвих зображень зразка у випаді дослідження кінетики проводилась в значно більш інтенсивному режимі: з

частотою 1 раз у секунду при введенні проби аналіту та витримки її в кюветі на протязі 30-60 сек. Потім при продуванні кювети сухим повітрям час між миттєвими зображеннями поступово збільшувався від 15 сек. до 0.5-5 хв., в залежності від швидкості відновлення. На рис.7 показані типові кінетичні криві кольорних складових інтерференційного відгуку на введення парів аміаку для одного із зразків композитної плівки.

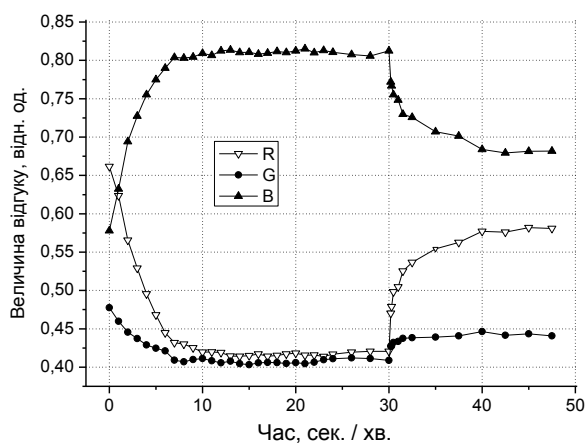


Рис.7. Кінетична залежність R, G, B складових інтерференційного відгуку композитної плівки на основі каліксарену СІР122 (час наростання відгуку в інтервалі від 0 до 30 відкладено в секундах, спад в інтервалі від 30 до 50 - в хвиликах); товщина плівки 230 нм, концентрація парів аміаку 5000 ppm.

Показано, що час наростання відгуку після подачі проби складав від 5 до 50 сек., а час спаду (відновлення) відгуку до вихідного рівня при продуві повітрям - від 10 до 30 хв., в залежності від типу каліксарену. Однак при концентраціях аміаку в пробі вище за 100 ppm спостерігалось неповне відновлення відгуку до початкового рівня (як на рис.7).

На рис.8 наведено характерні часи наростання відгуку на введення парів аміаку, і відповідно, відновлення під час наступного продуву кювети. Видно, що час наростання/спадання відгуку монотонно збільшується із ростом товщини плівки, що цілком зрозуміло з точки зору збільшення часу проникнення (дифузії) молекул газу всередину об'єму композитної плівки або із неї.

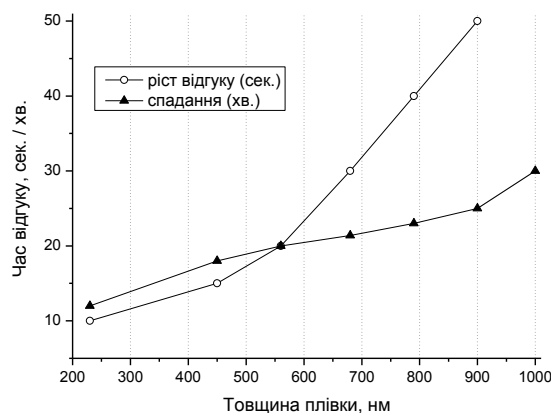


Рис.8. Характерний час наростання/спадання відгуку на аміак в залежності від товщини композитної плівки на основі каліксарену СІР122.

Наступним кроком було дослідження параметрів кінетики відгуку в залежності від типу використовуваної композитної плівки. Кінетика відгуків чутливих шарів на аміак показала, що серед досліджуваних каліксаренів є швидкодіючі - із відносно малим часом наростання відгуку (до 20 сек.) та відновлення (до 20 хв.), та "повільні" - із відносно великим часом наростання (більше 50 сек.) та відновлення (понад 30 хв.) відгуку. До "швидких" відносяться плівки типу СІР122, КФ166, КФ168, С74, до "повільних" - КФ169, СІР123.

Для практичного використання композитних плівок в сенсорних приладах важливо визначити здатність відгуків до повернення у вихідний стан після впливу аналітів різних концентрацій. З цією метою було проведено дослідження кінетики відгуку плівок в умовах 3-кратних повторюваних циклів «подача аналіту - продув» за достатньо великих концентрацій аналітів (на рівні 2/3 від тиску насичених парів, та 5 тис. ppm для аміаку). Щодо відгуків на органічні аналіти (спирти, ацетон, хлорорганічні та ароматичні сполуки) було встановлено, що для етанолу повне відновлення інтерференційного забарвлення до первинного рівня може досягатися шляхом тільки одного продуву повітрям. В той же час для всіх інших аналітів (на всьому досліджуваному наборі каліксаренів) відновлення при кімнатній температурі не відбувалося. Наприклад, для композитної плівки на основі каліксарену КФ168 її інтерференційне забарвлення на вплив аміаку

не поверталось до початкового стану навіть за 40 хв. відновлення, при цьому амплітуда відгуку після третього циклу була вдвічі нижче за амплітуду першого циклу.

Виявлена нами не повна зворотність відгуків композитних плівок після впливу майже всіх розглядуваних аналітів (крім етанолу) заставила вдатися до процедури температурного прогріву плівок. Після продуву зразок витягався з вимірювальної кювети та прогрівався на повітрі за температури 200-220 °С на протязі 30 хв. Потім він знову поміщався в кювету, і відеоінформація зчитувалась з тієї ж точки поверхні зразка, що й на початку. Таким способом повторювались три аналогічних циклу «подача аналіту - продув – прогрів» з інтервалом 1 год. (30 хв. - подача аналіта і продув, потім 30 хв. – прогрів). В результаті була відмічена практично повна відтворюваність відгуків для аміаку, дихлоретану, ксилолу, ацетону та інших аналітів. На рис.9 для прикладу представлені отримані криві кінетики відгуку вище згаданої плівки на основі каліксарену КФ168.

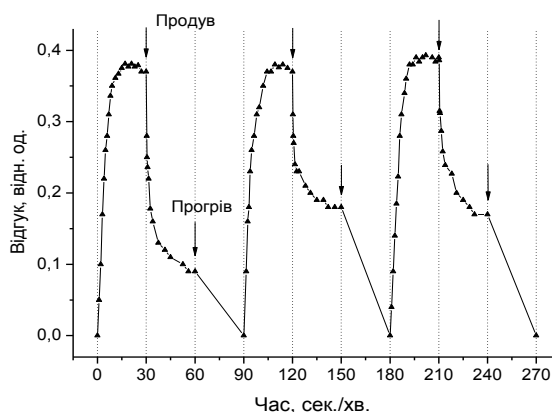


Рис.9. Кінетичні криві композитної плівки на основі каліксарену КФ168 в ході 3-кратного циклу «подача аміаку – продув – прогрів»; періоди наростання відгуків відкладені в секундах, періоди продуву та прогріву - в хвилинах.

Як видно, в цьому випадку мала місце хороша відтворюваність відгуків. Таким чином було встановлено, що для практичного використання композитних плівок, з метою забезпечення повторюваності вимірювань, доцільним є проведення операцій періодичного

прогріву чутливих шарів на повітрі за температури біля 220 °С тривалістю 10-20 хв., що є справедливим для усіх розглядуваних типів плівок та впливу всіх досліджених аналітів.

Важливим параметром чутливих плівок є стабільність відгуків та їх тривалість функціонування. Тому було досліджено довготермінову стабільність відгуків усіх розглядуваних композитних плівок. Вимірювання відгуків на протязі 6-9 місяців виявили, що при зберіганні плівок при кімнатній температурі на повітрі чутливість по різних зразкам відхилилася від початкових значень не більше чим на $\pm 50\%$ (рис.10). Порогові ж рівні виявлення аміаку відрізнялись від вихідних в межах не більше ± 1 порядку. Таким чином, встановлено, що зразки композитних структур в цілому зберігають свою чутливість протягом багатьох місяців.

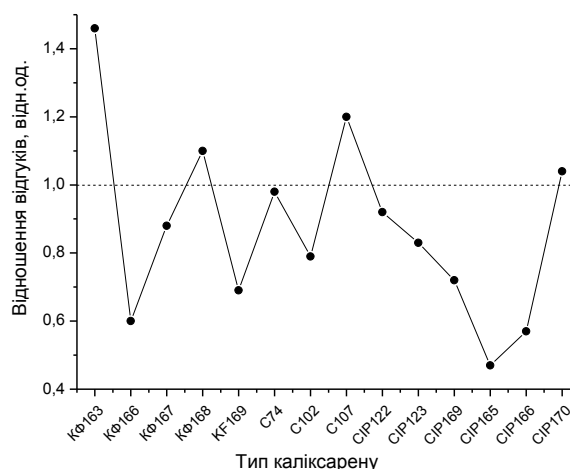


Рис.10. Відношення максимальних відгуків на аміак в двох серіях вимірювань з інтервалом у 6 місяців, для відповідних зразків композитних плівок на основі 14-ти розглядуваних типів каліксаренів.

Досліджена також повторюваність технології виготовлення однотипних зразків композитних плівок. Для цього з інтервалом в 3 місяці після виготовлення першої партії була виготовлена повторна партія зразків плівок різних типів в тих самих технологічних умовах, що й перша. Результати вимірювань обох партій свідчать, що відмінність максимальної чутливості зразків у вказаних партіях складала в середньому біля 15-20 %, а середнє значення

порогів виявлення аміаку було приблизно однакове (самі значення порогів відхилялись не більше чим на ± 1 порядок). Таким чином встановлено, що технологічна відтворюваність виготовлення композитних плівок в цілому мала місце.

Обговорення

Слід відзначити, що необхідність у використанні композитної каліксарен - полімерної плівки була викликана, в першу чергу, бажанням отримувати однорідні тонкі плівки з контрольованою товщиною в межах 200-300 нм при нанесенні на кремнієві підкладки. При використанні лише каліксаренової компоненти й розчинника не вдавалося цього досягти методом центрифугування (як і за допомогою інших методів), і лише додавання у вихідний розчин як зв'язуючого агенту полімеру дозволило надати розчину потрібну в'язкість. В якості полімеру було випробувано фоторезист з наступних причин: (1) він добре розчиняється в ацетоні, який також є розчинником каліксаренів, (2) виконує роль в'язуючого компонента в матриці й, нарешті, (3) дозволяє проводити фотолітографічні операції, що може бути використано для формування потрібної топології чутливих шарів, наприклад, при створенні багатоелементних сенсорів.

Говорячи про причини початкового збільшення чутливості плівок із ростом температури відпалу (див. рис.2), необхідно відзначити, що таке збільшення тривало лише до тих температур (250-275 °С), де товщина плівки зберігалася стабільною. Викликане воно, ймовірно, збільшенням числа й розміру пор композитної структури, оскільки при відпалі плівку залишають, прориваючи її, молекули розчинника, що випаровуються. Наступне зменшення чутливості плівок, відпалених при температурах вище за 275-300 °С, очевидно, пов'язано із зменшенням товщини плівки внаслідок її вигорання (випаровування) під час відпалу. До такого ж результату приводило й збільшення тривалості відпалу, через що існував оптимум за часом відпалу.

В цілому відпал композитних плівок застосовувався з метою надання їм більшої газової чутливості, а також суттєвого зниження поро-

гів детектування аналітів. А саме, роль відпалу полягала в тому, щоб створити в композитних структурах розгалужену об'ємно - пористу систему каналів та порожнин з великим внутрішнім об'ємом. В цих каналах, по нашому припущенню, молекули аналіту, що входять, утримуються слабкими зв'язками, і це призводить до зміни оптичної товщини плівки та відбивається на величині інтерференційного відгуку сенсорного елементу.

Для з'ясування механізмів газової чутливості композитних плівок цікаво співставити температури відпалу композитних структур з температурою плавлення каліксаренів (див. табл.1). Для більшості розглянутих типів плівок оптимальні температури відпалу склали 250-300 °С, що для однієї частини каліксаренів менше температури їх плавлення, для другої частини - більше. Відсутність прямого зв'язку цих температур, ймовірно, пояснюється тим, що в композитних структурах кожна частинка каліксарену (агрегат, кластер, комплекс молекул, окремі молекули) вкриті оболонкою полімеру (тобто знаходяться в полімерній матриці), яка не дає власне молекулам каліксарену втратити свою первісну молекулярну структуру. При цьому з ростом температури відпалу настає такий момент, коли до самих молекул каліксарену відкривається найбільший доступ. В результаті відгуки досягають максимуму, тоді, очевидно, починає діяти комбінований механізм чутливості – як за рахунок поглинання аналіту в поріках об'ємно – пористої структури, так й за рахунок власної хімічної чутливості каліксаренових молекул.

Як вказувалось раніше, варіація селективності композитних плівок до різних газів досягалася зміною середовища відпалу: для надання більшої чутливості до аміаку застосовувався відпал на повітрі, а для отримання переважної чутливості до органіки - у вакуумі. З точки зору об'ємно - пористої структури плівки, це можна пояснити формуванням в ній порожнин (каналів) різного розміру: в першому випадку (для детектування невеликих за розміром молекул неорганічних газів) вимагалися досить вузькі пори, що досягалося плавною сушкою плівок на повітрі за атмосферного тиску.

Для детектування більших за розміром органічних молекул вимагалося створення

більш широких та об'ємних каналів, що досягалося різкою зміною повітряного середовища на вакуум відразу після нанесення плівки, та наступним вибухоподібним випаровуванням розчинника із плівки. Роль підвищених температур відпалу (350-400°C) в цьому випадку зводилася до того, щоб максимально подавити чутливість плівок до молекул аміаку. Чутливість же до органічних аналітів, як видно з табл.2, при цьому зберігалася. По нашому припущенню, при більш високих температурах відпалу (>350°C) відбувається оплавлення та закривання внутрішніх пор в першу чергу малого діаметру, які й відповідальні за чутливість до аміаку. Тому ми спостерігаємо більш селективну реакцію на розглядувані аналіти.

Розглядаючи кінетичні параметри відгуків плівок, необхідно відзначити, що з фізичної точки зору час наростання/спадання відгуку відповідає часу адсорбції/десорбції молекул газів в каліксаренових плівках. В експериментах спостерігалася поступове збільшення цих часів в ряду аналітів “ксилол - дихлоретан – ацетон – етанол”. Якщо звернутися к фізичним характеристикам цих речовин, то бачимо в цьому ряду поступове зменшення розмірів/маси молекул (молекулярна маса ксилолу - 106, дихлоретану - 99, ацетону - 58, етанолу – 46, аміаку – 17), та збільшення середньої швидкості відповідних молекул (яка пропорційна до $\sqrt{\frac{kT}{m}}$). Якщо вважати сили Ван-дер-

Ваальса відповідальними за фізичну адсорбцію молекул в каліксаренових шарах, а ці сили в складній ступеневій функції обернено пропорційні розмірам молекул [12], то вони теж, як і середня швидкість молекул, поступово зростають у вказаному ряду аналітів. Обидва ці фактори, очевидно, й призводять до спостережуваного росту часів як адсорбції, так і десорбції. Аміак, щоправда, випадає з цього ряду, не вкладаючись в запропоновані моделі, що свідчить про можливість більш складного (комбінованого) механізму молекулярної взаємодії.

Також слід звернути увагу на виявлену нами тенденцію, у відповідності з якою одними з найбільш швидкодіючих композитних плівок були КФ166, КФ168, С74 – всі вони ви-

готовлені основі простих калікс[4]аренів, що мають найменший діаметр каліксаренових “чаш”. Можна припустити, що при адсорбції молекули аналіту не заходять всередину цих порожнин, а розміщуються в міжмолекулярному просторі об'єму каліксаренової плівки, тому кінетика в цьому випадку виявляється найбільш швидка.

Висновки

Розроблена технологія отримання тонких композитних каліксарен - полімерних плівок дає можливість виготовляти дешеві інтерференційні чутливі елементи колориметричних сенсорів для реєстрації різних газів. Показано, що дана технологія дозволяє отримувати композитні плівки на основі всіх досліджених типів каліксаренів, в тому числі й низькотемпературних.

Підтверджено високу технологічну відтворюваність композитних каліксаренових плівок, що дає змогу застосовувати розроблену технологію для масового виготовлення тонкопліткових чутливих шарів. Запропоновано технологічний спосіб варіювання селективністю отримуваних композитних плівок, що відкриває можливості для формування оптимальних за набором чутливих елементів та створення на їх основі прототипу колориметричного приладу типу “електронний ніс”.

Проведена оптимізація режимів виготовлення плівок дозволила досягнути низького порогу виявлення аміаку з концентрацією 0.1 ppm, та порівняно невеликих порогових концентрацій детектування органічних газів на рівні десятків-сотень ppm.

Встановлено, що серед досліджуваних каліксаренів є “швидкодіючі” із малим часом реакції від кількох до десятка секунд, та “повільні” – з відносно великим часом наростання та відновлення відгуків від одиниць до десятків хвилин.

Показано, що зразки композитних структур володіють довготривалою стабільністю, зберігаючи в цілому свою чутливість на протязі багатьох місяців, тим самим вони придатні для використання в сенсорних газоаналізаторах.

Посилання

1. Багатоелементні аналізатори газових сумішей на основі ефектів інтерференційного забарвлення тонких плівок та поверхневого плазмонного резонансу / В.Ю. Хоруженко, О.А. Вахула, О.Л. Кукла, К.В. Костюкевич та ін. // Збірник наукових праць за комплексною програмою НАН України “Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій”, за ред. Г.В. Сльської, В.Д. Походенка, Київ, НАНУ, 2006, С. 77-87.
2. Вахула О.А., Хоруженко В.Ю., Самойлова І.О., Кукла О.Л. Оптимізація характеристик багатоелементних інтерференційних газових сенсорів // Тези доповіді на 2-й Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ2), Одеса, Україна, 26-30 червня 2006, с.248.
3. О.А. Вахула, В.Ю. Хоруженко, І.О. Самойлова, О.Л. Кукла, П.А. Манорик, О.В. Шульженко, Ю.М. Посипайко. Оптиелектронна сенсорна система для визначення парів аміаку та місць його витоків з промислових об’єктів // Електромагнітні та акустичні методи неруйнівного контролю матеріалів та виробів (ЛЕОТЕСТ), Славське, 16–21 лютого 2009, с. 47-48.
4. Использование тонких пленок каликсаренов в качестве чувствительных слоев в интерференционном газовом сенсоре / А.А. Вахула, В.Ю. Хоруженко, А.Л. Кукла, И.А. Самойлова // Оптиелектроника и полупроводниковая техника. -2007. - Вып.42. - С. 89-95.
5. Optical parameters of thin calixarene films and their response to benzene, toluene and chloroform adsorption / Y.M. Shirshov, S.A. Zynio, E.P. Matsas, etc. // Supramolecular science. - 2000. - Vol.4, No.3-4. - P. 491-494.
6. Influence of solvent molecules adsorption on thin calixarene films thickness and refractive index measured by surface plasmon resonance / Yu. Shirshov, G. Beketov, O. Rengevich, etc. // Functional Materials. - 1999. - v.6, No.3. - P. 589-593.
7. Анализ изменения цвета тонких пленок как основа построения интерференционных газовых сенсоров / Р.В. Христосенко, В.Ю. Хоруженко, Е.В. Костюкевич, А.В. Самойлов и др. // Оптиелектроника и полупроводниковая техника. - 2005. - Вып.40. - С. 172-178.
8. Analysis of some alcohol molecules based on the change of RGB components of interferentially colored calixarene films / Yu.M. Shirshov, V.Y. Khoruzhenko, E.V. Kostyukevych, R.V. Khristosenko, etc. // Sensors and Actuators. - 2007. - v.122. - P. 427-436.
9. Хоруженко В.Ю., Вахула О.А., Костюкевич К.В., Кукла О.Л., Самойлова І.О., Христосенко Р.В. Патент України “Колориметричний детектор для аналізу компонентів газових і рідких сумішей” UA № 84899 МПК G01N 21/25, опубл. 10.12.2008, Бюл. №23.
- Kukla O.L., Tzyrkunov Yu. A., Matvyenko L.M., Vahula O.O., Fedchenko O.M. Interference calixarene films as sensitive elements for “optoelectronic nose” // Abstract of the XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (ICPT-TFN-XIII), Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 16-21, 2011, p. 278.
10. Оптимізація оптичних параметрів тонких плінок для колориметричного аналізу газових серед / А.А. Вахула, А.Л. Кукла, В.Ю. Хоруженко, І.А. Самойлова // Оптиелектроника и полупроводниковая техника. - 2008. - Вып.43. - С. 58-66.
11. Яворский Б.М, Детлаф А.А. Справочник по физике. – М.: Наука, 1971, 940 с.

Стаття надійшла до редакції 28.08.2013 р.