

З.Ю. Готра^{1,2}, П.Й. Стахіра¹, В.В. Черпак¹, Д.Ю. Волинюк¹

Дослідження електрооптичних властивостей тонких плівок поліортометоксианіліну, сформованих методом термовакuumного осадження

¹Національний університет "Львівська Політехніка", вул. С.Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
тел.: (032) 258-21-62, e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua

²Жешувський технологічний університет, вул. В. Пола, 2, 35-95, Жешів, Польща

Тонкі плівки поліортометоксианіліну (ПОМА) були отримані методом вакуумного напилення при залишковому тиску $5 \cdot 10^{-5}$ Торр в температурному діапазоні 350-450^oC. Методом інфрачервоної спектроскопії визначено структуру вакуумно напилених плівок. Досліджено морфологію, оптичні та електрохромні властивості вакуумно напилених тонких плівок ПОМА.

Ключові слова: вакуумне напилення, поліортометоксианілін, інфрачервона спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 20.05.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Електропровідні полімери групи поліаміноаренів, до яких належать поліанілін та його похідні, вважаються одними з найбільш перспективних спряжених полімерів з точки зору високої стабільності, низької собівартості та різноманітності електронних, фотовольтаїчних та оптичних властивостей [1-3].

В контексті практичного використання тонких плівок поліаміноаренів для створення пристроїв електронної техніки існує необхідність у поглибленому вивченні хіміко-фізичних властивостей та розробці методів отримання функціональних плівок похідних поліаніліну, зокрема, ПОМА, який, як відомо, володіє широкою світловою гамою та високою швидкістю електрохромних характеристик [2,4,5] у порівнянні з іншими електрохромними матеріалами. Крім того ПОМА характеризується електронним типом провідності, на відміну від більшості поліаміноаренів [6].

Технологічно плівки поліаміноаренів переважно формують шляхом хімічної або електрохімічної полімеризації [7] на поверхні оптично прозорих електродів електрохромних елементів. Основними недоліками використання таких методів нанесення є незадовільна відтворюваність товщини та морфології функціональних плівок, що негативно впливає на контрастні та часові характеристики електрохромних елементів. Тому розробка нових конкурентноздатних технологічних рішень щодо формування плівок, які

характеризуються високою електрохімічною та електрооптичною активністю при значному покращенні їх морфології та окисно-відновної стабільності, в порівнянні з плівками, сформованими хімічними та електрохімічними методами, є актуальною задачею. Одним з відомих альтернативних методів осадження таких плівок, є метод термовакuumного напилення [8-11]. На жаль, на сьогоднішній день повністю відсутня інформація щодо можливості використання даного методу для формування плівок ПОМА.

В роботі досліджувалася можливість термовакuumного нанесення плівок ПОМА. Вивчалася їх молекулярна структура, а також проведено комплекс робіт з дослідження оптичних та електрооптичних властивостей отриманих плівок.

І. Експериментальна частина

ПОМА хімічно синтезували з персульфату амонію в 0,1 М водному розчині HCl. Депротонування проводили з використанням 0,1 М розчину аміаку протягом 16 год. Отриманий після нейтралізації полімер у формі емеральдинової основи висушували в умовах динамічного вакууму при кімнатній температурі протягом 24 год.

Порошок полімерного матеріалу пресували у таблетки діаметром 5 і товщиною 2 мм, сформовану таблетку поміщали у молібденовий тигель і нагрівали до 100^oC протягом 30хв для видалення оклюдованих домішок розчинника, газів та парів у вакуумній

камері при залишковому тиску $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Температуру нанесення плівок задавали в межах 350-450°C, час нанесення плівок становив 30-40 хв. Плівки ПОМА наносилися на скляні пластинки з прозорим електропровідним покриттям (ІТО), на підкладки КВг та на поверхню монокристалічного кремнію.

Молекулярна структура вакуумно напилених плівок ПОМА вивчалася за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії з використанням Фур'є-перетворення на базі Nicolet Impact 410 FTIR спектрометра.

Спектральні характеристики плівок досліджувались за допомогою спектрофотометра „SPECORD M-40” в інтервалі довжин хвиль 350-1000 нм при $T=295$ К. Товщини плівок визначались еліпсометричним методом за допомогою лазерного нуль-еліпсометра ЛЭФ-3М-1 ($\lambda=632,8$ нм) за 4-х зонною методикою. Морфологію отриманих покриттів вивчали за допомогою металомікроскопа МИМ-8 при збільшенні 1250 разів.

Електрохромні характеристики вивчали у спеціально сконструйованій двох електродній комірці, заповненій електролітом, як робочі електроди використовували ІТО, на один з яких було напилено плівку ПОМА (площа 1 cm^2), зазор між скляними пластинами з ІТО забезпечували за допомогою діелектричних полімерних шлейсерів товщиною 20 мкм.

II. Результати та їх обговорення

Інфрачервоні спектри поглинання з використанням Фур'є-перетворення вакуумно нанесених плівок ПОМА наведені на рис. 1.

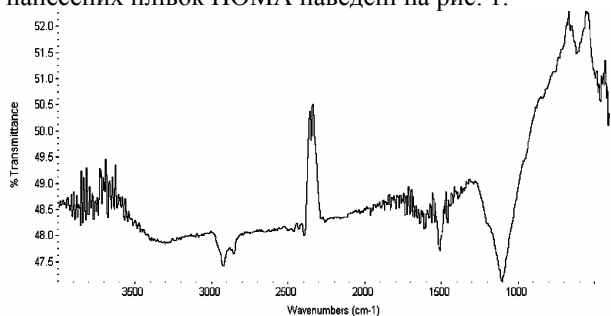


Рис. 1. Інфрачервоні спектри ПОМА з використанням Фур'є-перетворення

Як видно з рис.1, амплітуда піку, характерного для поглинання на хіноїдних кільцях (1595 cm^{-1}), є незначною в порівнянні з поглинанням на бензолних кільцях (1502 cm^{-1}), що характерно для відновленої форми поліаміноаренів [12,13].

Наявність піку близько $1100-1235 \text{ cm}^{-1}$ ймовірно зумовлений валентними коливаннями та крученнями С-С зв'язку в алкільному ланцюгу. Деформаційні коливання N-H зв'язку спостерігаються в межах $1560-1640 \text{ cm}^{-1}$. Піки біля $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ виникають за рахунок поглинання на валентних коливаннях С-Н зв'язку в бензолному кільці. Характерне для ПОМА поглинання заміщених груп OCH_3 знаходиться в

області 1100 cm^{-1} .

Результати лазерної еліпсометрії показують, що однорідність за товщиною вакуумно напилених плівок ПОМА оцінена як відхилення від середнього значення не більше ніж $\pm 1,5$ нм (а в більшості зразків навіть менше). Товщина напилених плівок за однакової тривалості процесу зростає зі збільшенням температури наплення. Зокрема, товщина плівок, напилених при температурах 400°C і 450°C , становила ~ 32 нм і ~ 41 нм відповідно при часі наплення 30 хв. Показник заломлення напилених плівок ПОМА суттєво не залежав від швидкості наплення плівок і становив ~ 1.5 .

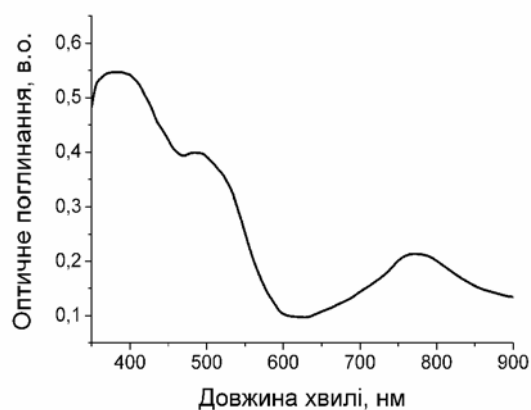


Рис. 2. Оптичні спектри поглинання вакуумно нанесених плівок ПОМА

Оптичні спектри поглинання напилених плівок ПОМА представлені на рис.2. Як видно з рисунка, існує три піки поглинання ПОМА в широкому діапазоні спектра (рис.2): високоенергетичний, що, згідно з існуючими уявленнями, характерний для відновленої емеральдинової форми ПОМА [12] і зумовлений електронними переходами: з π (валентної) зони в π^* зону провідності) (360 nm), другий, зумовлений електронними переходами з поляронної зони в зону провідності в іміно-хіноїдних структурах ($475-550 \text{ nm}$), що вказує на можливість легкого окислення полімеру, та низькоенергетичний, зумовлений електронними переходами з валентної зони в поляронну зону (780 nm) [6,14,15].

Для з'ясування електрохромних змін, які відбуваються в полімерних плівках ПОМА, був використаний оптичний елемент.

Оптичний елемент з електрохромним полімерним шаром виготовляли у вигляді планарної прямокутної комірки розмірами $30 \times 15 \times 1 \text{ mm}$, сторонами якої є скляні пластинки, вкриті з внутрішнього боку електропровідним шаром ІТО. На електропровідний шар однієї з пластин методом вакуумного наплення наносили плівку електропровідного полімеру (ПОМА) товщиною 30-40 нм. Бічні стінки комірки формують за допомогою поліпропіленової стрічки товщиною 50 мкм, склеювання конструкції проводять епоксидним клеєм при температурі 80°C . До вільної поверхні пластин із станатним покриттям підводять металічні контакти.

Простір між пластинами заповнювали електролітом - 0.5 М розчином H_2SO_4 .

Встановлено, що під час керування оптичного елемента з електрохромним полімерним шаром за двоелектродною схемою у плівках ПОМА зберігається електрохромний ефект і вони можуть змінювати свій колір під час перемикавання напруги в межах $\pm 1V$ від повністю безбарвного до жовтого, червоного, зеленого і синього кольорів та їх перехідних відтінків. Основним чинником при цьому є величина та полярність напруги, що прикладається до електродів.

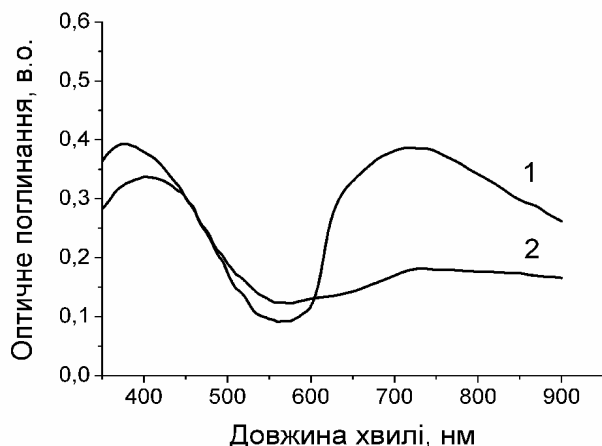


Рис. 3. Зміна спектрів пропускання при різних напругах на двох електродному оптичному елементі: $U = +1V(1)$; $U = -1V(2)$

В процесі досліджень оптичних спектрів поглинання полімерних плівок ПОМА під дією прикладеної напруги спостерігається значний електрохромний ефект, який виявляється у зміні положення та інтенсивності смуг поглинання під час окислення-відновлення полімерного шару (рис. 3).

Як і у випадку електроосаджених шарів ПОМА [2], внаслідок прикладання негативної напруги до електрода з вакуумно напленою полімерною плівкою, відбувається знебарвлення плівки, а спектр поглинання відповідає лейкомеральдиновій формі ПОМА з максимумом поглинання поблизу 400 нм. Збільшення позитивного заряду на електроді відповідає утворенню забарвлених форм ПОМА. При цьому зростає поглинання у видимій та ближній інфрачервоній області з максимумом 780 нм, який

відповідає електронним переходам з валентної у поляронну зону [11].

Висновки

З даних інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвореннями та оптичної спектроскопії видно, що отримані плівки ПОМА знаходяться у відновленій малоелектропровідній формі. Молекулярна структура та характер оптичного поглинання вакуумно напилених плівок ПОМА нагадують структуру та оптичні властивості полімерних плівок поліаміноаренів, отриманих іншими методами.

Дослідження електрохромних властивостей отриманих плівок ПОМА за двоелектродною схемою у розчині протонного електроліту показали, що під час керування оптичного елемента з електрохромним полімерним шаром у плівках ПОМА існує електрохромний ефект, і вони можуть змінювати свій колір під час перемикавання напруги в межах $\pm 1V$, від повністю безбарвного (при прикладанні негативного потенціалу до електрода з нанесеною плівкою) до жовтого, червоного, зеленого і синього кольорів та їх перехідних відтінків (при прикладанні позитивного потенціалу).

Автори висловлюють подяку провідному науковому співробітнику, доктору хімічних наук Аксментьєвій О.І. (Львівський національний університет імені Івана Франка) за синтез високоякісного полімерного порошку поліортотоксіаніліну.

Робота виконана в рамках виконання гранту Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених GP/F13/0117.

Готра З.Ю. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедру електронні прилади;
Стахіра П.Й. – доктор технічних наук, професор кафедри електронних приладів;
Черпак В.В. – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри електронних приладів;
Волинюк Д.Ю. – аспірант кафедри електронних приладів.

- [1] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnik, M.Ya. Grytsiv, G.V. Martyniuk. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine // *Functional Materials*, **11** (2), pp. 300-304 (2004).
- [2] O.I. Konopelnik, O.I. Aksimentyeva, M.Ya. Grytsiv. Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on the transparent electrodes // *Materials Science*, **20** (4), pp. 49-59 (2002).
- [3] G.A. Chamberlain. Organic solar cells: a review // *Solar Cells*, **8**, pp. 47-52 (1983).
- [4] P.J.S.Foot., R.Simon. Electrochromic properties of conducting polyaniline // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22** (11), pp. 1598-1603 (1989).
- [5] D.Gonçalves, L.O.S.Bulhoes, S.V.Mello, et al. Electroactivity in poly (0-alkoxyanilines) Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films*, **243**, pp. 544-546 (1994).
- [6] H.Arkoub, M.C.Bernard, A.Hugot -Le Goff, S.Joiret, B.Saïdani. Stabilization of iron passivity using different aniline copolymers // *Electrochim Acta*, **50**, pp. 1615- (2004),.
- [7] O.I.Aksimentyeva, *Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugate polymers*. Sviv: Lviv, (1998).

- [8] V.F.Ivanov, A.A.Nekrasov, O.L.Gribkova, A.A.Vannikov. Electrochromic properties of vacuum-evaporated polyaniline films// *Synthetic Metals*. **83**, pp. 249-251 (1996).
- [9] T.R.Dillingham, D.M.Cornelison, E.Bullock. Investigation of vapor-deposited polyaniline thin films // *J.Vac.Sci.Technol.* **A12** (4), pp. 2436-2440 (1994).
- [10] V.Dixit, S.C.K.Misra, B.S.Sharma. Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films // *Sensors and Actuators B*, **104**, pp. 90-93 (2005).
- [11] O.I.Aksimentyeva, V.V.Cherpak, P.Y.Stakhira, V.M.Beluh, D.O.Polovyy, D.Y.Volynyuk Thermovacuum deposition and electrooptical properties of polyaniline thin films// *Journal of Molecular Crystal and Liquid Crystal (in press)*.
- [12] C. Mattoso, S. K. Manohar, A. C. Macdiarmid, and A. J. Epstein. Studies on the Chemical Syntheses and on the Characteristics of Polyaniline Derivatives// *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **33**, pp. 1227-1234 (1995).
- [13] R.Murugesan, E.Subramanian. Metal oxalate complexes as novel inorganic dopants: Studies on their effect on conducting polyaniline// *Bull. Mater. Sci.*, **25** (7), pp. 613–618 (2002).
- [14] O.I.Aksimentyeva, O.I.Konopelnik, M.Ya.Grytsiv. Synthesis and electrochromic properties of substituted polyarenes in thin layer // *Proc. Of Int.Conf."Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application"*. - Kyiv (Ukraine), pp.127-128 (2002).
- [15] О.І.Конопельник, М.Я.Гриців, О.І.Аксиментьева. Електрооптичні властивості поліариленив в тонкому шарі // *IX міжнародна конференція „Фізика і технологія тонких плівок”*. - Івано-Франківськ (Україна), - Том II., pp. 91-92 (2003).

Z.Yu. Hotra^{1,2}, P.Yu.Stakhira¹, V.V.Cherpak¹, D.Yu. Volynyuk¹

Investigation of Electrooptical Properties of Polyorthometoxyaniline Prepared by Thermovacuum Deposition

¹Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera St., Lviv, 79013, Ukraine
tel: (032) 258-21-62, e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua

²Rzeszów University of Technology, Rzeszów, ul. W.Pola, 2, 35-95, Poland

Thin films of polyorthometoxyaniline (POMA) were prepared by vacuum deposition at pressure of $5 \cdot 10^{-5}$ Torr and temperature range of 350–450 °C. The structure of vacuum deposited films was determined by method of infrared spectroscopy. The morphology, optical and electrochromic properties of deposited POMA thin films were studied.

Key words: vacuum deposition, polyorthometoxyaniline, infrared spectroscopy