

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS61.43.Gt, 73.63.-b УДК 537.312

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.254481

НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна
Тел. (032)239-45-64, e-mail: igor olenych@lnu.edu.ua

НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський

Анотація. Створено сенсорні елементи на основі гібридних плівок, що містять наноструктури поруватого кремнію та відновленого оксиду графену. Зареєстровано зменшення електричного опору та збільшення ємності сенсорних елементів у режимі змінного струму внаслідок адсорбції молекул етанолу. Для оцінки сенсорних властивостей гібридних плівок визначено концентраційні залежності адсорбційної здатності у діапазоні 0–4,5% і досліджено динамічні характеристики сенсорів етанолу на їх основі. Встановлено, що сенсорні плівки з різним співвідношенням наночастинок поруватого кремнію і відновленого оксиду графену мають максимальну чутливість до етанолу у різних діапазонах концентрацій. Керувати функціональними властивостями гібридних плівок можна змінюючи пропорцію їх компонентів. Час реакції сенсорних елементів на зміну концентрації молекул етанолу становить 40–50 с. Отримані результати розширюють перспективу застосування наносистем на основі поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: сенсор етанолу, адсорбційна здатність, наносистема, поруватий кремній, графен

POROUS SILICON NANOSYSTEMS FOR ETHANOL SENSOR

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii

Abstract. Sensory elements based on hybrid films containing porous silicon and reduced graphene oxide nanostructures have been created. A decrease in electrical resistance and an increase in the capacitance of sensor elements in the AC mode due to the adsorption of ethanol molecules have been registered. To assess the sensory properties of hybrid films, the concentration dependences of the adsorption ability in the 0–4.5% range were determined and the dynamic characteristics of ethanol sensors based on them were studied. It was found that sensor films with different ratios of porous silicon and reduced graphene oxide nanoparticles have the maximum sensitivity to ethanol in different concentration ranges. The functional properties of hybrid films can be controlled by changing the proportions of their components. The reaction time of sensory elements to changes in the concentration of ethanol molecules is 40–50 s. The obtained results expand the perspective of the application of nanosystems based on porous silicon in sensor devices.

Keywords: ethanol sensor, adsorption ability, nanosystem, porous silicon, graphene

Вступ

Стрімкий розвиток IoT-технологій і розширення спектру їх застосування у різних галузях людської діяльності, зокрема у промисловості, медицині та сільськогосподарському виробництві, потребує розробки нових і вдосконалення існуючих сенсорних систем для контролю та діагностики виробничих процесів, забезпечення екологічного моніторингу, безпеки та охорони здоров'я у режимі реального часу [1,2]. Особлива увага приділяється розробці недорогих і надійних газових сенсорів. Серед них важливе місце з погляду практичного застосування займають сенсори випарів етанолу, оскільки етанол широко використовується в технологічних процесах хімічної, фармацевтичної і харчової промисловості, для виробництва біопалива, контролю процесів бродіння, а також як маркер деяких захворювань і антисептик у медицині та у засобах особистої гігієни [3–5]. Ефективне і вчасне виявлення легкозаймистих випарів етанолу має вирішальне значення для промислової безпеки, а також дозволить уникнути потенційних економічних втрат і людських жертв, спричинених зловживанням етанолом.

Тому для виявлення етанолу в реальному часі широко використовуються недорогі та портативні твердотільні електрохімічні сенсори на основі цирконію [6] та напівпро-

відникові сенсори на основі оксидів металів [7–9]. Проте, недоліком металооксидних чутливих елементів зазвичай є низька чутливість та селективність, а також висока робоча температура [10]. З метою підвищення чутливості та селективності газових сенсорів сьогодні активно досліджуються наноструктуровані та композитні матеріали з надвисокою питомою поверхнею [11–14].

Надзвичайно перспективними в області сенсорної електроніки є наноструктури поруватого кремнію (por-Si), яких використовують як чутливі елементи сенсорів різних газів і парів органічних речовин [15,16]. Завдяки ефекту поля, зумовленому адсорбцією газових молекул, відбувається перерозподіл носіїв заряду у кремнієвих наноструктурах і зміна електричних характеристик поруватого шару [17]. Зазначені адсорбційно-електричні ефекти лежать в основі роботи газових сенсорів резистивного та ємнісного типів.

З іншого боку, розгалужена мережа пор por-Si є ідеальною основою для впровадження каталітичних матеріалів або наночастинок різної природи, що дає змогу формувати нанокompозити з покращеними сенсорними властивостями [18,19]. Враховуючи високу чутливість оксиду графену до молекул етанолу [20,21], можна очікувати, що синергетичне поєднання газодсорбційних властивостей на-

ночастинок por-Si і графену може покращити характеристики сенсорних елементів на основі таких наносистем. Крім того, нанолісти графену можуть бути використані як електродний матеріал для наноструктур por-Si [22,23]. У деяких випадках такий підхід може усунути небажаний вплив кремнієвої підкладки на електронні властивості наноструктур por-Si. Тому мета роботи полягала у вивченні можливості застосування наносистем, одержаних шляхом змішування відокремлених від кремнієвої підкладки наноструктур por-Si і відновленого оксиду графену (rGO), як чутливих елементів сенсорів етанолу.

Експеримент

Як чутливі до етанолу елементи використовувались гібридні наносистеми, виготовлені шляхом поєднання двох перспективних сенсорних матеріалів – наноструктур por-Si та графенових нанолістів. Дрібнодисперсний порошок por-Si одержано шляхом механічного відділення від монокристалічної підкладки поруватого шару, виготовленого методом фотоелектрохімічного травлення кремнієвих пластин електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом см в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів HF: C₂H₅OH = 1: 1. Густина анодного струму і тривалість процесу травлення становили 30 мА/см² і 10 хв, відповідно. Робоча поверхня кремнієвої пластини додатково опромінювалася лампою розжарювання потужністю 500 Вт для ефективного перебігу електрохімічних реакцій та утворення поруватого шару на n-Si [24]. Після очищення поруватого шару дистильованою водою та висушування на повітрі наночастинки por-Si були відокремлені від поверхні пластини.

Іншим компонентом гібридної наносистеми був графен, отриманий методом хімічного відновлення оксиду графену із застосуванням відновників [25,26]. Зокрема, нанолісти rGO були одержані у результаті диспергування водної суспензії оксиду графену з концентрацією 2 мг/мл виробництва Biotool (Німеччина) ультразвуковою обробкою упродовж 20 хв під дією гідрозину моногідрату. Для запобігання

агрегації наночастинок rGO використовували 0,2 М водний розчин додецилбензолсульфату натрію. Дрібнодисперсний порошок por-Si змішували з суспензією rGO в пропорціях por-Si: rGO = 2:1 і 3:1. Отримані суміші наносили на підготовлені підкладки з електричними контактами товщиною близько 1 мкм, відстань між якими становила 1 мм, і висушували за кімнатної температури упродовж двох діб. У результаті були отримані чутливі елементи газового сенсора на основі наноструктур por-Si і rGO планарного типу, схема яких зображена на рис. 1. Поверхня наносистем por-Si-rGO була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) “Selmi” у режимі вторинних електронів.

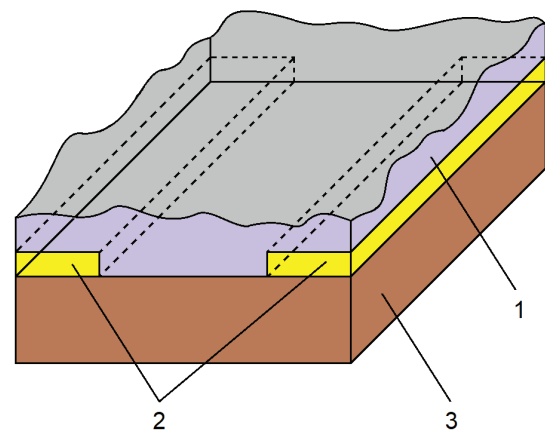


Рис. 1. Схема планарного сенсорного елемента: 1 – плівка por-Si – rGO, 2 – електричні контакти, 3 – діелектрична підкладка.

Адсорбційно-десорбційні процеси у сенсорних елементах на основі наносистем por-Si-rGO за впливу молекул етанолу досліджували у герметичній камері з контрольованим газовим середовищем. Зокрема, для забезпечення заданої концентрації молекул етанолу у повітрі в камеру дозовано вносили і повністю випаровували необхідну кількість етилового спирту. Конструкція експериментальної камери дає змогу контрольовано збільшувати концентрацію етанолу з кроком 0,4%. Додатково контролювали відносну вологість повітря у камері за допомогою сенсора “Honeywell” ННН-4000–004. У ході експериментальних до-

сліджень відносна вологість повітря у камері становила 57–63%. Електричний опір та ємність отриманих сенсорних елементів вимірювали при кімнатній температурі в режимі змінного струму за допомогою R, L, C вимірювача E7–20 на частоті 1 кГц.

Результати та їх обговорення

Дослідження морфології поверхні сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO проводили методом СЕМ (Рис. 2). На основі аналізу СЕМ-зображень встановлено, що суміш наночастинок por-Si і rGO після висихання осажденної суспензії утворює на підкладці немонолітну і неоднорідну плівку, товщина якої, за нашими оцінками, не перевищує декількох мікрометрів. Розміри кремнієвих наноструктур становлять від кількох десятків до сотень нанометрів. Окремі наночастинки por-Si і rGO об'єднуються в кластери, розмір яких може досягати кількох мікрометрів. У свою чергу, з'єднання цих кластерів утворює провідний шлях між електродами сенсорного елемента. Слід зазначити, що нанолісти rGO, які оточують наноструктури por-Si, можуть не тільки підвищити чутливість газових сенсорів, але й завдяки перколяційним процесам зменшити опір сенсорних елементів. Сенсорні плівки на основі наносистеми por-Si-rGO демонструють більшу пористість, ніж нанокомпозитні плівки на основі сполучених полімерів [27], що забезпечує збільшення робочої поверхні чутливих елементів.

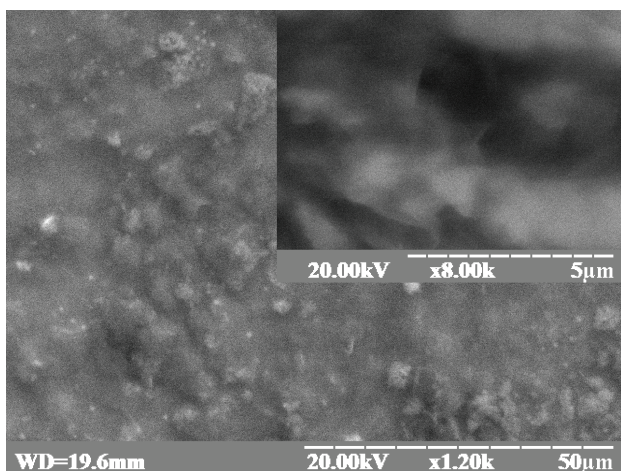


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні сенсорної плівки por-Si-rGO.

На основі експериментальних досліджень було виявлено, що електричні характеристики наносистем por-Si-rGO суттєво залежать як від складу матеріалу, так і від навколишнього атмосфери (рис. 3). Зокрема, наносистеми з більшим вмістом нанолістів rGO характеризувались меншим опором і більшою ємністю, що може бути пов'язано з більшою площею контакту до наноструктур por-Si та утворенням перколяційних кластерів у системі наночастинок rGO, опір яких значно нижчий за опір por-Si.

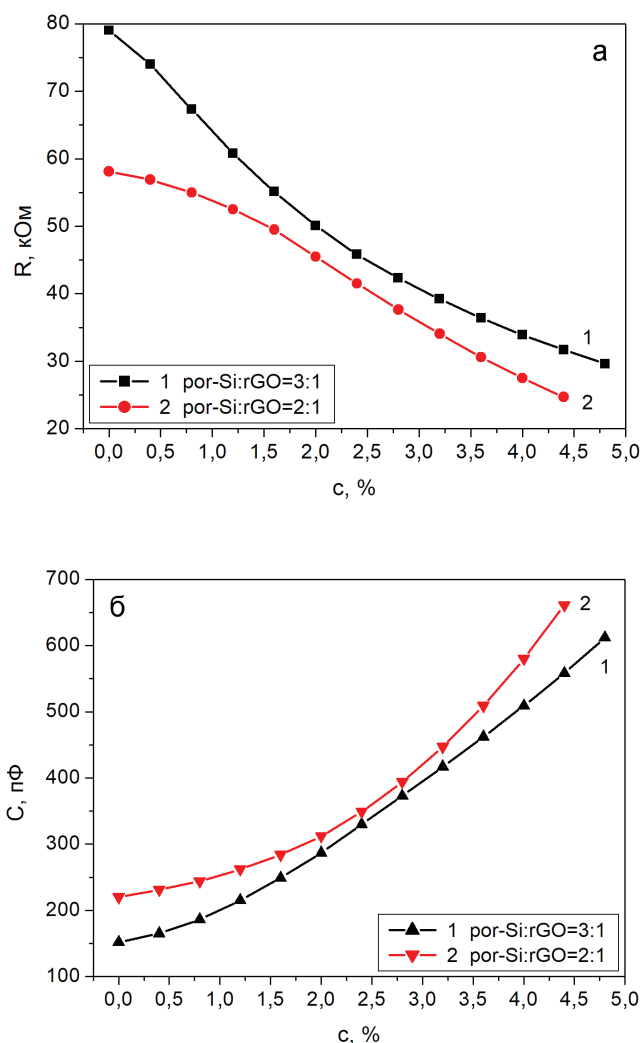


Рис. 3. Залежність електричного опору (а) та ємності (б) сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO від концентрації молекул етанолу: 1 – por-Si: rGO = 3:1; 2 – por-Si: rGO = 2:1.

У режимі змінного струму провідність кремнієвих і карбонових наноструктур та ефективність електричного контакту між ними визначають резистивну складову імпедансу, а перенесення заряду через границі між наночастинками формує механізм ємнісної складової повного опору чутливих елементів на основі por-Si-rGO . Зазначені особливості перенесення заряду у таких наносистемах зумовлюють різну дисперсію електричних характеристик у різних частотних діапазонах [28].

Заповнення робочої камери парами етанолу спричинило зменшення електричного опору та збільшення ємності сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO у режимі змінного струму. Отримані залежності можна пояснити взаємодією адсорбованих молекул етанолу з поверхнею гібридної плівки, яка за рахунок адсорбційно-електричних ефектів зумовлює зміну електронної структури як кремнієвих, так і графенових наночастинок і, як наслідок, зміну концентрації вільних носіїв заряду в наноструктурах. Крім того, ймовірно зростає ефективна діелектрична проникність наносистем por-Si-rGO внаслідок адсорбції етанолу, який має більшу діелектричну проникність ($\epsilon = 26,8$) порівняно з кремнієм. Поєднання усіх цих ефектів формує результуючу електричну реакцію сенсорних елементів на основі por-Si-rGO на зміну концентрації молекул етанолу.

Вимірювання виявили більшу зміну опору зразків із більшим вмістом наночастинок por-Si у разі підвищення об'ємної концентрації молекул етанолу в діапазоні 0–2% (див. рис. 3, а). Слід зазначити, що у цьому ж діапазоні концентрацій етанолу більша зміна ємності також спостерігалась у наносистемах зі співвідношенням компонентів $\text{por-Si: rGO} = 3:1$ (див. рис. 3, б).

Для оцінки сенсорних властивостей наносистеми por-Si-rGO було обчислено адсорбційну здатність γ чутливих елементів резистивного та ємнісного типів до дії молекул етанолу за допомогою рівняння [29]

$$\gamma = \frac{\Delta S/S}{\Delta c/c},$$

де $\Delta S/S$ – відносна зміна електричних характеристик (а саме опору або ємності) сенсорних елементів, а $\Delta c/c$ – відносна зміна концентрації молекул етанолу в робочій камері. Залежність адсорбційної здатності резистивних і ємнісних сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO з різними співвідношенням компонентів від концентрації молекул етанолу показано на рис. 4.

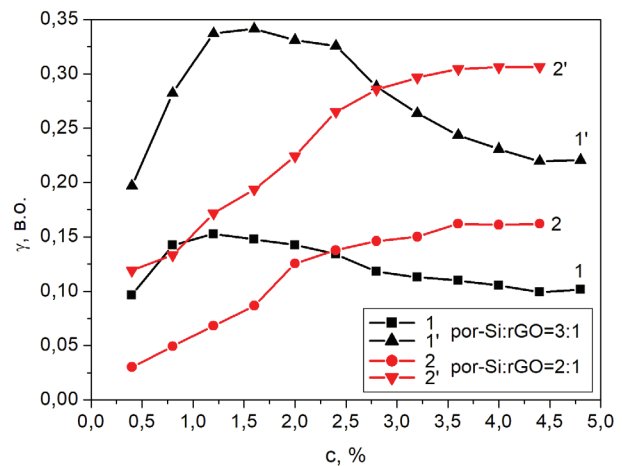


Рис. 4. Залежності адсорбційної здатності резистивних (1, 2) та ємнісних (1', 2') сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO від концентрації молекул етанолу: 1, 1' – $\text{por-Si: rGO} = 3:1$; 2, 2' – $\text{por-Si: rGO} = 2:1$.

Аналіз отриманих залежностей дає змогу зробити висновок, що у досліджуваному діапазоні концентрацій чутливість сенсорних елементів ємнісного типу до дії молекул етанолу є дещо вищою, ніж резистивного типу. Усунення шунтуючого впливу кремнієвої підкладки і використання для електричного з'єднання наноструктур por-Si чутливих до етанолу графенових наночастинок забезпечує підвищення чутливості запропонованих планарних сенсорних елементів порівняно з ємнісними сенсорами етанолу на основі сандвіч-структур por-Si [30]. Варто зазначити, що наносистеми por-Si-rGO з різними співвідношеннями компонентів володіють максимальною чутливістю у різних діапазонах концентрацій молекул етанолу. Зокрема, як резистивні, так і ємнісні сенсорні елементи на основі наносистеми з більшим вмістом кремнієвих наночастинок

(por-Si: rGO = 3:1) характеризуються максимальною адсорбційною здатністю у діапазоні 1,0–2,5%. Натомість гібридний наноматеріал із співвідношенням компонентів por-Si: rGO = 2:1 є більш чутливим до дії молекул етанолу у концентраційному діапазоні 3,5–4,5%. Більш того, змінюючи пропорцію компонентів наносистеми por-Si: rGO можна налаштувати максимальну чутливість, а значить і селективність, сенсорного елемента до певного типу газів. Зокрема у діапазоні низьких концентрацій (до 2,5%) такий підхід забезпечує різну чутливість сенсора до молекул етанолу та аміаку [28].

Оскільки розгалужена система пор зумовлює високу чутливість електричних характеристик por-Si і нанокомпозитів на його основі до адсорбції молекул різних газів, зокрема водяної пари у повітрі, то забезпечення необхідної селективності до газу-аналіту потребує застосування додаткових механізмів розпізнавання газів. Одним з таких механізмів може бути комп'ютерний аналіз перехресної чутливості матриці сенсорних елементів, кожен з яких завдяки різній пропорції наночастинок гібридної плівки por-Si: rGO характеризується індивідуальним профілем функції перетворення. Аналіз сукупного відгуку багатоеlementної сенсорної системи дасть змогу ідентифікувати газ і визначити його концентрацію з поправкою на значення відносної вологості повітря.

Важливою динамічною характеристикою сенсорних матеріалів при дослідженні адсорбційно-десорбційної взаємодії з газоподібними середовищами є час відгуку сенсорного елемента на зміну концентрації досліджуваного газу. Аналізуючи часові залежності опору сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO, які показані на рис. 5, можна зробити висновок, що взаємодія наноматеріалу з молекулами етанолу має характер фізичної адсорбції, оскільки початкові значення опору газочутливих елементів відновлюється після видалення парів етанолу з експериментальної камери навіть без їх нагрівання. Час реакції і час відновлення сенсора етанолу не перевищує однієї хвилини при кімнатній температурі і майже не залежить від співвідношення компонентів наносистеми por-Si-rGO.

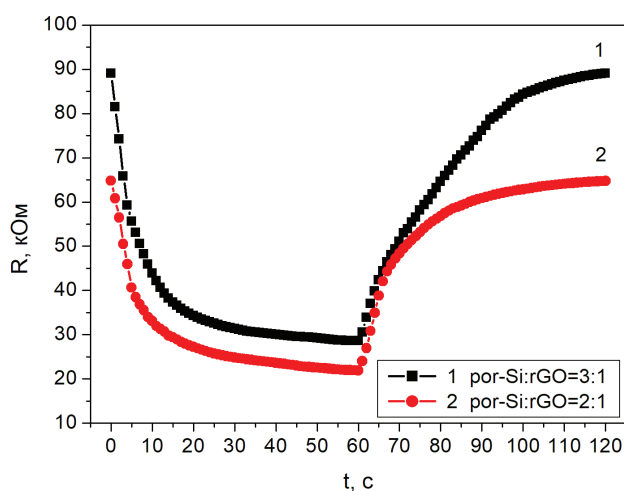


Рис. 5. Відгук електричного опору сенсорних елементів на основі наносистеми por-Si-rGO на зміну концентрації молекул етанолу: 1 – por-Si: rGO = 3:1; 2 – por-Si: rGO = 2:1.

Висновки

У роботі отримано сенсорні плівки por-Si-rGO шляхом випаровування суспензії, що містить суміш відокремлених від підкладки наноструктур por-Si і наночастинок rGO. На основі аналізу СЕМ-зображення поверхні гібридних плівок встановлено, що окремі наночастинок агреговані у кластери розміром декілька мікрометрів та утворюють немонолітні плівки з поруватою структурою і великою площею поверхні. Морфологія одержаних плівок сприяє підвищенню чутливості сенсорних елементів до адсорбції газових молекул.

Встановлено, що наносистеми por-Si-rGO з вищим вмістом карбонових наночастинок характеризуються меншим електричним опором і більшою ємністю. На основі дослідження адсорбційно-десорбційних процесів у діапазоні концентрацій пари етанолу у повітрі 0,4–4,8% встановлено, що адсорбція молекул етанолу зумовлює зменшення опору та збільшення ємності сенсорних елементів на основі гібридних наносистем у режимі змінного струму. Аналіз концентраційних залежностей електричних характеристик та адсорбційної здатності сенсорних плівок вказує, що наносистеми з різним співвідношенням компонентів мають різну чутливість у різних діапазонах концентрацій молекул етанолу. Зокре-

ма, більша чутливість до етанолу у діапазоні 1,0–2,5% властива гібридній плівці por-Si: rGO = 3:1, а у діапазоні 3,5–4,5% – плівці por-Si: rGO = 2:1. Крім того, сенсорні елементи емнісного типу характеризуються більшою адсорбційною чутливістю порівняно з резистивними. Однозначна ідентифікація етанолу і визначення його концентрації у суміші потребує додаткового аналізу перехресної чутливості багатоелементної сенсорної системи на основі гібридних плівок різного складу. Швидкодія сенсорів етанолу на основі плівок por-Si–rGO становить 40–50 с.

Список використаної літератури

- [1]. A. Vaclavova, P. Strelec, T. Horak, M. Kebisek, P. Tanuska, L. Huraj. Proposal for an IIoT Device Solution According to Industry 4.0 Concept // *Sensors*, 22, 325 (2022). <https://doi.org/10.3390/s22010325>.
- [2]. C. Koulamas, M.T. Lazarescu. Real-Time Sensor Networks and Systems for the Industrial IoT: What Next? // *Sensors*, 20, 5023 (2020). doi: 10.3390/s20185023.
- [3]. G. Lewandowicza, B. Wojciech, M. Bartłomiej, S. Daria. Application of Membrane Distillation for Ethanol Recovery during Fuel Ethanol Production // *J. Membr. Sci.*, 375, pp. 212–219 (2011).
- [4]. S. E. Powers, C. S. Hunt, S. E. Heermann, H. X. Corseuil, D. Rice, P. J.J. Alvarez. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 79–123 (2001). doi: 10.1080/20016491089181.
- [5]. B. Le Dare, T. Gicquel. Therapeutic Applications of Ethanol: A Review // *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 22, pp. 525–535 (2019).
- [6]. F. Liu, X. Yang, Z. Yu, B. Wang, Y. Guan, X. Liang, P. Sun, F. Liu, Y. Gao, G. Lu. Highly sensitive mixed-potential type ethanol sensors based on stabilized zirconia and ZnNb₂O₆ sensing electrode // *RSC Adv.*, 6, pp. 27197–27204 (2016).
- [7]. P. Wang, S.Z. Wang, Y.R. Kang, Z.S. Sun, X.D. Wang, Y. Meng, M.H. Hong, W.F. Xie. Cauliflower-shaped Bi₂O₃-ZnO heterojunction with superior sensing performance towards ethanol // *J. Alloys Compd.*, 54, 157152 (2021).
- [8]. L. Y. Gai, R. P. Lai, X. H. Dong, X. Wu, Q. T. Luan, J. Wang, H. F. Lin, W. H. Ding, G. L. Wu, W. F. Xie. Recent advances in ethanol gas sensors based on metal oxide semiconductor heterojunctions // *Rare Met.*, (2022). <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01937-4>.
- [9]. S. Yang, G. Lei, H. Xu, Z. Lan, Z. Wang, H. Gu. Metal Oxide Based Heterojunctions for Gas Sensors: A Review // *Nanomaterials*, 11, 1026 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11041026>.
- [10]. M. M. Arafat, A. S. M.A. Haseeb, S.A. Akbar. Developments in semiconducting oxide-based gas-sensing materials // *Comprehensive Materials Processing*, 13, pp. 205–219 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01307-8>.
- [11]. T. Tharsika, M. Thanihaichelvan, A. S. M.A. Haseeb, S.A. Akbar. Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensor Based on ZnO Nanorod on SnO₂ Thin Film Fabricated by Spray Pyrolysis // *Frontiers in Materials*, 6, 122 (2019). doi: 10.3389/fmats.2019.00122.
- [12]. A. Cao, E. J.R. Sudhölter, L. C. P. M. de Smet. Silicon Nanowire-Based Devices for Gas-Phase Sensing // *Sensors*, 14, pp. 245–271 (2014). <https://doi.org/10.3390/s140100245>.
- [13]. C. J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan. Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection // *Nano Lett.*, 3, pp. 929–933 (2003). <https://doi.org/10.1021/nl034220x>.
- [14]. E. Singh, M. Meyyappan, H. S. Nalwa. Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, pp. 34544–34586 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07063>.
- [15]. S. Ozdemir, J. Gole. The potential of porous silicon gas sensors // *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science.*, 11, pp. 92–100 (2007).
- [16]. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi. Multiparametric Porous Silicon Sensors // *Sensors*, 2(3), pp. 121–126 (2002).
- [17]. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, B. S. Sokolovski. Simulation of field effect in porous silicon nanostructures // *Appl. Nanosci.*,

10, pp. 4645–4650 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01321-1>.

[18]. I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii. Electrical and sensory properties of zinc oxide – porous silicon nanosystems // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 671, pp. 97–103 (2018).

[19]. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi. Gas analysis system based on the porous silicon structures // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 15(2), pp. 88–96 (2018) (in Ukrainian).

[20]. X. Zhu, J. Zhang, Q. Xie, Z. L. Hou. High-Sensitivity and Ultrafast-Response Ethanol Sensors Based on Graphene Oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, pp. 38708–38713 (2020).

[21]. H. Ahmadvand, A. Irajizad, R. Mohammadpour, S. H. Hosseini-Shokouh, E. Asadian. Room temperature and high response ethanol sensor based on two dimensional hybrid nanostructures of WS₂/GONRs // *Scientific Reports*, 10, 14799 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71695-3>.

[22]. L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, C. L. Pint. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors // *Scientific Reports*, 3, 3020 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep03020>.

[23]. J. Kim, S. S. Joo, K. W. Lee, J. H. Kim, D. H. Shin, S. Kim, S. H. Choi. Near-ultraviolet-sensitive graphene/porous silicon photodetectors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, pp. 20880–20886 (2014). <https://doi.org/10.1021/am5053812>.

[24]. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf. Sci. Rep.*, 38, pp. 1–126 (2000).

[25]. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // *Nat. Nanotechnol.*, 3, pp. 101–105 (2008).

[26]. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*, 45, pp. 1558–1565 (2007).

[27]. I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, Y. Y. Horbenko, Y. I. Olenych, I. D. Karbovnyk. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon-based nanocomposite for gas sensing // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 701, pp. 98–105 (2020).

[28]. I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, Y. Y. Horbenko, B. R. Tsizh. Electrical and sensory properties of silicon – graphene nanosystems // *Applied Nanoscience*, 12, pp. 579–584 (2022).

[29]. Y. A. Vashpanov, V. A. Smyntyna. Adsorption Sensitivity of Semiconductors. Astroprint: Odesa (2005) (*in Russian*).

[30]. S. J. Kim, B. H. Jeon, K. S. Choi, N. K. Min. Capacitive porous silicon sensors for measurement of low alcohol gas concentration at room temperature // *J. Solid State Electrochem.*, 4, pp. 363–366 (2000).

Стаття надійшла до редакції 04.04.2022 р.

PACS61.43.Gt, 73.63.-b UDC537.312

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.254481

POROUS SILICON NANOSYSTEMS FOR ETHANOL SENSOR

I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii

Ivan Franko National University of Lviv
50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

E-mail: igor.olenych@lnu.edu.ua, lyubomyr.monastyrskyy@lnu.edu.ua

Summary

The synergistic combination of high adsorption sensitivity of porous silicon (por-Si) nanostructures with a significant specific surface area and the unique electronic properties of graphene nanoparticles expands the perspective of using hybrid nanosystems to create sensitive elements of gas sensors. The aim of the work was to study the possibility of using nanosystems obtained by mixing por-Si nanostructures separated from the silicon substrate and reduced graphene oxide (rGO) as sensitive elements of ethanol sensors.

The photoelectrochemical method of porous silicon formation, reduction of graphene oxide with hydrazine monohydrate, and the method of slow evaporation of nanoparticle suspension were used to create por-Si–rGO hybrid films. The sensor film morphology was studied using a scanning electron microscope. The sensory properties of hybrid films were studied in the AC mode by measuring the electrical resistance and capacitance under the influence of adsorption of ethanol molecules.

A decrease in electrical resistance and an increase in the capacitance of sensor elements due to the adsorption of ethanol molecules have been registered. Based on the analysis of the dependences of electrical characteristics and adsorption capacity of sensor films on the concentration of ethanol molecules in the 0.4–4.8% range, it was found that nanosystem with por-Si: rGO = 3:1 component ratio has higher sensitivity in the 1.0–2.5% concentration range. The sensitivity of the por-Si: rGO = 2:1 film is higher in the 3.5–4.5% range. Capacitive sensor elements are characterized by higher adsorption sensitivity compared to resistive ones. Unambiguous identification of ethanol and determination of its concentration in the mixture requires additional analysis of cross-sensitivity of a multielement sensor system based on hybrid films of different compositions. The response time of ethanol sensors based on por-Si–rGO films is 40–50 s. The obtained results show a significant potential for the use of nanosystems based on porous silicon in sensor devices.

Keywords: ethanol sensor, adsorption ability, nanosystem, porous silicon, graphene

PACS61.43.Gt, 73.63.-b УДК 537.312

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.1/2.254481

НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СЕНСОРА ЕТАНОЛУ

І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна

Тел. (032)239-45-64, e-mail: igor.olenych@lnu.edu.ua

Реферат

Синергетичне поєднання високої адсорбційної чутливості наноструктур поруватого кремнію (por-Si) із значною питомою поверхнею та унікальних електронних властивостей графенових наночастинок розширює перспективу застосування гібридних наносистем для створення чутливих елементів газових сенсорів. Мета роботи полягала у вивченні можливості застосування наносистем, одержаних шляхом змішування відокремлених від кремнієвої підкладки наноструктур por-Si і відновленого оксиду графену (rGO), як чутливих елементів сенсорів етанолу.

Для виготовлення гібридних плівок por-Si-rGO застосовували фотоелектрохімічний метод формування поруватого кремнію, відновлення оксиду графену моногідратом гідразину і метод повільного випаровування суспензії наночастинок. Морфологію сенсорної плівки досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Сенсорні властивості гібридних плівок досліджували в режимі змінного струму вимірюванням електричного опору та ємності за впливу адсорбції молекул етанолу.

Зареєстровано зменшення електричного опору та збільшення ємності сенсорних елементів внаслідок адсорбції молекул етанолу. На основі аналізу залежностей електричних характеристик та адсорбційної здатності сенсорних плівок від концентрації молекул етанолу у діапазоні 0,4–4,8% встановлено, що наносистема з співвідношенням компонентів por-Si: rGO = 3:1 має більшу чутливість у концентраційному діапазоні 1,0–2,5%, а чутливість плівки por-Si: rGO = 2:1 є більшою у діапазоні 3,5–4,5%. Сенсорні елементи ємнісного типу характеризуються більшою адсорбційною чутливістю порівняно з резистивними. Однозначна ідентифікація етанолу і визначення його концентрації у суміші потребує додаткового аналізу перехресної чутливості багатоеlementної сенсорної системи на основі гібридних плівок різного складу. Час реакції сенсорів етанолу на основі плівок por-Si-rGO становить 40–50 с. Отримані результати демонструють значний потенціал застосування наносистем на основі поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: сенсор етанолу, адсорбційна здатність, наносистема, поруватий кремній, графен