

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И НАНОЧАСТИЦ Cu_2S И CdS К ПАРАМ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Бакинский государственный университет,
ул. З.Халилова, 23, г. Баку, AZ-1073, Азербайджан
*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Ф.Агаев, 9, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан*

Потребность в контроле окружающей среды и экологии всегда стимулировала исследования по разработке газовых сенсоров. Эти сенсоры необходимы при технологическом контроле химико-металлургических, газо- и нефтедобывающих производств. Существуют различные газочувствительные сенсоры, отличающиеся по принципу действия и технологии изготовления. Одна из разновидностей сенсоров – это твердотельные сенсоры, которые отличаются от других простотой конструкции и портативностью. Вырабатываемые такими портативными сенсорами электрические сигналы позволяют получать информацию о составе среды и ее физических параметрах. Разработки в этой области привели к созданию на их основе многофункциональных приборов [1]. Чувствительными элементами в газовых сенсорах служат различные полупроводниковые материалы [2].

Материалами, представляющими большой интерес при создании газовых сенсоров, являются наноконкомпозиты. В этих материалах процессы взаимодействия наноконкомпозита с молекулами газовой фазы определяющие. В настоящее время широкое распространение получили сенсоры резистивного типа [3, 4] на основе полимеров с металлическими наполнителями. Особый интерес представляют полимерные композиты с полупроводниковыми наночастицами. Наногетерогенные полимерные композиты состоят из полимерной матрицы с ультрадисперсными частицами размерами 20-100 нм и расстояниями между ними такого же порядка [5]. Такие системы обладают необычными фото- и газочувствительными свойствами, которые определяются процессом перераспределения заряда за счет внешних воздействий. Электропроводность этих систем даже при комнатной температуре изменяется очень сильно в результате адсорбции различных паров и газов [6, 7]. Изменение электропроводности наноконкомпозитов при сорбции различных газов зависит от множества факторов: степени заполнения полимерной матрицы с полупроводниковыми наночастицами, межчастичного расстояния, межфазного взаимодействия между матрицей и полупроводниковыми частицами. В связи с этим технология формирования наночастиц халькогенидных полупроводников в объеме полимерной матрицы с помощью послойной хемосорбции ионов [8] позволяет целенаправленно изменять концентрацию частиц и межчастичное расстояние в наноконкомпозитах.

Целью представленной работы является изучение газочувствительности композитов на основе желатиновой полимерной матрицы и наночастиц сульфида меди (желатин/ Cu_2S) и сульфида кадмия (желатин/ CdS) при воздействии паров различных растворителей и этилового спирта.

Экспериментальная часть

Наноконкомпозиты желатин/ CdS и желатин/ Cu_2S были получены с помощью метода послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы, описанной в работах [9–12]. В качестве подложки использовали тонкие пленки желатина. Источником катионов и анионов были растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ соответственно с концентрацией 0,2 М. Время сорбции составляло 30 с. После сорбции каждого типа ионов проводили тройную промывку образцов в воде для удаления остатков электролитов. Это позволяло предотвращать возможность образования спонтанного зародышеобразования в объеме полимерной матрицы.

На рис. 1 представлено изображение образцов желатин/3 цикла CdS (а) и желатин/15 циклов CdS(б), полученных с помощью атомно-силового микроскопа (NTEGRA, NT-MDT). По изображению можно оценить размеры наночастиц и расстояние между ними. Оценка для образца с тремя циклами формирования показывает, что средний размер наночастиц составляет порядка 3,2 нм. Из рисунка видно, что плотность наночастиц по дефектам полимерной матрицы больше, чем на остальном участке. Это, по-видимому, связано более высокой плотностью сорбционных центров. Для образцов желатин/30 циклов CdS средние размеры частиц составляют 19 нм. Видно, что с увеличением количества циклов увеличиваются размеры частиц и уменьшается межчастичное расстояние. Изменения межчастичного расстояния должно приводить к изменению механизма проводимости и влиять на газочувствительность композита.

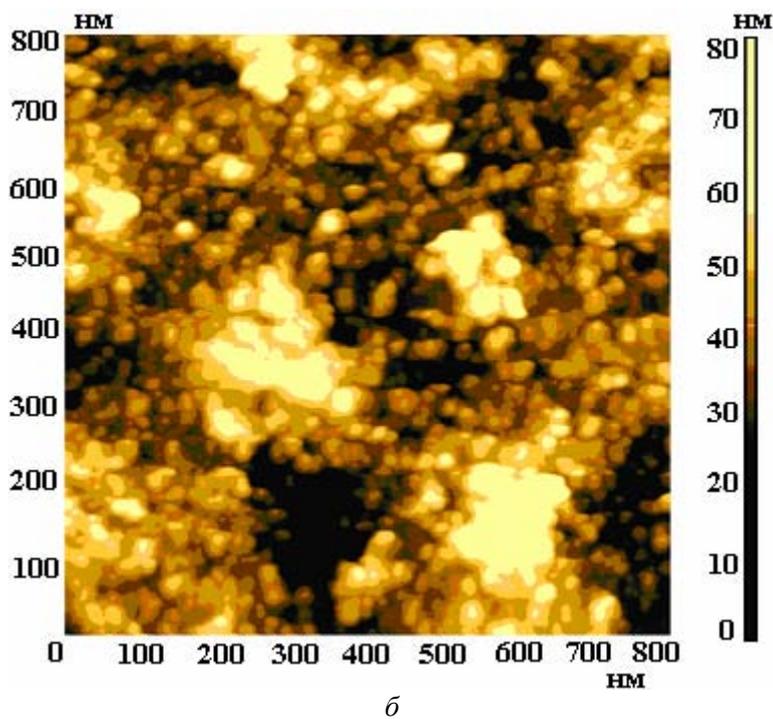
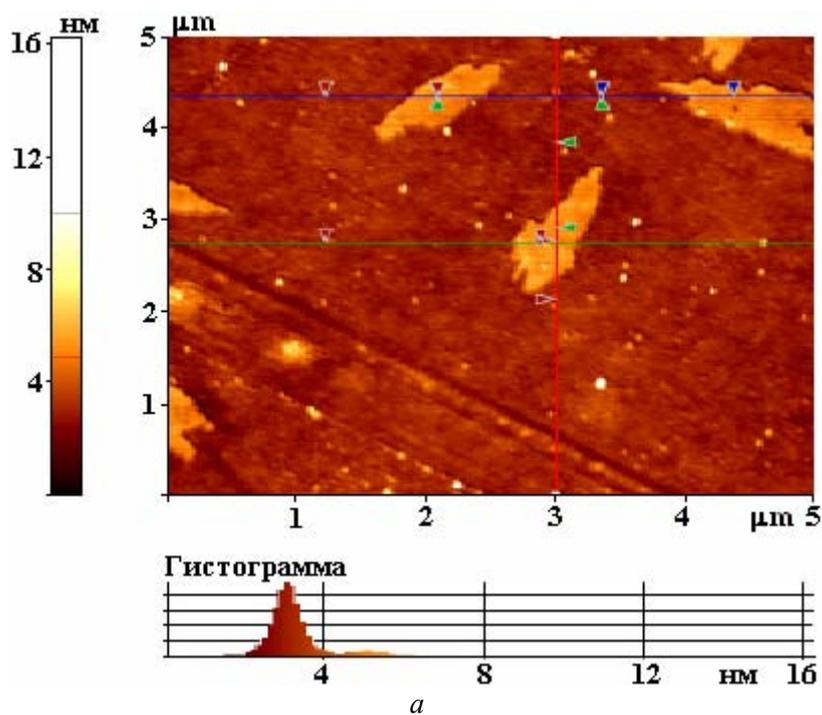


Рис. 1. Морфология поверхности образцов желатин/3 цикла CdS (а) и желатин/15 циклов CdS (б)

Для тестирования газочувствительности образец, на поверхности которого были параллельно расположены электроды, помещали в измерительную ячейку. Изменение сопротивления со временем при определенном давлении в различных газовых средах регистрировали самописцем через термометр Е6-13А. Измерения производили двумя способами: 1) объем откачивался до вакуума 10^{-1} атм. (76 торр), и после напуска тестируемого газа или паров по изменению значения сопротивления определяли чувствительность образца к данному газу (была определена газочувствительность образцов на пары этилового спирта и ацетона); 2) сосуд с тестируемым веществом (спиртом или растворителем) помещался в дюар и предварительно охлаждался с помощью жидкого азота. После замерзания вакуумная система с измерительной ячейкой и сосуд откачивались до вакуума 10^{-2} атм. Затем сосуд с тестирующим веществом нагревался в различных режимах. Давление в измерительной ячейке увеличивалось до давления насыщенных паров определенной жидкости при данной температуре и производилась регистрация изменения сопротивления с изменением давления. Газочувствительность определялась по следующей формуле:

$$\gamma = (R_1 - R_0) / (P_1 - P_0) = \Delta R / \Delta P, \quad (1)$$

где P_0 и R_0 – начальные значения давления и сопротивления; P_1 и R_1 – конечные значения давления и сопротивления; ΔP и ΔR – изменения давления и сопротивления.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показана временная зависимость изменения сопротивления нанокмозитов желатин/15 циклов Cu_2S , желатин /15 циклов CdS и желатин/30 циклов CdS в воздухе при нормальном давлении 1 атм. (760 торр) (участок I), после откачки до 10^{-1} атм. (76 торр) (участок II), после напуска воздуха (участок III), после повторной откачки до 10^{-1} атм. (участок IV) и после напуска паров этилового спирта (участок V), когда давление в ячейке изменяется от 76 до 117 торр.

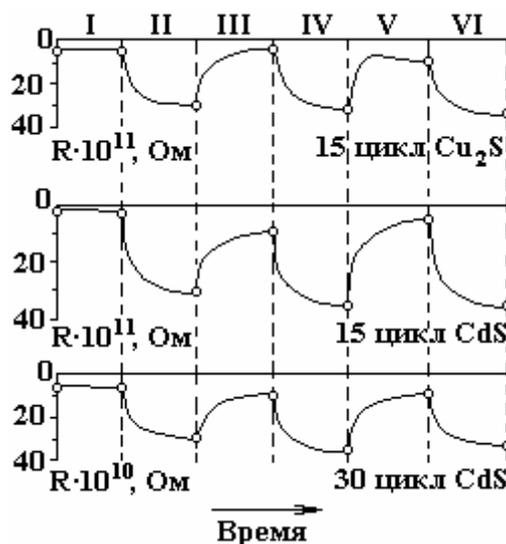


Рис. 2. Кинетика изменения удельного поверхностного сопротивления со временем для нанокмозитов желатин/15 циклов Cu_2S , желатин /15 циклов CdS и желатин /30 циклов CdS

Видно, что значения начального сопротивления и сопротивления, соответствующего давлению 10^{-1} атм. (76 торр), со временем не изменяются, то есть относительно стабильны. Но изменение сопротивления при напуске этанола после откачки до 10^{-1} атм. имеет разные значения для разных составов. Лучшая газочувствительность при напуске паров этилового спирта наблюдается для нанокмозитов желатин /15 циклов CdS ($9,5 \cdot 10^{10}$ Ом/торр).

Для определения газочувствительности образцов желатин/15 циклов CdS был использован второй метод.

На рис. 3 показан ход зависимости сопротивления образцов желатин/15 циклов CdS от давления насыщенных паров этилового спирта (кривая 1), ацетона (кривая 2), дихлорэтана (кривая 3) и метилэтилкетона (кривая 4). По наклону зависимостей можно сказать, что высокая газочувствительность наблюдается при напуске паров этилового спирта. Такие изменения чувствительности будут понятными, если сравнить химические данные этих растворителей.

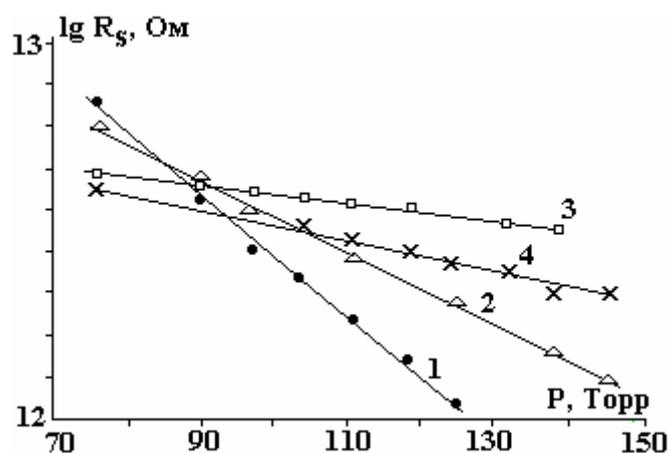


Рис.3. Зависимость сопротивления с изменением давления паров спирта для образцов жел./15 циклов CdS: 1 – спирт; 2 – ацетон; 3 – дихлорэтан; 4 – метилэтилкетон

Таблица

Пары	этилового спирта	ацетона	метилэтил кетона	дихлорэтана
Структура	C_2H_6O	C_3H_6O	C_4H_8O	$Cl_2C_2H_4$
Молекулярный вес	46	58	72	99
Температура кипения, $^{\circ}C$	78	56	83	79,6
P_0 , торр	76	76	76	76
P_1 , торр	125	146	146	139
R_0 , 10^{12} Ом	1	2	3,5	5,3
R_1 , 10^{12} Ом	8,5	8	6,5	6,8
ΔR , 10^{12} Ом	7,5	6	3	1,5
ΔP , 10^{12} торр	49	70	70	63
γ , 10^{10} Ом/торр	15,3	8,6	4,3	2,38

В таблице показаны химическая структура, температура кипения и молекулярный вес использованных растворителей и газочувствительность для образца желатин/15 циклов CdS, рассчитанная по формуле (1) из зависимости, представленной на рис. 3. Из сравнения видно, что наименьший молекулярный вес среди этих материалов имеют молекулы этилового спирта и высокая газочувствительность образцов наблюдается при воздействии его паров. Последовательность газочувствительности образцов к парам этих растворителей должна совпадать с последовательностью уменьшения их молекулярного веса. Можно сказать, что при контакте образца с парами этих растворителей наилучшая адсорбция и соответственно высокая газочувствительность наблюдаются в парах и газах с относительно меньшим молекулярным весом.

При адсорбции газа или паров различных материалов молекулы адсорбента, проникая в межчастичное пространство, приводят к уменьшению потенциального барьера и соответственно изменению работы выхода наночастиц. А это в свою очередь сопровождается увеличением проводимости в связи с туннелированием между наночастицами. Если структуры нанокompозита сравнить с моделью динамической сетки случайных сопротивлений, то уменьшение работы выхода наночастиц при адсорбции приводит к образованию проводящих связей между ними и увеличению эффективной проводящей сетки в нанокompозите. Понятно, что выбор тестируемого газа или пара с различным размером молекул и химической активностью должен по-разному отражаться на газочувствительности нанокompозита. Увеличение размеров молекул, ухудшая проникновение в межчастичное пространство, должно привести к ухудшению газочувствительности, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, проведенные исследования показали, что композиты на основе полимера с наночастицами сульфида меди и сульфида кадмия являются чувствительными к парам различных растворителей. Газочувствительность нанокompозитов зависит от степени заполнения матрицы и хи-

мических данных тестируемого газа. Эти материалы могут применяться в качестве чувствительного элемента различных газовых сенсоров и датчиков.

Данная работа выполнялась при поддержке УНТЦ, грант №3486.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Moriizumi T.* // *Thin Solid Films.* 1988. № 160. P. 413.
2. *Temofonte T.A., Schoch K.E.* // *J.Appl. Phys.* 1989. V. 65. № 3. P. 1350.
3. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потанов И.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю.* Нанокпозиционные металл-полимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства, *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 5. С. 325.
4. *Григорьев Е.И., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* Влияние адсорбции на проводимость самоорганизованных металл-полипараксилилен нанокмпозитов // «Письма в ЖТФ». 2003. Т. 28. № 20. С.15–21.
5. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И.* Газочувствительные и каталитические свойства ансамбля взаимодействующих наночастиц палладия // *Жур. Физ. Химии.* 1998. Т. 72. № 10. С.1912-1914.
6. *Ударатин А.В., Федоров М.И.* Измеритель концентрации метана Сенсор. 2003. № 1. С. 50–51.
7. *Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г., Хлудкова Л.С., Черников Е.В.* Особенности электрических и газочувствительных характеристик, полученных катодным напылением тонких пленок диоксида олова Сенсор. 2003. № 1. С. 40-47.
8. *Клечковская В.В., Маслов В.Н., Мурадов М.Б.* // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. № 1. С. 182.
9. *Nicolau Y.F., Menard J.C.* // *J. Crystal Growth.* 1988. V.92. P.128.
10. *Lindroos S., Kanniainen T., Leskela M.*// *Thin Solid Films.* 1995. 263. P.79.
11. *Агасиев А.А., Мурадов М.Б.* // *Письма в ЖТФ.* 1997. Т. 17. С.54.
12. *Kalandaragh Yashar Azizian, Muradov M.B., Mamedov R.K.* // *J. Crystal Growth* 2007 (submitted).

Поступила 29.06.07

Summary

It was investigated gas-sensitivity of gelatin/Cu₂S and gelatin/CdS samples in effect of vapors of different solvents and ethyl alcohol. It was showed that, composites on base of polymers with Cu₂S and CdS nanoparticles are sensitive to vapors of different solvents. Gas-sensitivity of nanocomposites depends on rate of matrix filling and chemical data of testing gas. These materials could be used as a sensitive element in different gas sensors and detectors.
