

УДК 539.23, 537.312.52
EDN: JNPCAN

PACS: 73.61.-r, 81.07.Pr

Увеличение проводимости пленки на основе металлоорганических соединений при воздействии УФ-излучением

© А. С. Тютюник*, В. Б. Орленсон, А. С. Мазинов, А. Н. Гусев

*Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского,
Симферополь, 295007 Республика Крым, Россия***E-mail: tyutyunikas@mail.ru**Статья поступила в редакцию 9.06.2025; после доработки 23.06.2025; принята к публикации 5.06.2025*

Представлены исследования оптических, люминесцентных и электрических характеристик металлоорганических соединений на основе 2-(4-перидил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолой (трифенилфосфин) иодид меди (Cu(I)). Описана методика получения, микроскопия, а также результаты ИК-спектроскопии тонкопленочных структур. Приведены результаты вольтамперных характеристик тонкопленочных структур в контактной системе оксида индий-олово (ITO)-алюминий (Al). Анализ ВАХ показал, что тонкие пленки иодида меди обладают выпрямляющими световыми характеристиками под действием ультрафиолетового излучения. Облучение электромагнитным излучением УФ-диапазона экспериментальных структур привело к возрастанию прямых токов в 3,5 раза.

Ключевые слова: тонкие пленки; вольт-амперные характеристики; квантовая эффективность; иодид меди.

DOI: 10.51368/1996-0948-2026-3-75-81

Введение

В течение последнего десятилетия цветные люминесцентные материалы стали предметом возрастающего интереса в области светодиодов, сенсоров, солнечных батарей и искусственного фотосинтеза [1–4]. Металлоорганические комплексы на основе иодида меди, комплексы Cu(I) привлекают все больше внимания исследователей как перспективные экологически чистые материалы благодаря настраиваемым структурным и фотофизическим свойствам [5, 6]. За счет своих превосходных люминесцентных свойств, высокого квантового выхода при комнатной температуре, комплексы Cu(I) являются многообещающими в области материаловедения и полупроводниковой промышленности [7, 8]. Создание новых систем на основе меди Cu(I),

особенно гетеролептических комплексов, обусловлено высокой мотивацией, так как они представляют собой привлекательную альтернативу системам, использующим более дорогие металлы платиновой группы и редкоземельные элементы [9, 10]. Современные достижения в области технологий производства полупроводниковых материалов вносят значительный и уникальный вклад в разработку электронных устройств [11]. Тонкие пленки в основном изготавливаются с использованием методов обработки растворов, включая капельное литье, спиновое покрытие, метод лезвия дозирования (doctor blade) и распыление [12–15]. Системных работ об использовании металлоорганического соединения Cu(I) в области полупроводниковой электроники явно недостаточно, в связи с чем целью настоящей работы было изучение оптических, люминес-

центных, а также резистивных свойств комплексов Cu(I) на основе 2-(4-перидил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди.

Методика эксперимента

Объектами исследований являлись соединения 2-(4-перидил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди вставка (см. рис. 1, приготовленные по аналогичной методике [16]. В плоскодонную коническую колбу на 100 мл заливалось 20 мл метанола и 20 мл хлороформа. Затем при перемешивании и без нагревания поочерёдно растворялось 0,262 гр. (0,001 моль) трифенилфосфина, 0,232 гр. (0,001 моль) оксадиазола, после чего добавлялось 0,190 гр. (0,001 моль) иодида меди(I), далее реакционная смесь нагревалась до 60 °С и перемешивалась в те-

чение 15 минут, затем нагрев выключался и смесь продолжала перемешиваться дополнительно в течение 40 минут. Затем 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 ёмкость снабжалась тонкой проницаемой плёнкой для замедления процесса испарения с целью повышения качества целевого продукта. В течение последующих двух суток на стенках ёмкости аккумулировалась смесь из целевого продукта и непрореагировавших реагентов, целевой продукт осаждался в виде желтых, ромбических кристаллов, люминесцирующих при облучении ультрафиолетом жёлто-оранжевым цветом. Структурная формула полученного Cu(I) металлоорганического соединения представлена на вставке рис. 1.

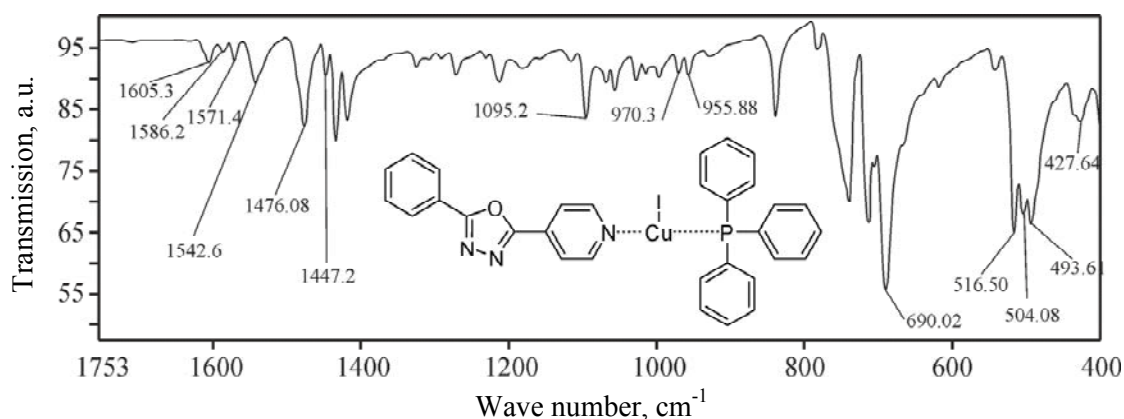


Рис. 1. ИК-спектры прохождения 2-(4-перидил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди и молекулярная структура полученного соединения (вставка)

Процесс формирования тонких пленок из исходных порошковых материалов выполнялся с использованием центрифуги ПЭ 6900 методом послойного осаждения. В качестве растворителя применялся неароматический хлороформ CH_3 . Масса порошковых материалов контролировалась с помощью высокоточных аналитических весов Сартосом SE124-С. Концентрация исходных веществ в растворе составляла 1 мг/мл. После тщательного перемешивания и выдерживания не менее 48 часов при комнатной температуре полученный раствор объемом 1 мл наносился с использованием пипеточного дозатора на оптически прозрачные диэлектрические и проводящие подложки. Скорость вращения центри-

фуги постепенно увеличивалась до 1500–3000 об/мин с шагом в 500 об/мин.

Инфракрасные спектры 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} . Спектры люминесценции исследовались с использованием прибора Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-YvonInc) при комнатной температуре. Для определения оптимального максимума возбуждающего излучения применялась стандартная методика импульсного возбуждения, которая включает многократное облучение рабочих слоев органических плёночных структур. С учётом па-

раметров максимумов возбуждения были измерены спектры люминесценции. Оценка морфологии поверхности тонких пленок Cu(I) осуществлялась при помощи отражающей и просвечивающей микроскопии на микроинтерферометре ЛОМО МиИ-4М с дополнительным освещением, полупроводниковым лазером и удлинённым оптическим путем на ПЗС матрицы от ¼FF – ½FF и разрешением от 0,5 до 15 Мп. Термогравиметрическое исследование (ТГА) осуществлялось при помощи ТГ анализаторов PerkinElmer STA6000.

Проводящие свойства в режиме постоянного тока исследовались при помощи анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500A. В процессе исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) металлоорганических соединений Cu(I) раствор наносился на алюминиевые тонкие плёнки, которые получены методом вакуумного напыления на ситалл, толщина которых составляла 120 нм и с сопротивлением – 20 Ом/кв [15], с последующим формированием «сэндвич» структуры Al–Cu(I)–ITO. Измерения проводились в диапазоне напряжений от –1 до 1 В. Алюминиевая тонкая пленка образует омический контакт с Cu(I), поскольку ее работа выхода соизмерима с работой выхода Cu(I). Геометрические параметры проводящих подложек составляли 10×10 мм.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Первичный анализ поверхности тонких пленок иодида меди показал относительную однородность полученных тонких плёнок

(рис. 2а). Толщина пленки Cu(I) составила приблизительно 2 мкм. На поверхности плёнки также наблюдалось образование отдельных агломераций диаметром ~40 мкм. Квантовый выход люминесценции, а именно значения энергий триплетных уровней соответствующих материалов, был определён на основе спектров фотолюминесценции. Расчёт относительного квантового выхода люминесценции проводился по следующей формуле (1):

$$Q = \frac{S}{S_{\text{эт}}} \times \frac{(1-R)}{(1-R_{\text{эт}})}, \quad (1)$$

где S – площадь под кривой спектра люминесценции, A – поглощение при длине волны возбуждения, R – коэффициент отражения. В качестве эталонов были использованы: хинин сульфат, родамин В и салицилат натрия, точность измерений составила 10 %.

Первоначально были установлены максимумы спектров возбуждения металлоорганического соединения Cu(I). Пик возбуждения для Cu(I) составил 465 нм (рис. 2б). Максимум люминесцентного спектра Cu(I) наблюдался в диапазоне от 510 до 740 нм (рис. 2б). Изученное металлоорганическое соединение продемонстрировало жёлто-оранжевое излучение с максимумом длины волны 625 нм. Также следует подчеркнуть высокую степень квантовой эффективности исследуемого соединения (EQE), которая составила 55,84 % (вставка рис. 2б). В результате наглядно продемонстрировано, что полученное металлоорганическое соединение Cu(I) в перспективе может быть использовано в качестве активных переизлучающих для полупроводниковых структур.

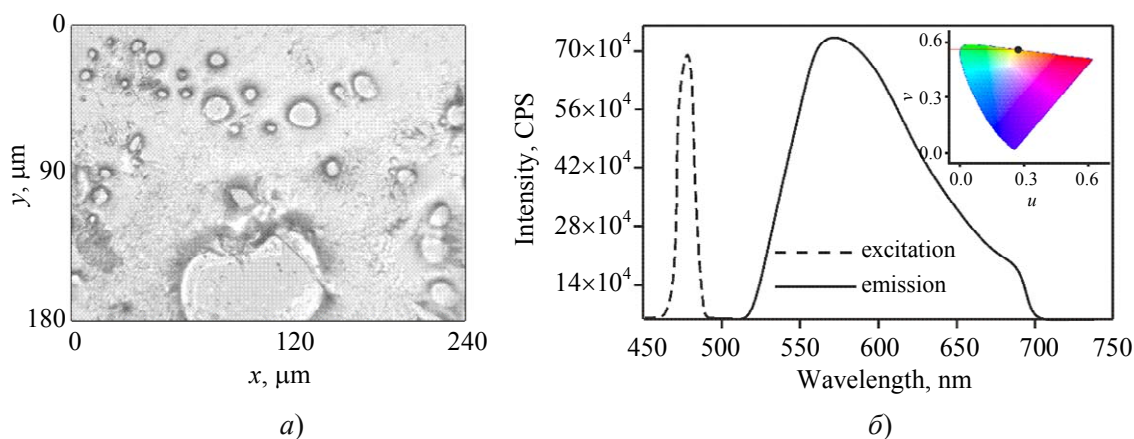


Рис. 2. Микрометрия поверхности иодида меди (а) и спектры возбуждения и люминесценции Cu(I)(б)

В полученном ИК-спектре зафиксированы полосы, лежащие в диапазоне $1605,3$ – $1447,2$ cm^{-1} и являющиеся характерными для колебания ароматического кольца, входящего в состав 2-(4-перидил)-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, характерного для связи $\text{Cu(I)}-\text{P}$ $1095,2$ cm^{-1} , возникающего вследствие образования координационной связи молекулы меди с донорным атомом фосфора трифенилфосфина. Ввиду техниче-

ских характеристик прибора запись сигналов с интенсивностью менее 400 cm^{-1} невозможна, однако потенциально в данной области должны содержаться характерные колебания по связям $\text{Cu(I)}-\text{I}$, а также $\text{Cu(I)}-\text{N}$ (рис. 1).

Проводящие и фотоэлектрические свойства исследуемых структур измерялись при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A с использованием экранирующей камеры («клетка Фарадея»). В качестве источника освещения использовалась интегрированная в камеру светодиодная матрица, спектр излучения которой представлен на рисунке 3а. Общая приходящая мощность на образец составила приблизительно 60 мВ, а плотность ее потока – порядка 300 $\text{В}/\text{м}^2$.

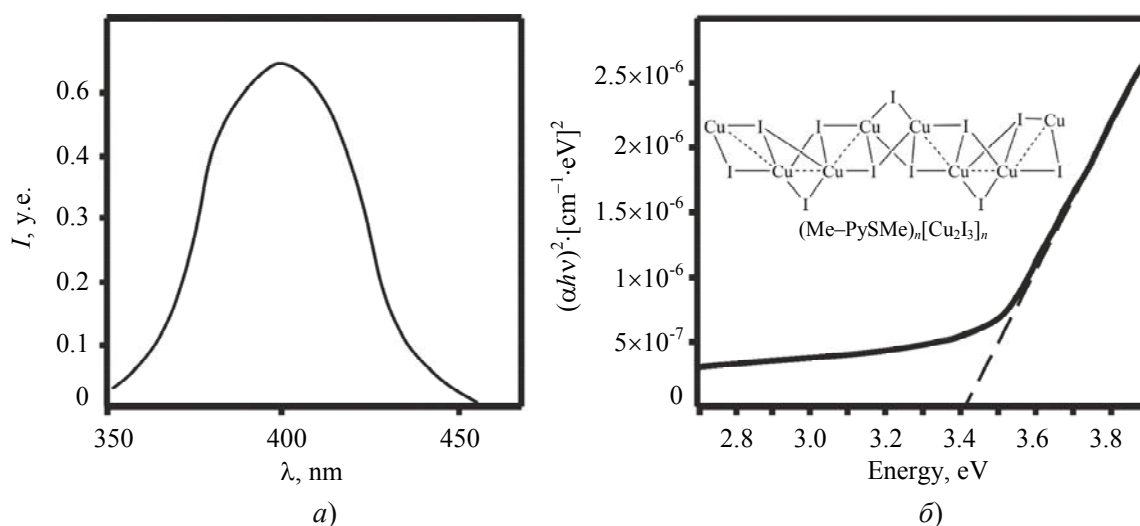


Рис. 3. а) – спектр излучения LED матрицы, б) – оптическая ширина запрещенной зоны иодида меди

Для учета смещения фундаментальной полосы поглощения было выдвинуто предположение о поглощении зона-зона при косвенных разрешенных переходах с коэффициентом 2 [17, 18].

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (2)$$

где α – коэффициент поглощения, A – константа, $h\nu$ – энергия оптического кванта, E_g – ширина запрещенной зоны материала.

Оценка влияния атомарности стехиометрии молекул Cu(I) на смещение края фундаментального поглощения и изменения ширины запрещенной зоны металлоорганического

полупроводника показала значение $3,4$ эВ (рис. 3б). По данным ТГА (рис. 4а) установлено, что в интервале температур 180 – 200 $^\circ\text{C}$, происходит потеря массы вплоть до 55 %, сопровождающаяся эндотермическим эффектом. Это соответствует удалению координированной молекулы воды. Соединение термически стабильно до температуры 350 $^\circ\text{C}$. Нагревание выше 350 $^\circ\text{C}$ приводит к медленному разложению образца. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о термической стабильности соединения 2-(4-перидил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин) иодид меди вплоть до 180 $^\circ\text{C}$.

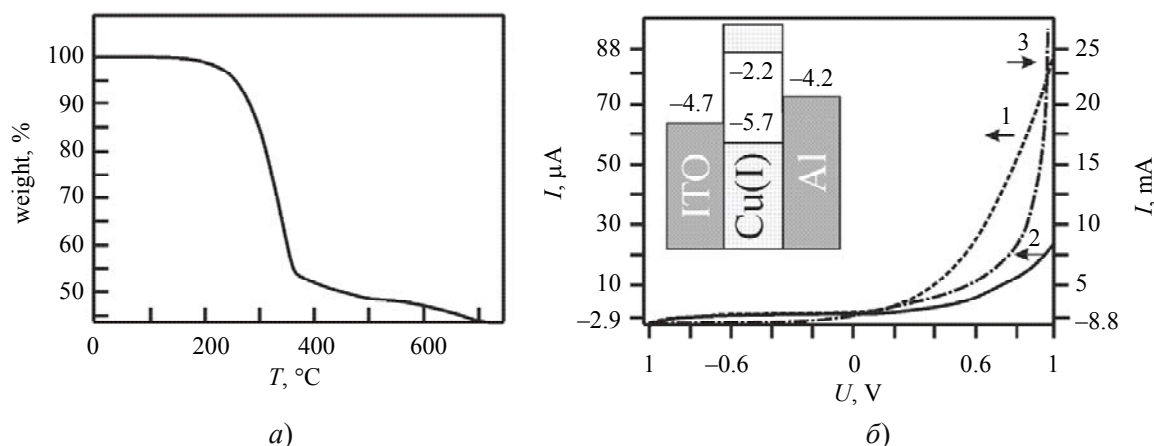


Рис. 4. Термогравиметрическое исследование полученного соединения Cu(I) (а); Темновые (2) и световые (1) вольтамперные характеристики структуры ITO–Cu(I)–Al (б)

Исследование проводящих свойств, в том числе фотопроводимости, осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ). Измерения проводились в диапазоне напряжений от -1 до 1 В. На рисунке 4б представлены темновые и световые ВАХ структуры ITO–Cu(I)–Al (кривые 1 и 2), в контактной системе ITO–Al (кривая 3). Общий вид зависимостей тока от напряжения – нелинейный, несимметричный и в пределах экспериментального цикла стабильный. Световое воздействие ультрафиолетовым излучением на структуру Al–Cu(I)–ITO привело к увеличению силы тока при прямом направлении с $25 \mu\text{A}$ до $88 \mu\text{A}$ за счет генерации фотоиндуцированных носителей заряда в цепочке меди, «легированной» йодом (вкладка рис. 3б [19]).

ширины запрещенной зоны показала значение $3,4$ эВ. Фотоэлектрические характеристики системы Al–Cu(I)–ITO, в сравнении с темновыми ВАХ, показали увеличение прямых токов с $25 \mu\text{A}$ до $88 \mu\text{A}$ под действием УФ-излучения. Подробные фотохимические механизмы, ответственные за большое изменение электропроводности, вызванное ультрафиолетовым излучением в полимере, кажутся очень сложными и станут предметом будущих исследований.

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

Заключение

В данной работе были исследованы фотоэлектрические и спектральные свойства тонких плёнок соединения 2-(4-перидил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолий (трифенилфосфин)идид меди. Исследование спектров в ИК-диапазоне показало наличие множества пиков поглощения, соответствующих данному классу веществ. По результатам исследований люминесцентных свойств наглядно продемонстрирована перспектива применения Cu(I) в качестве активных переизлучающих слоёв, квантовая эффективность данного материала составляет $55,84\%$. Максимум возбуждения такого комплекса наблюдался при длине волны 465 нм и соответствующем переизлучении в диапазоне 510 – 740 нм. Оценка оптической

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mirzadeh N., Privér S. H., Blake A. J., Schmidbaur H., Bhargava S. K. / Chemical Reviews. 2020.
2. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Aldred M. P. / Chemical Society Reviews. 2017. Vol. 46. P. 915–1016.
3. Wang W., Zhang Y., Jin W. J. / Coordination Chemistry Reviews. 2020. Vol. 404. P. 213107.
4. Li H.-Y., Zhao S.-N., Zang S.-Q., Li J. / Chemical Society Reviews. 2020.
5. Liu Y., Yiu S.-C., Ho C.-L., Wong W.-Y. / Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion. 2018. Vol. 375. P. 514.
6. Tsuge K., Chishina Y., Hashiguchi H., Sasaki Y., Kato M., Ishizaka S., Kitamura N. / Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 306. P. 636–651.
7. Bissessar D., Thierry T., Egly J., Giuso V., Achard T. / Symmetry. 2023. Vol. 15. P. 1210.
8. Yam V. W.-W., Au V. K.-M., Leung S. Y.-L. / Chemical Reviews. 2015. Vol. 115. P. 7589–7728.

9. Hashimoto M., Igawa S., Yashima M., Kawata I., Hoshino M., Osawa M. / Journal of the American Chemical Society. 2011. Vol. 133. P. 10348–10351.
10. Gusev A., Kiskin M., Braga E., Zamnius E. / Royal Society of Chemistry RSC Advances January. 2013. Vol. 13. P. 3899–3909.
11. Jiang H., Hu W. / Angewandte Chemie International Edition. 2018. Vol. 59. P. 1408–1428.
12. Dobužinskas R., Poškus A., Viliūnas M., Jankauskas V., Daškevičienė M., Getautis V., Arlauskas K. / Physica Status Solidi. 2019.
13. Ahmad Z., Zafar Q., Sulaiman K., Akram R., Karimov K. / Sensors. 2013. Vol. 13. P. 3615–3624.
14. Gusev A. N., Mazinov A. S., Tyutyunik A. S., Baryshnikov G. V. / Tech. Phys. 2021. Vol. 66. P. 84–92.
15. Gusev A. N., Mazinov A. S., Shevchenko A. I., Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S., Braga E. V. / Tech. Phys. Lett. 2019. Vol. 45. P. 997–1000.
16. Gusev A., Braga B., Zamnius E., Kiskin M., Ali A., Baryshnikov G., Linert W. / Dalton Trans. 2023. Vol. 52. P. 14995–15008.
17. Saravanan S., Anantharaman M. R., Venkatachalam S., Avasthi D. K. / Vacuum. 2007. Vol. 82. P. 56–60.
18. Gusev A. N., Mazinov A. S., Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S. / Radio Electronics, Nanophysics and Information Technologies. 2019. Vol. 11. P. 331–336.
19. Strelnik I. D., Kolesnikov I. E., Kalinichev A. A., Gerasimova T. P., Akhmadgaleev K. D., Dayanova I. R., Karasik A. A. / Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. P. 457–471.

PACS: 73.61.–r, 81.07.Pr

Increase in conductivity in 2-(4-peridil)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolium (triphenylphosphine) copper iodide films when exposed to UV radiation

A. S. Tyutyunik*, V. B. Orlenson, A. S. Mazinov and A. N. Gusev

V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Republic of Crimea Russia

*E-mail: tyutyunikas@mail.ru

Received 9.06.2025; revised 23.06.2025; accepted 5.06.2025

The paper presents a study of optical, luminescent and electrical characteristics of organometallic compounds based on copper iodide, the method of obtaining, microscopy, and the results of IR spectroscopy of thin-film structures. The results of the current-voltage characteristics of Cu(I) in the ITO–Al contact system are presented. As a result of the analysis of the current-voltage characteristics, it was demonstrated that thin films of copper iodide have rectifying light characteristics under the action of ultraviolet radiation. It is shown that irradiation of experimental structures with electromagnetic radiation of the UV range led to an increase in direct currents by 3.5 times.

Keywords: thin films; volt-amp characteristics; quantum efficiency; copper iodide.

REFERENCES

1. Mirzadeh N., Privér S. H., Blake A. J., Schmidbauer H. and Bhargava S. K., Chemical Reviews (2020).
2. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J. and Aldred M. P., Chemical Society Reviews **46**, 915–1016 (2017).
3. Wang W., Zhang Y. and Jin W. J., Coordination Chemistry Reviews **404**, 213107 (2020).
4. Li H.-Y., Zhao S.-N., Zang S.-Q. and Li J., Chemical Society Reviews (2020).
5. Liu Y., Yiu S.-C., Ho C.-L. and Wong W.-Y., Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion **375**, 514 (2018).
6. Tsuge K., Chishina Y., Hashiguchi H., Sasaki Y., Kato M., Ishizaka S. and Kitamura N., Coordination Chemistry Reviews **306**, 636–651 (2016).
7. Bissessar D., Thierry T., Egly J., Giuso V. and Achard T., Symmetry **15**, 1210 (2023).
8. Yam V. W.-W., Au V. K.-M. and Leung S. Y.-L., Chemical Reviews **115**, 7589–7728 (2015).
9. Hashimoto M., Igawa S., Yashima M., Kawata I., Hoshino M. and Osawa M., Journal of the American Chemical Society **133**, 10348–10351 (2011).

10. Gusev A., Kiskin M., Braga E. and Zamnius E., Royal Society of Chemistry RSC Advances January **13**, 3899–3909 (2013).
11. Jiang H. and Hu W., Angewandte Chemie International Edition **59**, 1408–1428 (2018).
12. Dobužinskas R., Poškus A., Viliūnas M., Jankauskas V., Daškevičienė M., Getautis V. and Arlauskas K., Physica Status Solidi (2019).
13. Ahmad Z., Zafar Q., Sulaiman K., Akram R. and Karimov K., Sensors **13**, 3615–3624 (2013).
14. Gusev A. N., Mazinov A. S., Tyutyunik A. S. and Baryshnikov G. V., Tech. Phys. **66**, 84–92 (2021).
15. Gusev A. N., Mazinov A. S., Shevchenko A. I., Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S. and Braga E. V., Tech. Phys. Lett. **45**, 997–1000 (2019).
16. Gusev A., Braga B., Zamnius E., Kiskin M., Ali A., Baryshnikov G. and Linert W., Dalton Trans. **52**, 14995–15008 (2023).
17. Saravanan S., Anantharaman M. R., Venkatachalam S. and Avasthi D. K., Vacuum **82**, 56–60 (2007).
18. Gusev A. N., Mazinov A. S., Tyutyunik A. S. and Gurchenko V. S., Radio Electronics, Nanophysics and Information Technologies **11**, 331–336 (2019).
19. Strelnik I. D., Kolesnikov I. E., Kalinichev A. A., Gerasimova T. P., Akhmadgaleev K. D., Dayanova I. R. and Karasik A. A., Mendeleev Communications **34**, 457–471 (2024).

Об авторах

Тютюник Андрей Сергеевич, к.ф.м.-н., младший научный сотрудник, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Физико-технический институт (295007, Россия, Республика Крым, Симферополь, просп. Вернадского, 4). E-mail: tyutyunikas@mail.ru SPIN-код: 9764-5385, AuthorID: 1029125, orcid.org/0000-0002-8270-3820, Scopus ID: 57211513819

Орленсон Вульф Борисович, младший научный сотрудник, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Крымская астрофизическая обсерватория (295007, Россия, Республика Крым, Симферополь, просп. Вернадского, 4).

Мазинов Алим Сейт-Аметович, д.ф.-м.н., заведующий кафедрой радиофизики и электроники, доцент, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Физико-технический институт (295007, Россия, Республика Крым, Симферополь, просп. Вернадского, 4). E-mail: mazinovas@cfuv.ru SPIN-код: 7412-4956, AuthorID: 754027, orcid.org/0000-0001-8015-8841

Гусев Алексей Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой общей и физической химии, биолого-химический факультет, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Институт биохимических технологий, экологии и фармации (295007, Россия, Республика Крым, Симферополь, просп. Вернадского, 4). E-mail: galex0330@gmail.com SPIN-код: 7536-3490, AuthorID: 226531, orcid.org/0000-0001-5674-1519