ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 444-447

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2003) P. 444-447

УДК 541.138, 539.2

ISSN 1729-4428

Є.П. Ковальчук[1], З.В. Стасюк, М.М. Козак

Робота виходу полімерних матеріалів на основі аніліну

Львівський національний університет імені Івана Франка,
[1]хімічний факультет вул. Кирила і Мефодія 8,
факультет електроніки, вул. Драгоманова 50, м. Львів, 79005,Україна;
тел. 964-784; stasyuk@wups.lviv.ua

Методами контактної різниці потенціалів та порогу зовнішнього фотоефекту визначено роботу виходу тонких плівок полімерів на основі поліаніліну, нанесених на платинові та паладієві підкладки. Дослідження проведені у високому вакуумі у скляних відпаяних експериментальних приладах.

Ключові слова: електропровідні полімери, тонкі плівки , робота виходу.

Стаття поступила до редакції 07.05.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

Відкриття високомолекулярних сполук з високою власною електропровідністю знаменувало появу нових фундаментальних напрямків дослідження і спонукало багаточисленні їх аплікації. Спільним для електропровідних полімерів є наявність у структурі системи спряжених зв'язків, причому у систему спряження входять C=C, C–N, C–S зв'язки в залежності від природи вихідного мономера. Внаслідок перекривання π-молекулярних орбіталей електрони можуть вільно переміщуватися вздовж ланцюга спряження із створенням зони провідності [1]. Серед електропровідних полімерів особливе місце займає поліанілін. Полімери аніліну та його похідних легко синтезуються хімічним чи електрохімічним окисленням вихідних мономерів [2-5], можуть переходити в електропровідний стан легуванням хімічними допантами із газової фази або розчину та електрохімічним шляхом [6-8]. Поліаніліни зберігають свої властивості при контакті з атмосферним киснем і вологою [9], здатні накопичувати електричні заряди високої питомої густини [10], можуть змінювати свій колір в залежності від величини електродного потенціалу [11] та проявляти високу вибіркову чутливість до аміаку, оксидів азоту, пари аліфатичних спиртів тощо [12-14]. Шляхом сумісної окислювальної конденсації орто-фенілдіаміну з піримідил-аміном були синтезовані аморфні полімери, які є стійкими при нагріванні до 560^0C [15].

Незважаючи на великий обсяг досліджень з використанням сучасних методів, багато питань стосовно утворення полімерних ланцюгів, їх мікроструктури, формування надмолекулярних утворень, фізико-хімічних властивостей полімеризантів та їх зв'язок з умовами синтезу залишаються не з'ясованими.

Розвиток сучасних технологій в мікроелектроніці вимагає якісно нових підходів до вибору матеріалів, пошуку нових рішень у створенні наносистем для функціональних елементів електроніки. Тому вивчення фізичних явищ в електропровідних полімерних сполуках, можливо, приведе до отримання позитивних результатів, які в майбутньому знайдуть практичне використання.

Метою даної роботи були синтез і дослідження фізико-хімічних властивостей поліанілінів в тонкому шарі на металічних матрицях. Зокрема, зроблена перша спроба використати електровакуумні методи для дослідження фізичних явищ в тонких шарах поліанілінів. Вивчалися стабільність згаданих зразків в умовах високого і надвисокого вакууму та їх робота виходу в діапазоні температур 293–473 К.

Синтез полімерів на Pt- та Pd-підкладки здійснювали електрохімічно в потенціодинамічних умовах. Розчин, що містив 0,5 М H_2SO_4, 0,1 М аніліну чи суміші його з 2,4-дихлораніліну або 2-ацетофеноном у співвідношенні 2:1, заливався в трисекційну чарунку розділеного типу. Робочими електродами використовували платинові або паладієві пластинки площею 2 $см^2$, допоміжним електродом використовували платинову пластину площею 1 $см^2$, а електродом порівняння – AgCl/Ag насичений електрод. Сканування потенціалу здійснювали за допомогою потенціостата/гальваностата ПИ-50-1 в межах від -0,2 до +1,2 В із швидкістю 50 мВ/с.

На рис. 1 наведені циклічні вольтамограми платинового електрода при електролізі 0,1 М $C_6H_5NH_3Cl$ у воді. Тут можна бачити три, нечітко виражені, максимуми струму. Пік струму при 0,9 В

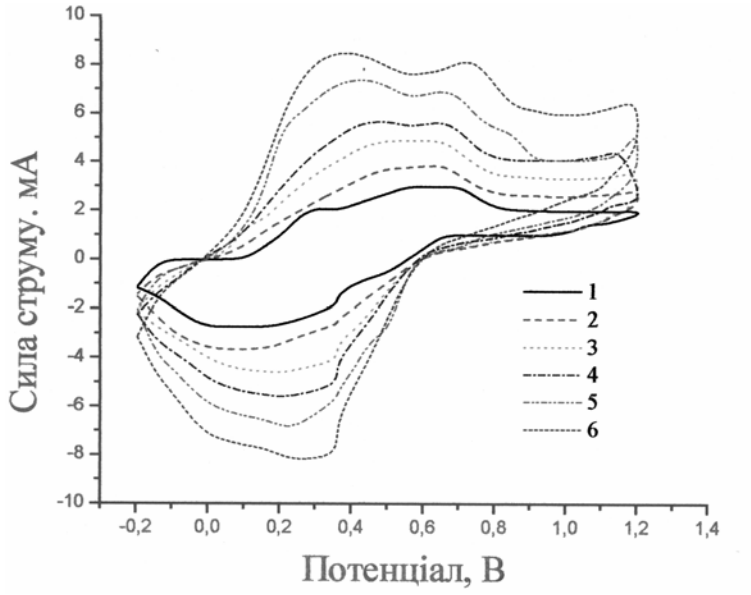

Рис. 1. Циклічні вольтамограми платинового електрода при лінійній розгортці потенціалу від – 0,2 до +1,2 В із швидкістю 50 мВ/с. Склад реакційного середовища: 0,1 М $C_6H_5NH_2$ + 0,1 М HCl у воді. Потенціали наведені відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння. У виносці показано нумерацію перших 6 циклів.

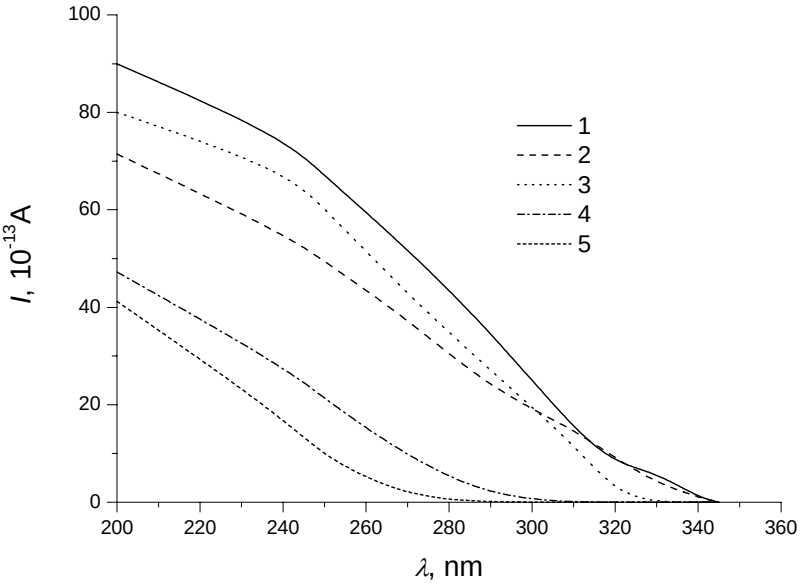

Рис. 2. Спектральні залежності фотоелектронного струму плівок полімерів: 1 – поліанілін (Pt); 2 – співполімер анілін-ортоацетофенол (Pt); 3 – співполімер анілін+2,4 дихлорамін (Pt); 4 – поверхня вольфраму (100); 5 – поліанілін (Pd).

Таблиця.

Робота виходу плівкових зразків полімерів.

Матеріал	Підкладка	Робота виходу, еВ
Поліанілін	Pt	3,65
Співполімер анілін-ортоацетофенол	Pt	3,65
Співполімер анілін+2,4 дихлорамін	Pt	3,90
Поліанілін	Pd	4,50

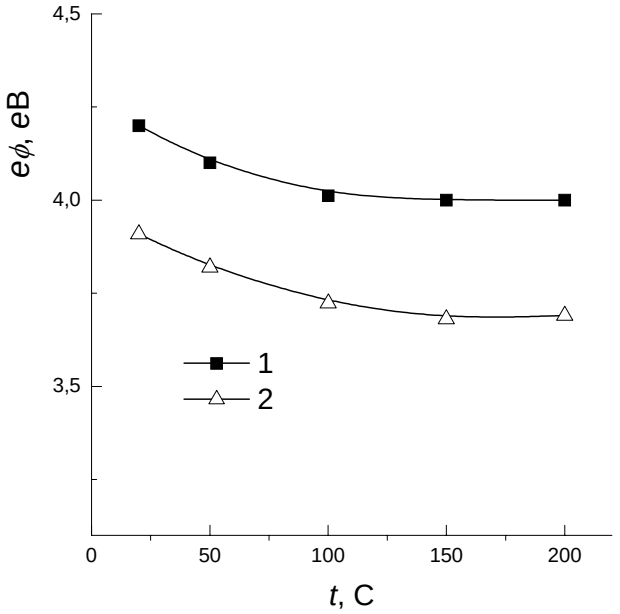

Рис. 3. Температурні залежності роботи виходу φ зразків:
1 – поліанілін; 2 – співполімер анілін+2,4 дихлорамін.

відповідає окисленню аніліну, а піки при 0,3 і 0,6 В – утворенню полярона і біполярона відповідно. Кожне наступне сканування призводить до зростання струмів, що свідчить про прогресуюче нагромадження полімеру при збільшенні числа розгорток.

Підготовлені електрохімічним осадженням зразки після вакуумного просушування у технологічному вакуумі (10^{-3} Па) поміщали у скляні вакуумні прилади, які вакуумували до тисків 10^{-5}-10^{-6} Па. Процедура отримання вакууму в приладах була стандартною і відрізнялася від описаних в наших попередніх роботах (наприклад, [16]) лише тим, що нагрівання корпусу приладу в електропечі здійснювали тривалий час при температурі не вищій за 200^0С. Вакуум отримували з допомогою послідовно з'єднаних ротаційної та дифузійної помп, пара вакуумної оливи виморожувалася з допомогою пастки, що охолоджувалася зрідженим азотом. Нагрівання приладу в електропечі з метою відгазовування його деталей чергували з прогрівом металевих деталей шляхом пропускання через них електричного струму. Загальна тривалість відкачування приладу на вакуумному посту досягала 50 год. Кінцево в приладі розпилювали газопоглинач (барій-титан) і прилад відпаювали від вакуумного поста. У відпаяних приладах тиск залишкових газів досягав 10^{-6} Па.

Роботу виходу зразків вимірювали за порогом зовнішнього фотоефекту та з використанням методу контактної різниці потенціалів (КРП) у варіанті Андерсена [16]. У приладах для дослідження фотоелектронної емісії зразків були наварені вікна з увіолю, оскільки червона межа фотоефекту матеріалів потрапляє в ультрафіолетову ділянку спектру. В методі КРП як електрод порівняння використовували полікристалічну вольфрамову стрічку. Спектральні залежності фотоелектронного струму із зразків показані на рис. 2. Для порівняння з даними, отриманими для досліджених матеріалів, на цьому ж малюнку наведена крива 4, яка характеризує полікристалічний зразок вольфраму. Значення роботи виходу, отримані із дослідження фотоелектронної емісії, наведено в таблиці. Відзначимо, що похибка визначення роботи виходу з допомогою даного методу досягає 0,1-0,2 еВ і зумовлена, в основному, неточністю визначення порогу припинення струму. Значення роботи виходу зразків полімерів, нанесених на підкладки Pt, і визначені за допомогою методу КРП, виявилися вищими за значення, наведені у таблиці на 0,2 – 0,3 еВ (точність визначення роботи виходу – 0,1 еВ).

Вивчення температурної залежності роботи виходу зразків поліаніліну та поліанілін+2,4 поліхлораніліну показало, що підвищення температури від 293 К до 473 К призводить до незначного (не вищого за 0,2 еВ) оборотного зменшення роботи виходу зразків (Рис. 3). Ця незначна зміна роботи виходу, можливо, зумовлена частковою десорбцією газів, адсорбованих поверхнею.

На завершення відзначимо, що з літератури нам невідомо про інші спроби визначення роботи виходу π–спряжених полімерів. Для створення фізичної картини зазначених явищ необхідне більш широке дослідження поверхневих властивостей цих сполук з використанням інших експериментальних методик, зокрема електронно-зондових та мас-спектрометричних. Кінцево комплекс таких досліджень повинен забезпечити створення методів формування шарів із стабільними будовою та електронними властивостями.

Ковальчук Є.П. **–** доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки;
Козак М.М. – науковий співробітник кафедри фізичної і біомедичної електроніки.

[1] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar. Electrochemically synthesised conducting polimeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices // *Mater. Chem. Phys.,* **61,** pp. 173-191 (1999).
[2] Ja. Stejskal, M. Spirkova, A. Riede, M. Helmetedt, P. Mokreva, J. Prokes. Polyanilins dispersions. 8. The control of particle morphology // *Polymer,* **40**, pp. 2487-2492 (1999).
[3] Ja. Stejskal, L. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek. In-situ polymerized polyanilins films // *Synth. Met.,* **105,** pp. 195-202 (1999).
[4] E.P. Koval'chuk, N.V. Stratan, J.V. Reshetnyak, J. Blazejowski, M.S. Whittingham. Synthesis and properties of the polyanisidines // *Solid State Ionics.,* **141-142**, pp. 217-224 (2001).
[5] R. Guo, J.W. Bariebi, P.C. Innis, C.O. Too, G.G. Wallace, D. Zhou. Electrohydrodynamic polymerization of 2-nathoxyanilinne-s-sulfonic acid // *Synth. Met.,* **114,** pp. 267-272 (2000).
[6] D. Kuwar, R.C. Sharma. Advances in conductive polymers // *Eur. Polym. J.,* **34,** pp. 1053-1060 (1998).
[7] R. Faez, M.-A.De Paoli. A conductive rubber based on EPOM and polyaniline. I. Doping method effect // *Eur. Polym. J.*, **37,** pp. 1139-1143 (2001).
[8] A.G. Mac Diarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, N.L.D. Samarisi. Special Applications. Reidel, Dordrecht // *Conducting polymers,* p. 105 (1987).
[9] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanom, O. Haas. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.,* **97,** pp. 207-281 (1997).
[10] M. Shaolin, Q. Bidong. Poly-o-methylaniline used as a cathode material and rechargeable batteries // *Synth. Met.,* **32,** pp. 129-134 (1989).
[11] C.D. Batich, H.A. Laitinen, H.C. Zhou. Cromic changes in polyaniline films // *J. Electrochem. Soc.,* **137**, pp. 883-885 (1990).
[12] S. Koul, S.K. Dhavan, S. Chandra, R. Chandra. Conducting PANI as a sensor material for the detection of HCl vapors // *Indian. J. Chem.,* **37A,** pp. 901-904 (1997).
[13] S. Koul, R. Chandra, S.K. Dhavan. Conducting polyaniline composite: reusable sensor material for aqueous ammonia // *Sensors and Actuaturs.*, **B75,** pp. 151-159 (2001).
[14] M.G.H. Meijerink, D.J. Strike, N.F. de Rooij, M. Kondelna-Hep. Reproducible fabrication of an array of gas sensitive chemoresistors with commercially available // *Sensors and Actuaturs.,* **B68,** pp. 331-334 (2000).
[15] M.-R. Huang, X.-G. Li, Y. Yang. Oxidative polymerization of o-phenilendiamin and pirimidyleamine // *Polymer Degradation and Stability.,* **71,** pp. 31-38 (2001).
[16] С. Степановський, З. Стасюк. Енергія зв'язку атомів рідкісноземельних елементів, адсорбованих на грані (100) кристала вольфраму // *ФХТТ,* **3**(4), сс. 573-576 (2002).

[1]E.P. Koval'chuk, Z.V. Stasyuk, M.M. Kozak

The Work Function of Polyaniline Thin Films

Lviv Ivan Franko National University,
[1]Chemistry Department, 8, Kyryla i Mefodia Str.,
Electronic Department, 50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

The contact potential and photoelectron emission methods were used to measure the work function of polymer thin films. The films were prepared electrochemically on platinum and palladium substrates. The work function measurements were performed under ultrahigh vacuum condition in evacuated glass chambers.