

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

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ КАЛИКСАРЕНОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННОГО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ГАЗОВ**

Разработана технология получения композитных каликсарен-полимерных интерференционных пленок с использованием 14 типов каликсаренов для многоэлементного колориметрического газового сенсора. Проведены исследования чувствительности композитных пленок к различным органическим и неорганическим газовым анализам в широком концентрационном диапазоне. Приведены предположения о механизмах газовой чувствительности композитных пленок и влиянии на нее параметров технологического процесса. Показано, что для ряда образцов таких пленок достигнута высокая пороговая чувствительность детектирования аммиака порядка  $10^{-7}$ .

**Ключевые слова:** каликсарен, полимер, интерференционная колориметрия, пороговая чувствительность, аммиак, органические аналиты.

### **ВСТУПЛЕНИЕ**

Для регистрации газовых молекул применяются различные методы; оптические есть наиболее чувствительными. Одним из интересных оптоэлектронных направлений является метод тонкопленочной цветовой интерферометрии [1, 2]. В качестве чувствительных слоев в нем применяются тонкие органические пленки, способные к изменению окраски при взаимодействии с газовым окружением [3]. Адсорбция молекул аналита приводит к изменению оптической толщины пленки (геометрической толщины или/и показателя преломления) [4, 5] и тем самым ее интерференционной окраски, что фиксируется с помощью колориметрической установки.

Принцип действия колориметрической измерительной системы основан на сравнительном анализе цветовых характеристик сигналов, полученных в результате интерференции белого света на тонком чувствительном слое и изменения цветового состояния его поверхности до и после воздействия паров исследуемого вещества [6, 7]. Цветовое состояние задается параметрами  $R$ ,  $G$ ,  $B$  составляющих света, отраженного от тонкой пленки.

В качестве чувствительных элементов для колориметрических сенсорных устройств были использованы каликсареновые пленки, полученные методом термовакуумного напыления [3–7]. Недостатки таких пленок — слабая механическая и химическая устойчивость, невозможность получения пленок на основе каликсаренов с низкими температурами плавления, а также слабая чувствительность при детектировании органических аналитов. Для их устранения нами была предложена технология химического синтеза тонкопленочных интерференционных слоев на основе композитных каликсарен-полимерных структур.

© А.Н. Федченко, А.А. Вахула, А.Л. Кукла, А.Б. Драпайло, С.Г. Харченко,  
С.Г. Вишневский, Л.М. Матвиенко, 2013

Цель работы — разработка и исследование новых тонкопленочных композитных покрытий с повышенной чувствительностью для интерференционных колориметрических газовых сенсоров, а также оптимизация технологии получения указанных покрытий для достижения селективной чувствительности к ряду органических и неорганических газообразных аналитов.

### КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Оптоэлектронная колориметрическая установка состояла из инъекционной герметической измерительной кюветы, где содержатся исследуемые образцы композитных пленок, кольцевого светодиодного осветителя — источника белого света, миниатюрной веб-камеры — приемника отраженного от чувствительной поверхности света, и персонального компьютера (рис. 1). Полученные данные в виде *RGB*-характеристик (значений *R*, *G*, *B* составляющих отраженного света) обрабатываются на ПК с помощью специального программного обеспечения. Управляющая программа обрабатывает фотоснимки образца, полученные с веб-камеры, и выдает результат в виде значений трех цветовых компонент: *R*, *G*, *B*.

Для расчета отклика колориметрического сенсора была использована методика, подробно изложенная в работе [3], отклик вычислялся по формуле:

$$S = \sqrt{(R_1 - R_0)^2 + (G_1 - G_0)^2 + (B_1 - B_0)^2}, \quad (1)$$

где  $R_0$ ,  $G_0$ ,  $B_0$  — начальные значения цветовых компонент;  $R_1$ ,  $G_1$ ,  $B_1$  — значения цветовых компонент после воздействия аналита.

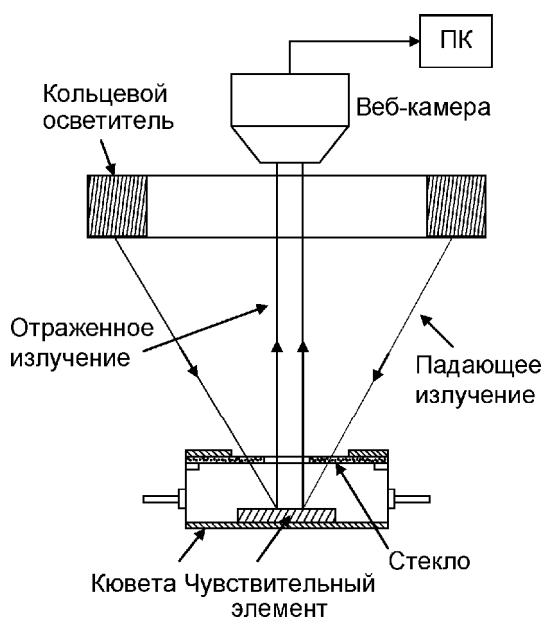
Пробы аналитов с разными концентрациями создавались смешиванием их насыщенных паров с сухим воздухом в определенной степени разведения. Сформированная смесь продувалась через 2,5 мл измерительную кювету. Необходимую концентрацию аналита рассчитывали по формуле

$$C = \frac{P_{\text{нас}}}{P_{\text{атм}}} \frac{V_n}{V} \frac{10^6}{10^{(N-1)}}, \quad (2)$$

где  $C$  — концентрация аналита, ppm;  $P_{\text{нас}}$  — давление его насыщенных паров;  $P_{\text{атм}}$  — атмосферное давление (766 мм рт. ст.);  $V_n$  — объем пробы с парами аналита;  $V$  — объем камеры (20 мл шприца), в которой пробу разводили воздухом;  $N$  — число циклов последовательного разведения.

Цветовые изображения анализируемого образца регистрировали последовательно в моменты времени: перед введением пробы, через 10 с после введения пробы в кювету и еще через 2 мин, в течение которых кювету очищали продувкой сжатым сухим воздухом.

Рис. 1. Блок-схема оптоэлектронного модуля



Чувствительность композитных слоев к рассматриваемым анализам оценивалась по таким параметрам:

- максимальный интерференционный сигнал отклика, рассчитанный согласно формуле (1), на действие каждого анализатора с концентрацией, равной 2/3 от таковой для насыщенных паров органических веществ, и фиксированным значением 5 тыс. ppm для аммиака;
- минимальная концентрация анализатора (соответствующая порогу его детектирования), обуславливающая двойное превышение сигнала отклика над уровнем фона (шума *R*-, *G*- и *B*-сигналов).

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ

Исходные составы композитных пленок на основе каликсаренов разных типов изготавливали из смеси порошкообразного каликсарена, растворенного в ацетоне, с добавлением жидкого фотополимера (фоторезист ФП-383) как связующего компонента [8]. Соотношение растворов каликсареновой и полимерной компонент смеси составляло 8 : 1. Композитный раствор наносили методом центрифугирования на кремниевую подложку размером 2 × 2 см, частота вращения составляла 3000 об/мин. Толщины пленок измеряли на микроскопе-интерферометре МИИ-4. После нанесения пленки на подложку следовал ее отжиг (на воздухе, в инертной среде или вакууме). Температура отжига пленок обычно находилась в пределах 200—400 °С при длительности порядка 10—30 мин.

Для приготовления чувствительных пленок использовали 14 типов каликсареновых материалов (табл. 1), изготовленных в Институте органической химии НАНУ.

В качестве анализируемых анализаторов были выбраны органические вещества: спирты — этиловый, бутиловый, изопропиловый; кетоны — ацетон; эфиры — бутилацетат; хлорорганические — дихлорэтан, хлороформ; ароматические — ксилол, толуол, а также неорганические — аммиак.

Для получения высокой чувствительности композитных пленок была проведена всесторонняя оптимизация описанного выше технологического процесса их изготовления. В ходе оптимизации варьировались следующие параметры: 1) толщина пленки, 2) тип органического растворителя, 3) содержание каликсареновой и полимерной компонент в исходном растворе, 4) температура отжига пленок, 5) длительность отжига.

Т а б л и ц а 1. Характеристики каликсаренов

Название	Тип	Температура плавления, °С
Трет-бутилкаликс[4]арен	КФ166	342—344
Трет-бутилкаликс[5]арен	С107	310—312
Трет-бутилкаликс[6]арен	КФ163	372—374
Трет-бутилкаликс[8]арен	КФ167	418—420
Каликс[4]арен	КФ168	315—318
Каликс[6]арен	КФ169	395—397
Тиакаликс[4]арен	С74	298—300
Трет-бутилтиакаликс[4]арен	С102	300—303
Фосфортиакаликс[4]арен	СIP169	154—157
Трет-бутилфосфортиакаликс[4]арен	СIP170	>250
Трет-бутилкаликс[8]аренамид	СIP122	>300
Каликс[6]аренамид	СIP123	161—164
Тиобистрет-бутилфенол (димер)	СIP165	101—102
Тиатрет-бутилфенол (тример)	СIP166	129—130

Для придания композитным структурам селективности к разным типам анализов, в том числе органическим и неорганическим, было предложено одновременно варьировать как температуру, так и среду отжига: для получения преимущественной чувствительности к неорганическим газам, в частности, к аммиаку, использовался отжиг на воздухе при более низких температурах, а для получения чувствительности к органике следовал отжиг в вакууме, но уже при более высоких температурах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены типовые кривые максимального отклика и концентрационного порога обнаружения аммиака на примере композитных пленок каликсарена КФ163 в зависимости от температуры отжига пленок.

Как видно из рисунка, ход обеих кривых демонстрирует противоположную тенденцию, причем максимум чувствительности пленки к аммиаку непосредственно соответствует минимуму порога его детектирования. Отметим, что подобная тенденция имела место практически для всех исследованных типов композитных пленок.

Показано, что во время отжига происходило уменьшение толщины композитной пленки (график не приводится). При этом до температур 250—275 °С толщина пленки сохраняется примерно стабильной. Последующее уменьшение толщины пленки при температурах выше 275—300 °С, очевидно, связано с ее выгоранием и испарением во время отжига. В результате экспериментов было установлено, что при длительности 10 мин оптимальная температура отжига составляла около 300 °С, при 20 мин — 250—275 °С, а при 30 мин — 230—250 °С. Таким образом, в качестве оптимальной длительности отжига было выбрано время порядка 20 мин.

Исследовано влияние на чувствительность композитных пленок изменения их толщины в диапазоне от 100 до 900 нм. На рис. 3 представлены типовые зависимости чувствительности и порога обнаружения аммиака от толщины композитных структур на примере пленок каликсарена С74 (подобная тенденция сохраняется для всех исследованных пленок). Видно, что зависимости максимального отклика на аммиак и порога его детектирования непосредственно коррелируют между собой.

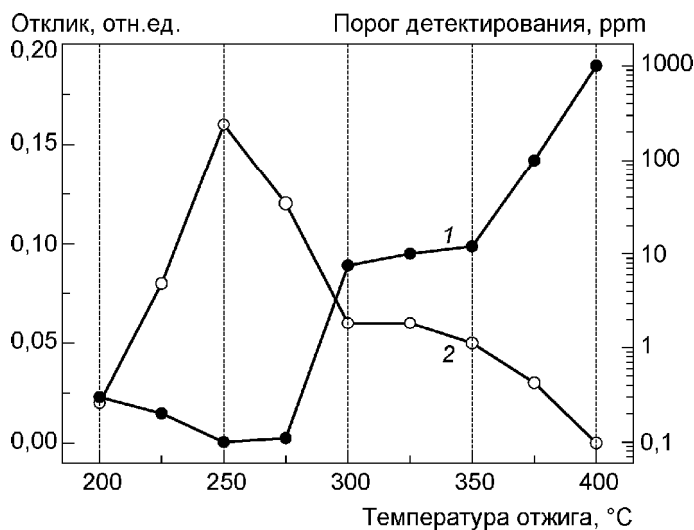


Рис. 2. Зависимости максимального отклика (2) и порога обнаружения (1) аммиака от температуры отжига для композитных пленок на основе каликсарена КФ163, время отжига в воздухе 20 мин, исходная толщина пленки 200 нм

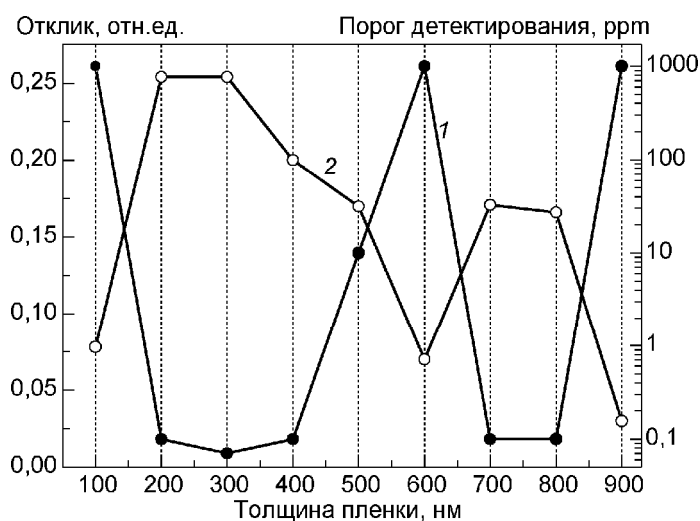


Рис. 3. Зависимости максимального отклика (2) и порога обнаружения (1) аммиака от толщины композитной пленки на основе калликсарена С74, температура отжига 275 °С, длительность 30 мин

Таким образом, полученные данные показывают, что оптимальными условиями для изготовления композитных пленок, чувствительных к аммиаку, являются следующие: среда отжига — воздух, температура отжига — 250—275 °С, длительность — 20 мин, толщина пленок порядка 200—400 нм. На рис. 4 приведены концентрационные зависимости откликов трех типов композитных пленок, полученных при соблюдении всех указанных условий. Как видим, для этих типов пленок минимальный порог обнаружения аммиака удалось понизить до  $10^{-1}$  ppm.

Проведены исследования чувствительности композитных пленок также к целому ряду различных органических аналитов. Для очувствления пленок применялась иная среда отжига — вместо воздуха использовался вакуум (остаточное давление около 1 Па) или проточный аргон (давление — 1—1,5 атм). Кроме того, была также существенно увеличена температура отжига пленок: до 350—400 °С. В результате была существенно улучшена максимальная чувствительность образцов к органическим газам (в 1,5—8 раз), и снижены пороги их обнаружения (в 2—10 раз). Типовые зависимости откликов от концентрации ряда органических аналитов для одной из композитных пленок представлены на рис. 5. Итоговые характеристики композитных калликсареновых пленок при детектировании органических аналитов приведены в табл. 2.

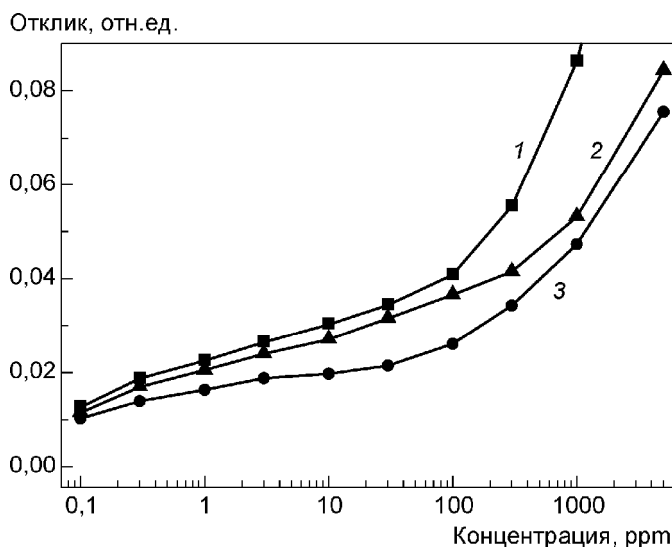


Рис. 4. Концентрационные зависимости откликов на аммиак для композитных пленок на основе калликсаренов: 1 — КФ166; 2 — С102; 3 — С74

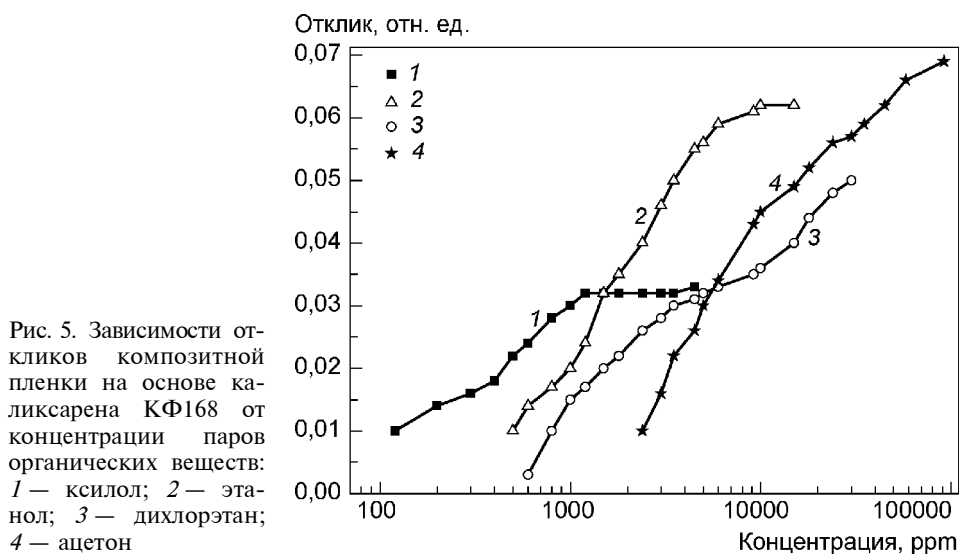


Рис. 5. Зависимости откликов композитной пленки на основе каликсарена КФ168 от концентрации паров органических веществ: 1 — килол; 2 — этанол; 3 — дихлорэтан; 4 — ацетон

Таблица 2. Пороговые концентрации обнаружения ряда аналитов для оптимизированных пленок на основе каликсаренов

Каликсарен	Пороговая концентрация, ppm			
	Этанол	Килол	Дихлорэтан	Ацетон
КФ167	400	30	140	1800
КФ169	150	5000	10 000	3500
КФ166	300	20	800	460
КФ163	3000	60	100	3500
С74	250	20	100	7000
СIP166	250	30	3400	3500
С107	1400	5000	20 000	7000
С73	1200	50	10 000	15 000
СIP123	2700	100	10 000	10 000

Данные таблицы показывают, что для ряда исследованных композитных пленок удалось существенно повысить чувствительность к органическим аналитам. Видно, что порог обнаружения килола составлял 20 ppm (для пленок на основе каликсаренов КФ166 и С74), этанола — 150 ppm (КФ169), дихлорэтана — 100 ppm (КФ163), ацетона — 460 ppm (КФ166).

Еще одним важным результатом указанных технологических вариаций есть то, что одновременно с повышением чувствительности к органике удалось существенно снизить чувствительность к неорганическим аналитам (на примере аммиака): порог его детектирования был увеличен до 1–5 тыс. ppm для всех рассмотренных типов пленок, т. е. разница составляла 4 порядка величины по сравнению с пленками, оптимизированными под детектирование аммиака.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Отметим, что необходимость в использовании именно композитной каликсарен-полимерной структуры пленки была вызвана, в первую очередь, желанием получать однородные тонкие пленки с контролируемой толщиной в пределах 200–300 нм при нанесении их на кремниевые подложки. При использовании лишь одной каликсареновой компоненты и растворителя не удавалось этого достичь методом центри-

фугирования (как и другими методами), и лишь добавка в исходный раствор связывающего реагента в виде полимера позволила придать раствору нужную вязкость. В качестве такого полимера был опробован фоторезист, поскольку он хорошо растворяется в ацетоне, являющимся также растворителем каликсаренов, выполняет роль связывающего компонента в матрице, и позволяет проводить фотолитографические операции, что может быть использовано для формирования требуемого топологического рисунка чувствительных слоев.

Указывая причины первоначального повышения чувствительности пленок с возрастанием температуры отжига (см. рис. 2), необходимо отметить, что такое повышение происходит лишь до тех температур (250—275 °С), при которых толщина пленки сохраняется стабильной. Последующее уменьшение чувствительности пленок, отожженных при температурах выше 275—300 °С, очевидно, связано с уменьшением толщины пленки вследствие ее выгорания (испарения) во время отжига. Такой же результат получили, увеличивая длительность отжига, из-за чего существовал оптимум по времени отжига.

В целом отжиг композитных пленок применялся с целью придать им бóльшую газовую чувствительность, а также существенно снизить пороги детектирования аналитов. Роль отжига заключалась в том, чтобы создать в композитных структурах разветвленную объемно-пористую систему каналов с большим внутренним объемом, поскольку при отжиге пленку покидают, прорывая ее, испаряющиеся молекулы растворителя. В этих каналах, по нашему предположению, молекулы входящего аналита могут удерживаться слабыми связями, что обуславливает изменение оптической толщины пленки и влияет на интерференционный отклик сенсорного элемента.

Для выяснения механизмов газовой чувствительности композитных пленок можно сопоставить температуры отжига композитных структур с температурой плавления каликсаренов (см. табл. 1). Для большинства рассмотренных типов пленок оптимальные температуры отжига составляли 250—300 °С, что для одних каликсаренов меньше температуры их плавления, а для других — больше. Отсутствие прямой связи этих температур, вероятно, объясняется тем, что в композитных структурах каждая частица каликсарена (агрегат, кластер, комплекс молекул) покрыта оболочкой фотополимера (находится в полимерной матрице), которая не дает собственно молекулам каликсарена утратить свою первоначальную молекулярную структуру. При этом с повышением температуры отжига наступает такой момент, когда к молекулам каликсарена открывается наибольший доступ. В результате отклики достигают максимума, когда, вероятно, начинает работать комбинированный механизм чувствительности — как за счет поглощения аналита в порах объемно-пористой структуры, так и собственной химической чувствительности каликсареновых молекул.

Как указывалось, вариация селективности композитных пленок к разным газам достигалась изменением среды отжига. С точки зрения объемно-пористой структуры пленки это можно объяснить формированием в ней пор (каналов) различного размера: для детектирования небольших по размеру молекул неорганических газов требовались очень узкие поры, что достигалось плавной сушкой пленок на воздухе при атмосферном давлении. Для детектирования бóльших по размеру органических молекул требовалось создание более широких и объемных каналов, что достигалось резкой сменой воздушной среды на вакуум после нанесения пленки и последующим взрывоподобным испарением растворителя из пленки. Роль же повышенных температур отжига (350—400 °С) в

этом случае сводилась к тому, чтобы максимально подавить чувствительность пленок к молекулам аммиака. Чувствительность же к органическим анализам (см. табл. 2) при этом сохранялась. По нашему предположению, при более высоких температурах отжига (>350 °C), по-видимому, происходит оплавление и закрывание внутренних пор в первую очередь малого диаметра, которые и ответственны за чувствительность к аммиаку. Поэтому мы получаем более селективную реакцию на рассматриваемые анализы.

## ВЫВОДЫ

Разработана технология получения тонких композитных каликсарен-полимерных пленок, которая дает возможность серийного изготовления интерференционных чувствительных элементов колориметрических датчиков для регистрации различных газов. Показано, что данная технология позволяет получать композитные пленки на основе всех исследованных каликсаренов, в том числе низкотемпературных. Проведенная оптимизация режимов получения пленок позволила достигнуть низкого порога обнаружения аммиака с концентрацией 0,1 ppm, а также сравнительно небольших пороговых концентраций детектирования органических газов на уровне десятков-сотен ppm. Предложен технологический способ варьирования селективности получаемых композитных пленок.

**A.N. Fedchenko, A.A. Vahula, A.L. Kukla,  
A.B. Drapailo, S.G. Harchenko, S.G. Vishnevsky,  
L.M. Matvienko**

### UTILIZATION OF COMPOSITE CALIXARENE FILMS FOR OPTOELECTRONIC COLORIMETRIC DETECTION OF GASES

#### Abstract

Technology of obtaining of composite calixarene — polymer interferential films with using of 14 types of calixarenes for multi-element colorimetric gas sensor has been developed. Investigations of sensitivity of composite films towards different organic and inorganic gas analytes in wide concentration range have been carried out. Assumptions about mechanisms of gas sensitivity of composite films and influence of technological process parameters have been made. It was shown, that high threshold sensitivity of ammonia detection on 0,1 ppm level for some samples of such films has been reached.

**Keywords:** calixarene, polymer, interferential colorimetry, threshold sensitivity, ammonia, organic analytes.

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. // Зб. наук. пр. за комплексною програмою НАН України «Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій»; За ред. Г.В. Єльської, 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 // Тез. доп. Другої Міжнародної наук.-техн. конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ2), Одеса, Україна, 26—30 червня 2006. — С. 248.*
3. *Использование тонких пленок каликсаренов в качестве чувствительных слоев в интерференционном газовом сенсоре / А.А. Вахула, В.Ю. Хоруженко, А.Л. Кукла, И.А. Самойлова // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2007. — Вып. 42. — С. 89—95.*
4. *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. — 4, N 3—4. — P. 491—494.*



5. *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. — **6**, N 3. — P. 589—593.
6. *Анализ* изменения цвета тонких пленок как основа построения интерференционных газовых сенсоров / Р.В. Христосенко, В.Ю. Хоруженко, Е.В. Костюкевич и др. // *ОПТ*. — Киев: Наук. думка, 2005. — Вып. 40. — С. 172—178.
7. *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. — **122**. — P. 427—436.
8. *Kukla O.L., Tzyrkunov Yu.A., Matvyenko L.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 (ICPTTFN-XIII), Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 16—21, 2011. — P. 278.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины  
Проспект Науки, 41  
03028 Киев

Получено 27.03.2013