06

Синтез и сенсорная чувствительность тонких пленок иодида меди (I) к различным группам летучих аналитов

© А.С. Тютюник[1], А.С. Мазинов[1], А.Н. Гусев[1], Е.В. Брага[1], С.В. Томилин[1], К.А. Барков[2]

[1] Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
[2] Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: tyutyunikas@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2025 г.
В окончательной редакции 11 июля 2025 г.
Принято к публикации 17 июля 2025 г.

Выполнено исследование нанокомпозитных металлоорганических тонких пленок на основе иодида меди с точки зрения использования в качестве перспективных материалов при создании газовых датчиков. Описаны синтез материалов, методика получения тонких пленок, а также результаты ИК-спектроскопии и термогравиметрических исследований соединения на основе иодида меди. На основе синтезированного координационного полимера изготовлены образцы резистивных тонкопленочных структур, измерена зависимость сопротивления при изменении концентрации паров аммиака, а также дана оценка селективности при воздействии других аналитов.

Ключевые слова: тонкопленочные структуры, газовые датчики, датчик аммиака, металлоорганические соединения.

DOI: 10.21883/0000000000

Мониторинг уровня концентрации загрязняющих веществ в атмосфере и его регулирование с помощью строгих методик имеют важное значение для охраны окружающей среды. Резистивные датчики являются основным инструментом для контроля и мониторинга воздушной среды, а их простота и совместимость со стандартными электронными системами позволяют обеспечить широкий спектр возможностей. Именно простота и дешевизна электронных сенсоров позволяют обеспечить сбор химической и физической информации о газовых компонентах и генерировать сигналы, которые можно легко фиксировать, обрабатывать, хранить и анализировать [1,2]. Одним из значительных источников загрязнения являются летучие органические соединения, которые производятся в результате различных видов деятельности человека: от производства красок до фармацевтической промышленности и от сжигания углеводородного топлива до хладагентов [3]. Отдельно стоит отметить аммиак (NH_3), который является широко распространенным в повседневной жизни и часто используется в сельскохозяйственных удобрениях, химических системах, пищевой промышленности и животноводстве [4,5]. Кроме того, NH_3 выступает в роли одного из вредных загрязнителей: при превышении концентрации 300 ppm NH_3 способен создавать существенную угрозу для здоровья человека [6]. Поэтому наличие высокопроизводительных датчиков NH_3 имеет большое практическое значение для определения среды обитания и здоровья человека [7].

Для обнаружения всевозможных летучих органических соединений существует множество газовых сенсоров на основе полупроводниковых полимеров [8], активными материалами которых являются оксид меди (II) (CuO), оксид меди (I) (Cu_2O) [9], диоксид титана (TiO_2) [10] и оксид олова (IV) (SnO_2) [11]. Кроме этих материалов в последние годы перспективными кандидатами для сенсорных приложений стали двумерные (2D) материалы: графен [12,13], дисульфид молибдена (MoS_2) [14], диселенид вольфрама (WSe_2) [15], селенид германия (GeSe) [16] и др.

Среди различных типов металлооксидных полупроводников оксид цинка (ZnO) считается потенциальным материалом для газовых сенсоров благодаря своей высокой чувствительности, простоте синтеза и высокой термической стабильности. Результат газового зондирования показал наивысший отклик для структур ZnO на аммиак среди всех протестированных газов, наибольшая величина газового отклика на 400 ppm паров аммиака составила ~ 38.5 [17]. Металлоорганические соединения, также известные как координационные полимеры, представляют собой органические гибридные материалы, состоящие из неорганических узлов, соединенных органическими лигандами [18]. Комплексы Cu(I) на основе соединения 2-(4-передил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди представляют собой более дешевую альтернативу традиционным комплексам металлов платиновой группы [19]. Богатая координационная химия ионов Cu(I) позволяет выполнять тонкую настройку его свойств путем изменения органических и неорганических лигандов. Более того, характеристики комплексов Cu(I) можно настраивать не только с помощью изменения молекулярной структуры, но и под действием внешних факторов [20]. Тем не менее информация об использовании металлоорганического соединения Cu(I) в области сенсорики, в том числе

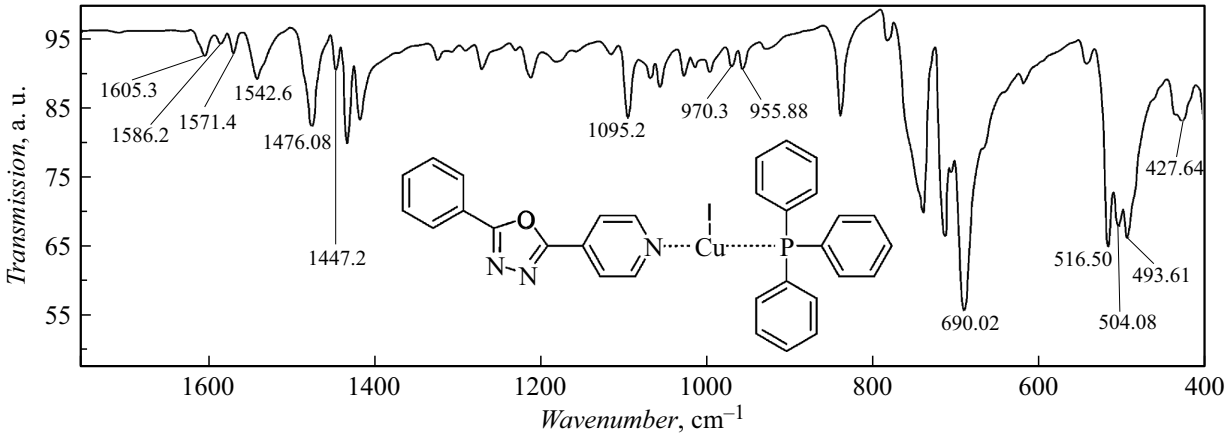

Рис. 1. ИК-спектры пропускания соединения 2-(4-передил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди. На вставке — молекулярная структура полученного соединения.

при создании газовых датчиков, в литературе встречается крайне редко, в связи с чем была предпринята попытка использования тонких пленок Cu(I) в качестве чувствительного слоя при создании электропреобразующего газового датчика. Настоящая работа направлена на поиск новых композитных материалов для сенсоров, которые отличаются высокой скоростью реакции, низким энергопотреблением, минимальным гистерезисом и экономической эффективностью.

Синтез металлоорганического соединения 2-(4-передил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди (вставка на рис. 1) осуществлялся по методике, аналогичной представленной в работе [19]. В плоскодонную коническую колбу на 100 ml заливалось 20 ml метанола и 20 ml хлороформа. Затем при перемешивании и без нагревания поочередно растворялось 0.262 g (0.001 mol) трифенилфосфина, 0.232 g (0.001 mol) оксадиазола, после чего добавлялось 0.190 g (0.001 mol) иодида меди (I), потом реакционная смесь нагревалась до 60 °C и перемешивалась в течение 15 min, затем нагрев выключался и смесь продолжала перемешиваться дополнительно в течение 40 min. Далее реакционная смесь фильтровалась через складчатый бумажный фильтр. Полученный фильтрат оставлялся для медленного испарения с целью осаждения целевого продукта в связи с высокой скоростью испарения растворителя, испарительная емкость снабжалась тонкой проницаемой пленкой с целью замедления процесса испарения для повышения качества целевого продукта. В течение последующих двух суток на стенках емкости аккумулировалась смесь из целевого продукта и непрореагировавших реагентов, целевой продукт осаждался в виде желтых ромбических кристаллов, люминесцирующих при облучении ультрафиолетом желто-оранжевым цветом. Структурная формула полученного Cu(I) металлоорганического соединения представлена на вставке к рис. 1.

Процесс формирования тонких пленок из исходных порошковых материалов осуществлялся методом центрифугирования с использованием центрифуги ПЭ 6900. В качестве растворителя применялся неароматический хлороформ CH_3. Масса порошковых материалов контролировалась с помощью высокоточных аналитических весов Сартогосм CE124-C. Концентрация исходных веществ в растворе составляла 1 ± 0.1 mg/ml. После тщательного перемешивания и выдерживания не менее 48 h при комнатной температуре полученный раствор объемом 1 ml наносился с использованием пипеточного дозатора на оптически прозрачные диэлектрические и проводящие подложки. Скорость вращения центрифуги постепенно увеличивалась до 1500–3000 rpm с шагом в 500 rpm.

Для проведения исследований в процессе измерения электрических характеристик была разработана экспериментальная установка, состоящая из двух основных блоков: камеры испарителя и рабочей зоны измерений, соединенных системой подачи газов, что обеспечивало точный контроль температуры, концентрации и условий окружающей среды для воспроизводимости результатов. В качестве летучих органических соединений, спиртов и кислот были использованы: этиловый спирт (C_2H_5OH), гексан (C_6H_{14}), соляная кислота (HCl), метиловый спирт (CH_3OH), аммиак (NH_3).

Анализ однородности и шероховатости поверхности полученных пленок проводился методом оптической спектроскопии с помощью микроинтерферометра ЛОМО МИИ-4М с дополнительным освещением полупроводникового лазера и удлиненным оптическим путем на фотокамеру с 1/2FF 10MP матрицей [21,22]. Начальный анализ показал, что поверхности пленок обладают относительной однородностью. Толщина пленки Cu(I) составила приблизительно $2 \pm 0.5\,\mu$m. На поверхности пленки также наблюдалось образование отдельных агломератов диаметром $\sim 40\,\mu$m (рис. 2, *a*).

Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществлялся при помощи анализаторов PerkinElmer STA6000. По данным ТГА (рис. 2, *b*) установлено, что в интервале темпе-

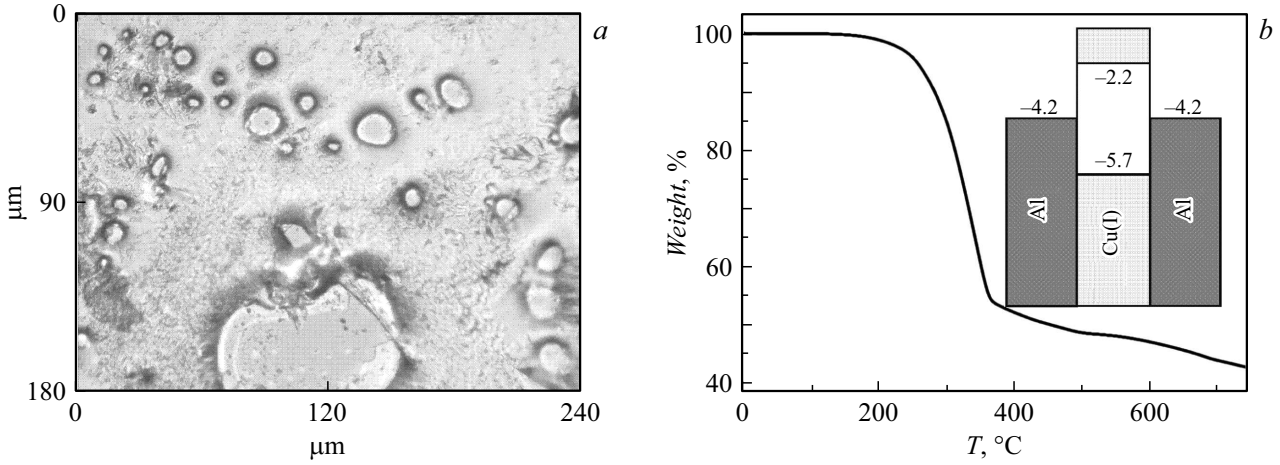

Рис. 2. Результаты оптической спектроскопии тонких пленок Cu(I) (*a*) и термогравиметрического исследования полученного соединения Cu(I) (*b*).

ратур 180–200 °C происходит потеря массы вплоть до 55 %, сопровождающаяся эндотермическим эффектом. Это соответствует удалению координированной молекулы воды. Соединение термически стабильно до температуры 350 °C. Нагревание выше 350 °C приводит к медленному разложению образца. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о термической стабильности соединения 2-(4-передил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди вплоть до 180 °C, что является несомненным преимуществом с точки зрения газовых датчиков.

Инфракрасные спектры (ИК) исследуемого металлоорганического соединения Cu(I) записывались на ИК-фурье-спектрометре PerkinElmer Spectrum Two FT-IR с фурье-преобразованием в диапазоне 8300–350 cm^{-1} с разрешением 0.5 cm^{-1}. В полученном ИК-спектре зафиксированы полосы в диапазоне 1605.3–1447.2 cm^{-1}, являющиеся характерными для колебания ароматического кольца, входящего в состав 2-(4-передил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола, а также трифенилфосфина. Важно отметить, что полоса 1542.6 cm^{-1} обладает большей интенсивностью в сравнении с полосами, лежащими до нее, что свойственно именно для колебаний ароматического цикла. Также в спектре можно заметить незначительное смещение пика при 1095.2 cm^{-1}, характерного для связи Cu(I)–P, возникающего вследствие образования координационной связи молекулы меди с донорным атомом фосфора трифенилфосфина. Ввиду технических характеристик прибора запись сигналов на пространственной частоте менее 400 cm^{-1} невозможна, однако потенциально в данной области должны содержаться колебания, характерные для связей Cu(I)–I, а также Cu(I)–N (рис. 1).

Электрофизические параметры в режиме постоянного тока исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A (Keysight Tech., США). Для исследования проводящих характеристик металлоорганических соединений Cu(I) раствор наносился на алюминиевые тонкие пленки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, толщина которых составляла 120 nm, с сопротивлением 20 Ω/□ [23] с последующим формированием структуры Al–Cu(I)–Al. Данная измерительная система имела энергетическую диаграмму, представленную на вставке к рис. 2, *b*, на которой между алюминиевыми электродами с работой выхода −4.2 eV пленка Cu(I) имела уровни HOMO и LUMO, которые рассчитывались из потенциалов окисления и восстановления и составили −5.7 и −2.2 eV соответственно [19].

Измерения проводились в диапазоне напряжений от −5 до 5 V. Геометрические параметры проводящих подложек составляли 10 × 10 mm. На рис. 3, *a* показаны типичные переходные кривые газового отклика датчика при воздействии различных концентраций аммиака в диапазоне от 1 до 200 ppm при 50 % RH (относительной влажности) при комнатной температуре. По мере увеличения концентрации аммиака отклик увеличивался (рис. 3, *a*). Отклики аммиака составили ∼ 1, 4.5, 8.3, 40.2 и 63.4 s для 5, 25, 50, 100 и 200 ppm аммиака соответственно. Эти результаты показывают, что датчик на основе Cu(I) может работать многократно с высоким быстродействием, что сопоставимо с общепризнанными пленочными структурами, например на основе ZnO [17].

Селективность является еще одним ключевым вопросом для применения датчика в практических условиях. Селективность полимерного газового датчика на основе иодида меди была изучена при концентрации 50 ppm различных аналитов, таких как аммиак, этиловый спирт, гексан, соляная кислота, метиловый спирт. Датчик показывает высокую реакцию на аммиак по сравнению с другими аналитами, как показано на рис. 3, *b*. Отношение изменения сопротивления ΔR тонких пленок на основе Al–Cu(I)–Al при воздействии различных аналитов к сопротивлению R_0 этих пленок в обычных условиях при комнатной температуре составляет (рис. 3, *b*): 136.4 — для NH_3; 10.9 — для HCl; 10.5 — для C_6H_{14}; 1.1 — для

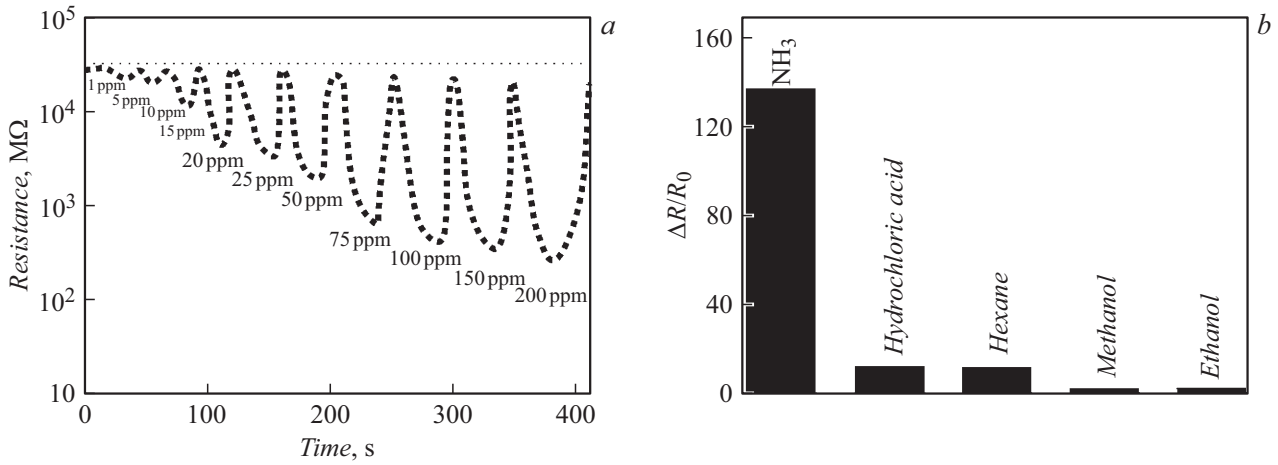

Рис. 3. *a* — переходное изменение сопротивления тонких пленок Cu(I) при различных концентрациях аммиака при комнатной температуре (25 °C); *b* — отношение изменения сопротивления ΔR тонких пленок Cu(I) при воздействии различных аналитов к сопротивлению R_0 этих пленок в обычных условиях при комнатной температуре.

CH_3OH; 1.06 — для C_2H_5OH. Эти результаты показывают, что датчики на основе соединения 2-(4-передил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди демонстрируют эффективную селективность.

Таким образом, повышенную селективность по отношению к NH_3 можно объяснить тенденцией богатых электронами молекул аммиака отдавать свои электроны металлоорганической тонкой пленке на основе иодида меди. Это донорно-акцепторное взаимодействие приводит к эффективной адсорбции донорных молекул аммиака на электроноакцепторном слое Cu(I). Кроме того, селективность к аммиаку преобладает над селективностью к другим протестированным аналитам из-за малого молекулярного диаметра молекулы аммиака (0.326 nm), что позволяет им диффундировать внутрь чувствительного материала Cu(I), облегчая взаимодействие и адсорбцию.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-20022 и при поддержке региона Крым.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.A.B. John, A. Ruban Kumar, Inorg. Chem. Commun., **133**, 108893 (2021). DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108893

[2] M.-S. Yao, W.-H. Li, G. Xu, Coord. Chem. Rev., **426**, 213479 (2021). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213479

[3] E. Kuş, G. Altındemir, Y.K. Bostan, C. Taşaltın, A. Erol, Y. Wang, F. Sarcan, Nanomaterials, **14**, 633 (2024). DOI: 10.3390/nano14070633

[4] E. Gençer, G.R. Burniske, O.C. Doering, W.E. Tyner, R. Agrawal, W.N. Delgass, N.C. Carpita, Biofuels Bioprod. Bioref., **14** (4), 725 (2020). DOI: 10.1002/bbb.2101

[5] D. Zhang, Y. Jin, Y. Cao, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **30**, 573 (2019). DOI: 10.1007/s10854-018-0323-3

[6] J. He, X. Yan, A. Liu, R. You, F. Liu, S. Li, J. Wang, Ch. Wang, P. Sun, X. Yan, B. Kang, J. He, Y. Wang, G. Lu, J. Mater. Chem. A, **7**, 4744 (2019). DOI: 10.1039/c8ta10840d

[7] M.Q. Mi, D. Zhang, X. Zhang, D. Wang, J. Alloys Compd., **860**, 158252 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158252

[8] M. Tomić, M. Šetka, L. Vojkůka, S. Vallejos, Nanomaterials, **11**, 552 (2021). DOI: 10.3390/nano11020552

[9] N. Wang, Y. Zhou, K. Chen, T. Wang, P. Sun, C. Wang, G. Lu, Sensors Actuators B, **333**, 129540 (2021). DOI: 10.1016/j.snb.2021.129540

[10] Y. Seekaew, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, C. Wongchoosuk, Sensors Actuators B, **279**, 69 (2019). DOI: 10.1016/j.snb.2018.09.095

[11] B. Li, Q. Zhou, S. Peng, Y. Liao, Front. Chem., **8**, 321 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2020.00321

[12] A.-R. Jang, J.E. Lim, S. Jang, M.H. Kang, G. Lee, H. Chang, E. Kim, J.K. Park, J.-O. Lee, Appl. Surf. Sci., **562**, 150201 (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150201

[13] M.K. Rabchinskii, V.V. Sysoev, M. Brzhezinskaya, M.A. Solomatin, V.S. Gabrelian, D.A. Kirilenko, D.Y. Stolyarova, S.D. Saveliev, A.V. Shvidchenko, P.D. Cherviakova, Nanomaterials, **14**, 735 (2024). DOI: 10.3390/nano14090735

[14] W. Zheng, Y. Xu, L. Zheng, C. Yang, N. Pinna, X. Liu, J. Zhang, Adv. Funct. Mater., **2020**, 2000435 (2020). DOI: 10.1002/adfm.202000435

[15] T. Järvinen, G.S. Lorite, J. Peräntie, G. Toth, S. Saarakkala, V.K. Virtanen, K. Kordás, Nanotechnology, **30**, 405501 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab2d48

[16] A.M. Afzal, M.Z. Iqbal, G. Dastgeer, G. Nazir, S. Mumtaz, M. Usman, J. Eom, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12** (35), 39524 (2020). DOI: 10.1021/acsami.0c05114

[17] D.K. Chaudhary, J. Phys. Sci., **33** (1), 97 (2022). DOI: 10.21315/jps2022.33.1.7

[18] A. Gusev, E. Braga, A. Tyutyunik, V. Gurchenko, M. Berezovskaya, M. Kryukova, M. Kiskin, W. Linert, Materials, **13**, 5698 (2020). DOI: 10.3390/ma13245698
[19] A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, M. Kiskin, A. Ali, G. Baryshnikov, W. Linert, Dalton Trans., **52**, 14995 (2023). DOI: 10.1039/D3DT02633G
[20] A. Kobayashi, M. Kato, Chem. Lett., **46** (2), 154 (2017). DOI: 10.1246/cl.160794
[21] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, Е.В. Брага, Письма в ЖТФ, **47** (8) 3 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.08.50843.18617 [A.N. Gusev, A.S. Mazinov, V.S. Gurchenko, A.S. Tyutyunik, E.V. Braga, Tech. Phys. Lett., **47**, 377 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021040180].
[22] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага, Прикл. физика, № 6, 48 (2019). https://applphys.orion-ir.ru/appl-19/19-6/PF-19-6-48.pdf
[23] A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, RENSIT: Radioelectron. Nanosyst.. Inform. Technol., **16** (3), 387 (2024). DOI: 10.17725/j.rensit.2024.16.387