

## **Влияние адсорбции на проводимость самоорганизованных металл–полипарааксилитов наноконпозитов**

© *Е.И. Григорьев, П.С. Воронцов, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун*

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова, Москва  
E-mail: evg@cc.nifhi.ac.ru

*Поступило в Редакцию 29 апреля 2002 г.*

Изучено влияние адсорбции электронно-донорных (аммиак, спирты, вода) и электронно-акцепторных (молекулярный водород, дихлорбутен, хлороформ) молекул на проводимость полимерных наноконпозитов — полипарааксилитов, содержащих наночастицы (10 nm) свинца, меди, палладия в зависимости от содержания металла и давления газов и паров при комнатной температуре. Показано, что при адсорбции электронно-донорных молекул проводимость наноконпозитов значительно (до 8 порядков) увеличивается, а при адсорбции электронно-акцепторных — уменьшается. Предложен механизм сенсорного отклика, заключающийся в одновременном изменении фрактальных характеристик наноконпозита и работы выхода наночастиц в результате адсорбции.

Для развития нового класса аналитических приборов — электронный нос — необходимо разрабатывать новые „smart“ материалы, обладающие большим и обратимым сенсорным откликом при наличии в газовой фазе или жидкостях различных химических веществ. В последнее время [1–3] значительный интерес вызывают полимерные наноконпозиты — материалы, в которых изолирующая полимерная матрица содержит наночастицы металла или полупроводника. Полимерные наноконпозиты характеризуются фрактальной структурой [2], при достижении пороговой концентрации наночастиц ( $V_c$ ) образуется бесконечный проводящий кластер и проводимость наноконпозита резко увеличивается. При концентрации наночастиц до порога перколяции ( $V_c$ ) проводимость наноконпозита определяется туннелированием между наночастицами через тонкую полимерную прослойку и зависит от расстояния между наночастицами, диэлектрической проницаемости

полимерной матрицы и работы выхода наночастицы. Сенсорный отклик нанокompозитов связан с изменением этих характеристик при адсорбции газов и паров на поверхности наночастиц или адсорбции полимерной матрицей определяемых веществ. Так, в нанокompозите сажа-полимер (концентрация наполнителя выше порога перколяции) при набухании полимерной матрицы в парах различных растворителей происходит разрыв проводящего пути и сопротивление нанокompозита увеличивается [4]. Проводимость композита, в котором полимер привит к поверхности сажи, определяется туннелированием между наночастицами сажи, поэтому набухание полимера приводит к увеличению расстояния между наночастицами и сопротивление нанокompозита экспоненциально увеличивается при увеличении давления паров растворителя [5].

Изменение проводимости в присутствии паров воды нанокompозитов CuS — поливинилацетат в [6] связывают с изменением диэлектрической проницаемости полимерной матрицы в результате адсорбции воды матрицей, что влияет на туннельную проводимость между наночастицами.

Большой сенсорный отклик наблюдался для нанокompозитов — полипараксилилен-наночастицы металлов и полупроводников в [7,8]. Проводимость композитов в этом случае, по мнению авторов, изменяется в результате изменения работы выхода наночастицы при адсорбции.

Таким образом, варьируя химический тип полимерной матрицы и наполнителя, структуру нанокompозита, можно целенаправленно создавать нанокompозитные материалы, обладающие значительным сенсорным откликом и селективностью.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния адсорбции на проводимость пленок полипараксилилена, содержащих наночастицы металла (Pd, Pb, Cu) в зависимости от содержания металла, степени взаимодействия адсорбата с поверхностью наночастиц. Образцы получали соосаждением паров металла и мономера пара-ксилилена на подложку с платиновыми контактами, находящуюся при температуре жидкого азота. При разогреве соконденсата до комнатной температуры происходила полимеризация мономеров и агрегация атомов металла (образование наночастиц). Подробности методики описаны в [9]. Взаимное влияние одновременно протекающих процессов полимеризации и агрегации приводит к самоорганизации наночастиц. Методом атомно-силовой микроскопии было показано [10], что наночастицы металла (5–10 nm) стабилизируются в аморфной области, „декорируя“ нанокристаллы полипараксилилена (200–300 nm). Зависимость проводимости

образцов от объемной доли металла имеет перколяционный характер [11] с порогом перколяции 5 vol.%, что характерно для цепочечных структур [12].

В присутствии электронно-донорных молекул (например, аммиак, спирты, вода) проводимость образцов резко увеличивалась (до 8 порядков), для электронно-акцепторных молекул (молекулярный водород, дихлорбутен, хлороформ) проводимость уменьшалась. При откачке проводимость образцов при комнатной температуре возвращалась к первоначальному значению. Для образцов, содержащих Cu, напуск хлороформа при комнатной температуре приводил к необратимым изменениям проводимости. Время сенсорного отклика в зависимости от типа сенсора и давления газа составляло от нескольких секунд до нескольких минут. Основным механизмом влияния адсорбции на проводимость нанокомпозитов в нашем случае является изменение работы выхода наночастиц при адсорбции. Так, при адсорбции электронно-донорных молекул (например, аммиака на металлах) работа выхода уменьшается [13], что приводит к уменьшению величины потенциального барьера и увеличению проводимости нанокомпозитов. При адсорбции электронно-акцепторных молекул, например молекулярного водорода на Pd, работа выхода увеличивается [14], увеличивается величина потенциального барьера, туннельный ток уменьшается и проводимость образцов уменьшается. Проводимость композитов в диэлектрическом режиме (туннельный механизм переноса) подчиняется следующей закономерности [15]:

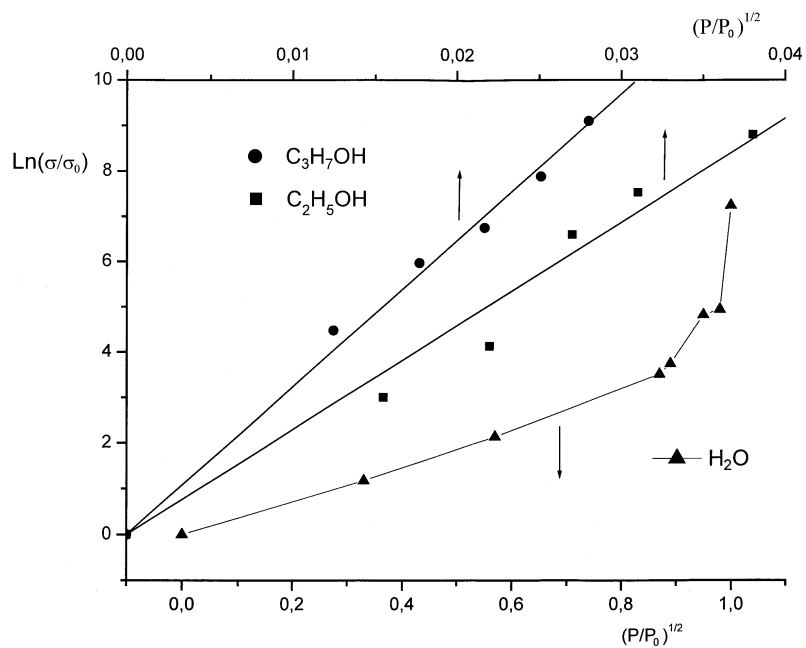
$$\sigma \propto \exp(-A \cdot \varphi^{1/2} \cdot V_c \cdot |\Delta V|^n), \quad (1)$$

где  $A$  — константа,  $\varphi$  — работы выхода из наночастицы,  $V_c$  — порог перколяции,  $\Delta V = V_c - V$ ,  $V$  — объемная доля металла,  $n = 1.6$  для трехмерного случая.

В области Генри, где  $\varphi \sim P$  ( $P$  — давление определяемого вещества в газовой фазе),

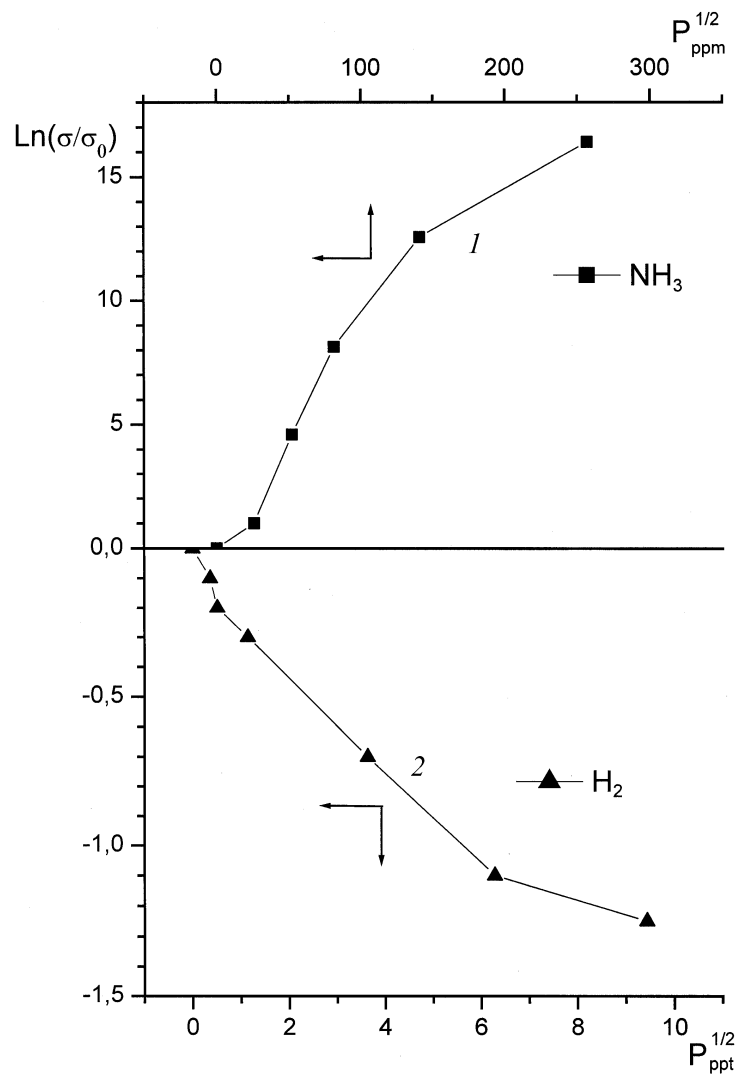
$$\ln \sigma \sim P^{1/2}. \quad (2)$$

На рис. 1, 2 представлены зависимости  $\ln(\sigma/\sigma_0)$ , где  $\sigma_0$  — начальная проводимость для Pb-содержащих образцов от давления аммиака, этанола, пропанола, воды и для Pd-содержащего образца от давления молекулярного водорода. Видно, что зависимость (2) выполняется для изменения проводимости Pb-содержащих образцов от давления аммиака, этанола, пропанола и для изменения проводимости Pd-содержащего



**Рис. 1.** Зависимость проводимости Pb-содержащего сенсора от давления паров воды, этанола и метанола,  $P_0$  — давление насыщенных паров при комнатной температуре.

образца от давления водорода. Для аммиака и водорода отклонения от линейной зависимости (2) при высоких давлениях связаны с невыполнением закона Генри. Для Pb-содержащего образца изменение проводимости [зависимость (2)] выполняется только для невысоких давлений воды, затем проводимость резко возрастает. Зависимость чувствительности сенсора  $s = \sigma/(\sigma_0 p)|_{p \rightarrow 0}$  от объемного содержания металла для аммиака приведена в таблице. Чувствительность уменьшается при приближении концентрации металла к порогу перколяции, что не соответствует соотношению (1), согласно которому чувствительность в этом случае должна увеличиваться. Характер изменения проводимости сенсора от давления воды и чувствительности сенсора от концентрации металла указывают на изменение фрактальных харак-



**Рис. 2.** Зависимость проводимости сенсора от давления газов. 1 — Pb-содержащий сенсор, аммиак; 2 — Pd-содержащий сенсор, молекулярный водород.

$S, \text{ppm}^{-1}$	$1.1 \cdot 10^4$	$8.4 \cdot 10^3$	$5.1 \cdot 10^2$	2.1	5
$\Delta V$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$

теристик нанокompозитов при адсорбции. Следуя модели динамической сетки случайных сопротивлений [16], можно полагать, что уменьшение (увеличение) работы выхода наночастицы при адсорбции приводит к образованию (разрыву) проводящих связей между ними и к увеличению (уменьшению) эффективного проводящего объема в нанокompозите. Для сильно взаимодействующих с поверхностью наночастиц молекул адсорбата (например, аммиака) изменение проводимости сенсора за счет изменения эффективного проводящего объема превалирует при малых давлениях, тогда как для слабо взаимодействующих молекул адсорбата (например, воды) с поверхностью при высоких давлениях.

Другим подтверждением предложенного механизма изменения проводимости нанокompозитов при адсорбции является характер изменения вольт-амперных характеристик в присутствии газов. Так, линейный вид характеристик в вакууме становится нелинейным в присутствии аммиака, причем при определенной концентрации происходит диэлектрический пробой даже при малых напряжениях и параметры образцов не возвращаются к первоначальным значениям. Нелинейный вид вольт-амперных характеристик в вакууме становится линейным в присутствии электронно-акцепторных молекул (дихлорбутена). Особенно показательным является изменение линейного типа вольт-амперных характеристик медьсодержащих образцов, концентрация металла в которых выше порога перколяции, на нелинейный тип, характерный для образцов с концентрацией до порога перколяции при адсорбции хлороформа.

Эти данные свидетельствуют об изменении величины локального электрического поля в нанокompозите при адсорбции и, следовательно, об изменении эффективных структурных характеристик нанокompозита. Изменение эффективных структурных характеристик нанокompозитов наблюдалось и для других внешних воздействий, например температуры [17] и частоты [18].

Таким образом, показано, что высокая чувствительность к газам и парам полипараксилилен-металл нанокompозитов связана с одновременным изменением фрактальных характеристик нанокompозита и работы выхода наночастиц в результате адсорбции.

Работа поддержана грантами РФФИ N 00-03-33096, 01-03-32615.

## Список литературы

- [1] *Strike D.J., Meijerink M.G.H., Koudelka-Hep M.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 364. P. 499–505.
- [2] *Visotskij V.V., Roldugin V.I.* // *Colloid Surface A.* 1999. V. 160. N 2. P. 171–180.
- [3] *Kirkpatrick S.* // *Rev. Mod. Phys.* 1973. V. 45. N 4. P. 574–588.
- [4] *Lonergan M.C., Severin E.J., Doleman B.T.* et al. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2298–2312.
- [5] *Tsubokawa N., Shirai Y., Okazaki M., Marayama K.* // *Polym. Bull.* 1999. V. 42. P. 425–431.
- [6] *Godovsky D., Volkov A., Sukharev V., Moskvina M.* // *Analyst.* 1994. V. 118. P. 997.
- [7] *Sergeev G.B., Zagorsky V.A., Petrukhina M.P.* et al. // *Anal. Commun.* 1997. V. 34. P. 113.
- [8] *Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е.* и др. // *Химическая физика.* 1998. Т. 17. № 6. С. 180–185.
- [9] *Nikolaeva E.N., Ozerin S.A., Grigoriev E.I.* et al. // *Mater. Sci. and Eng. C.* 1999. V. 8–9. N 1–2. P. 217–223.
- [10] *Zavyalov S.A., Yablokov M.Yu., Pivkina F.N.* et al. // *J. of Nanoparticle Research,* in press.
- [11] *Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Завьялов С.А.* и др. // *Химическая физика,* в печати.
- [12] *Lagarkov A.N., Sarychev A.K.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. N 10. P. 6318–6336.
- [13] *Asscher M., Rosenzweig Z.* // *J. of Vac. and Technol. A.* 1991. V. 9. N 3. P. 1913–1919.
- [14] *Wilker S., Henning D., Lober R.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. N 4. P. 2548–2560.
- [15] *Sarychev A.K., Brouers F.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. N 21. P. 2895–2898.
- [16] *Gefen Y., Shin W.-H., Leibowitz R.L.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. N 24. P. 3097–3080.
- [17] *Raquet B., Goiran M., Negre N.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. N 24. P. 17144–17150.
- [18] *Pakhomov A.B., Wong S.K., Yan X.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. N 20. P. R13375–R13378.