

Д. ФЕДОНЕНКО,¹ С.І. ПЕТРУШЕНКО,^{2,3} К. АДАЧ,² М. ФІЯЛКОВСЬКИЙ,²
Ю.М. ШЕПОТЬКО,¹ С.В. ДУКАРОВ,³ Р.В. СУХОВ,³ А.Л. ХРИПУНОВА,¹
Н.П. КЛОЧКО¹

¹ Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

(Вул. Курпичова, 2, Харків 61002; emails: denis.fedonenko@gmail.com,
j4cksons123@gmail.com, khrip@ukr.net, klochko.np16@gmail.com)

² Ліберецький технічний університет

(Вул. Студентська, Ліберець 46117, Чеська Республіка;
emails: Serhii.Petrushenko@tul.cz, kinga.adach@tul.cz, mateusz.fijalkowski@tul.cz)

³ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

(Майдан Свободи 4, Харків 61022; emails: s.dukarov@karazin.ua, sukhov@karazin.ua)

НАНОСТРУКТУРОВАНА ПЛІВКА ЙОДИДУ МІДІ В БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНОМУ ГНУЧКОМУ ПРИСТРОЇ ДЛЯ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ФОТОДЕТЕКТУВАННЯ ТА МОНІТОРИНГУ АМІАКУ

УДК 538.9

З використанням доступних матеріалів, які не мають фізіологічної токсичності та мають низьку вартість виробництва, та шляхом застосування методу низькотемпературної водної послідовної іонної адсорбції та реакції (SILAR) для нанесення тонкої плівки наноструктурованого йодиду міді (CuI) на гнучку поліетиленову (ПЕ) підкладку створено гнучкий, легкий та портативний пристрій, що поєднує функції датчика газоподібного аміаку та ультрафіолетового (УФ) фотодетектора, який працює за кімнатної температури. Під впливом УФ випромінювання він функціонує як гнучкий фотопровідний УФ фотодетектор з коефіцієнтом фотопровідності 1,17; чутливістю 2,3 мА/Вт; питомою детектувальною здатністю $1 \cdot 10^9$ джонсів; зовнішньою квантовою ефективністю 0,8% та часом відгуку/відновлення у кілька хвилин. Він цілком підходить для портативних персональних пристроїв УФ моніторингу та як “електронне око” в системі безпеки дверей. Висока селективна чутливість пристрою до аміаку (NH_3) зумовлена синергетичним ефектом газу-донора електронів NH_3 на напівпровідник р-типу CuI та здатністю останнього до комплексоутворення з NH_3 . Межа виявлення 0,15 ppm хемірезистивного сенсора аміаку CuI/ПЕ та його швидка реакція та швидке відновлення роблять його придатним для виявлення псування харчових продуктів, моніторингу витоків аміаку в режимі реального часу та медичної діагностики шляхом виявлення NH_3 у видихуваному повітрі.

Ключові слова: УФ детектори, хімічні детектори, гнучкі підкладки, тонкі плівки, CuI, нанокристалічні шари.

1. Вступ

Серед Цілей сталого розвитку (ЦСР), представлених у Порядку денному сталого розвитку на період до 2030 року, Ціль 9 спрямована на побудову сталої інфраструктури, сприяння сталій індустріалізації та стимулювання інновацій. Для диверсифікації промисловості та збільшення доданої вартості товарів шляхом створення нових продуктів без забруднення навколишнього середовища

Цитування: Федоненко Д., Петрушенко С.І., Адач К., Фіялковський М., Шепотько Я.М., Дукаров С.В., Сухов В.М., Хрипунова А.Л., Клочко Н.П. Наноструктурована плівка йодиду міді в багатофункціональному гнучкому пристрої для ультрафіолетового фотодетектування та моніторингу аміаку. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 6, 409 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

та одночасного розширення наукових досліджень, перспективним підходом є використання простих у виробництві технологій та широкодоступних нетоксичних і біосумісних матеріалів для виробництва інноваційних, доступних та недорогих мікро- та наноелектронних пристроїв.

Як частина стійких технологій, гнучкі фотодетектори для виявлення небезпечних рівнів ультрафіолетового (УФ) світла разом з датчиками токсичних газів є важливими інструментами екологічної інженерії для захисту здоров'я людини та покращення якості життя людей. Ці пристрої мають багато застосувань у повсякденному житті, особливо якщо вони базуються на простих і недорогих технологіях виробництва потрібних розчинів та використанні екологічно чистих матеріалів [1–4]. Наприклад, перспективним напрямком є розробка гнучких портативних датчиків, здатних контролювати ультрафіолетове випромінювання та забруднення повітря аміаком (NH_3) [5–9]. Розробка гнучкого, схожого на шкіру ультрафіолетового фотодетектора (ФД) особливо важлива для моніторингу ультрафіолетового випромінювання та захисту людей від ризиків для здоров'я їх очей та шкіри. Згідно з [1–3], гнучкі УФ фотодетектори викликали широкий дослідницький інтерес завдяки їхньому потенційному застосуванню у великомасштабних оптоелектронних пристроях для персонального УФ моніторингу, електронних УФ очей, анти-УФ рукавичок та інших переносних системах.

Аміак – це смертельний, безбарвний, подразливий, токсичний та легкозаймистий забруднювач повітря, який в основному викидається хімічними заводами, фермами та транспортними засобами. За даними Адміністрації з охорони праці (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) [5, 7], допустима межа впливу на людину становить 25 ppm NH_3 протягом 8 годин, а вдихання газоподібного аміаку протягом тривалого періоду може спричинити серйозні проблеми з диханням, незворотне пошкодження серця та різні захворювання. Це особливо небезпечно для людей з уже наявними захворюваннями, такими як астма або інші захворювання легень, оскільки вони можуть мати підвищений ризик серйозніших ускладнень від впливу аміаку [7]. Тому вкрай важливо розробити пристрої для виявлення аміаку з використанням недорогих, практичних та ефективних техно-

логій, оскільки їхня здатність контролювати витоки аміаку в режимі реального часу дозволяє вчасно втручатися, знижуючи ризики нещасних випадків, травм та негативного впливу на навколишнє середовище.

З іншого боку, аміак у видихуваному газі є важливим маркером для медичної діагностики, і повідомлялося про типові концентрації аміаку 0,425–1,8 ppm у видихуваному газі [7, 8]. Зокрема, відомо [8, 9], що NH_3 на рівні нижче 1 ppm є медичним біомаркером захворювань нирок та плункових інфекцій, спричинених *Helicobacter pylori*, тому його виявлення має велике значення для медичної діагностики. Крім того, аміак служить важливим маркерним газом, що утворюється внаслідок розкладання продуктів, багатих на білок [7], і може відігравати ключову роль у виявленні зіпсованих харчових продуктів, оскільки сушені водні продукти, включаючи м'ясні продукти, рибу та креветки, пахнуть аміаком через безперервне розкладання харчового білка мікроорганізмами [5, 7, 8].

Таким чином, гнучкі портативні газові сенсори та ультрафіолетові фотодетектори, які мають високу механічну міцність і малу вагу, та не потребують нагрівання, оскільки працюють за кімнатної температури, знаходять застосування в різних галузях, включаючи моніторинг здоров'я, безпеку харчових продуктів та захист навколишнього середовища. Наноструктуровані тонкі плівки широкозонних напівпровідників особливо популярні серед різних функціональних матеріалів вищезгаданих УФ фотодетекторів фотопровідного та фотоелектричного типів [2–4, 10–13, 15–17] та хемірезистивних NH_3 -сенсорів [2–4, 10–13, 15–17]. Прикладами є УФ фотопровідні фотодетектори на основі нанокристалічних плівок оксиду цинку (ZnO) [3], легованого оловом оксиду цинку [4], та йодиду міді (CuI) [15]. У цих УФ фотодетекторах напівпровідниковий шар при освітленні УФ світлом поглинає світлову енергію, що призводить до створення електронно-діркових пар і, таким чином, великої кількості фотогенерованих носіїв заряду, які формують фотострум (I_{ph}), коли між двома омичними електродами прикладається зовнішня напруга зміщення (U). За відсутності УФ випромінювання струм експоненціально зменшується і досягає мінімального значення темного струму (I_{dark}). У хемірезистивних NH_3 сенсорах зміна опору чутли-

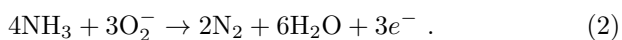
вих елементів залежить від типу напівпровідникових матеріалів, що використовуються як чутливі елементи [14, 20, 21].

Згідно з [20, 21], механізм виявлення газу в газовому датчику є двостадійним процесом. На першому етапі кисень з повітря адсорбується наноструктурованою чутливою поверхнею напівпровідника. Адсорбовані молекули кисню потім іонізуються шляхом захоплення електронів із зони провідності *n*-ZnO [20] або шляхом вилучення електронів з валентної зони напівпровідника *p*-типу, такого як оксид нікелю (NiO) або CuI [21], відповідно до реакції



В результаті на поверхні *n*-ZnO виникає шар електронного збіднення, і електричний опір поверхні оксиду цинку, електрони якого утримуються іонами кисню в зоні провідності, збільшується [20]. Навпаки, в напівпровіднику *p*-типу адсорбція атмосферного кисню призводить до зменшення опору, оскільки по всій його поверхні утворюється зона накопичення дірок [21].

На другому етапі молекули електрон-донорного газу NH₃, адсорбуючись на поверхні напівпровідника, реагують з іонами кисню O₂⁻, в результаті чого електрони вивільняються назад у зону провідності *n*-ZnO [20] або у валентну зону напівпровідника *p*-типу [21]. Тому під впливом аміаку електричний опір на поверхні оксиду цинку зменшується. Реакція виявлення газу NH₃ за допомогою газового сенсора ZnO [20] виглядає таким чином:



Коли NH₃ взаємодіє з наноструктурованим напівпровідниковим матеріалом *p*-типу, концентрація дірок у його поверхневому шарі зменшується через інжекцію електронів у напівпровідник в результаті окиснення аміаку негативними формами кисню O₂⁻, що призводить до збільшення опору напівпровідника *p*-типу згідно з такою реакцією [21]:



Коли після впливу NH₃ на хемірезистивний газовий датчик атмосфера знову змінюється на повітря, спостерігається повернення опору до свого початкового значення. Реакція напівпровідникових

шарів на газу в хемірезистивних датчиках вимірюється струмами, що виникають між двома омичними електродами, підключеними до широкозонних напівпровідникових плівок, при застосованні зовнішньої електричної напруги *U*. Подібні механізми виявлення газу типові для багатьох газів та парів, що є донорами електронів, включаючи етанол, ацетон, воду та інші сполуки, що є шкідливими при аналізі газу NH₃ з використанням хемірезистивних газових датчиків на основі широкозонних напівпровідникових шарів [14, 20, 21].

Селективність та висока чутливість визначення аміаку за допомогою CuI [19] та інших сполук міді зі ступенем окиснення Cu⁺, наприклад, CuBr [18], полягає в їхній здатності зв'язувати NH₃ з утворенням комплексу [Cu(NH₃)₂]⁺. Згідно з [22–24], комплекс [Cu(NH₃)₂]⁺ є термодинамічно стабільним за кімнатної температури. Таким чином, шляхом інжекції електронів він швидко та сильно збільшує опір цих напівпровідникових матеріалів *p*-типу в атмосфері, що містить аміак.

Відмінною особливістю CuI, а саме його кубічної γ-фази, є те, що йодид міді є напівпровідником *p*-типу з прямою забороненою зоною шириною близько 3,0 еВ та значною енергією зв'язку екситонів 58–62 меВ [15, 25–27]. Це дозволяє використовувати CuI в ультрафіолетових фотодетекторах [15–17], які здатні виявляти УФ світло завдяки його одночасному міжзонному та екситонному поглинанню за кімнатної температури. Водночас, йодид міді, завдяки вищезгаданим специфічним реакціям комплексоутворення з NH₃, а також тому, що він є широкозонним напівпровідником *p*-типу, є перспективним кандидатом для селективних та високочутливих хемірезистивних аміачних сенсорів, що працюють за кімнатної температури [19]. А ще CuI нерозчинний у воді, на відміну від броміду міді в аміачному сенсорі, що був представлений в роботі [18]. Більше того, наноструктуровані шари CuI з високогідрофобними поверхнями можна отримати за допомогою методу низькотемпературної послідовної іонної пошарової адсорбції та реакції (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR) з широкодоступних матеріалів, і вони мають невеликий вплив на навколишнє середовище [26, 27]. Біосумісність CuI була продемонстрована його використанням в антимікробних стоматологічних адгезивних системах [28] та як джерело йоду та міді в харчовій добавці [29].

Також важливо, що шари CuI можна отримати методом SILAR на різних гнучких підкладках та з різною морфологією [25, 30] для отримання гнучких УФ фотодетекторів, а також гнучких аміачних сенсорів. Оскільки вплив зміни опору особливо сильний у тонких наноструктурованих плівках з великою питомою площею поверхні, морфологічні зміни в наноструктурованих напівпровідникових матеріалах виявилися контролюючим фактором у поведінці газових сенсорів [19, 21] та ультрафіолетових детекторів [2, 10, 11, 13, 15] на основі широкозонних напівпровідників, включаючи CuI.

Таким чином, у цій роботі досліджувався вплив температури розчинів, що використовуються при осадженні шарів йодиду міді на гнучкі пластикові підкладки з поліетилену (ПЕ) методом SILAR, на морфологію наноструктур CuI. Оскільки основним обмеженням гнучких поліетиленових підкладок є їх низька поверхнева енергія, що може призвести до розшарування чутливого шару [31], ми, відповідно до [32], використали плазмову модифікацію поверхні ПЕ перед осадженням CuI з метою підвищення змочуваності ПЕ для покращення адгезії CuI до ПЕ. Ми також досліджували вплив окиснювальної повітряно-плазмової обробки поверхні ПЕ на морфологію CuI у зразках CuI/ПЕ. Потім, прикріпивши до зразків CuI/ПЕ тонкоплівкові омичні електроди, ми сконструювали багатофункціональний гнучкий пристрій для ультрафіолетового фотодетектування та моніторингу аміаку, який поєднує функції гнучкого фотопровідного УФ фотодетектора та хемірезистивного датчика газоподібного аміаку, та дослідили його робочі характеристики.

2. Матеріали та методи

2.1. Матеріали

Водний 25% розчин гідроксиду амонію (5,0 M NH_4OH) був придбаний у Fluka Chemicals Ltd (Велика Британія). Пентагідрат сульфату міді(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), пентагідрат тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) та йодид натрію (NaI) були придбані у VWR PDH Chemicals (США). Поліетиленову плівку (C_2H_4)_n товщиною 50 мкм було отримано від Jinjiang Hc Industry Co., Ltd (Китай).

2.2. Розробка багатофункціонального гнучкого пристрою для ультрафіолетового фотодетектування та моніторингу аміаку

Шматки гнучких поліетиленових плівок розміром 50×25 мм послідовно очищали в ультразвуковій ванні з ізопропанолом та дистильованою водою за температури 50°C протягом 25 хв. кожен. Вони використовувалися як ПЕ підкладки; деякі з яких були безпосередньо покриті плівкою йодиду міді методом SILAR, а інші ПЕ підкладки попередньо обробляли окиснювальною повітряною плазмою за атмосферного тиску відповідно до процедури, описаній в роботі [32]. Для цього збуджувався розряд на частоті 50 кГц за допомогою саморобного джерела плазми, сопло якого розташовувалося на відстані 10 см від поверхні ПЕ. Швидкість потоку плазмоутворюючого газу становила 30 л/хв. при електричній потужності 685–695 Вт; тривалість плазмової обробки становила 1 хв. Ефективність цієї плазмової обробки була перевірена експериментально шляхом покращення змочуваності ПЕ. Зворотна сторона ПЕ підкладки потім ламінувалася самоклеючою поліпропіленовою плівкою, яку видаляли після нанесення шару йодиду міді, так що у згодом отриманих зразках CuI/ПЕ наноструктурована плівка йодиду міді розташовувалася лише на одній стороні підкладки.

Осадження наноструктурованих плівок CuI на ПЕ підкладки проводилося за допомогою автоматичної технології SILAR з використанням універсальної моторизованої платформи з числовим керуванням для комерційних 3D-принтерів. Автоматизація всіх SILAR етапів була запрограмована за допомогою g-коду, що забезпечувало відтворюваність швидкості занурення підкладки та часу кожного етапу SILAR з точністю $<0,1\%$, подібно до описаного в роботі [33]. Температура всіх розчинів, що використовувалися при SILAR осадженні, контролювалася на рівні 20°C або 30°C . Під час осадження шару CuI один SILAR цикл складався з чотирьох етапів зі швидким (0,5 с) зануренням підкладки в розчин та її витягання звідти. Перший етап включав занурення підкладки на 20 с у катіонний водний розчин, що містив 0,1 M CuSO_4 та 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в якому іон $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ відновлював Cu^{2+} до Cu^+ , а також діяв як ліганд. Другим етапом було занурення у дистильовану воду на 50 с

для видалення слабо адсорбованих частинок з поверхні. Третій етап – це занурення підкладки з сильно адсорбованими іонами Cu^+ на 20 с у водний аніонний розчин 0,1 М NaI для отримання моношару CuI в результаті взаємодії Cu^+ та I^- . Четвертий етап – це промивання зразка у дистильованій воді протягом 50 с для видалення надлишку іонів та слабо зв'язаних частинок з поверхні. Після кожних 10 циклів SILAR забруднену дистильовану воду в промивних склянках замінювали свіжою дистильованою водою. Після 60 циклів SILAR було отримано зразки CuI/ПЕ з товщиною наноструктурованих плівок йодиду міді ~ 1 мкм, оціненою за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Два тонкоплівкові омичні контакти $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ були нанесені методом магнетронного розпилення радіочастотної мішені $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$. Ці тонкоплівкові контакти $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ були частково вкриті самоклеючими алюмінієвими стрічками для підключення їх до зовнішнього електричного кола.

2.3. Матеріали

Для морфологічної характеристики та хімічного аналізу зразків CuI/ПЕ було проведено їх аналіз за допомогою скануючої електронної мікроскопії (scanning electron microscopy, SEM)/енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (energy dispersive X-ray spectrometry, EDS) з використанням Zeiss ULTRA Plus SEM з детектором вторинних електронів, оснащеним детектором OXFORD X-Max 20 EDS, що забезпечує поелементне мапування. SEM зображення та EDS спектри були записані з ділянок площею приблизно 50×50 мкм² при прискорювальній напрузі 2 кВ, 5 кВ або 10 кВ. EDS мапи зразків були суперпозиціями сигналу, отриманого від детектора зворотного розсіювання електронів (на рисунках нижче позначено білим кольором), та інтенсивності характеристичних ліній Cu, S та I (позначено відтінками відповідних кольорів). Роздільна здатність EDS мап становила 500×500 пікселів.

Спектр оптичного дифузного відбиття $R_d(\lambda)$ зразка CuI/ПЕ було зареєстровано в діапазоні довжин хвиль λ від 400 до 1100 нм за допомогою спектрофотометра LAMBDA 35 PerkinElmer. Оптична ширина забороненої зони E_g для прямих дозволених переходів у наноструктурованій плівці CuI була визначена зі спектра $R_d(\lambda)$, згідно з

[25, 34, 35], з використанням функції Кубелки–Мунка F , розрахованої за допомогою такого рівняння:

$$F = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}. \quad (4)$$

Згідно з [25, 34, 35], значення E_g було отримано графічно із залежності величини $(F h\nu)^2$ від $h\nu$ шляхом екстраполяції її лінійної частини до $h\nu$.

У відповідності з роботами [36, 37], для аналізу люмінесцентних характеристик плівок CuI спектр фотолюмінесценції (ФЛ) зразка CuI/ПЕ був збуджений УФ світлом з довжиною хвилі 365 нм за кімнатної температури та записаний за допомогою волоконно-оптичного спектрометра BLACK-Comet CXR-SR-25.

2.4. Вимірювання чутливості

Для перевірки можливості використання наноструктурованої плівки йодиду міді в багатофункціональному гнучкому пристрої для ультрафіолетового фотодетектування та контролю аміаку було створено експериментальний прототип датчика. Для цього два паралельні тонкоплівкові контакти $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ були нанесені на відстані 1 см один від одного на поверхню плівки йодиду міді, нанесеної методом SILAR на плазово-оброблену поліетиленову стрічку при температурі розчину 30 °С з використанням тінювої маски методом ВЧ-магнетронного напилення. Потім тонкоплівкові контакти $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ були частково покриті самоклеючими алюмінієвими стрічками для їх підключення до зовнішнього електричного кола. Отриманий гнучкий пристрій, який ми назвали CuI/ПЕ, був випробуваний як ультрафіолетовий фотодетектор метал-напівпровідник-метал (МНМ) та як хемірезистивний датчик газоподібного аміаку.

2.4.1. Випробування УФ фотодетектора CuI/ПЕ зі структурою МНМ

Для УФ освітлення використовувалася ультрафіолетова лампа PHILIPS TL 6W/08 BLB G5 T5.226.3M із середньою довжиною хвилі 367 нм та інтенсивністю світла $P_{\text{light}} = 1,17$ мВт/см². Вольтамперні ($I - U$) та струм-часові ($I - t$) характеристики вимірювалися за допомогою вимірювача GW Instek LCR-6002 у темряві та під дією УФ світла. Ефективна площа опромінення УФ фотодетектора $A = 0,1$ см² була обмежена екраном

зі щільною шириною 1 мм. Для оцінки роботи експериментального прототипу гнучкого CuI/ПЕ УФ фотодетектора було подано напругу зміщення $U = 1$ В, а струми в темряві (I_{dark}) та під УФ опроміненням (I_{light}) одночасно реєструвалися на повітрі за кімнатної температури. Робочі характеристики фотодетектора були розраховані відповідно до формул, наведених у роботах [3, 10, 11, 13, 15, 38], та проаналізовані з врахуванням інформації, представленої в роботах [39–41].

2.4.2. Випробування хемірезистивного датчика CuI/ПЕ вмісту аміаку в повітрі

Експериментальний прототип датчика CuI/ПЕ був випробуваний як гнучкий хемірезистивний датчик для визначення вмісту аміаку в повітрі за кімнатної температури за допомогою випробувальної установки зі скляною випробувальною камерою об'ємом 1,7 літра. Для випробування датчика типу CuI/ПЕ рідкий розчин 5,0 М NH_4OH , подібний до описаного в [27], вводили через мікродозуючий шприц-мікродиспенсер в камеру, звідки він швидко випаровувався. Камера залишалася герметично зачищеною протягом усього випробування.

Значення опору зразка CuI/ПЕ всередині випробувальної камери безпосередньо перед введенням аміаку було визначено як R_0 . Його вимірювали між $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ контактами тонкої плівки, визначаючи струм при напрузі $U = 1$ В між контактами. Збільшення опору CuI/ПЕ датчика від R_0 до R_g під впливом наявності 0,15–3,0 ppm NH_3 у повітрі безперервно контролювалось за допомогою вимірювача GW Instek LCR-6002 та візуалізувалось на екрані монітора у вигляді кривої динамічної характеристики ($R - t$). Крім того, вимірювання опору проводили за допомогою цифрового мультиметра UNI-T UT171C RMS.

Згідно з [14], час реакції (t_{response}) визначали як час, необхідний для досягнення датчиком 90% від максимального значення опору R_g . Потім камеру продували чистим сухим повітрям за допомогою повітряного компресора, а криву відновлення реєстрували як падіння опору датчика від R_g до R_0 з часом. Згідно з [14], час відновлення (t_{recovery}) було визначено як час, необхідний для зменшення максимального значення до 10% від R_g . Для оцінки чутливості хіміко-резистивного сенсора CuI/ПЕ за кімнатної робочої температури його відгук S на аміак було визначено згідно з

[6, 14, 20, 31] за формулою

$$S^* = \frac{R_g - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0}. \quad (5)$$

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1, *a* та *b* показані SEM зображення масиву нанопластівців йодиду міді, нанесених на ПЕ підкладку за допомогою автоматичного методу SILAR при температурі розчину 20 °С. Ця наноструктурована CuI плівка подібна до тих, що представлені в [42], і, згідно з [43], належить до екзотичного двовимірного матеріалу на основі йодиду міді зі структурою цинкової суміші $\gamma\text{-CuI}$. Спектр EDS цього зразка на рис. 1, *c* та його EDS мапи на рис. 1, *d–i* показують, що плівка CuI з морфологією нанопластівців містить 52 ат.% Cu, 44,5 ат.% I та 3,5 ат.% S. Плівки CuI, отримані методом SILAR [25, 30], характеризуються наявністю домішки сірки, спричиненої частковим розкладом іона тіосульфату в катіонному розчині. EDS мапи на рис. 1, *d*, *e*, *g* та *h* підтверджують рівномірний розподіл вказаних елементів у плівці йодиду міді. Елементи C та O у EDS спектрі CuI/ПЕ на рис. 1, *c* та на EDS мапах на рис. 1, *h* та *i* належать до поліетиленової підкладки. Для створення більш щільно упакованої структури тонкої плівки CuI, в якій кристали йодиду міді утворюють трикутну наноструктуру—згідно з літературними даними [44], це дозволяє електронам та діркам вільно рухатися, не долаючи великих відстаней—температуру розчинів, що використовувалися при осадженні за допомогою SILAR, було підвищено до 30 °С.

Морфологія отриманого CuI/ПЕ зразка, що показана на SEM зображеннях на рис. 2, *a* та *b*, демонструє чітко виражені нанокристали йодиду міді трикутної форми. EDS спектр на рис. 2, *c* підтверджує, що ця CuI плівка також багата на мідь та містить сірку. Водночас, як видно на цих SEM зображеннях, а також на загальній EDS мапі на рис. 2, *d*, CuI плівка покриває поверхню поліетиленової підкладки нерівномірно та неповністю через низьку змочуваність ПЕ [31], що спричинює погану адгезію до ПЕ шару CuI, нанесеного у водних розчинах методом SILAR.

На рис. 3 показано фотографії крапель води на ПЕ поверхні до (*a*) та після (*b*) плазмової обробки, яка збільшила гідрофільність поліетиле-

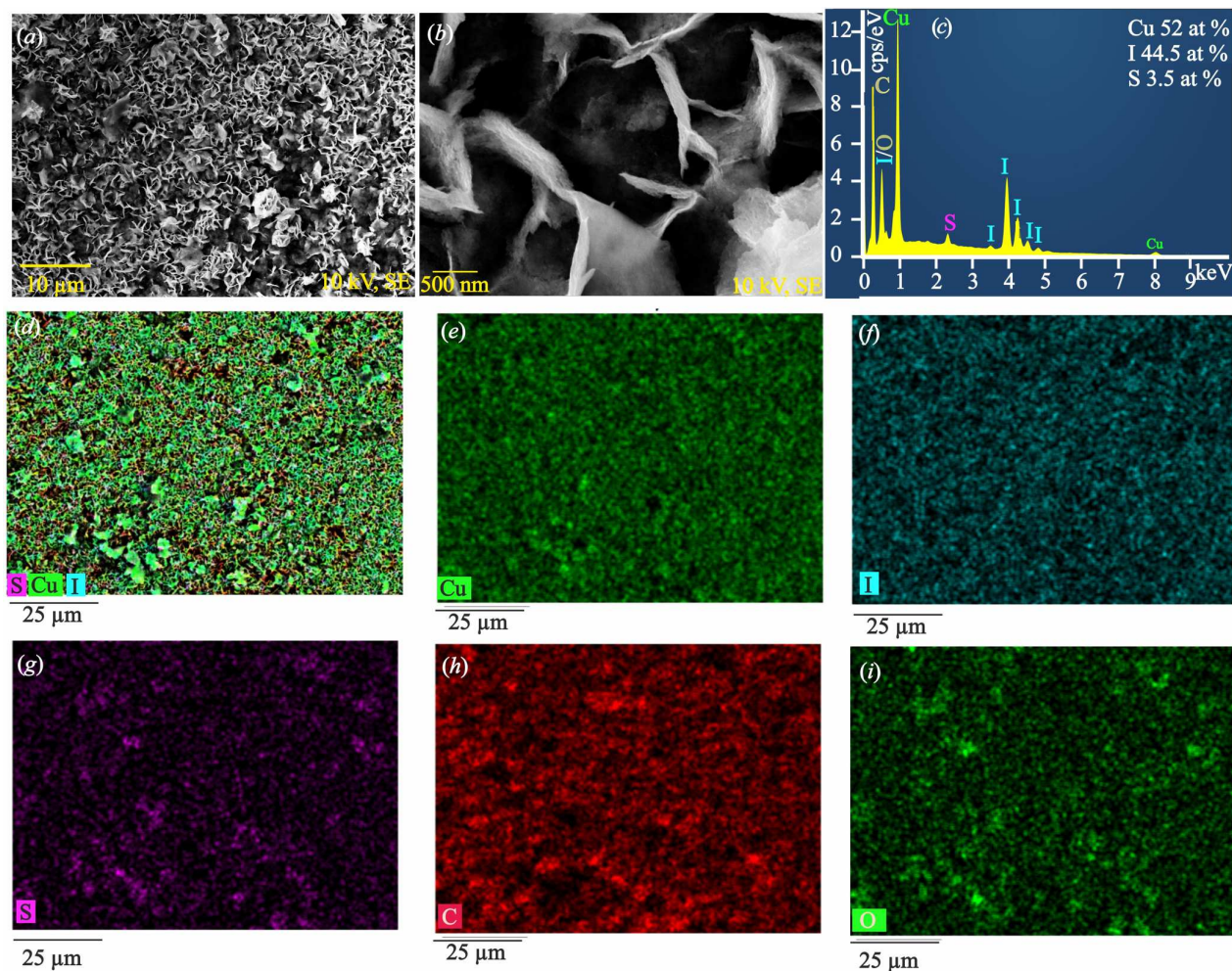


Рис. 1. SEM зображення, отримані при малому (а) та великому (б) збільшенні, для наноструктурованої плівки йодиду міді з морфологією нанопластівців; плівка нанесена на неплазмово-оброблену поліетиленову підкладку за допомогою автоматизованого методу SILAR при температурі розчинів 20 °С. (с) EDS спектр цього CuI/ПЕ зразка. (д) Загальна EDS мапа цього CuI/ПЕ зразка. Елементне EDS мапування окремих елементів у цьому CuI/ПЕ зразку: Cu (е), I (ф), S (г), C (h), O (і)

нової підкладки. Вплив оксидативної повітряно-плазмової обробки ПЕ поверхні на морфологію CuI у зразку CuI/ПЕ, отриманому на такий поліетиленовій підкладці методом SILAR з використанням розчинів, нагрітих до 30 °С, показано на рис. 4. На SEM зображенні на рис. 4, а можна побачити зразок CuI/ПЕ з наноструктурованою тонкою плівкою йодиду міді, зерна якої мають трикутну форму з випадковою орієнтацією в площині. Така морфологія є типовою кристалічною характеристикою (111)-текстурованої кубічної структури цинкової суміші γ -CuI, оскільки

{111} є поверхнею з найнижчою енергією [36, 44–47], що сприяє перенесенню заряду [30, 44]. Також важливо, що плівка йодиду міді на обробленій плазмою поліетиленовій плівці повністю покриває поверхню підкладки. Спектр EDS на рис. 4, б показує, що CuI у цьому CuI/ПЕ зразку збагачений йодом та містить добавку сірки. Цей склад сприяє утворенню власних дефектів вакансій міді V_{Cu} , які формують акцепторні рівні поблизу валентної зони, що призводить до високої провідності p -типу при кімнатній температурі [27, 40]. Крім того, легування домішковими акцепторами шляхом заміни

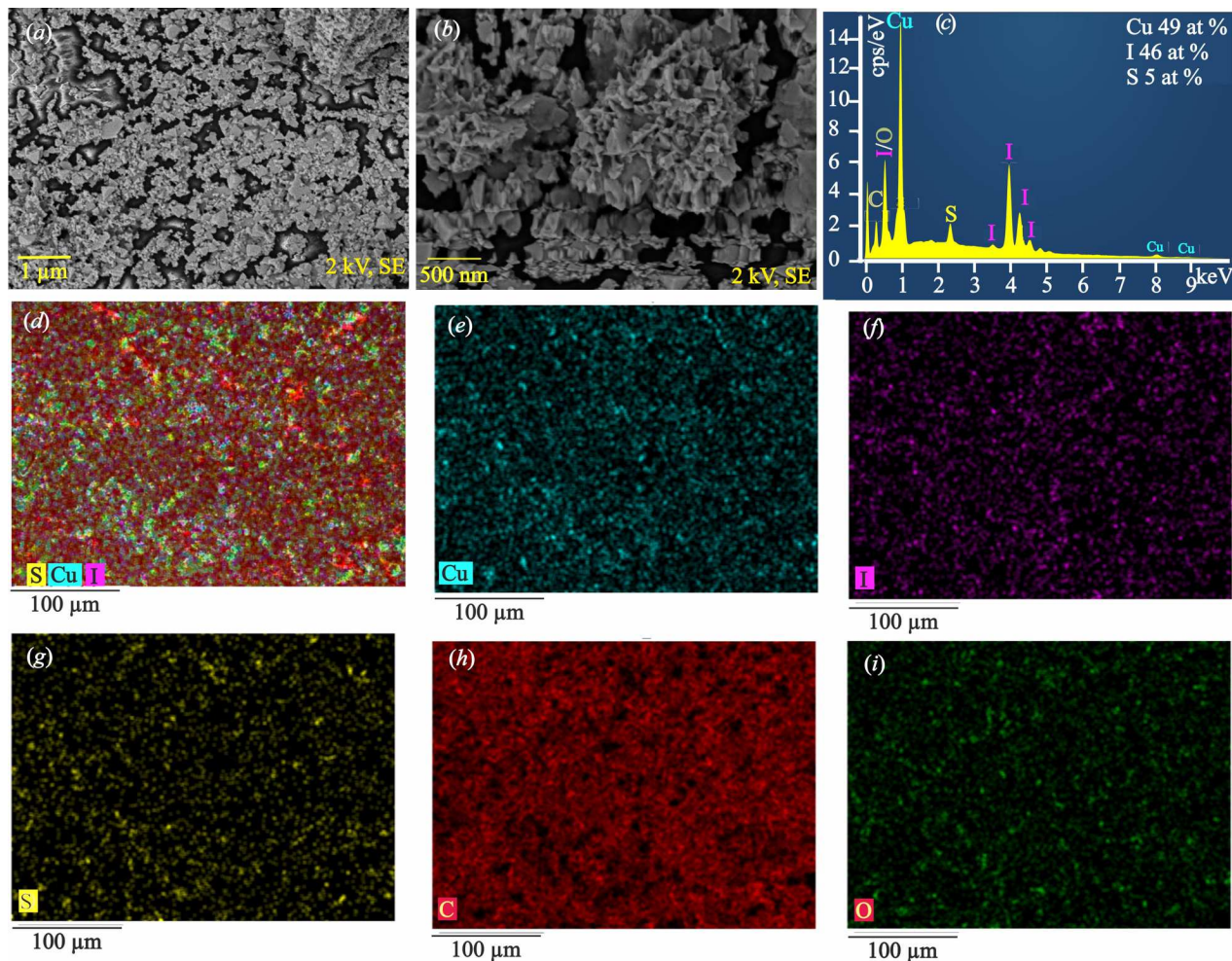


Рис. 2. SEM зображення, отримані при малому (а) та великому (b) збільшенні, для наноструктурованої плівки йодиду міді з морфологією нанопластівців; плівка нанесена на неплазмово-оброблену поліетиленову підкладку за допомогою автоматизованого методу SILAR при температурі розчинів 30°C. EDS спектр цього CuI/ПЕ зразка (c). Загальна EDS мапа цього CuI/ПЕ зразка (d). Елементне EDS мапування окремих елементів у цьому CuI/ПЕ зразка: Cu (e); I (f); S (g); C (h); O (i)

йоду домішкою халькогену S для утворення дефектів S_I може бути засобом подальшого підвищення провідності CuI p -типу [40, 48, 49]. Загальні та елементні EDS мапи на рис. 4, c, d, e та f засвідчують однорідний хімічний склад цього CuI/ПЕ зразка.

Фотографія CuI/ПЕ зразка на рис. 5, a показує злегка жовтуватий колір плівки йодиду міді, нанесеної на плазмово-оброблену поліетиленову підкладку за допомогою автоматичного методу SILAR при температурі розчинів 30 °C. Згідно з [40], цей колір відповідає високому підцилінному поглинанню йодиду міді, яке пов'язане з власними

дефектами, такими як V_{Cu} , вакансії йоду V_I , та кластери дефектів V_I та міжвузлової міді Cu_i . Також жовтуватий колір йодиду міді може бути пов'язаний з дефектами S_I , що виникають через наявність домішки сірки та/або дефектів на межах зерен [40, 48, 49].

Широкий пік люмінесценції з центром при ~470 нм (тобто 2,6 eV), що спостерігається для цієї тонкої CuI плівки на рис. 5, b, є суперпозицією кількох піків фотолюмінесценції. Серед них, згідно з [36, 40, 41], пік фотолюмінесценції, що спостерігається при 420 нм, можна віднести до ви-

промінювання, спричиненого рекомбінацією електронів у зоні провідності з нейтральними вакансіями міді V_{Cu} . Згідно з [36, 41], широкий пік фотолюмінесценції при 675 нм (тобто 1,8 eV) на рис. 5, *b* зумовлений вакансіями йоду V_I та їх комплексами з міжвузловими дефектами міді ($V_I + Cu_i$). Не слід також виключати внесок дефектів, пов'язаних з домішками сірки, наприклад S_I , у спектр фотолюмінесценції плівки йодиду міді на рис. 5, *b*.

Спектр дифузного відбиття на рис. 5, *c* з високим R_d у всьому видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах відповідає шорсткій поверхні наноструктурованої CuI плівки, нанесеної на плазмово-оброблену поліетиленову підкладинку за допомогою автоматичного методу SILAR при температурі розчинів 30 °C. Графік залежності $(Fhv)^2$ від $h\nu$ на рис. 5, *d*, отриманий за допомогою функції Кубелки–Мунка, визначив ширину забороненої зони для прямих оптичних переходів E_g у плівці CuI, яка становить 2,8 eV. Це значення E_g нижче за типові значення $E_g \approx 3,0$ eV для CuI, а також для плівок CuI:S, що містять 3–5 ат.% S [48]. Зменшену ширину забороненої зони йодиду міді у зразку CuI/ПЕ можна пояснити поглинанням у підщільній області через наявність дефектів всередині нанокристалів CuI та їх межах, що показано на рис. 5, *d* як широкий хвіст Урбаха для цього нанокристалічного матеріалу при енергіях нижче за 2,8 eV. Таке саме значення E_g було отримано у роботі [44] для плівок CuI, нанесених методом SILAR.

Таким чином, найбільш перспективною було вибрано наноструктуровану плівку йодиду міді, нанесену на плазмово-оброблену поліетиленову підкладинку за допомогою автоматичного методу SILAR при температурі розчинів 30 °C. Наступним завданням був аналіз придатності розробленого в цій роботі багатфункціонального гнучкого пристрою CuI/ПЕ з двома паралельними тонкоплівковими контактами Au₈₀Pd₂₀, фотографія якого показана на рис. 6, *a*, для використання в ролі ультрафіолетового фотодетектора. На рис. 6, *b* зображено ультрафіолетову лампу із середньою довжиною хвилі 367 нм та інтенсивністю світла $P_{light} = 1,17$ мВт/см². За допомогою цієї лампи було отримано вольт-амперну характеристику УФ фотодетектора CuI/ПЕ (рис. 6, *c*) та його струм-часові характеристики (рис. 6, *d*), що демонстру-

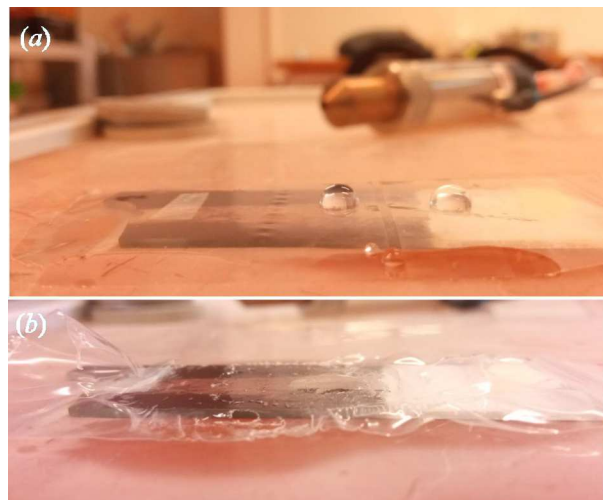


Рис. 3. Фотографії ПЕ підкладинок до (а) та після попередньої обробки окиснювальною повітряною плазмою протягом 1 хв. при швидкості потоку газу 30 л/хв. та електричній потужності 685–695 Вт (b), що демонструє покращення змочуваності ПЕ. Угорі на панелі (а) зображено саморобне джерело плазми, сопло якого було розташоване на відстані 10 см від поверхні ПЕ під час попередньої плазмової обробки

ють залежність фотоструму від часу при напрузі зміщення 1 В.

Вольт-амперні характеристики УФ фотодетектора CuI/ПЕ зі структурою МНМ (див. рис. 6, *c*) виявилися симетричними та лінійними як за струмом, так і за напругою, що вказує на формування омичних контактів на межі Au₈₀Pd₂₀–CuI в діапазоні прикладеної напруги зміщення. Подібні лінійні $I - U$ характеристики були продемонстровані в літературі для фотодетекторів метал–напівпровідник–метал на основі CuI [38] та SnO₂ [50].

Як видно з рис. 6, *d*, після ввімкнення УФ освітлення та при зміщенні $U = 1$ В фотогенерований струм збільшився у порівнянні з темновим струмом від $I_{dark} = 1,63$ мкА до $I_{light} = 1,9$ мкА. Таким чином, чутливість УФ фотодетектора CuI/ПЕ, визначена відповідно до [15, 38] як коефіцієнт посилення фотопровідності

$$G_{ph} = I_{light}/I_{dark}, \quad (6)$$

тобто відношення світлового струму до темного струму, становила $G_{ph} = 1,17$ при інтенсивності освітлення $P_{light} = 1,17$ мВт/см².

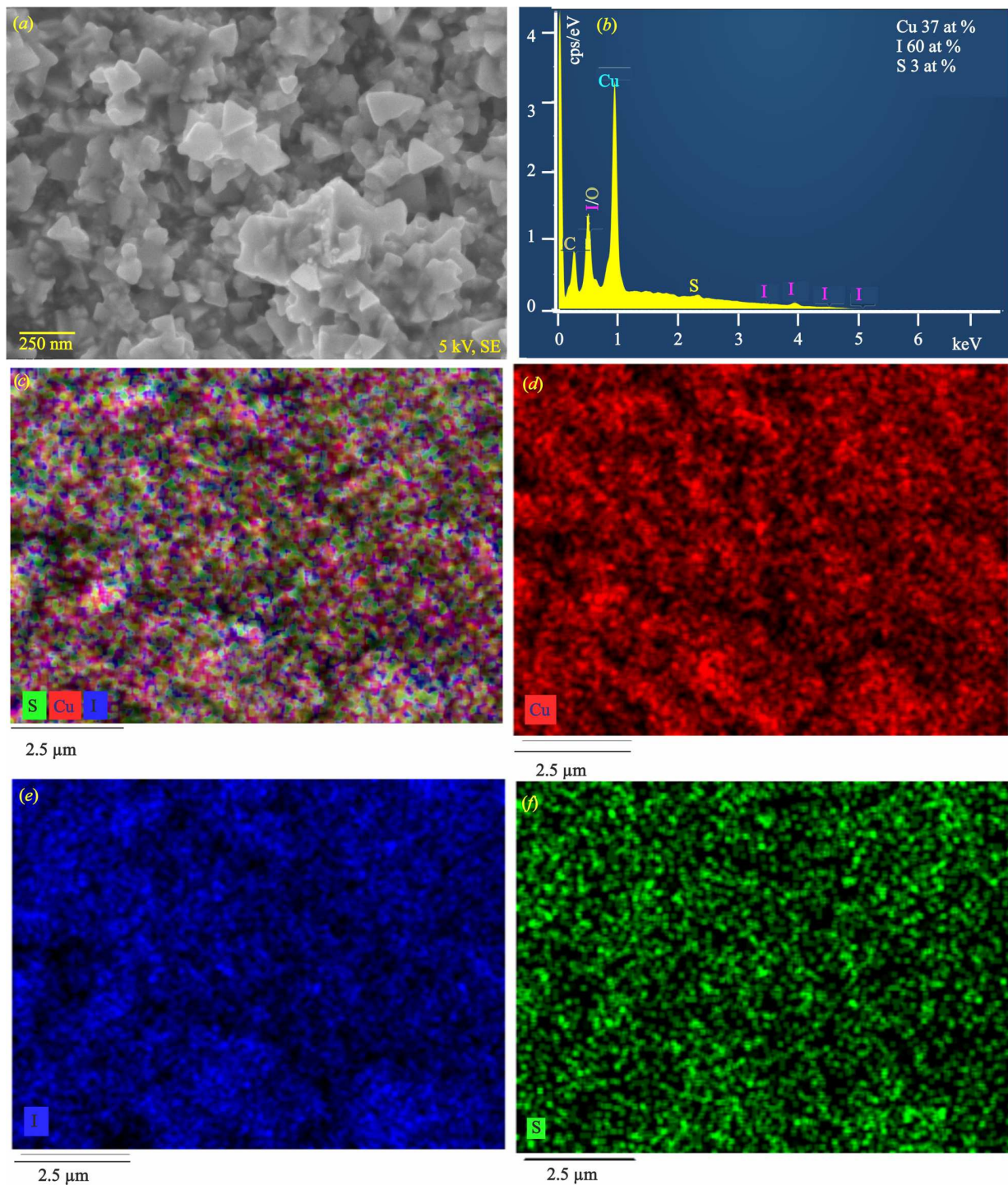


Рис. 4. SEM зображення наноструктурованої плівки йодиду міді з трикутною морфологією, нанесеної на оброблену плазмою поліетиленову підкладку за допомогою автоматичного методу SILAR при температурі розчинів 30 °C (a). EDS спектр цього CuI/ПЕ зразка (b). Загальна EDS мапа цього CuI/ПЕ зразка (c). Елементне EDS мапування окремих елементів у цьому CuI/ПЕ зразку: Cu (d); I (e); S (f)

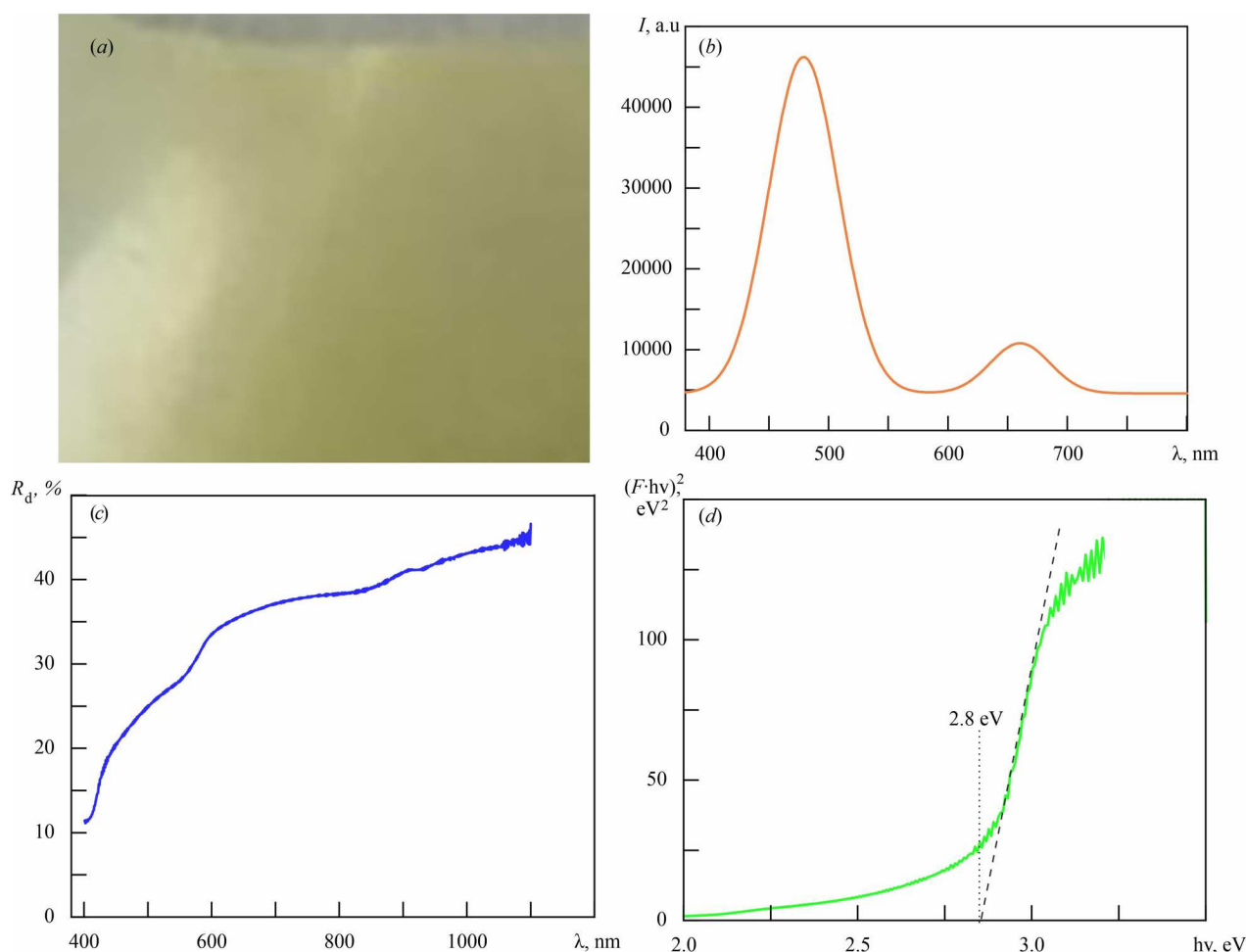


Рис. 5. Фотографія зразка CuI/ПЕ з наноструктурованою плівкою йодиду міді, нанесеною на оброблену плазмою поліетиленову підкладку за допомогою автоматизованого методу SILAR при температурі розчинів 30 °С (а). Спектр фотолюмінесценції цього зразка (b). Спектр оптичного дифузного відбиття $R(\lambda)$ цього зразка (c). Графік для визначення ширини забороненої зони наноструктурованої плівки CuI в цьому зразку за допомогою функції Кубелки-Мунка (d)

Згідно з роботами [3, 10, 11, 13, 15, 38] чутливість УФ фотодетектора CuI/ПЕ до ультрафіолетового випромінювання визначається функцією відгуку

$$R_{UV} = \frac{I_{ph}}{P_{light}A}, \quad (7)$$

тобто відношенням фотоструму I_{ph} , що генерується пристроєм ($I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$), до потужності падаючого світла $P_{light}A$, де A – це ефективна площа опромінення цього МНМ фотодетектора ($A = 0,1 \text{ cm}^2$). Розрахунок показав, що $R_{UV} = 2,3 \text{ mA/Вт}$ для експериментального зразка УФ фотодетектора CuI/ПЕ, розробленого в цій роботі, при інтенсивності освітлення $1,17 \text{ мВт/см}^2$

та напрузі зміщення 1 В. Це значення R_{UV} подібне до значень чутливості, отриманих для гнучких УФ фотопровідних МНМ фотодетекторів [10], включаючи УФ фотодетектори на основі масиву шаруватих нанолістів подвійний гідроксид цинку-алюміній [2] на плівці ZnO, нанесений магнетронним напыленням [3], та на плівці CuI, нанесений методом мокрого хімічного осадження [15]. Згідно з [15], чутливість можна покращити, зменшивши I_{dark} , наприклад, замінивши омичні контакти бар'єрами Шотткі.

Враховуючи те, що питома детектувальна здатність D^* є важливим параметром фотодетектора, що характеризує його відношення сигнал/шум,

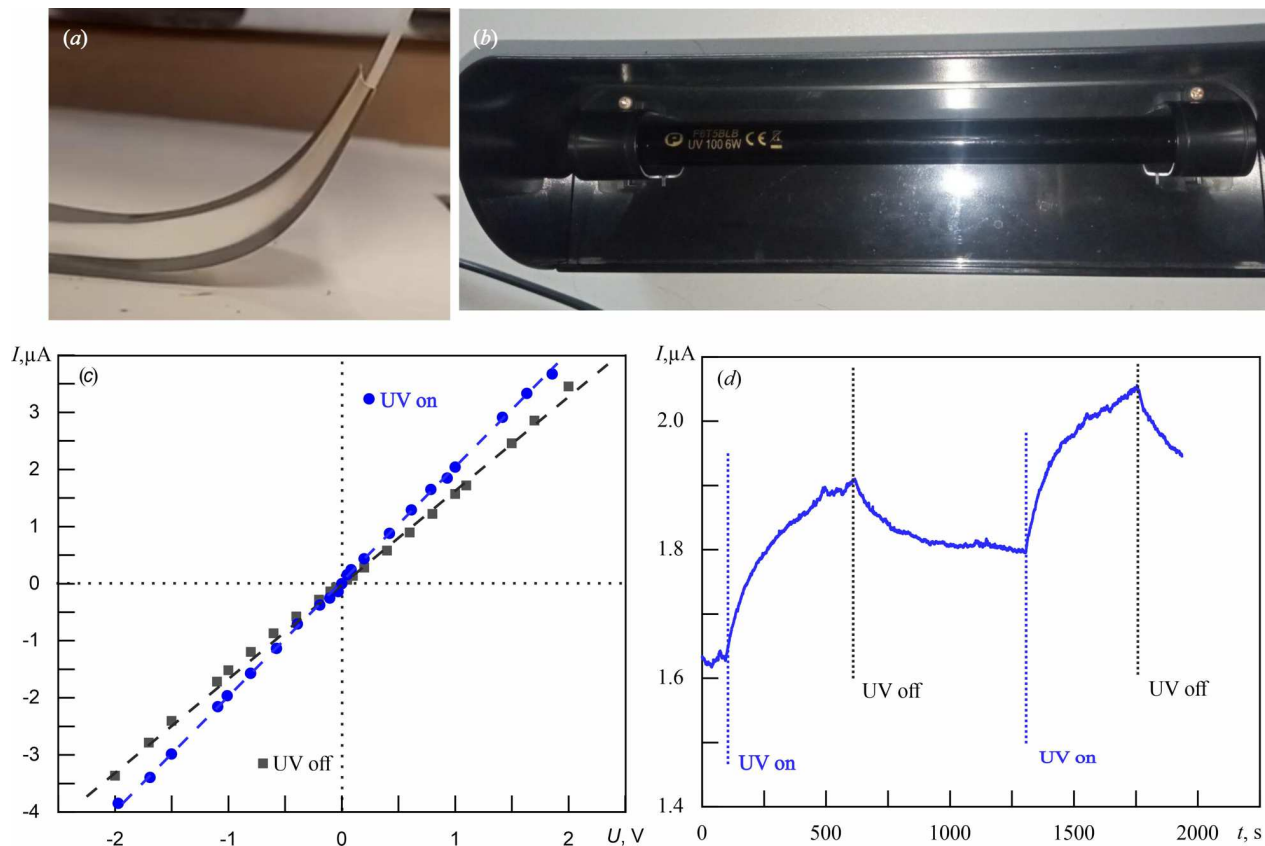


Рис. 6. Фотографія багатофункціонального гнучкого пристрою CuI/PE з двома паралельними тонкоплівковими контактами $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ (а). Фотографія ультрафіолетової лампи PHILIPS TL 6W/08 BLB G5 T5.226.3M із середньою довжиною хвилі 367 nm та інтенсивністю світла $P_{\text{light}} = 1,17 \text{ мВт/см}^2$ (b). $I - U$ характеристики ультрафіолетового фотодетектора CuI/PE в темряві та під УФ опроміненням з $\lambda = 367 \text{ nm}$ та $P_{\text{light}} = 1,17 \text{ мВт/см}^2$ (c). Струм-часові характеристики УФ фотодетектора CuI/PE при напрузі зміщення 1 В під час увімкнення/вимкнення УФ світла з $\lambda = 367 \text{ nm}$ та $P_{\text{light}} = 1,17 \text{ мВт/см}^2$ (d)

яке є здатністю фотодетектора виявляти найменший оптичний сигнал [3, 10, 15, 38], цей параметр було отримано за допомогою такого рівняння:

$$D^* = R \left(\frac{A}{2eI_{\text{dark}}} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

де e – це елементарний заряд. Згідно з розрахунками, ультрафіолетовий фотодетектор CuI/PE , розроблений у цій роботі, має відносно велике значення $D^* = 1 \cdot 10^9$ джонсів ($1 \text{ джонс} = 1 \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}$).

Крім того, важливим параметром фотодетектора є зовнішня квантова ефективність (external quantum efficiency, EQE), яка вимірює ефективність перетворення фотонів в електрони. EQE кількісно визначається як відношення фотогенерованих носіїв, зібраних електродами фотодетекто-

ра, до кількості фотонів, що падають на його поверхню, за допомогою формули [3, 15, 38]

$$EQE = R \frac{hc}{e\lambda}, \quad (9)$$

де h – це стала Планка, c – швидкість світла, а λ – довжина хвилі падаючого світла. Отримане низьке значення $EQE \approx 0,8\%$ пояснюється наноструктурованою природою та великою кількістю дефектів всередині та на межах зерен плівки CuI в УФ фотодетекторі CuI/PE . З цієї ж причини, через уповільнення перенесення носіїв заряду, час відгуку та відновлення УФ фотодетектора CuI/PE є досить тривалим і становить кілька хвилин. Тим не менш, з точки зору сукупності робочих параметрів, багатофункціональний гнучкий пристрій,

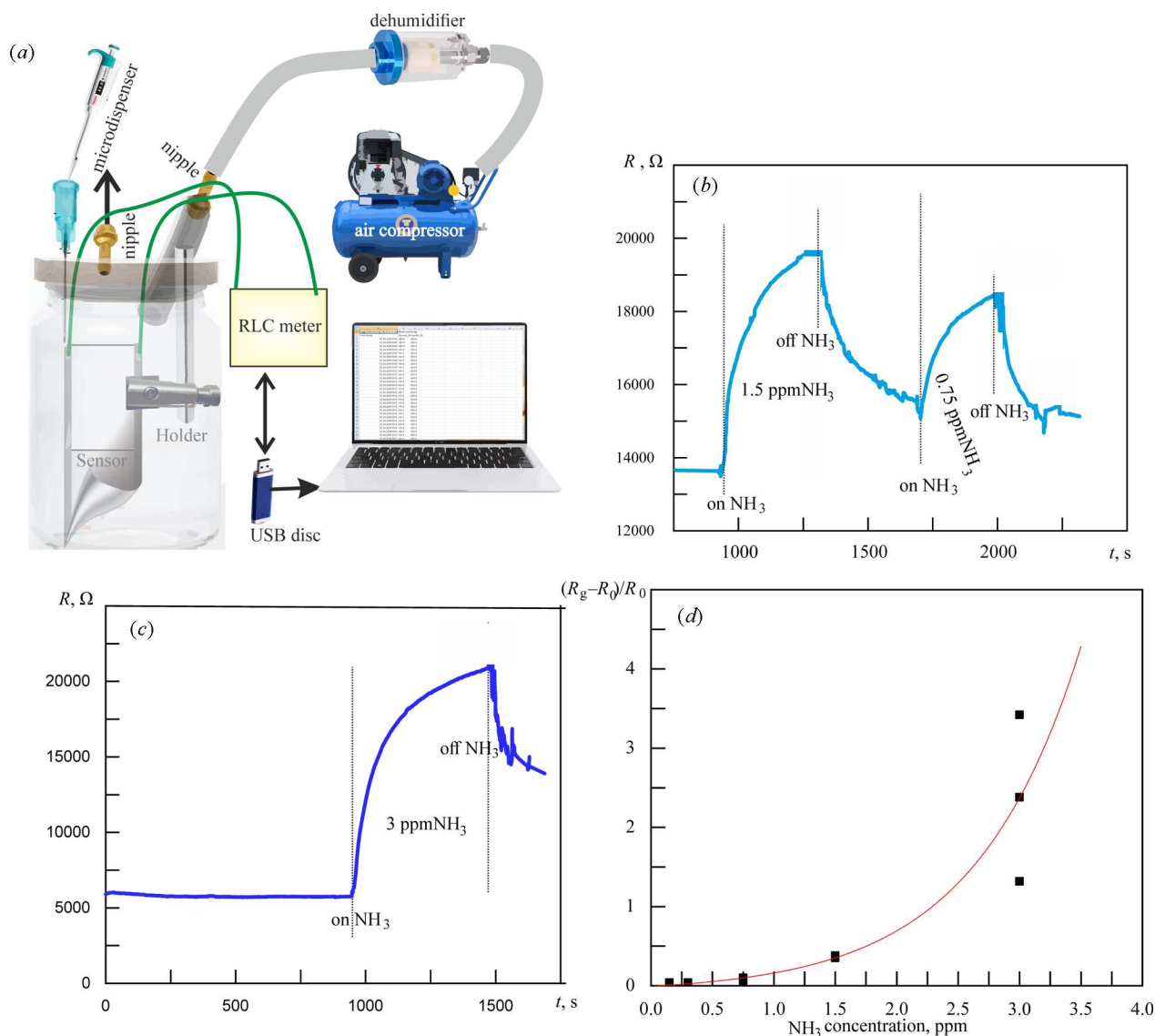


Рис. 7. Схематичне зображення вимірювального блока хемірезистивного сенсора аміаку CuI/ПЕ (а). (b) та (c) – криві відгуку/відновлення хемірезистивного сенсора аміаку CuI/ПЕ з наноструктурованою плівкою йодиду міді, нанесеною на плазмово-оброблену поліетиленову підкладку за допомогою автоматичного методу SILAR при температурі розчину 30 °C, та двома паралельними тонкоплівковими контактами Au₈₀Pd₂₀ після додавання NH₃ до повітря у кількості (b) 1,5 та 0,75 ppm та (c) 3 ppm з подальшим продуванням сухим повітрям (напруга зміщення 1 В). S^* – відгуки цього сенсора аміаку на різні концентрації NH₃ при кімнатній температурі (d)

виготовлений у цій роботі з недорогих, легкодоступних та біосумісних матеріалів, цілком підходить для виявлення ультрафіолетового випромінювання для персонального УФ моніторингу та в портативних пристроях, таких як УФ електронне око для системи безпеки дверей, рукавички з захистом від УФ випромінювання, тощо.

Результати випробувань багатofункціонального гнучкого пристрою CuI/ПЕ в ролі хемірезистивного датчика газоподібного аміаку з використанням вимірювального блока, показаного на рис. 7, а, наведені на рис. 7, b–d. Експерименти виявили високу селективну чутливість CuI/ПЕ до аміаку у вигляді швидкого та сильного збільшення опору від

R_0 до R_g в атмосфері, що містить аміак. Ця чутливість до аміаку є синергетичним ефектом впливу NH_3 , газу-донора електронів, на напівпровідник p -типу, який являє собою наноструктуровану плівку йодиду міді, нанесену методом SILAR [21, 25, 30], та, згідно з [18, 21–24], здатності CuI зв'язуватися з NH_3 за кімнатної температури з утворенням комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Про подібні результати щодо чутливості до аміаку повідомлялось в роботі [19] для наноматеріалів на основі йодиду міді в поєднанні з комплексами йодид міді-ізопропаноламін. Межа виявлення аміаку для CuI/PE датчика була визначена на рівні 0,15 ppm, що робить його придатним для виявлення псування харчових продуктів, а також для моніторингу невеликих витоків аміаку в режимі реального часу для зменшення впливу на навколишнє середовище та медичної діагностики шляхом виявлення аміаку у видихуваному газі [5, 7–9]. На рис. 7, *b* та *c* показано швидкості відгуку та відновлення датчика CuI/PE при низьких концентраціях аміаку. Згідно з [31, 51, 52], час відгуку t_{response} , який визначається як час, необхідний для досягнення датчиком 90% від максимального значення опору R_g , знаходиться в діапазоні 250–500 с. Після продувки випробувальної камери чистим сухим повітрям за допомогою повітряного компресора та запису кривої відновлення як падіння опору датчика з часом від R_g до R_0 , час відновлення t_{recovery} , визначений згідно з роботами [31, 51, 52] як час, необхідний для зменшення від максимального значення до 10% від R_g , становить до 700 с.

На рис. 7, *d* показано відгук $S^* = \Delta R/R_0$ аміачного сенсора CuI/PE на різні концентрації NH_3 при кімнатній температурі. Згідно з даними [31, 51, 52], в області надзвичайно низьких концентрацій неорганічних газів або органічних летких речовин пряма пропорційна залежність S^* від концентрації не спостерігається для більшості матеріалів сенсорів. На рис. 7, *d* також показана апроксимована експоненціальною функцією залежність S^* від концентрації аміаку. Значення S^* , отримані в цій роботі, вищі, ніж у більшості сучасних гнучких хемірезистивних аміачних сенсорів кімнатної температури, створених на основі різних неорганічних та органічних наноструктур та їх нанокомпозитів [5–8, 52, 53].

Наші результати подібні до даних S^* , представлених у роботі [54] для надчутливого гнучко-

го сенсора аміаку, що працює за кімнатної температури та побудованого на основі функціоналізованих золотом нанолістів MoS_2 [2], обгорнутих поліпролоном та збагачених крайовими вакансіями сірки. Водночас багатофункціональний гнучкий пристрій CuI/PE поєднує чудові властивості щодо виявлення аміаку, включаючи високу чутливість, селективність, оборотність та швидкі відгук/відновлення за кімнатної температури. Але, на відміну від сенсора роботи [54], він не має фізіологічної токсичності, виготовлений з легкодоступних матеріалів та має низьку вартість виробництва.

Подальші експерименти показали, що УФ випромінювання та NH_3 не впливають одне на одне, що дозволяє розділити їх вихідні сигнали у багатофункціональному гнучкому пристрої CuI/PE .

4. Висновки

У цій роботі представлено гнучкий, легкий та портативний пристрій, який поєднує функції датчика газоподібного аміаку та УФ фотодетектора, що працює за кімнатної температури, у контексті розробки технології виробництва з меншим впливом на навколишнє середовище, оптимізації ресурсоефективності та створення матеріалів для сталого розвитку. Для цього ми використали низькотемпературний метод SILAR для нанесення тонкої наноструктурованої плівки широкодоступного, біосумісного та недорогого матеріалу йодиду міді. Дослідження впливу температури розчинів, що використовуються під час нанесення шарів йодиду міді на гнучкі поліетиленові підкладинки методом SILAR, на морфологію та хімічний склад CuI , а також покращення гідрофільності поверхні PE завдяки його окиснювальній повітряно-плазмовій обробці, дозволило оптимізувати режим отримання зразка CuI/PE .

Потім, оснастивши зразок CuI/PE тонкоплівковими омичними електродами, ми розробили багатофункціональний гнучкий пристрій, який поєднує функції гнучкого фотопровідного УФ фотодетектора та хемірезистивного сенсора газоподібного аміаку. Під впливом ультрафіолетового випромінювання з середньою довжиною хвилі 367 нм та інтенсивністю $P_{\text{light}} = 1,17 \text{ мВт/см}^2$, його коефіцієнт фотопровідності дорівнює $G_{\text{ph}} = 1,17$, чутливість $R_{\text{UV}} = 2,3 \text{ мА/Вт}$, питома детектувальна здатність

$D^* = 1 \cdot 10^9$ джонсів, а зовнішня квантова ефективність $EQE = 0,8\%$. Час відгуку/відновлення УФ фотодетектора CuI/ПЕ становить до кількох хвилин. Продуктивність УФ фотодетектора CuI/ПЕ пояснюється його наноструктурованою природою та великою кількістю дефектів всередині та на межах зерен плівки CuI, що уповільнює транспорт носіїв заряду.

Багатофункціональний гнучкий пристрій, створений у цій роботі, цілком придатний для виявлення ультрафіолетового випромінювання в портативних пристроях для персонального УФ моніторингу, а також в електронних очах у системах безпеки дверей. Експериментально підтверджена висока селективна чутливість S^* багатофункціонального гнучкого пристрою CuI/ПЕ до аміаку зумовлена синергетичним ефектом дії газу-донора електронів, тобто NH_3 , на напівпровідник p -типу, який являє собою наноструктуровану плівку йодиду міді, та здатністю CuI зв'язуватися з NH_3 за кімнатної температури, утворюючи комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Межа виявлення аміаку у $0,15$ ppm для гнучкого CuI/ПЕ датчика при кімнатній температурі та його швидкі відгук/відновлення роблять його придатним для виявлення псування харчових продуктів, моніторингу невеликих витоків аміаку в режимі реального часу для зменшення впливу на навколишнє середовище та медичної діагностики шляхом виявлення NH_3 у видихуваному повітрі.

Робота була підтримана Міністерством освіти і науки України та в рамках проекту MSCA4Ukraine, що фінансується Європейським Союзом. Однак, висловлені погляди та думки належать лише авторам і не обов'язково відображають погляди Європейського Союзу. Ні Європейський Союз, ні Консорціум MSCA4Ukraine в цілому, ні окремі установи-члени Консорціуму MSCA4Ukraine не несуть за них відповідальності.

1. Z-X. Zhang, T. Haggren, J-X. Li, J. Wang, Q-L. Fang, H.H. Tanand, L-B. Luo. High-performance flexible GaAs nanofilm UV photodetectors. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 9917 (2023).
2. A.M. Thomas, C. Yoon, S. Ippili, V. Jella, T.Y. Yang, G. Yoon, S.G. Yoon. High-performance flexible ultraviolet photodetectors based on facilely synthesized ecofriendly ZnAl:LDH nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfac.* **13**, 61434 (2021).
3. Y. Li, H. Ma, W. Hu, Y. Zhao. Highly transparent oxide-based ultraviolet photodetectors for flexible electronics. *J. Mater. Sci: Mater Electron* **33**, 15546 (2022).
4. M. Vald's, E.A. Villegas, L.A. Ramajo, R. Parra. Ultraviolet-sensor based on tin-doped zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis. *Ceramics* **7**, 1500 (2024).
5. S.D. Lawaniya, S. Kumar, Y. Yu, K. Awasthi. Nitrogen-doped carbon nano-onions/polypyrrole nanocomposite based low-cost flexible sensor for room temperature ammonia detection. *Sci. Rep.* **14**, 7904 (2024).
6. J. Cai, C. Zhang, A. Khan, C. Liang, W-D. Li. Highly transparent and flexible polyaniline mesh sensor for chemiresistive sensing of ammonia gas. *RSC Adv.* **8**, 5312 (2018).
7. Y. Zhuang, X. Wang, P. Lai, J. Li, L. Chen, Y. Lin, F. Wang. Wireless flexible system for highly sensitive ammonia detection based on polyaniline/carbon nanotubes. *Biosensors* **14**, 191 (2024).
8. C. Zhu, T. Zhou, H. Xia, T. Zhang. Flexible room-temperature ammonia gas sensors based on PANI-MWCNTs/PDMS film for breathing analysis and food safety. *Nanomaterials* **13**, 1158 (2023).
9. M. Matsuguchi, K. Horio, A. Uchida, R. Kakunaka, S. Shiba. A flexible ammonia gas sensor based on a grafted polyaniline grown on a polyethylene terephthalate film. *Sensors* **24**, 3695 (2024).
10. Q. Ye, X. Zhang, R. Yao, D. Luo, X. Liu, W. Zou, C. Guo, Z. Xu, H. Ning, J. Peng. Research and progress of transparent, flexible tin oxide ultraviolet photodetector. *Crystals* **11**, 1479 (2021).
11. H.M.S. Ajmal, F. Khan, N.U. Huda, S. Lee, K. Nam, H.Y. Kim, T-H. Eom, S.D. Kim. High-performance flexible ultraviolet photodetectors with Ni/Cu-codoped ZnO nanorods grown on PET substrates. *Nanomaterials* **9**, 1067 (2019).
12. H. Chen, K. Liu, L. Hu, A.A. Al-Ghamdi, X. Fang. New concept ultraviolet photodetectors. *Materials Today* **18**, 493 (2015).
13. J. Ding, P. Zhao, H. Chen, H. Fu. Ultraviolet photodetectors based on wide bandgap semiconductor: A review. *Appl. Phys. A* **130**, 350 (2024).
14. Y.T. Tang, Y. Zhao, H. Liu. Room-temperature semiconductor gas sensors: Challenges and opportunities. *ACS Sens.* **7**, 3582 (2022).
15. C.Y. Tsay, Y.C. Chen, H.. Tsai, K.H. Liao. Fabrication and characterization of flexible CuI-based photodetectors on mica substrates by a low-temperature solution process. *Materials* **17**, 5011 (2024).
16. A. Liu, H. Zhu, M.G. Kim, J. Kim, Y.Y. Noh. Engineering copper iodide (CuI) for multifunctional p-type transparent semiconductors and conductors. *Adv. Sci.* **8**, 2100546 (2021).
17. Y.Z. Liu, T. Zhang, L.Y. Shen, H.S. Wu, N. Wang, F.Z. Wang, X.H. Pan, Z.Z. Ye. Self-powered flexible ultraviolet PDs based on CuI/a-ZTO heterojunction processed at room temperature. *ACS Appl. Mater. Interfac.* **15**, 29267 (2023).

18. H-Y. Li, C-S. Lee, D.H. Kim, J-H. Lee. Flexible room-temperature NH₃ sensor for ultrasensitive, selective, and humidity-independent gas detection ACS. *Appl. Mater. Interfac.* **10**, 27858 (2018).
19. X. Yang, Q. Ling, Y. Lin, Y. Lv, J. Xi, L. Fu, F. Chen, R. Zhang, S. Zhao. Preparation and ammonia sensing of copper iodide nanomaterials combined with copper iodide-isopropanolamine complexes. *Chem. Select* **9**, e202402808 (2024).
20. B. Aydas, A. Atilgan, A. Ajjaq, S. Acar, M. F. Öktem, A. Yildiz. Flexible NH₃ gas sensors based on ZnO nanostructures deposited on kevlar substrates via hydrothermal method. *Ceramics Intern.* **50**, 32477 (2024).
21. S. Ahmed, S. K. Sinha. Studies on nanomaterial-based p-type semiconductor gas sensors. *Environ Sci. Pollut. Res.* **30**, 24975 (2023).
22. A. Marberger, A.W. Petrov, P. Steiger, M. Elsener, O. Kröcher, M. Nachttegaal, D. Ferri. Time-resolved copper speciation during selective catalytic reduction of NO on Cu-SSZ-13. *Nat. Catal.* **1**, 221 (2018).
23. L. Chen, H. Falsig, T.V.W. Janssens, H. Grönbeck. Activation of oxygen on (NH₃-Cu-NH₃)⁺ in NH₃-SCR over Cu-CHA. *J. Catalysis* **358**, 179 (2018).
24. X. Wang, L. Chen, P.N.R. Vennestrom, T.V.W. Janssens, J. Jansson, H. Grönbeck, M. Skoglundh. Direct measurement of enthalpy and entropy changes in NH₃ promoted O₂ activation over Cu-CHA at low temperature. *Chem. Cat. Chem* **13**, 2577 (2021).
25. N.P. Klochko, V.A. Barbash, V.R. Kopach, S.I. Petrushenko, Y.M. Shepotko, O.V. Fijalkowski, K.I. Adach, S.V. Dukarov, V.M. Sukhov, A.L. Khrypunova. Composite fabric with nanocellulose impregnated cotton for eco-friendly thermoelectric textile. *Cellulose* **31**, 5947 (2024).
26. M. Jamshidi, J.M. Gardner. Copper(I) iodide thin films: Deposition methods and hole-transporting performance. *Molecules* **29**, 1723 (2024).
27. P. Darnige, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabé. Insights into stability, transport, and thermoelectric properties of transparent p-type copper iodide thin films. *J. Mater. Chem. C* **11**, 630 (2023).
28. A.S. Mennito, M. Schmidt, A. Lane, A. Kelly, C. Sabatini, W. Renne, Z. Evans. Assessing the antimicrobial properties of copper-iodide doped adhesives in an in vitro caries model: A pilot study. *Contemp. Clin. Dent.* **13**, 118 (2022).
29. P. Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals* (McGraw-Hill, 2003).
30. N. Klochko, V. Kopach, S. Petrushenko, E. Shepotko, S. Khrypunova. Copper-enriched nanostructured conductive thermoelectric copper(I) iodide films obtained by chemical solution deposition on flexible substrates. *Ukr. J. Phys.* **69**, 115 (2024).
31. R.J. Rath, J.O. Herrington, M. Adeel, F. Güder, F. Dehghani, S. Farajikhah. Ammonia detection: A pathway towards potential point-of-care diagnostics. *Biosens. Bioelectron.* **251**, 116100 (2024).
32. M. Lehocky, H. Drnovska, B. Lapcikova, A.M. Barros-Timmons, Trindade, M. Zembala, L. Lapcik. Plasma surface modification of polyethylene. *Colloid. Surf. A* **222**, 125 (2003).
33. S.I. Petrushenko, M. Fijalkowski, V.R. Kopach, Y.M. Shepotko, K. Adach, S.V. Dukarov, V.M. Sukhov, A. Fedonenko, A.L. Khrypunova, N.P. Klochko. Carbon fabric coated with nanostructured zinc oxide layers for use in triboelectric self-powered touch sensors *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **35**, 414 (2024).
34. L. Haryński, A. Olejnik, K. Grochowska, K. Siuzdak. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV-Vis spectroscopy data. *Opt. Mater.* **127**, 112205 (2022).
35. M. Patel, A. Chavda, I. Mukhopadhyay, J. Kim, A. Ray. Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity. *Nanoscale* **8**, 2293 (2016).
36. Y. Zhang, L. Liu, Z. Wang, Y. Yang, F. Xing. Light-assisted defects migration in cuprous iodide (CuI). *J. Alloy. Compd.* **900**, 163456 (2022).
37. M. Xia, M. Gu, X. Liu, B. Liu, S. Huang, C. Ni. Luminescence characteristics of CuI film by iodine annealing. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **7**, 5092 (2015).
38. M. Krishnaiah, A. Kumar, D. Mishra, A.K. Kushwaha, S.H. Jin, J.T. Park. Solution-processed CuI films towards flexible visible-photodetectors: Role of annealing temperature on Cu/I ratio and photodetective properties. *J. Alloy. Compd.* **887**, 161326 (2021).
39. C-Y. Tsay, Y-C. Chen, H-M. Tsai, P. Sittimart, T. Yoshitake. The role of Zn substitution in improving the electrical properties of CuI thin films and optoelectronic performance of CuI MSM photodetectors. *Materials* **15**, 8145 (2022).
40. Z.H. Li, J.X. He, X.H. Lv, L.F. Chi, K.O. Egbo, M-D. Li, T. Tanaka, Q.X. Guo, K.M. Yu, C.P. Liu. Optoelectronic properties and ultrafast carrier dynamics of copper iodide thin films. *Nature Commun.* **13**, 6346 (2022).
41. S.A. Irnicu, S. Chertopalov, M. Buryi, Z. Remeš, M. Vondráček, L. Fekete, M. Novotný, Jan Lancok. Investigations on the CuI thin films production by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **606**, 154868 (2022).
42. X. Li, M. Wan. Morphology and hydrophobicity of micro/nanoscaled cuprous iodide crystal. *Cryst. Growth Des.* **6**, 2661 (2006).
43. K. Mustonen, C. Hofer, P. Kotrusz, A. Markevich, M. Hulman, C. Mangler, T. Susi, T.J. Pennycook, K. Hricovini, C. Richter, J.C. Meyer, J. Kotakoski, V. Skákalová. Toward exotic layered materials: 2D cuprous iodide *Adv. Mater.* **34**, 2106922 (2022).
44. B. N. Ezealigo, A. C. Nwanya, A. Simo, R.U. Osuji, R. Bucher, M. Maaza, F.I. Ezema. Optical and electrochemical capacitive properties of copper (I) iodide thin film deposited by SILAR method. *Arab. J. Chem.* **12**, 5380 (2019).
45. J. Li, R. Wang, D. Zhang, Z. Su, H. Li, Y. Yan. Copper iodide (CuI) coating as a self-cleaning adsorbent for hi-

- ghly efficient dye removal. *J. Alloy. Compd.* **774**, 191 (2019).
46. T. Stralka, M. Bar, F. Schöppach, S. Selle, C. Yang, H. von Wenckstern, M. Grundmann. Grain and grain boundary conduction channels in copper iodide thin films. *Phys. Status Solidi A* **220**, 2200883 (2023).
47. M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. von Wenckstern. Cuprous iodide: A *p*-type transparent semiconductor, history, and novel applications. *Phys. Status Solidi A* **210**, 1671 (2013).
48. A.S. Mirza, M. Pols, W. Soltanpoor, S. Tao, G.H.L.A. Brocks, M. Morales-Masis. The role of sulfur in sulfur-doped copper(I) iodide *p*-type transparent conductors. *Matter* **6**, 4306 (2023).
49. F. Geng, L. Wang, T. Stralka, D. Splith, S. Ruan, J. Yang, L. Yang, G. Gao, L. Xu, M. Lorenz, M. Grundmann, J. Zhu, C. Yang. (111)-Oriented growth and acceptor doping of transparent conductive CuI:S thin films by spin coating and radio frequency-sputtering. *Adv. Eng. Mater.* **25**, 2201666 (2023).
50. X. Hou, B. Liu, X. Wang, Z. Wang, Q. Wang, D. Chen, G. Shen. SnO₂-microtube-assembled cloth for fully flexible self-powered photodetector nanosystems. *Nanoscale* **5**, 7831 (2013).
51. A. Maity, A.K. Raychaudhuri, B. Ghosh. High sensitivity NH₃ gas sensor with electrical readout made on paper with perovskite halide as sensor. *Mater. Sci. Rep.* **9**, 7777 (2019).
52. Z. Ren, Y. Shi, T. Song, T. Wang, B. Tang, H. Niu, X. Yu. Flexible low-temperature ammonia gas sensor based on reduced graphene oxide and molybdenum disulfide. *Chemosensors* **9**, 345 (2021).
53. A. Nijkoops, M. Ciocca, S. Krik, A. Douaki, A. Gurusakaran, S. Vasquez, M. Petrelli, M.A.C. Angeli, L. Petti, P. Lugli. Flexible and printed chemiresistive ammonia gas sensors based on carbon nanotube and conjugated polymers: a comparison of response and recovery performance. *IEEE Sensors Lett.* **7**, No. 6, 1 (2023).
54. X. Tian, X. Cui, B. Yao, S. Wang, H. Li, T. Chen, X. Xiao, Y. Wang. Ultrasensitive room-temperature flexible ammonia gas sensor based on Au-functionalized polypyrrole wrapped enriched edge sulfur vacancies MoS₂ nanosheets. *Sensor. Actuat. B* **395**, 134449 (2023).

Одержано 11.02.25

Переклад на українську мову О. Войтенка

D. Fedonenko, S.I. Petrushenko, K. Adach, M. Fijalkowski, Y.M. Shepotko, S.V. Dukarov, R.V. Sukhov, A.L. Khrypunova, N.P. Klochko
 NANOSTRUCTURED COPPER IODIDE FILM
 IN A MULTIFUNCTIONAL FLEXIBLE DEVICE
 FOR ULTRAVIOLET PHOTODETECTION
 AND AMMONIA MONITORING

A flexible, lightweight, and portable device integrating the functions of an ammonia gas sensor and an ultraviolet (UV) photodetector operating at room temperature is developed using available materials with no physiological toxicity and low manufacturing cost by employing the low-temperature aqueous successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method to deposit a nanostructured copper iodide (CuI) thin film on a flexible polyethylene (PE) substrate. Under the irradiation of UV radiation, it functions as a flexible photoconductive UV photodetector with a photoconductivity gain of 1.17, a sensitivity of 2.3 mA/W, a specific detectivity of 1×10^9 Jones and an external quantum efficiency of 0.8% with a response/recovery time of several minutes. It is quite suitable for wearable personal UV monitoring devices and as an electronic eye in door security system. The high selective sensitivity of the device to ammonia (NH₃) is due to the synergistic effect of the electron donor gas NH₃ on the *p*-type semiconductor CuI and its ability to complexing NH₃. The detection limit of 0.15 ppm of the CuI/PE chemiresistive ammonia sensor and its fast response/recovery make it suitable for food spoilage detection, real-time monitoring of ammonia leaks, and in medical diagnosis by detecting NH₃ in exhaled air.

Keywords: UV detectors, chemical detectors, flexible substrates, thin films, CuI, nanocrystalline layers.