

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 535.394+539.233+541.183

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПИЛЕННЯ

*О. І. Аксіментьєва¹, В. В. Черпак², І. П. Глушик²,
П. Й. Стахіра², В. М. Белюх³, Д. О. Польовий¹*

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005
e-mail: aksimen@org.lviv.ua

²Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра електронних приладів,
вул. С.Бандери, 12, Львів, 79013
тел: (032) 258-26-03, e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua

³Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005

Анотація

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПИЛЕННЯ

*О. І. Аксіментьєва, В. В. Черпак, І. П. Глушик,
П. Й. Стахіра, В. М. Белюх, Д. О. Польовий*

З метою застосування вакуумно напилених плівок поліаніліну (ПАН) як чутливих до рівня рН елементів волоконно-оптичних сенсорів (ВОС) розроблена технологія осадження полімеру, яка дала змогу шляхом використання стандартних методів протонування отримати провідну емеральдинову форму ПАН. Встановлено вплив температури осадження на показник заломлення і спектральні характеристики плівок. На основі результатів досліджень зміни оптичного відгуку плівок ПАН від рівня водневого показника середовища розроблено ВОС рівня рН.

Ключові слова: поліанілін, волоконно-оптичні сенсори, рН, вакуумне напilenня.

Annotation

INVESTIGATION OF THE SENSOR PROPERTIES OF THE POLYANILINE FILMS OBTAINED BY THE METHOD OF VACUUM DEPOSITION

*O. I. Aksimentyeva, V. V. Cherpak, I. P. Hlushyk,
P. Y. Stakhira, V. M. Beliuh, D. O. Poliovyi*

In order to apply the vacuum deposited polyaniline (PAN) films as sensitive to pH level elements of fibril — optic sensors (FOS) a technology of polymer deposition has been developed. It gives a possibility to obtaining the conducting emeraldine form of PAN by means of the known methods of proton doping. Effect of vacuum deposition temperature on the refractive index and spectral characteristics of the films has been established. Based on the PAN films optical response on the hydrogen index of medium the FOS of the pH level has been worked out.

Key words: polyaniline, fibril-optic sensors, pH, vacuum deposition

Аннотация

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ

*О. И. Аксидентьева, В. В. Черпак, И. П. Глушик,
П. Й. Стахира, В. М. Белюх, Д. А. Полевой*

С целью использования пленок полианилина (ПАН), полученных методом вакуумного напыления, в качестве чувствительных к уровню pH элементов волоконно-оптических сенсоров (ВОС) разработана технология осаждения полимера, позволяющая путем использования стандартных методов протонирования получать проводящую эмеральдиновую форму ПАН. Установлено влияние температуры осаждения на показатель преломления и спектральные характеристики пленок. На основе изменения оптического отклика пленок ПАН в зависимости от значения водородного показателя среды разработан ВОС уровня pH.

Ключевые слова: полианилин, волоконно-оптические сенсоры, pH, вакуумное напыление.

Вступ

Сучасний стан розвитку медицини та біохімічних технологій зумовлює потребу розробки неінвазивних сенсорних систем для первинної реєстрації водневого показника (pH), що здатні функціонувати в режимі реального часу. Одним з основних напрямків вирішення даної проблеми є використання волоконно-оптичних сенсорів (ВОС), чутливими елементами яких є електропровідні полімери, зокрема поліанілін (ПАН). Пріоритетність використання даного полімеру визначається простотою синтезу, не токсичністю, високою чутливістю до зовнішніх чинників та відтворюваністю оптичних властивостей [1-3]. На даний час реалізовано низку волоконно-оптичних сенсорів, в основу яких покладено зміну оптичних властивостей ПАН в залежності від рівня pH [4]. Основним недоліком таких сенсорів є технологічна несумісність хімічних та електрохімічних методів формування чутливого елемента з технологією виготовлення оптичного волокна. Плівку електропровідного полімера отримують переважно електрохімічним методом на струмопровідних поверхнях ITO, SnO₂ електродів [1], для діелектричних поверхонь застосовують розтікання розчину полімера або метод окисної полімеризації [2]. При цьому створюється певна неоднорідність отриманих плівок полімеру, що призводить до втрат інформаційного сигналу.

Альтернативним методом отримання плівок ПАН на поверхні провідників і діелектриків є вакуумне напылення полімеру [5]. При такому методі формування існує можливість доволі точно регулювати товщину отриманого шару. Однак на сьогоднішній день дана технологія не знайшла широкого застосування в сенсоріці, оскільки в результаті вакуумного напылення ПАН зазвичай

Альтернативним методом отримання плівок ПАН на поверхні провідників і діелектриків є вакуумне напылення полімеру [5]. При такому методі формування існує можливість доволі точно регулювати товщину отриманого шару. Однак на сьогоднішній день дана технологія не знайшла широкого застосування в сенсоріці, оскільки в результаті вакуумного напылення ПАН зазвичай

утворюється непровідна форма полімеру, яка є інертною до зовнішнього впливу.

З метою застосування вакуумно напиленних плівок ПАН, як чутливих до рівня рН елементів ВОС, необхідно розробити технологію вакуумного осадження полімера, яка дала би змогу отримувати провідну форму ПАН, чутливу до зміни концентрації протонів (рівня рН).

Методика експерименту

Поліанілін 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 при температурі 80-100°C порошок ПАН, пресували у таблетки діаметром 5 мм, товщиною 2 мм і поміщали у молібденовий тигель, що прогрівався до температури 100°C на протязі 30хв для видалення оклюдованих домішок розчинника, газів та парів у вакуумній камері при залишковому тиску $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Температура нанесення плівок складала 180-500°C. Плівки ПАН наносилися на скляні підкладки, з сформованим на поверхні ІТО покриттям та на кварцовий стержень діаметром 3 мм, що знаходився в режимі рівномірного обертання з частотою 0,5 Гц. Температура підкладок становила 100°C. Час нанесення плівок вибирався в залежності від температури напилення і становив від 40хв для температур 360-500°C і 4год — 180°C.

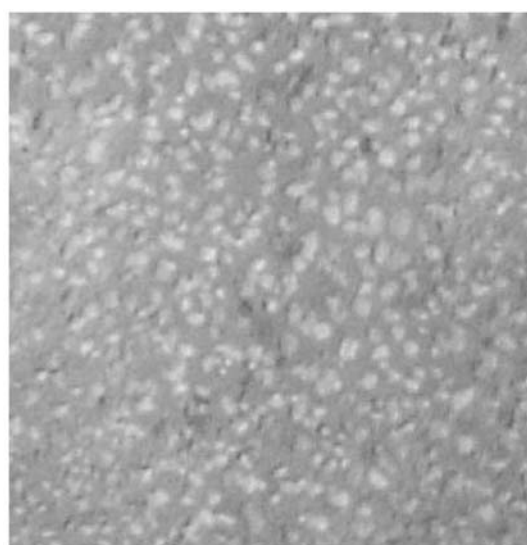
Протонне допування плівок напиленого поліаніліну проводили шляхом витримування отриманих зразків у 0,5 М розчині H_2SO_4 протягом 6-8 годин, з подальшим промиванням деіонізованою водою і висушуванням в умовах динамічного вакууму.

Спектральні характеристики плівок досліджували за допомогою спектрофотометра "SPECORD M-40" в інтервалі довжин хвиль 350-1000нм при кімнатній температурі. Товщину і показник заломлення плівок визначали еліпсометричним методом за допомогою лазерного нуль-еліпсометра ЛЭФ-ЗМ-1 (робоча довжина хвилі $\lambda=632,8$ нм) за 4-х зонною методикою.

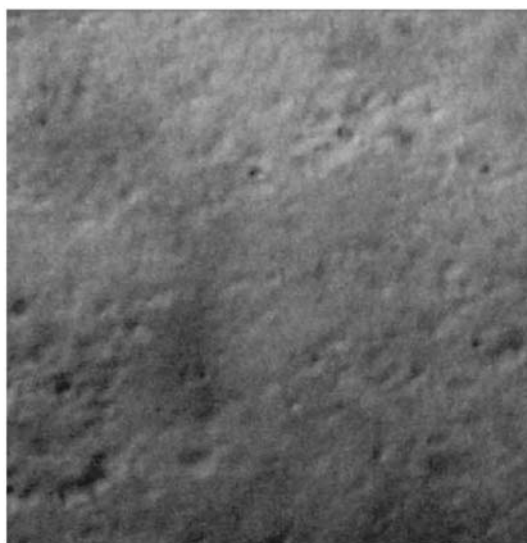
Результати і обговорення

Плівки ПАН, отримані методом вакуумного напилення, характеризуються рівномірністю і однорідністю (рис.1). Водночас в залежності

від технологічних умов напилення, спостерігається суттєва різниця у морфології та забарвленості полімерного шару. Для плівок, отриманих при відносно низьких температурах (180°C) спостерігається острівковий характер осаджених ділянок, світло-жовте забарвлення, власне непровідній лейкоемальдиновій формі ПАН з низьким ступенем спряження полімерного ланцюга [2,5]. Якщо температура напилення зростає до 450°C, формується суцільна, монолітна плівка, світло-зелений колір якої вказує на можливість існування ПАН у провідній емеральдиновій формі.



а)



б)

Рис. 1. Світлини плівок ПАН на поверхні ІТО, отриманих методом вакуумного напилення при 180°C (а) та 450°C (б). Товщина плівок ~20нм (а) та ~40нм (б). Збільшення $\times 1250$ (50х50мкм)

Оптичні спектри отриманих плівок представлені на рис.2. Як видно з рисунку, для всіх зразків спостерігається смуга поглинання в області 400-550нм. Таке поглинання може бути зумовлене електронними переходами в забороненій зоні (n-π* перехід), яке властиве органічним напівпровідникам і характерне як для непровідної лейкоемеральдинової, так і недопованої емеральдинової форми поліаніліну [6] у всьому температурному діапазоні напilenня. Водночас з підвищенням температури напilenня до 450 °С спостерігається значне розширення смуги поглинання та її зсув в довгохвильову область, що може свідчити про зростання рівня спряження отриманого полімерного шару [7].

Для оцінки однорідності отриманих плівок ПАН методом еліпсометрії була виконана серія напilenь полімера на монокристалічний кремній КДБ-10 (111). Аналіз результатів еліпсометричних вимірювань виконували за допомогою моделі “прозора однорідна плівка — поглинаюча поверхня”. Одразу ж зазначимо, що

значення товщини плівок, одержані при різних кутах падіння лазерного променя, практично збігаються. Це ж саме стосується і значень показників заломлення. Результати еліпсометричних досліджень наведені у таблиці.

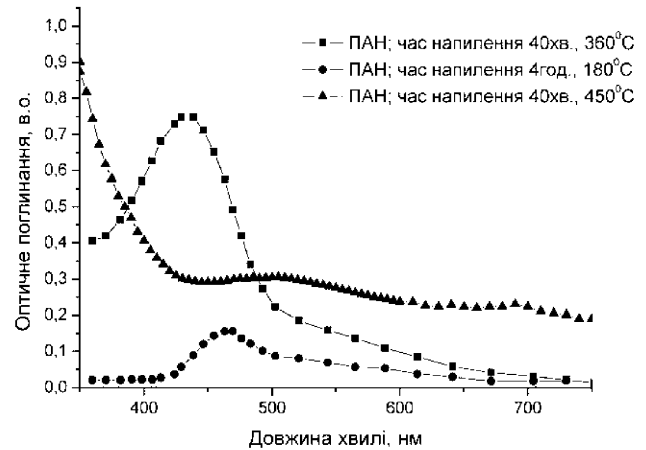


Рис.2. Спектри поглинання плівок поліаніліну, нанесених на прозору скляну поверхню методом вакуумного напilenня

Таблиця

Вплив умов вакуумного напilenня на товщину і показники заломлення плівок ПАН

Температура напilenня, °С	Час напilenня, хв	Товщина плівки, d, нм	Показник заломлення	
			n_{\max}	n_{\min}
180	240	$21 \pm 1,5$	1,855	1,690
360	40	$36 \pm 0,5$	1,785	1,754
450	40	$40,5 \pm 0,5$	1,786	1,755
500	40	Плівка нерівномірна		

Одержані результати показують, що :

а) отримані плівки є досить однорідними за товщиною. Зокрема, товщина плівки, напilenної при температурі $t_n = 180^\circ\text{C}$, упродовж $\tau = 4$ год, становить $d = 21 \pm 1,5$ нм;

б) швидкість напilenня плівок при однаковій тривалості процесу зростає зі збільшенням температури напilenня (див.таблицю);

в) показник заломлення отриманих плівок змінюється при зміні орієнтації площини досліджуваної плівки. У нашому випадку максимальне і мінімальне значення показника заломлення відповідають приблизно взаємоперпендикулярній орієнтації площин падіння променя. Однак найцікавішим є те, що ці взаємоперпендикулярні напрями у різних точках плівки орієнтовані відносно плівки по-різному. Іншими словами, плівки ПАН володіють оптичною анізотропією. Цей факт відомий із досліджень оптичних властивостей ПАН в ІЧ-об-

ласті спектра [8] і пояснюється молекулярною орієнтацією в полімерних матеріалах.

г) якщо анізотропію показника заломлення плівок пояснювати молекулярною орієнтацією, то згідно представлених даних виявлено зменшення ступеня орієнтації молекул в ПАН при збільшенні температури;

д) плівки, напilenі за умов $t_n = 500^\circ\text{C}$ і $\tau = 40$ хв, мають неоднорідну по глибині структуру і для визначення їх товщини модель “прозора однорідна плівка-поглинаюча підкладка” незастосовна.

Отже варіюючи технологічним режимом напilenня ПАН, можна керувати оптичною густиною плівок, що є перспективним для їх використання при створенні елементів інтегральної та волоконної оптики.

З метою отримання електродіелектричної (чутливої до рівня рН) форми ПАН, нами проведено дослідження впливу протонування на оптичні спектри поглинання плівок, отриманих при

різних температурах вакуумного напилення. Як видно з рис.3 у плівках, напилених при температурах 180°C та 360°C, не спостерігається суттєвих змін 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.

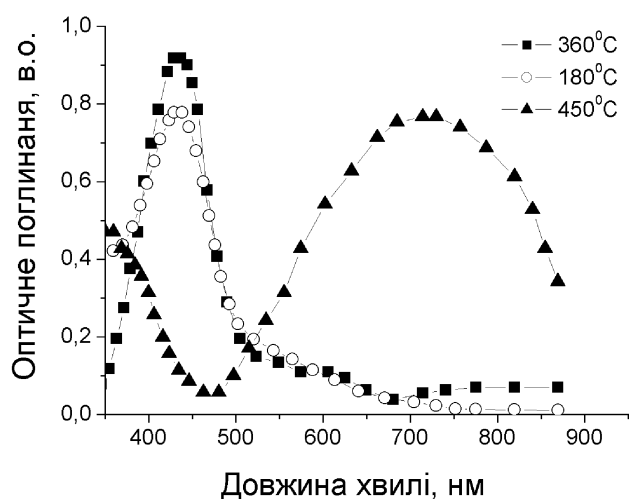


Рис. 3. Спектри поглинання допованих плівок поліаніліну, нанесених на прозору скляну поверхню методом вакуумного напилення при різних температурах

Спектральна залежність оптичного поглинання допованих плівок ПАН, отриманих вакуумним напиленням при температурі 450°C від рівня рН (рис.4), є аналогічною до спектрів плівок, отриманих методом електрохімічної полімеризації [1,9]. Характерною особливістю останніх є висока чутливість до зміни рівня рН, а саме, при зростанні рівня рН відбувається зміна оптичного поглинання, особливо помітна для довжин хвиль в діапазоні 500-550нм і 800-900нм. Це дає підстави запропонувати використання в якості чутливого елемента ВОС для визначення рівня рН вакуумно напилені плівки ПАН, отримані при температурі 450°C.

Для аналізу функціонування ВОС, нами проведені вимірювання величини оптичного відгуку сенсора в залежності від рівня водневого показника на двох довжинах хвиль (540нм та 900нм, рис.4).

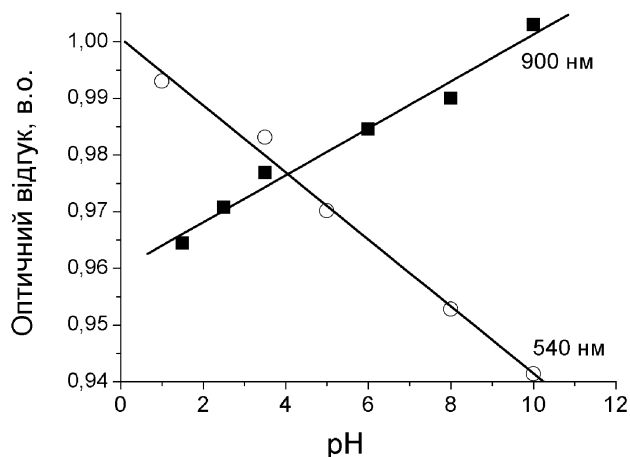


Рис. 4. Оптичний відгук волоконно-оптичного сенсора в залежності від рівня водневого показника середовища на довжинах хвиль 540 і 900нм

Для пояснення оптичного відгуку ВОС в середовищі з різним рівнем рН розглянемо властивості поліаніліну. Поліанілін є поліхроматичним матеріалом, який змінює спектр оптичного поглинання (пропускання) і відповідно, колір плівки в залежності від рівня окислення та відновлення [6], а саме від безбарвного та жовтого (відновлена лейкоемеральдинова форма) до фіолетового (повністю окислена пернігранілінова форма) через стійкий зелений колір (напівокислена емеральдинова форма) Як відомо [9], в середовищі з різним рівнем рН змінюється рівень допування ПАН і відповідно, хімічна структура та електронні властивості поліаніліну. В кислих середовищах, за рахунок катіон-радикальної структури протонованої емеральдинової форми поліаніліну низькоенергетичні електронні переходи спричиняють поглинання в ближній інфрачервоній області (750-900нм). У лужних середовищах поліанілін перебуває у недопованій малопродовідній формі, при якій відсутні низькоенергетичні електронні рівні, в результаті чого істотно зменшується поглинання в даній області. При цьому домінує поглинання у видимому діапазоні спектру (540нм), пов'язане з переходом у хіноїдних фрагментах полімеру [7].

Відмінність у властивостях напиленого полімерного шару пов'язана, ймовірно, з термічною поведінкою ПАН [10]. При температурах напилення, які не перевищують 360-400°C, у газову фазу переходять переважно низькомолекулярні фрагменти, які не утворюють спряженої системи π -електронних зв'язків і формують шар лейкоемеральдину. При збільшенні температури

до 450°C енергії стає достатньо для сублімації макромолекул емеральдину з високим рівнем спряження, водночас підвищені температури спричиняють як термічну активацію носіїв, так і структурне впорядкування напиленого шару, що додатково збільшує рівень спряження макроранцюга. При підвищенні температури до 500°C і більше починаються процеси термічної деструкції ПАН з утворенням розірваних зв'язків та фрагментів, які при осадженні утворюють просторові зшивки, нерівномірності, що значно погіршує якість напиленого шару. Отже, оптимальною для отримання чутливих елементів ВОС є температура напилення 450°C.

Слід відмітити, що характер залежності оптичного відгуку запропонованого ВОС від рН корелює з попередніми даними зміни оптичного поглинання плівок ПАН [1,9].

Встановлено, що ВОС характеризується високою оборотністю оптичного відгуку за рахунок окисно-відновних процесів, що відбуваються в модифікованій ділянці волокна під дією зовнішніх чинників. Інерційні параметри знаходяться у хвилинному діапазоні.

Висновки

На основі вивчення технологічних умов вакуумного напилення плівок поліаніліну на поверхні різного типу розроблена технологія осадження полімеру, при якій формується шар ПАН у чутливій до протонування емеральдиновій формі. За даними еліпсометричних досліджень встановлена анізотропія показника заломлення в залежності від умов отримання плівок. На основі вивчення оптичних властивостей одержаних плівок показано, що сформована вакуумним осадженням при $T=450$ °C плівка ПАН дає оптичний відгук, що лінійно змінюється відповідно до зміни рН середовища. Отримані результати стали основою техно-

логічної розробки волоконно-оптичного сенсора рН.

Література

1. 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 Національного університету "Львівська політехніка". Сер. "Електроніка". — 2005. — №532. — С.81-85.
2. Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan. An improved optical pH sensor based on polyaniline. // Sens. Actuators B 71 (2000) 118-122.
3. 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.
4. 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.
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. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. — Л.: Світ, 1998. — 153 с.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1985. — 248с.
8. 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.
9. Глушик І.П., Аксіментьєва О.І., Стахіра П.Й., Фечан А.В., Черпак В.В. Електронні процеси в плівках електропровідних поліаміноаренів у протонних електролітах // Фізика та хімія твердого тіла. — 2005. — Т.6, -№3. — С. 455-460.
10. Abella L., Pomfreta S.J., Adamsa P.N., Monkmana A.P. Thermal studies of doped polyaniline // Synth. Met. — 1997. — Vol.84, № 1-3. — P.127-128.