

13.1

Сенсор на основе органической квазидвумерной структуры для оценки летучих органических соединений

© А.Н. Лачинов¹, Д.Д. Карамов¹, А.Ф. Галиев¹, А.А. Лачинов¹, Е.В. Кузина², Т.Ю. Коршунова²

¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

² Уфимский институт биологии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

E-mail: azat-red@ya.ru

Поступило в Редакцию 29 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2023 г.

Принято к публикации 14 февраля 2024 г.

Исследовано влияние летучих органических соединений на сопротивление квазидвумерной области раздела полимер/полимер в переменном электрическом поле. Показано, что исследованная структура может быть перспективной для изготовления биологических сенсоров резистивного типа. Отличительной особенностью сенсора является большое абсолютное и относительное изменение сопротивления, что может быть использовано для отслеживания процессов выделения летучих органических соединений *in situ*.

Ключевые слова: сенсор, органические материалы, диэлектрики, летучие органические соединения.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.10.57708.19820

Прогресс в области интернет-технологий (IoT) стал драйвером развития гибких/носимых датчиков газа. В этом отношении резистивные газовые датчики привлекли к себе большое внимание из-за их высокой чувствительности, стабильности, низкого энергопотребления, низких эксплуатационных расходов и простой интеграции в носимую электронику. Электропроводящие полимерные материалы все чаще используются в качестве электронных материалов в резистивных датчиках газа [1–3].

В связи с этим наблюдается значительный рост интереса к дешевым, простым в эксплуатации датчикам [4,5]. Основные проблемы резистивных сенсоров — низкая чувствительность, селективность и узкий диапазон изменений измеряемого параметра. Это вызвано низкой подвижностью носителей заряда органических полупроводников [3].

Одним из способов повышения подвижности носителей заряда может быть использование интерфейсной проводимости вдоль областей, разделяющих две полимерные пленки [6]. Ранее в работе [7] была получена концентрационная зависимость проводимости границы раздела полимерных пленок в атмосфере различных летучих органических соединений (ЛОС).

Целью настоящей работы является исследование возможности использования квазидвумерной структуры, сформированной на границе раздела двух субмикронных пленок органического диэлектрика — полидифениленфталаида [7–9], в качестве основы газового сенсора для биологических приложений.

Экспериментальные образцы состояли из двух полимерных пленок со встроенными между ними электродами (рис. 1). Нижняя пленка формировалась на предметном стекле методом центрифугирования из раствора полимера в циклогексаноне при 2000 rpm в течение

1 min. После нанесения пленки образец подвергался двухэтапной сушке: в течение 60 min при нормальных условиях, затем 60 min при температуре 150°C в вакууме. Далее методом термодиффузионного напыления формировались электроды из золота толщиной 50 nm, протяженностью 2 mm, расстояние между электродами ~ 30 μm. Верхний слой полимера изготавливали по описанной выше технологии, толщина полимерных слоев составляла 800 nm для нижнего и 200 nm для верхнего слоя и задавалась весовой концентрацией полимера в растворе. Контроль морфологии поверхности и толщины функциональных слоев на всех стадиях изготовления образцов осуществлялся с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA II (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия).

В качестве биологического объекта был выбран штамм микроскопического гриба *Alternaria alternata* ВКМ F-3047 (*A. alternata*), который является одним из основных патогенов, вызывающих послеуборочную гниль овощей и фруктов [10,11]. Известно, что метаболизм углеводов микромицетами приводит к образованию различных органических кислот, при этом карбоновые кислоты накапливаются в среде при так называемом „отклоненном“ обмене, в общем случае углеводы могут быть катаболизированы микромицетами до углекислоты и воды. В зависимости от условий культивирования и фаз роста гриба в процессе развития в окружающей среде идентифицируются также такие ЛОС, как ацетальдегид, ацетон, метанол, изопропанол, этанол, изобутанол и др. [12].

Сенсор подключался к переменному источнику питания с действующим значением напряжения 1 V частотой 530 Hz. Данные параметры подобраны для обеспечения высокого отклика сенсора [5]. Частотные зависимости сопротивления сенсора представлены на рис. 2.

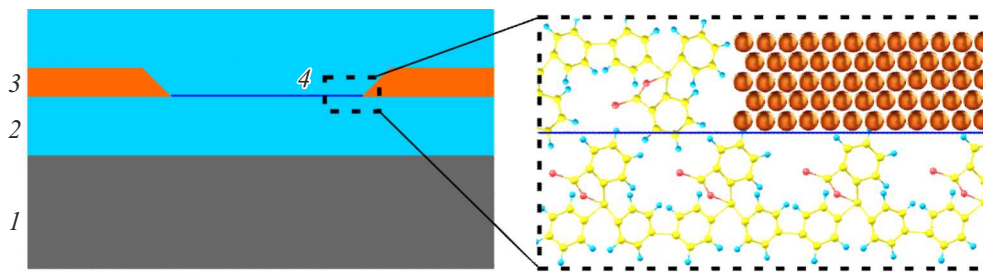


Рис. 1. Схематическое изображение конструкции сенсора и функциональных слоев. 1 — подложка, 2 — полимерная пленка, 3 — электроды, 4 — квазидвумерная область и ее увеличенное изображение (справа).

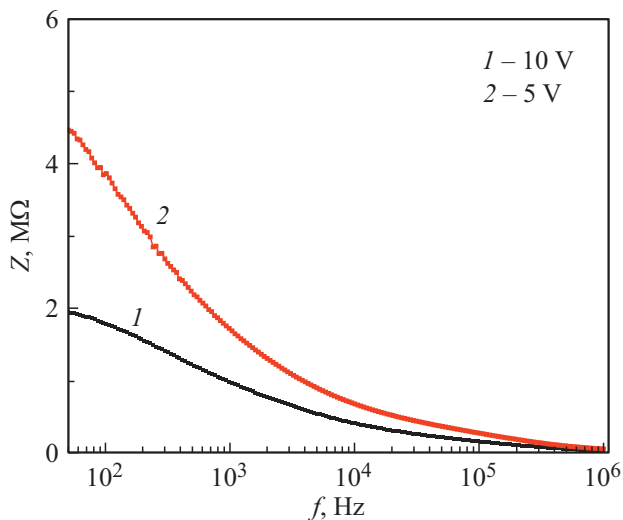


Рис. 2. Зависимость импеданса сенсора от частоты при двух значениях действующего напряжения.

В эксперименте были использованы три колбы объемом 350 ml: 1) колба с атмосферным воздухом; 2) колба со слоем стерильного картофельно-глюкозного агара (КГА) высотой около 10 mm; 3) колба с КГА, инокулированным штаммом ВКМ F-3047. Посев проводили уколком в центр агаровой пластинки. Первые две колбы были необходимы для проведения сравнительного анализа. После установки сенсоров колбы были загерметизированы и помещены в помехозащищенную, светонепроницаемую ячейку. Измерения сопротивления проводили каждые 30 min в автоматизированном режиме в течение восьми суток.

Процесс жизнедеятельности *A. alternata* регистрировали посредством измерения радиуса колонии микромицета (рис. 3). В условиях поставленного эксперимента радиус имел нелинейную зависимость с выходом на насыщение в зависимости от времени.

Начальное сопротивление сенсора составляло ~ 2.0 MΩ. В контрольных колбах относительное сопротивление изменяется в пределах погрешности измерения (рис. 3). Сопротивление сенсора в колбе, содержащей штамм микромицета, уменьшается

с течением времени. Относительное изменение сопротивления сенсора первые шесть дней хорошо описывается прямой линией. За это время абсолютное изменение сопротивления составило ~ 0.4 MΩ. На седьмой день происходит существенное изменение сопротивления чувствительного элемента. К концу эксперимента сопротивление уменьшается до ~ 0.1 MΩ.

Сравнительный анализ полученных данных позволяет утверждать наличие хорошей корреляции изменения сопротивления сенсора с активностью жизнедеятельности микромицета. По-видимому, в первые дни развития колоний микромицета происходит постепенное накопление ЛОС в воздушном пространстве колбы. Таким образом, использованный в работе сенсор демонстрирует наличие отклика на изменение состава воздушной среды над колонией микромицета.

Ранее сообщалось о высокой чувствительности к изменению влажности, кислотности среды и концентрации паров этилового спирта [7] сенсоров в подобной конфигурации. Предположительным механизмом изменения сопротивления сенсора в зависимости от концентрации ЛОС является адсорбционно-полевой механизм. В этой

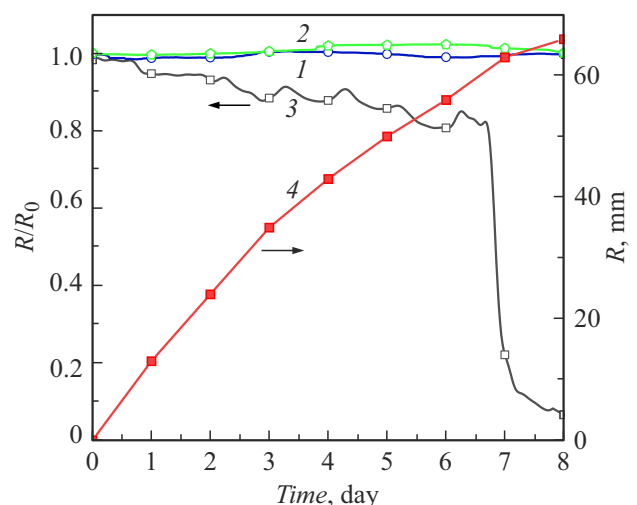


Рис. 3. Временные зависимости относительного сопротивления сенсора в колбе с воздухом (1), в колбе с КГА (2), в колбе, содержащей штамм микромицета (3). 4 — зависимость радиуса микромицета от времени.

модели предполагается, что адсорбированные на поверхность сенсора полярные молекулы создают электрическое поле, способное влиять на подвижность носителей заряда в тонком квазидвумерном слое [8,9].

Таким образом, показана возможность применения органического сенсора, содержащего квазидвумерный электроактивный слой, для качественной индикации изменения ЛОС в процессе жизнедеятельности микроорганизмов.

Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования РЦКП „Агидель“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.M. Cova, E. Rincón, E. Espinosa, L. Serrano, A. Zuliani, *Biosensors*, **12** (2), 51 (2022). DOI: 10.3390/bios12020051
- [2] S. MacDougall, F. Bayansal, A. Ahmadi, *Biosensors*, **12** (4), 239 (2022). DOI: 10.3390/bios12040239
- [3] P. Velusamy, C.-H. Su, P. Ramasamy, V. Arun, N. Rajnish, P. Raman, V. Baskaralingam, S.M.S. Kumar, S.C.B. Gopinath, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **53** (8), 1828 (2022). DOI: 10.1080/10408347.2022.2043145
- [4] R. Capuano, E. Paba, A. Mansi, A.M. Marcelloni, A. Chiominto, A.R. Proietto, E. Zampetti, A. Macagnano, L. Lvova, A. Catini, R. Paolesse, G. Tranfo, C. Di Natale, *Sensors*, **20** (14), 4004 (2020). DOI: 10.3390/s20144004
- [5] T. Lu, A. Al-Hamry, J.M. Rosolen, Z. Hu, J. Hao, Y. Wang, A. Adiraju, T. Yu, E.Y. Matsubara, O. Kanoun, *Chemosensors*, **9** (12), 360 (2021). DOI: 10.3390/chemosensors9120360
- [6] T. Zhang, H. Qi, Z. Liao, Y.D. Horev, L.A. Panes-Ruiz, P.S. Petkov, Z. Zhang, R. Shivhare, P. Zhang, K. Liu, V. Bezugly, S. Liu, Z. Zheng, S. Mannsfeld, T. Heine, G. Cuniberti, H. Haick, E. Zschech, U. Kaiser, R. Dong, X. Feng, *Nat. Commun.*, **10** (1), 4225 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-11921-3
- [7] R.B. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmееv, R.M. Gadiev, A.R. Yusupov, S.N. Salazkin, *Meas. Tech.*, **52** (4), 427 (2009). DOI: 10.1007/s11018-009-9277-4
- [8] D.D. Karamov, A.F. Galiev, A.A. Lachinov, K.I. Davlyatgareev, S.N. Salazkin, A.R. Yakhin, A.N. Lachinov, *Polymers*, **15** (16), 3366 (2023). DOI: 10.3390/polym15163366
- [9] A.R. Yusupov, R.M. Gadiev, A.N. Lachinov, V.M. Kornilov, L.R. Kalimullina, A.F. Galiev, M. Kian, S.N. Salazkin, *Synth. Met.*, **274**, 116733 (2021). DOI: 10.1016/j.synthmet.2021.116733
- [10] C. Shu, H. Zhao, W. Jiao, B. Liu, J. Cao, W. Jiang, *Scientia Horticulturae*, **256**, 108636 (2019). DOI: 10.1016/j.scienta.2019.108636
- [11] W. Li, Y. Long, F. Mo, R. Shu, X. Yin, X. Wu, R. Zhang, Z. Zhang, L. He, T. Chen, J. Chen, *J. Fungi*, **7** (11), 937 (2021). DOI: 10.3390/jof7110937
- [12] F. Weikl, A. Ghirardo, J.P. Schnitzler, K. Pritsch, *Sci. Rep.*, **6**, 22152 (2016). DOI: 10.1038/srep22152