

УДК 504.064

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОСЕНСОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

А.Ю. Куприянов¹,
С.А. Завьялов¹,
И.А. Соловьев²

¹ Научно-исследовательский физико-химический институт имени А.Я. Карпова

² Государственный университет по землеустройству (ГУЗ)

Рассмотрены возможности нанотехнологий для создания новых типов химических сенсоров для экологического мониторинга. Показано, что методы золь-гель технологии и транспортных газофазных реакций позволяют получить низкотемпературные высокочувствительные сенсоры для детектирования водорода, аммиака и других примесей в атмосфере. Исследована структура и механизм чувствительности образцов. Сформулированы основные принципы дизайна наноструктурированных тонких пленок для химических сенсоров.

Ключевые слова: наноструктуры, сенсоры, адсорбция, проводимость, экологический мониторинг.

В настоящее время проблемы экологического мониторинга имеют первостепенное значение для развития промышленных технологий, обеспечения безопасности населения, а в перспективе, для решения глобальных проблем изменения климата и выживания человечества в целом. Увеличение числа промышленных объектов, развитие транспорта, новых видов энергетики, рост объема разного рода отходов требуют обеспечения многоточечного контроля состояния воздушной среды в режиме реального времени.

Традиционные меры контроля, основанные на периодическом отборе проб с последующим лабораторным анализом, уже не удовлетворяют возросшим требованиям. Из-за длительного периода между временем отбора проб и получения результатов анализов возрастают риски технологических и экологических катастроф, связанных с залповыми выбросами токсических и взрывоопасных веществ на промышленных

COMPOSITE NANOSENSORS FOR ECOLOGICAL MONITORING

L.Y. KUPRIYANOV, S.A. ZAVYALOV,
I.A. SOLOVIEV

The opportunities of nanotechnology for creation of new types of chemical sensors are under consideration. It was shown that such methods as sol-gel technology and gas phase transport reactions allow to develop low-temperature high sensitive sensors of hydrogen, ammonia and other substances in atmosphere. The structure and mechanisms of sensitivity were investigated. The main design principles of nanostructured thin films for chemical sensors are established.

KEYWORDS: nanostructures, sensors, adsorption, conductivity, ecological monitoring.

объектах, системах транспорта, местах захоронения опасных отходов и т.д.

Одним из перспективных путей решения данной проблемы являются работы, связанные с разработкой и внедрением в практику химических сенсоров, – миниатюрных детекторов, преобразующих информацию о составе газовой фазы в электрический сигнал. Одним из основных классов химических сенсоров являются тонкие пленки на основе полупроводниковых материалов, меняющих свои проводящие свойства при адсорбции частиц газовой фазы [1, 2]. Общепризнанная модель чувствительности полупроводниковых химических сенсоров основана на представлении о хемосорбции частиц газа на поверхности детектора, которая сопровождается переносом заряда из зоны проводимости полупроводника на адсорбированную частицу газа. Процессы хемосорбции с переносом заряда являются активационными, энергия активации

составляет, как правило, десятые доли электрон-вольт. В силу этих причин традиционные полупроводниковые сенсоры работают при температурах порядка 500–700К.

Необходимость нагрева рабочего тела является причиной относительно большой энергоемкости традиционных сенсорных систем, а также необходимости дополнительной их защиты в агрессивных и взрывоопасных средах. В силу указанных причин актуальной является задача разработки новых типов сенсоров, отличающихся пониженной рабочей температурой и улучшенными метрологическими характеристиками.

Ожидаемый прогресс в разработке нового поколения химических сенсоров связан с нанонеоднородными системами. Основанием для такого утверждения являются характерные только для наночастиц, необычные электронные и физико-химические свойства. Вследствие малой электрической емкости электромагнитные свойства таких частиц оказываются очень чувствительными к адсорбции на их поверхности частиц газовой фазы в заряженной или дипольно-поляризованной форме. Это обстоятельство в принципе позволяет по аналогии с одноэлектронными транзисторами, сконструировать сенсор из единичной наночастицы, который может быть счетчиком отдельных молекул. Однако такой подход требует очень сложной и дорогой технологии и приборного обеспечения, что в огромной степени затрудняет его реализацию. Поэтому в плане разработки новых химических сенсоров наиболее перспективным представляется путь создания скоррелированных ансамблей наночастиц, где они все или их большая часть оказываются связанными друг с другом дальнедействующим электрическим взаимодействием. В этом случае ансамбль наночастиц оказывается самосогласованной системой, т.е. изменение электронного состояния любой из частиц оказывает заметное влияние на электронные характеристики ансамбля как целого. Такой подход позволяет достичь сочетания простых методов получения с высокими газочувствительными характеристиками и таким образом реализовать новый тип химических сенсоров. Ниже представлены результаты исследований структуры, механизмов переноса заряда и сенсорной чувствительности тонких пленок на нанокompозитов оксид - оксид и металл (оксид) – полимер.

Низкотемпературные сенсоры для контроля микроконцентраций водорода в воздухе. Создание энергетических установок на основе сжигания водорода является одним и приоритетных направлений современной технологии. Водородные двигатели обеспечивают высокую энергоотдачу, не выбрасывая при этом в окружающую среду токсичных отходов. Однако водород является высоколетучим и взрывоопасным газом. Любая утечка грозит тяжелыми последствиями, при этом критическая концентрация его в воздухе составляет не более 0,1% объемного, т.к. нижний предел взрывае-

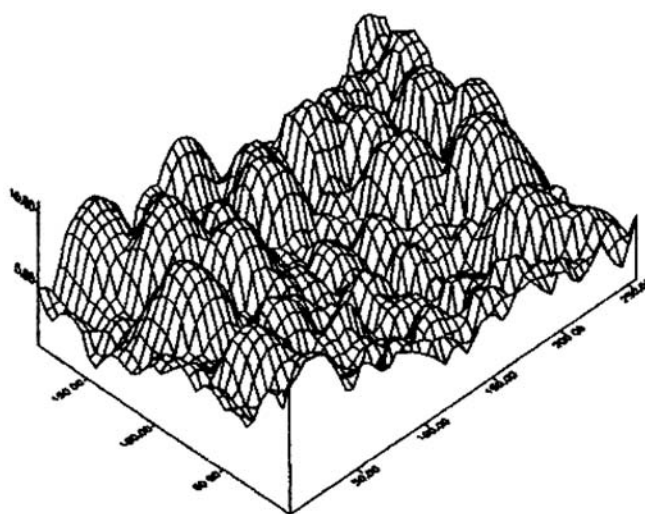
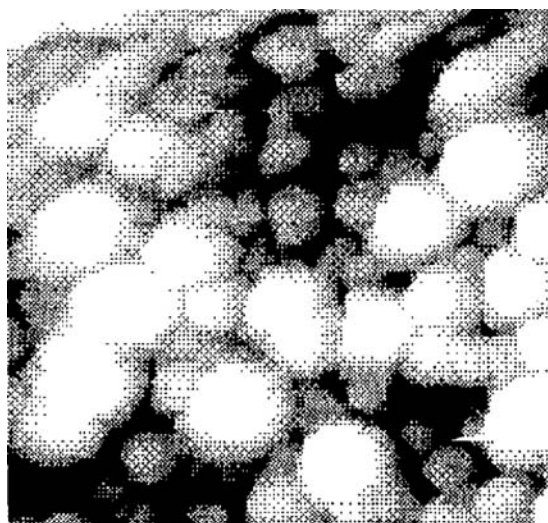
мости водородно-воздушных смесей не превышает 3% об. Соответственно, и датчики водорода должны работать при низких температурах (комнатная и ниже) в целях обеспечения безопасности.

Необходимых сенсорных свойств удалось достичь на тонкопленочных сложнооксидных системах на основе оксидов олова и титана [3, 4]. Оксид-оксидные композиты готовились методом гидролиза растворов хлоридных комплексов олова и титана с последующим соосаждением их на кварцевые подложки и последующего термолиза при 450° С. Полученные образцы представляли собой тонкие (порядка 100 нм) прозрачные пленки на основе смешанных оксидов олова и титана (далее xST, где коэффициент x указывает на содержание титановой компоненты в мол. %).

Изображение участка поверхности пленки 10ST, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), представлено на рисунок 1, откуда следует, что образцы действительно являются неоднородными на нанометровом масштабе. Максимальные размеры частиц не превышают 25 нм. Методами прецизионного рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что эти частицы состоят из обогащенного оксидтитановым компонентом частично закристаллизованного гидратированного ядра с размером не более 10 нм и внешней оболочке. Последняя образована преимущественно неупорядоченными оксидами олова.

Исследования образцов различного состава показали, что только пленки состава 10ST обладают необычными электрическими и адсорбционными свойствами. В отличие от пленок из чистого оксида олова и пленок других составов (x = 5, 15, 20 и 30) эти образцы при температуре 300К имеют очень низкую электропроводность (10^{-4} – 10^{-5} Ом⁻¹ см⁻¹). Освещение пленок светом в спектральном диапазоне 250–350 нм вызывает необычно большой внутренний фотоэффект, - отношение фотопроводности к темновой достигает шести порядков. Зависимость фототока от интенсивности УФ-света является суперлинейной с показателем степени, близким к 1,8. После выключения освещения система релаксирует к новому устойчивому состоянию с высокой проводимостью, близкой к соответствующим значениям пленок из чистого оксида олова (порядка 1 Ом⁻¹ см⁻¹). Исходное состояние пленок достигается после прогрева при температуре приготовления образца (450° С).

Аналогичная картина наблюдается в темновых условиях при взаимодействии пленок 10ST с молекулярным водородом. В атмосфере водород - воздушных смесей зависимость проводимости пленки от парциального давления водорода Р имеет степенной вид с показателем степени 1.8 (рис. 2). При комнатной температуре в атмосфере чистого водорода проводимость пленок возрастает на 5–6 порядков, при этом время адсорбционного отклика электропроводности не



РИМ. 1.

STM изображение участка поверхности пленки 10ST. Слева - топология рельефа, справа - его трехмерное представление. Скан: 130 × 130 нм. Максимальная высота неоднородностей не превышает 20 нм

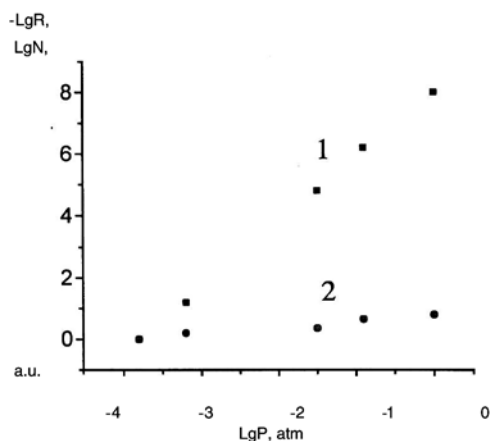


РИС. 2.

Изменение электропроводности композитных пленок на основе SnO₂ - TiO₂ в зависимости от парциального давления водорода в воздухе (1) и изотерма адсорбции водорода на поверхности композита

превышает 100 с. В отличие от фотоэффекта, адсорбционный эффект полностью обратим при комнатной температуре.

Интересно отметить, что фото- и адсорбционный эффекты не являются аддитивными: «засвеченная» пленка нечувствительна к водороду, а в атмосфере водорода пропадает аномальный фотоэффект. Заполнение поверхности водородом при тех же значениях P может быть описана степенной зависимостью $N_{ad} \sim P^{0.3}$. Эти результаты свидетельствуют, что суперлинейное изменение электропроводности определяется не особенностями адсорбции водорода на пленках, а харак-

тером инициированного адсорбцией изменения их электронных свойств. Непосредственное наблюдение изменений рельефа поверхности пленки при внешнем воздействии было осуществлено методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Вследствие того, что освещение и адсорбция водорода приводят к одинаковому изменению электронных свойств пленок, возможные изменения поверхности пленки были изучены на образцах, «запомнивших» результат внешнего воздействия, а именно освещенных. Оказалось, что поверхность неосвещенного (высокоомного) образца является относительно «гладкой» – максимальная высота неоднородностей поверхности не превышает 10 нм, что близко к среднему радиусу наночастиц. После освещения рельеф поверхности претерпевает существенные изменения, а именно появляются глубокие «провалы» (рис. 3.). Глубина последних достигает 70 нм, что сравнимо с толщиной самих пленок. А так как электропроводность последних при этом значительно возрастает, можно утверждать, что эти провалы не являются трещинами в пленке, а представляют собой изменения потенциального рельефа поверхности при внешнем воздействии.

Необычные свойства пленок 10ST можно объяснить исходя из перколяционной модели переноса заряда. Исследования показали, что концентрация наночастиц в пленках не превышает 10^{17} см^{-3} . Согласно перколяционной задаче на случайных узлах в этом случае критический размер для образования бесконечной цепочки из контактирующих наночастиц должен быть не менее 20 нм. Характерные размеры нанонеоднородностей образцов 10ST превышают 20 нм, что позволяет им объединиться в бесконечные

цепочки и образовать сквозной маршрут переноса заряда через пленку. Этот маршрут может включать или не включать ядра наночастиц, что будет определяться соотношением между высотой барьеров на гетерогранице ядро-оболочка и активационными параметрами электропереноса по разупорядоченной оболочке.

Очень низкая исходная электропроводность пленок свидетельствует о том, что в исходном образце маршруты переноса заряда по низкоомной матрице SnO_2 отсутствуют. Очевидно это имеет место ситуация, когда доля проводящих областей не превышает значения 0.17. При указанных выше особенностях структуры 10ST это соответствует условию, что обедненной областью является вся внешняя оболочка наночастицы. Это значит, что в исходных пленках все электроны локализованы на ядрах наночастиц. Вследствие отсутствия свободных электронов обычное экранирование заряженных ядер оказывается невозможным, и последние объединяются в ансамбли взаимодействующих наночастиц, заполняющие весь объем образца. В силу однородности распределения наночастиц по объему пленки однородным оказывается и распределение локальных полей в образце, что и отображается как относительно «гладкий» потенциальный рельеф поверхности исходной пленки. Неравновесные носители заряда, генерированные внешними воздействиями (освещение, адсорбция водорода), экранируют электростатические взаимодействия между наночастицами в ансамблях, что приводит к инжекции захваченных электронов проводимости в матрицу SnO_2 , что ослабляет связи в ансамбле наночастиц и тем самым инициирует ее разрушение на микрообласти меньших размеров. Таким образом открываются маршруты протекания электронов по низкоомной оловооксидной матрице в обход микрообластей, все еще сохраняющих потенциальные барьеры. По мере увеличения давления газа или интенсивности освещения плотность таких маршрутов возрастает, и при некотором пороговом значении они объединяются в низкоомный бесконечный кластер, что сопровождается перколяционным переходом типа диэлектрик-полупроводник. Именно эти свободные от локальных электрических полей маршруты и проявляются на рисунок 3, как глубокие провалы на потенциальном рельефе образца. В конечном итоге проводимость системы 10ST становится близка к проводимости пленки SnO_2 с электрически нейтральными нановключениями другой фазы.

Предложенный механизм адсорбционного отклика пленок 10ST предполагает, что адсорбция даже одной молекулы водорода отражается на зарядовом состоянии многих связанных взаимодействием наночастиц. Данный эффект делает адсорбционные свойства коррелированных ансамблей наночастиц существенно отличными от аналогичных свойств как изолированных наночастиц, так и массивных матери-

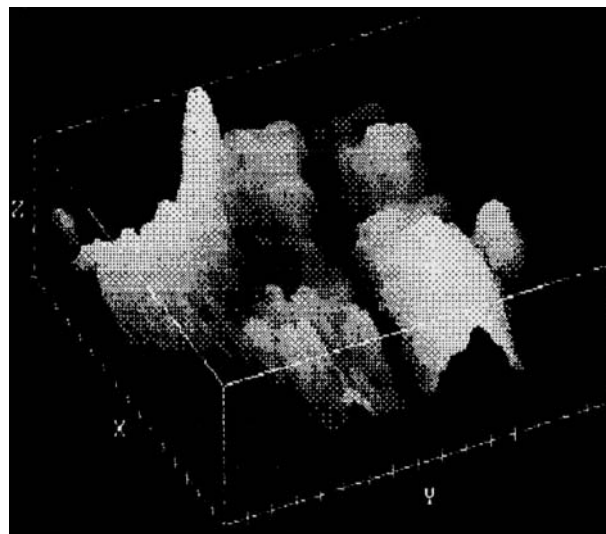


РИС. 3.

АСМ изображение поверхности наноструктурированной пленки 10ST после ее освещения. Такие же переходы от «гладкого» рельефа к «складчатому» ожидаются после адсорбции водорода. Цена деления шкалы по координатным осям 100 нм

алов. Вероятно, именно кооперативными явлениями в скоррелированных системах наночастиц и обуславливается возможность низкотемпературной адсорбции водорода на пленках 10ST.

Из обратимости адсорбционного отклика электропроводности можно сделать вывод об устойчивости исходной структуры пленок в цикле адсорбция - десорбция. Термодинамически неравновесным является распределение электронов, но система ядро-оболочка в целом электронейтральна. Фотогенерированные в матрице оксида олова электрон-дырочные пары разделяются электростатическими полями между взаимодействующими частицами. Неравновесные дырки, мигрируя вдоль случайных полей, достигают ядер наночастиц и рекомбинируют там с локализованными электронами. В результате система 10ST, не изменяя состава, становится равновесной и по заряду, то есть переходит в устойчивое состояние, что и проявляется как необратимое изменение электропроводности при освещении.

Так же, как и при освещении, адсорбция водорода переводит систему из начального метастабильного состояния в другое, равновесное по заряду, но устойчивое только в атмосфере водорода. При удалении последнего система быстро релаксирует в исходное состояние. Таким образом, процессы адсорбции-десорбции водорода сопровождаются релаксацией системы между различными метастабильными состояниями, и обратимый адсорбционный отклик обусловлен «триггерными» свойствами пленки 10TS по отношению к изменению состава газовой атмосферы.

Оказалось, что обнаруженные закономерности присущи не только исследованным объектам, но и наноструктурированным пленкам другой природы. Примером тому могут служить сенсоры на основе гибридных нанокompозитов металл (оксид) – полимер.

Сенсоры аммиака на основе гибридных нанокompозитов металл (оксид) – полимер.

Аммиак широко применяется в различных химических производствах, в качестве хладагента в промышленных холодильниках, в микроэлектронной промышленности. Это высокотоксичный и взрывоопасный газ. Задача разработки миниатюрных высокочувствительных датчиков утечек этого газа является весьма актуальной. В данной работе описаны пути решения данной проблемы путем использования гибридных нанокompозитов металл (оксид) – полимер.

Синтез тонких пленок нанокompозитов проводился по методике вакуумной соконденсации мономера и наполнителя на охлаждаемую жидким азотом подложку. Такая методика позволяет получать пленки с разнообразными наполнителями – металлами, оксидами, сульфидами, фталоцианинами, порфиринами [5, 6].

После завершения конденсации необходимого количества мономера и наполнителя производится разогрев конденсата до комнатной температуры. Полимеризация мономера происходит в течение короткого промежутка времени при достижении температуры порядка 200К. Вследствие сильно неравновесных условий синтеза тонкопленочных покрытий и различия скоростей роста полимерной матрицы и коалесценции наночастиц формируется структура нанокompозита с упорядоченным расположением неорганических наночастиц в полимерной матрице. Полимерная матрица состоит из достаточно однородных по форме элементов – глобул. Размеры глобул зависят от природы наполнителя. Для активных наполнителей – титан (оксид титана), сульфиды, размер глобул составляет в зависимости от концентрации и природы наночастиц наполнителя порядка 50–100 нм (рис. 4). Такие покрытия характеризуются малыми размерами частиц матрицы, малой степенью кристалличности оксида титана, а также большим временем релаксации состояний на границе раздела матрица – наночастица. Кроме того, есть основания полагать, что одиночные атомы и молекулы наполнителя захватываются полимерной матрицей и обеспечивают пути токопереноса по механизму прыжковой проводимости [7].

Значительное влияние адсорбции газов и паров на проводимость (сенсорные свойства) тонких пленок нанокompозитов полипараксилилен / металл в основном определяется их структурой. Наиболее высокую чувствительность обнаруживается когда проводимость нанокompозитов характеризуется туннельным механизмом проводимости и определяется параметрами потенциального барьера между наночастицами. Следует заметить, что из-за малого размера частиц

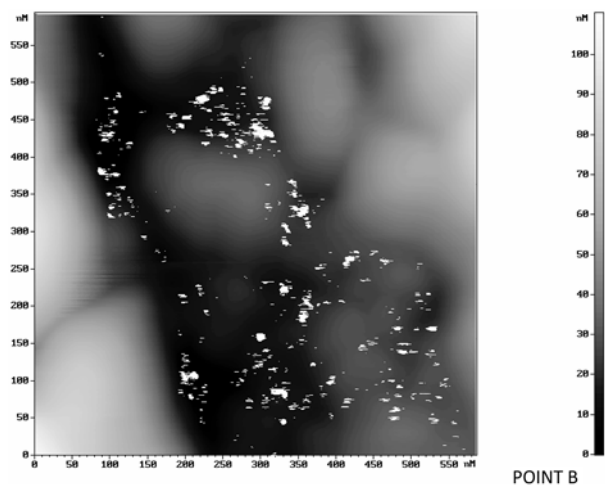


Рис. 4.

Микроструктура нанокompозита титан – полипараксилилен. Видно, что полимерная матрица состоит из глобул размером около 150 нм. Наночастицы титана (светлые пятна) локализируются в основном по границам полимерных глобул

область концентраций металла (полупроводника) в нанокompозитах, где проводимость характеризуется туннельным механизмом проводимости значительно шире по сравнению с обычными композитами.

Впервые высокую чувствительность нанокompозита ППК-Рв для паров аммиака наблюдалась в работах [8, 9]. Было показано, что при адсорбции паров аммиака проводимость нанокompозита с определенной концентрацией металла увеличивается на восемь порядков, а чувствительность достигает 10 ppb.

Величина сенсорного отклика нанокompозита зависит от степени взаимодействия адсорбата и наночастицы и от концентрации металла. Так например, для сильно взаимодействующих электроннодонорных систем (большое изменение работы выхода при адсорбции) адсорбат наночастица максимальная чувствительность наблюдалась в нанокompозитах с концентрацией металла значительно меньше порога перколяции, тогда как для слабодействующих систем в нанокompозите с концентрацией металла вблизи порога перколяции. Чувствительность Рв-содержащего композита к аммиаку при $P > 0$ составляла $10^1 - 10^3$ ppb и зависела от концентрации металла. Для этанола чувствительность изменялась от 1 до 10 ppm^{-1} , а для воды оставалась постоянной и составляла $\sim 1 \text{ ppb}$. В случае воды зависимость сенсорного отклика от давления не подчинялась описанной выше зависимости. Проводимость и чувствительность нанокompозитов резко возрастают при повышении влажности (рис. 5).

Таким образом, оптимальное сочетание специфических свойств наночастиц, диспергированных в полимерной матрице с перколяционными свойствами всей системы в целом обеспечивают особые сенсорные свойства тонкопленочных нанокompозитов.

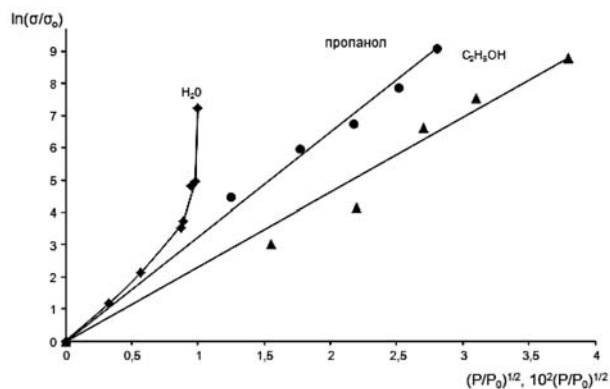


Рис. 5.

Зависимость проводимости для Pb-содержащих образцов от давления этанола, пропанола, воды

Рассмотренные выше примеры показывают, что применение нанотехнологий открывает широкие возможности для разработки новых типов химических сенсоров. Можно сформулировать основные принципы дизайна наноструктурированных тонких пленок для химических сенсоров:

1. Оптимально организованные по структуре газочувствительные пленки представляют собой ансамбли взаимодействующих между собой наночастиц с легко изменяемыми зарядовыми характеристиками при адсорбции газовых молекул. Изменение электронного состояния одной частицы приводит к перераспределению заряда по всему ансамблю, благодаря чему адсорбцию молекулы можно рассматривать как процесс, протекающий не на одном активном центре, а на их множестве.
2. Газочувствительные пленки должны быть системой с двумя метастабильными состояниями. В отсутствие внешних воздействий исходное состояние является устойчивым. При адсорбции система переходит из начального метастабильного состояния в другое, устойчивое только в атмосфере анализируемого газа. При удалении последнего система быстро релаксирует в исходное состояние.
3. Метастабильные состояния в системе могут иметь место в материалах, приготовленных в неравновесных условиях. Все рассмотренные выше материалы были получены именно такими методами. В частности, это контролируемый термогидролиз в мягких условиях, позволяющий приготовить тонкие пленки, структура и состав которых стабилизируются раньше, чем устанавливается термодинамическое равновесие по заряду. Это и различные методы возгонки и распыления с последующим быстрым осаждением аэрозольных агрегатов на холодную подложку и другие.
4. Предложенный подход открывает перспективы создания широкой номенклатуры высокочувстви-

А. Ю. КУПРИЯНОВ,
С. А. ЗАВЬЯЛОВ, И. А. СОЛОВЬЕВ
КОМПОЗИТНЫЕ НАНОСЕНСОРЫ
ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

тельных низкотемпературных сенсоров для мониторинга взрывоопасных и токсичных выбросов в атмосферу.

5. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-03-00286.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов А.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991, 401 с.
2. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Морозова О.В., Рогинская Е.Ю., Куприянов А.Ю. ЖФХ, Т. 69, 1071(1995).
3. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов А.Ю. ЖФХ, Т. 74, № 3, С. 459–466 (2000).
4. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // РОССИЙСКИЕ НАНТЕХНОЛОГИИ, 2006. №1 С. 58–70.
5. Завьялов С.А., Схоунман Й., Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Пивкина А.Н., Гайнутдинов Р.В. // Российские нанотехнологии, 2007, Т. 2, № 3–4. С. 101–108.
6. Завьялов С.А., Куприянов А.Ю., Пивкина А.Н., Схоунман Й. // Журнал физической химии, 2006, Т. 80, № 9, С. 1650–1656.
7. SERGEEV G.B., ZAGORSKY V.A., PETRUKHINA M.P., ZAVYALOV S.A., GRIGOR'EV E.I., TRAKHTENBERG L.I., // Anal. Commun., 1997. Vol. 34. № 4. P. 113.
8. 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. 180–185.
9. Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies. /L.Yu. Kupriyanov – editor/. Elsevier, 1996, 400 p.

Куприянов Леонид Юрьевич,

доцент кафедры высшей математики и физики Государственного университета по землеустройству (ГУЗ)

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15,
тел.: +7 (499) 261-73-39

Завьялов Сергей Алексеевич,

ведущий научный сотрудник, к.х.н., научно-исследовательского физико-химического института имени Л.Я. Карпова (ФГУП «НИФХИ»)

☎ 105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6,
тел.: +7 (495) 917-32-57, факс: +7 (495) 917-24-90,
e-mail: zavyalov@cc.nifhi.ac.ru

Соловьев Игорь Алексеевич,

д.ф.-м.н., профессор кафедры высшей математики и физики Государственного университета по землеустройству (ГУЗ)

☎ 105064, г. Москва, ул. Казакова, д. 15,
тел.: +7 (499) 261-73-39