

УДК 541.64:546.98

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ¹

© 2002 г. А. Ю. Хныков*, С. А. Завьялов**, С. Н. Чвалун**

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.
Принята в печать 10.06.2002 г.

Исследовано влияние адсорбции молекул воды на проводимость нанокомпозита поли-*n*-ксиллена с наночастицами палладия ниже порога перколяции. Показано, что при увеличении влажности воздуха от 12 до 93% электрическое сопротивление пленки падает более чем на порядок, и это может быть использовано для создания быстродействующего обратимого сенсора на влажность. Предположено, что наблюдаемый эффект связан с адсорбцией полярных молекул воды на наночастицах Pd и соответствующим изменением высоты и формы потенциальных барьеров между наночастицами, облегчающим таким образом туннелирование заряда.

Современное состояние техносферы выдвигает новые требования к датчикам примесей различных газов в воздухе. Классические оксидные сенсоры позволяют анализировать примеси, как правило, на уровне 1 части на миллион, тогда как для решения наиболее актуальных задач – поиск взрывчатых веществ и наркотиков, неинвазивные методы диагностики в медицине и т.д. требуется существенно более высокая чувствительность. Поэтому поиск новых принципов дизайна газочувствительных материалов является весьма злободневной проблемой. Одним из возможных путей ее решения является использование наногетерогенных металл-полимерных композитов. В таких материалах сочетаются специфические свойства наночастиц наполнителя с перколяционными явлениями в композите, когда в результате адсорбции на наночастицах происходит изменение механизма и путей токопереноса. Благодаря

этому в ряде случаев достигается высокая чувствительность таких материалов к различным параметрам и газам при комнатной температуре.

Ранее [1, 2] были исследованы тонкопленочные композиты поли-*n*-ксиллена с наночастицами PbO, приготовленные методом совместного осаждения мономера – *n*-циклофана и свинца с изменением концентрации металла в пределах 1–20%, т.е. ниже и выше порога перколяции. Механизм проводимости в пленках ниже порога протекания – туннельный, причем, высота и форма барьеров зависит от расстояния между наночастицами, которое можно варьировать изменением объемной доли наполнителя. Было установлено, что данные композиты обладают высокой чувствительностью (~1–10 частей на миллиард) к присутствию в атмосфере ряда полярных молекул, например, воды, этанола, аммиака. Для объяснения этого было предположено, что в результате адсорбции полярных молекул на наночастицах изменяется высота и форма барьеров между ними; такие изменения зависят от химической природы адсорбата и полимерной матрицы, определяя таким образом селективность адсорбционного от-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33096).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

клика проводимости. Наночастицы как бы объединяются в проводящий "квазиперколяционный кластер", и роль полимерной матрицы состоит не только в стабилизации наночастиц, но и в организации наночастиц на надмолекулярном уровне. Изменяя концентрацию металла или оксида и соответственно расстояния между частицами можно управлять селективностью полученных пленок к разным газам и парам. Для целенаправленного конструирования сенсоров важно знать, характерен ли такой принцип управления селективностью наногетерогенных сенсоров за счет изменения расстояния между наночастицами только для композитов с наполнителем из оксида свинца, или же он выполняется и для других композитов.

Было обнаружено, что сенсорными свойствами обладают нанокомпозиты с другими металлами и оксидами, например Ag [3], Cu, Pd [4]. Важно отметить [5], что пленки с содержанием палладия вблизи порога перколяции проявляют чувствительность к H_2 , адсорбция которого приводит к повышению барьера между наночастицами и понижает вероятность туннелирования электронов между ними, уменьшая таким образом проводимость образца. В настоящей работе приготовлены композиты с концентрацией палладия ниже порога перколяции. В таких композитах адсорбция молекул газа на частицах палладия может приводить не к понижению проводимости, а к ее увеличению. Исследованы также сенсорные свойства этих композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие нанокомпозитные пленки получали методом вакуумной соконденсации мономера – бирадикала *n*-ксилилена и атомов палладия на кварцевую подложку с платиновыми контактами по методике [1, 2]. Толщина пленок около 1 мкм. О концентрации металла в пленках качественно судили по электрофизическим свойствам последних. Сопротивление исследованного в работе [5] образца в вакууме и в сухом воздухе было около 100 Ом. Сопротивление приготовленного нами композита в аналогичных условиях составляло около 100 МОм, что свидетельствует о концентрации металла в нем ниже порога протекания. Для изучения электрофизических свойств пленок измеряли их вольтамперные характеристики при помощи регулируемого источника постоянного напряжения Б5-67 и универсального цифрового прибора Щ-300. Для проверки чувствительности измерения проводили при различной влажности воздуха, кото-

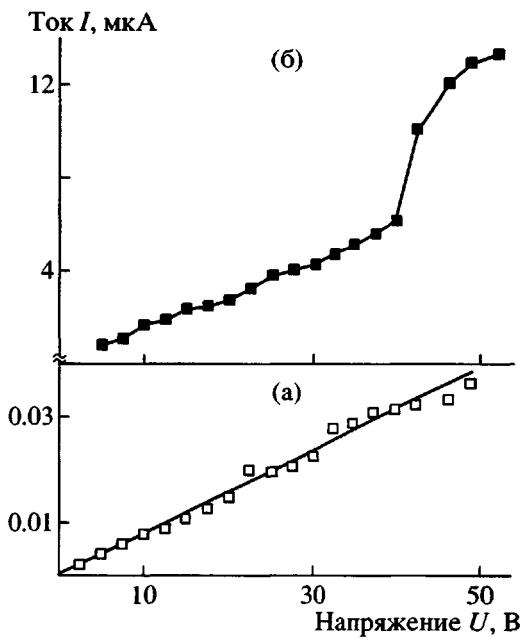


Рис. 1. Вольтамперные характеристики пленки нанокомпозита Pd/ППК при влажности 12 (а) и 87% (б).

рую задавали давлением паров воды над насыщенными водными растворами различных солей [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что в отличие от образца, исследованного в работе [5], приготовленные пленки с низким содержанием палладия проявляли высокую чувствительность к парам воды. Как видно из рис. 1, на воздухе с низким содержанием паров воды (влажность 12%) вольтамперная характеристика близка к линейной во всем диапазоне используемых напряжений (вплоть до 250 В). При более высокой влажности вольтамперная характеристика также линейна, но лишь до 40 В. Важно отметить, что проводимость пленки при высокой влажности выше на порядок, чем в сухом воздухе.

Были проведены измерения электрофизических свойств образца в широком диапазоне влажности. На рис. 2 показана зависимость электропроводности нанокомпозита Pd/ППК от относительной влажности воздуха, определенная из линейных участков вольтамперных характеристик.

Кроме обнаруженной высокой чувствительности нанокомпозитных пленок к влажности, их важной характеристикой является кинетика отклика на изменение среды. На рис. 3 представлено изменение тока через пленку нанокомпозита Pd/ППК при уменьшении относительной влажно-

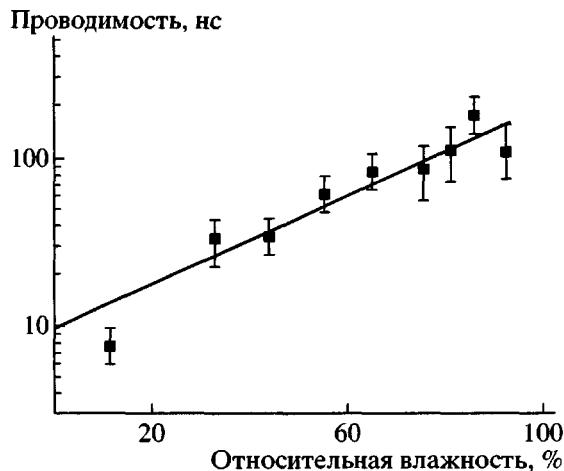


Рис. 2. Зависимость проводимости пленки нанокомпозита Pd/ППК от влажности воздуха.

сти от 93 до 55%. Видно, что исследованная пленка характеризуется малым временем адсорбционного отклика электропроводности, не превышающим 10–20 с. Обратимый характер адсорбции, небольшие времена изменения сигнала свидетельствуют о физическом характере сорбции молекул воды.

Такие характеристики адсорбционного отклика электропроводности – нелинейная связь с давлением анализируемого компонента, малое время формирования сигнала, его обратимость – типичны для наногетерогенных композитов [4]. Однако, в отличие от композита с концентрацией частиц выше порога перколяции, когда адсорбция водорода приводила к росту барьеров между наночастицами, разрушению перколяционного кластера и уменьшению электропроводности, в материалах ниже порога перколяции наблюдается рост электропроводности композита при повышении давления паров воды. По нашему мнению, это обусловлено уменьшением высоты барьеров и облегчением туннелирования. При десорбции восстанавливаются начальные характеристики барьеров и значения работы выхода, что проявляется в понижении проводимости.

Об изменении высоты и формы барьеров свидетельствует изменение емкостной структуры образца. На рис. 4 показано установление стационарного значения электропроводности при подаче на пленку напряжения 10 В. Видно, что время установления сигнала существенно зависит от наличия адсорбированной воды на наночастицах. Если при влажности 12% оно составляет 40 с, то при влажности 93% достигает 200 с. Представив

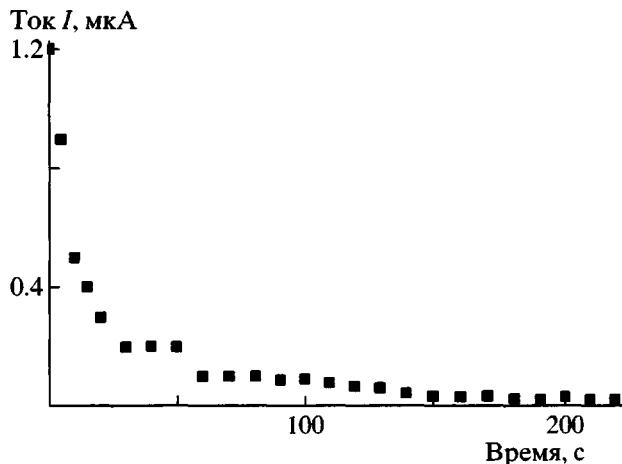


Рис. 3. Изменение тока через пленку нанокомпозита Pd/ППК при уменьшении влажности от 93 до 55%, напряжение 10 В.

тонкопленочный композит, как это обычно делается [6] в виде параллельной RC-цепочки, из этих данных можно оценить эффективную емкость композита. Оказывается, что эта емкость существенно зависит от адсорбции воды на наночастицах. Для малого заполнения их поверхности водой при влажности 12% она равна 1000 пФ, а для большего заполнения при влажности 93% увеличивается до 25 мкФ. Такое значительное изменение емкости можно объяснить перестройкой емкостной структуры композита при адсорбции воды (возможно, образованием слоев молекул воды на поверхности наночастиц). Эти данные указы-

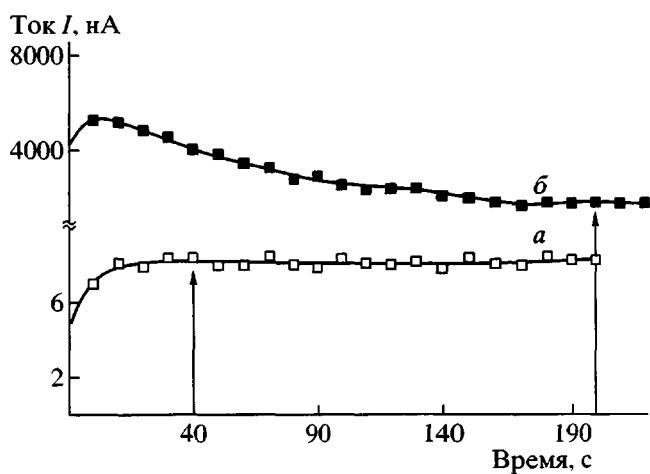


Рис. 4. Процесс установления тока при влажности 12% (a) и 93% (б) после включения напряжения 10 В. Стрелками отмечены времена, соответствующие выходу на стационарный режим.

вают на существенное изменение высоты, ширины и формы барьеров между наночастицами палладия.

Таким образом, получен новый композитный материал, проявляющий высокие газочувствительные свойства. Адсорбционный отклик электропроводности формируется вследствие изменения высоты и, возможно, формы барьеров между наночастицами под внешним воздействием. В результате происходит формирование проводящего "квазиперколяционного" кластера. Меняя форму и высоту барьеров за счет изменения расстояния между наночастицами или природы матрицы и наночастиц можно управлять чувствительностью и селективностью нанокомпозиционных материалов, что открывает большие возможности для разработки сенсоров нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerasimov G.N., Soshilin V.A., Chvalun S.N., Rozenberg V.T., Volkova L.V., Kardash I.Ye. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1387.
2. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 180.
3. Озерин С.А., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1993.
4. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 459.
5. Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. Высокоорганизованные катализитические системы. Труды 2 Московского семинара МГУ. 1997. С. 44.
6. Казарновский Д.М., Тареев Б.М. Испытания электротехнических материалов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. С. 314.

Gas-Sensing Properties of Thin-Film Nanocomposites Based on Poly(*p*-Xylylene) with a Low Content of Palladium

A. Yu. Khnykov*, S. A. Zav'yaylov, and S. N. Chvalun****

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—The effect of adsorption of water molecules on the conductivity of poly(*p*-xylylene)-based nanocomposite containing palladium nanoparticles below percolation threshold was studied. As was shown, with increasing the air humidity from 12 to 93%, the electric resistance conductivity decreases by more than one order of magnitude. This trend may be used for the preparation of a reversible humidity sensor with a quick response. As was assumed, this behavior is related to the adsorption of polar water molecules on Pd nanoparticles and to a concomitant change in the height and shape of potential barriers between nanoparticles, thereby, enhancing charge tunneling.