
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 53.01/07:620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294629>

НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ СИЛІКАТНЕ СКЛО ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРІКИ (Огляд)

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України
при ОНУ імені І. І. Мечникова
Email: ndl_lepikh@onu.edu.ua

НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ СИЛІКАТНЕ СКЛО ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРІКИ (Огляд)

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Анотація. Огляд присвячено дослідженню можливостей використання шпаристих силікатних стекол у сенсоріці. Зазначені речовини є перспективними через власну хімічну стійкість, механічну тривкість та значну розгорнутість внутрішньої поверхні шпарин. Завдяки особливостям своєї будови ці стекла можуть використовуватися як матриця для формування ансамблів наночастинок слухних речовин, які здатні утворити всередині шпаристого зразка провідну фазу.

Ключові слова: наноструктуроване шпаристе силікатне скло, сенсорика

NANOSTRUCTURED POROUS SILICA GLASS AS PROMISING MATERIAL FOR SENSORS (review)

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Abstract. This review is devoted to research of possibilities for use of porous silica glasses in sensors. These substances are promising due to their chemically stable, mechanically lasting and rather developed inner surface of pores. The peculiarities of these glasses structure permit their using as a matrix for the nanoparticle ensembles formation of suitable substances, which are able to form a conductive phase inside the porous sample.

Keywords: nanostructured porous silica glass, sensors

Вступ

Огляд присвячено актуальній проблемі поширення царини використання шпаристих силікатних стекол у наноелектроніці та сенсоріці. Як відомо, завдяки своїм механічним, хімічним та люмінесцентним властивостям, шпаристі силікатні стекла широко використовуються як матриця для формування ансамблів наночастинок речовин, корисних для подальших застосувань, зокрема для створення сенсорів нового покоління. В огляді коротко описуються способи створення шпаристих силікатних стекол різного типу, а також способи формування в них ансамблів наночастинок деяких сполук і особливості властивостей зазначених систем. Традиційне використання шпаристих стекол у сенсоріці переважно на безконтактний спосіб пояснюється високою ніздрюватістю їхньої поверхні, що перешкоджає формуванню надійних контактів до них. До того ж власний електричний опір таких систем занадто великий, що вадить плідним електрофізичним вимірюванням. В огляді показано як усунути зазначені недоліки вбудовою провідної фази у шпарини матеріалу. Показано, що зазначеним методом можна як знизити власний опір зразка, так і створити надійний омичний контакт до будь-якої шпаристої речовини. Це дозволяє використовувати системи на базі шпаристого скла як активні елементи сенсорів, зокрема, резистивного типу.

Шпаристе силікатне скло як модельне середовище

Зазвичай доцільно формувати ансамблі наночастинок речовин, які здатні відігравати роль активних елементів сенсорів тих параметрів досліджуваної системи, що є пов'язаними із поверхневими явищами. Це забезпечує максимальне розгортання поверхні активної речовини, отже сприяє максимальній чутливості відповідного сенсору. Перш за все йдеться про газові сенсорні. Максимально можливого розгортання поверхні речовини, яка здатна бути активним елементом газового сенсора, можна досягти шляхом диспергування зазна-

ченої речовини до нанометрових розмірів (або до майже молекулярного рівня у випадку молекулярного кристалу). Слід наголосити, що плідно працювати із окремими частинками нанометрових розмірів неможливо, тож вони мають бути вміщеними у систему якихось пробірок відповідного розміру. Роль такої системи нанорозмірних пробірок може відігравати матриця, яка містить дрібні порожнини у вигляді наскрізних шпарин. При цьому утворюється ансамбль наночастинок, що складається з зазначених дрібних частинок речовини і самої матриці, у яку їх вміщено.

Оскільки матриця є частиною ансамблю, вона має відповідати певним обмеженням, завдяки яким її наявність не впливатиме на чутливість активної речовини і, до того ж, позитивно впливатиме на її люмінесцентні властивості. Одним з головних таких обмежень є хімічна інертність, тобто матриця не має вступати у хімічну взаємодію із активною речовиною і змінювати при цьому її (або власний) хімічний склад. По-друге, вона має мати досить тривкий кістяк, який запобігатиме як агрегуванню наночастинок ансамблю, так і механічному руйнуванню створеної системи. І нарешті, вона має бути нелюмінесцюючою (або світитися у ділянках спектру, що несуттєві для досліджуваної речовини). Деякі автори використовують як матрицю полімери [1] або желатину [1–2]. Ці сполуки світяться лише у ділянках спектру, що несуттєві для досліджуваної речовини і є досить хімічно інертними. Завдяки особливостям своєї будови вони здатні утримувати сформовані всередині них кластери досліджуваної речовини. Проте зазначені кластери можуть мати довільні розміри і форму, і їхнє розростання аніяк не стримуватиметься полімером або желатиною, а навпаки, вони самотужки неконтрольовано формуватимуть кістяк матриці.

Зазначеної вади позбавлене шпаристе силікатне скло із наскрізними порожнинами нанометрових розмірів. Розміри взаємопрониклих шпарин при цьому можуть змінюватися від кількох нанометрів до кількох сотень нанометрів. До того ж, кварцовий кістяк сполуки є досить тривким, отже обмежує розмір,

частинок, що формуються, бо вони не можуть перебільшувати розмір шпарин. Колонкова будова скла дозволяє впливати як на внутрішню поверхню шпарин, так і на створені всередині них наночастинки. У більшості випадків зазначені наночастинки зручно створювати шляхом насичування матриці розчинами слухних речовин. Отже, шпаристе силікатне скло чудово відповідає вимогам, що ставляться до матриці, проте його в природі не існує. Тим не менш, його можна створити з двофазного натріє-боро-силікатного скла шляхом не дуже складної технології [3–4].

Двофазне натріє-боро-силікатне скло має складну хімічну формулу $\text{SiO}_2 \times [\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3]$. Температура плавлення такого скла перевищує 750°C . Проте, температура плавлення силікатної складової скла значно перевищує температуру плавлення натріє-боратного комплексу, через це існує стан скла, при якому натріє-боратна складова скла перебуває у рідкому стані, тоді як його силікатна складова є просто дуже нагрітою. Такому стану відповідає температура 650°C . Якщо шихту для варіння двофазного скла, що її доведено до 750°C , адіабатично охолодити до 650°C , щоб розділення фаз відбувалося при зазначеній температурі, то натріє-боратний комплекс ще топиться, утворюючи крупні бульбашки, які й формуватимуть силікатній кістяк. Через в'язкість розплаву його витримують в таких умовах продовж кількох сотень годин, доки обидві фази взаємно цілком розчиняться одна в одній, а надалі повільно охолоджують його до температури приміщення. Здобуте двофазне скло являє собою досить великі (до сотень нанометрів) ділянки взаємно сплетених силікатної та натріє-боратної фаз. Ці фази, зокрема, виявляють неоднакову хімічну стійкість, завдяки чому сумішню плавикової, азотної та крижаної кислот можна спромогтися цілком витравити натріє-боратну фазу, при цьому майже не впливаючи на силікатну фазу, від якої залишається кварцовий кістяк із наскрізними порожнинами на місці витравленої натріє-боратної фази. Ці порожнини мають досить великі розміри, проте, через взаємне розчинення, всередину натріє-боратної фази потрапляють

і досить дрібні, порохоподібні частинки SiO_2 , які після її витравлення осідатимуть всередині виниклих шпарин. Такі осілі порохоподібні частинки зветься залишковим силікагелем. Хімічно вони цілком ідентичні кварцовому кістякові і відрізняються від нього лише дрібнодисперсністю. Виникле в такий спосіб скло умовно зветься шпаристим склом типу *C*. Таке скло є непридатним для низки застосувань, бо через досить великі шпарини в ньому формуватимуться частинки досліджуваної речовини значних розмірів, отже досягнення достатньої розгорнутості її поверхні залишиться неможливим.

Для формування у склі більш дрібних шпарин слід дещо змінити технологічні режими створення двофазного скла. Шихту для його варіння треба адіабатично охолоджувати до більш низької температури, яка є близькою до температури плавлення натріє-боратної фази, але нижча за неї (близько 490°C). Якщо витримувати шихту за такої температури також впродовж сотень годин, це призведе до утворення натріє-боратною фазою досить дрібних бульбашок і, після охолодження до температури приміщення, відбудеться розділення фаз, внаслідок якого двофазне скло являтиме собою дрібні (близько десятків нанометрів) ділянки взаємно сплетених силікатної та натріє-боратної фаз. Після витравлювання нестійкої натріє-боратної фази за вищеписаним способом, утвориться досить дрібношпаристе силікатне скло, що теж міститиме залишковий силікагель у шпаринах. Виникле таким чином скло умовно зветься шпаристим склом типу *A*.

Наявність силікагелю всередині шпарин у залежності від умов конкретної наукової проблеми може бути як бажаним, так і шкідливим. Так, наявність силікагелю робить скло більш дрібношпаристим, але при цьому зменшує вільний простір для формування наночастинок досліджуваної речовини. З іншого боку, наявність силікагелю покращує адсорбційні властивості скла, але погіршує його механічні властивості (через набрякання гелю у вологому середовищі може відбуватися деформація зразка [5–7]). Щоправда спеціальною обробкою можна поліпшити механічні властивості скла,

але це не завжди позитивно впливатиме на його інші властивості [8]. В межах проблеми розгортання поверхні речовини, придатної як активний елемент газового давача, безумовно корисною є сепаративна здатність силікагелю, яка запобігає процесові агрегування частинок ансамблю, що формується у шпаринах [9]. Тим не менш, для випадків, коли наявність силікагелю у шпаринах є шкідливою, розроблено кілька методик, які позбавляють скло від цього утворення.

Досить застосовною є описана у [3–4] методика вилуджування силікагелю. Згідно цієї методики готове скло піддається травленню

у лужному травлювачі на базі КОН. Цей травлювач досить швидко взаємодіє із дрібнодиспергованим силікагелем і значно повільніше діє на суцільні (бодай шпаристі) стінки матриці. Через це переважна частина силікагелю виявляється усунутою, в той час як стінки кістяка матриці лише незначно підтравлюються [3–4]. Оброблене в такий спосіб скло типу *A* умовно зветься склом типу *B*, а скло типу *C* – склом типу *D*.

На Рис. 1. зображено результати дослідження будови усіх 4-ох вищезазначених типів стеклок за допомогою електронного мікроскопу. Добре помітно, що стекла типів *A* та *B* є

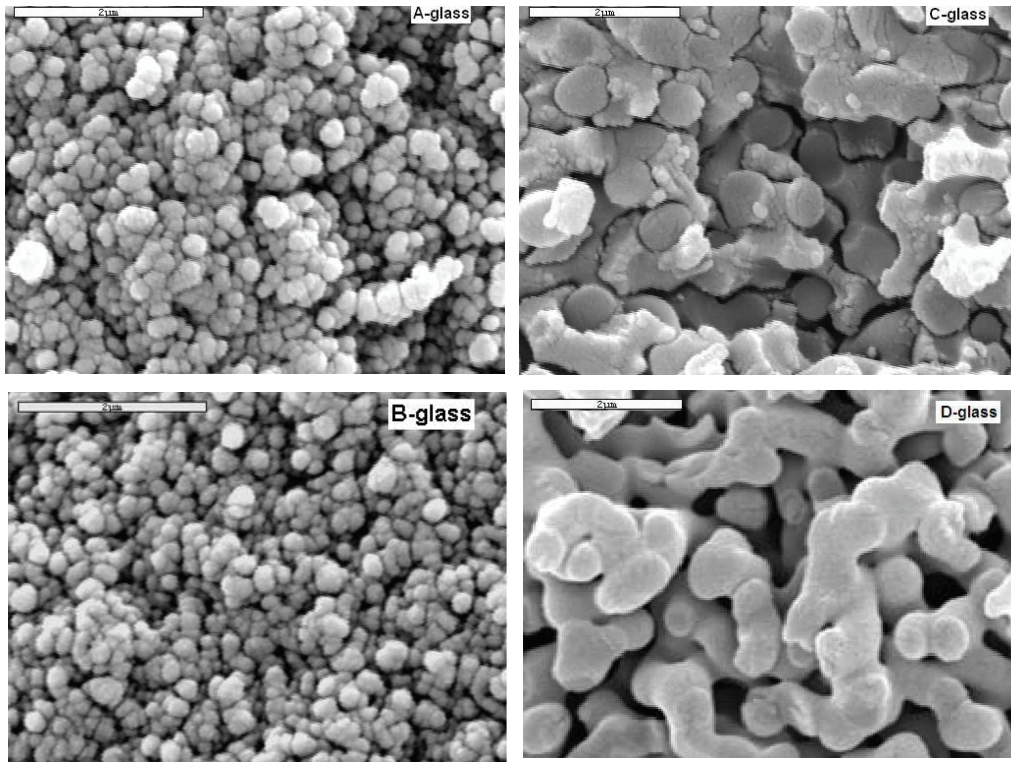


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення будови чотирьох типів шпаристого скла.

дрібношпаристими, тоді як шпарини у стеклах типів *C* та *D* значно крупніші. Частинок залишкового силікагелю на зображеннях, що відповідають стеклам *A* та *C*, виглядають як білі плями. У склі типу *C* вони крупніші, в стеклах типу *B* їх майже непомітно (це підтверджує, що техніка вилуджування веде лише до збіднення скла силікагелем [3–4]), а в стеклах типу *D* їх взагалі практично нема.

На Рис. 2. для усіх зазначених типів стеклок зображено розподіли шпарин за розмірами, отримані методом адсорбції-десорбції води [3]. Можна впевнитися, що у кожному з типів стеклок існують переважно дві фракції розмірів шпарин, проте будь-який з типів у незначній кількості містить будь-які шпарини від близько 10 до понад 100 нанометрів.

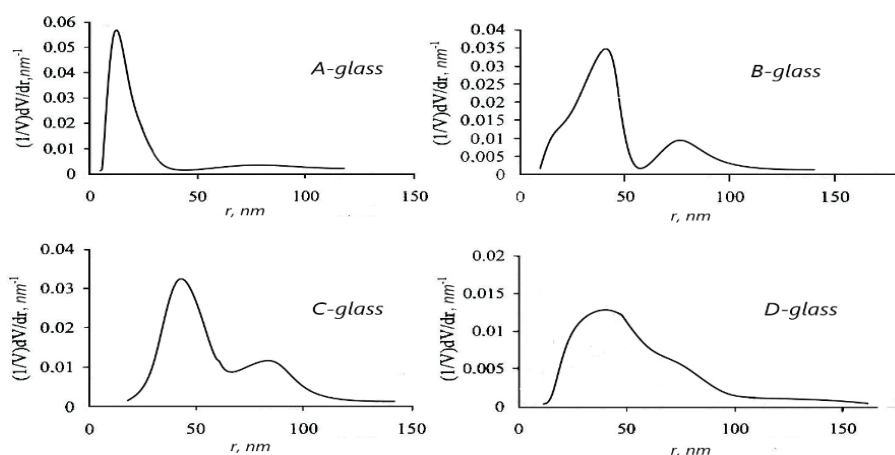


Рис. 2. Типовий розподіл шпарин за розмірами для чотирьох типів шпаристого скла.

Шпаристі силікатні стекла можуть використовуватися як матриці для формування ансамблів наночастинок для сенсорів завдяки своїй колонковій будові. Проте, їхній власний електричний опір є зavelиким, і через це такі системи використовують переважно для сенсорів люмінесцентного типу. Пропонується формувати всередині шпарин ансамблю наночастинок провідної речовини, що має суттєво зменшити електричний опір зразка. Це має забезпечити доцільність його застосування як активного елементу сенсорів газів резистивного типу.

Формування кластерів у шпаристій матриці

При створенні кластерів речовин, що є застосовними в електроніці, сенсоріці, у шпаристій матриці важливо впевнитися, чи не є ця речовина її складовою. У випадку шпаристого скла, яке хімічно являє собою майже чистий оксид кремнію, тут йдеться лише про кремнієві кластери. Вони можуть бути сформованими шляхом слушної обробки самої матриці за рахунок кремнієвих атомів, що містяться у її складі. В інших випадках речовини, що диспергують у шпаринах матриці до розміру нанокластерів, слід вводити у неї ззовні.

Кластери кремнію

Як відзначено вище, кремнієві кластери у матриці шпаристого силікатного скла можуть

бути сформованими за рахунок кремнієвих атомів самої матриці. Зрозуміло, що при цьому будова матриці певною мірою зміниться, тож зміняться і її властивості. Іноді такі зміни є корисними, а інколи – небажаними.

Кремнієві кластери виникають внаслідок насичення матриці глюкозою, яка терморозкладенням поновлюється до вуглецю. Виниклий вуглець внаслідок відпалу окислюється до вуглекислого газу за рахунок кисню матриці. Оскільки вуглекислий газ є важчим за повітря, він запобігає швидкому проникненню останнього у шпарини, що вадить повторному окисленню виниклих кремнієвих атомів із обірваними зв'язками, і вони об'єднуються у кластери, створюючи ковалентні зв'язки Si–Si. Перш за все, це стосується атомів більш диспергованого силікагелю. Фактично поверхня стінок шпарин скла покривається за їхній рахунок гронами шпаристого кремнію.

Збільшувати кількість зазначених кластерів і впливати на їхній розмір можна повторенням описаного процесу. При цьому головна відмінність між такими двома послідовними обробками полягає в тому, що при першій обробці у процесі перетворення беруть участь переважно молекули силікагелю, тоді як при другій і при всіх наступних обробках у процес втягуються і молекули SiO₂, що формують стінки шпарин. При цьому, як продемонстровано у праці [10], утворюються кластери, що складаються переважно з семи або восьми координаційних сфер. Це пов'язане із фактом, що

кластери розміром менш ніж 7 координаційних сфер не є стабільними через велику кількість обірваних зв'язків, тоді як кластери розмір яких перевищує 8 координаційних сфер, просто не встигають утворитися до завершення процесу обробки. В праці [11] розглянуто, як змінюються властивості скла впритул до 14 таких обробок. В усіх випадках формувалися лише кластери зазначених розмірів.

Це єдиний випадок, коли кластери в шпаринах скла формувалися за рахунок його безпосередньої термохімічної обробки. Формування кремнієвих кластерів є альтернативним способом позбутися вторинного силікагелю у шпаринах, коли процес вилуджування не є бажаним. Проте для розв'язання більшості практичних задач доцільним є формування ансамблів наночастинок не кремнію, а інших речовин, що здебільшого мають напівпровідникові властивості. Такі речовини слід вводити у матрицю ззовні. Для формування ансамблів відповідних наночастинок у кожному конкретному випадку доводиться використовувати технології із певними особливостями.

Наночастинки барвників

У найпростішому випадку необхідна речовина є розчинною у певному розчиннику, який не руйнує матрицю, отже шпаристе скло може бути просоченим відповідним розчином безпосередньо. Після низькотемпературного відпалу розчинник цілком або частково випарюється, а наночастинки необхідної речовини рівномірно розподіляються всередині шпарин.

Найтипівішими речовинами, ансамблі наночастинок яких можна сформувати на зазначений спосіб, є барвники. Це органічні сполуки, що являють собою високомолекулярні утворення, які здебільшого складаються з сукупності бензольних кілець, що поєднані між собою безпосередньо або за допомогою азотних містків. Всередині молекули барвники часто містять ліганд, який в залежності від своєї дентантності тим або іншим чином впливає на властивості барвника. Зазначені утворення світяться при розчиненні у стандартних органічних розчинниках.

Речовин такого типу існує безліч, і з них нас перш за все цікавитимуть такі, що є газочутливими [12], отже, можуть використовуватися як активні елементи газових сенсорів [13–14]. Це велика група барвників на базі чотиривалентного стануму, тобто такі, що містять у своїй молекулі ліганд SnCl_4 (однодентатний) або SnCl_3 (двохдентатний). Гідрозонний фрагмент у обох може бути бензоїльного типу із замісниками OH або NH_3 чи нікотиноїльного типу із замісником NH^+ . Усі різновиди барвників такого типу чудово розчинюються у диметилформаміді $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$. Цей розчин дуже добре проникає у шпарини і розчинник є досить прозорим для світла, що може випромінюватися барвником. При відпалі він майже цілком випарюється з шпарини і при цьому його невеличкої залишкової частини достатньо, щоб забезпечувати наявність електронноколивальних станів, переходи між якими і забезпечують світіння барвника. Якщо використовувати як матрицю стекла, що містять залишковій силікагель, наявність останнього запобігатиме агрегуванню наночастинок, що утворюватимуться [9]. Властивості зазначених систем докладно вивчалися в монографії [3] та у працях [15–16], і на базі результатів цих досліджень, нами було розроблено і запатентовано давач аміаку [17] і давач парів HCl [18].

Наночастинки деяких нерозчинних речовин

Деякі речовини, які є корисними для певних застосувань, не розчиняються у розчинниках, що не руйнують їх або матрицю. Через це ансамблі їхніх наночастинок неможливо сформувати безпосереднім просочуванням у шпарини. Проте, здебільшого ці речовини є продуктом реакції якихось розчинних у воді солей і можуть бути синтезованими безпосередньо всередині матриці, якщо її шпарини послідовно наситити складовими реакції. Зокрема це стосується такого поширеного напівпровідникового матеріалу, як CdS . Кластери цього матеріалу, як продемонстровано у працях [19–21], формуються наступним чином. У дистилаті розчинюють $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і у розчин,

як каталізатор додають NaPO_3 у співвідношенні 3 частини каталізатора на одну частину кадмієвої солі. Матрицю шпаристого скла просочують здобутою сумішшю і витримують впродовж 2 годин при температурі близько 30°C для забезпечення рівномірного розподілу у шпаринах молекул, що містять Cd. Надалі, щоб усунути зі шпарин зайву воду, систему близько пів години висушують при температурі 150°C . Сульфідизація системи досягається шляхом вміщення зразків, що їх підготовано за зазначеним способом, у потік газоподібного H_2S впродовж 2 годин при кімнатній температурі. Аби досягти більшої концентрації наночастинок CdS, зазначену процедуру можна повторити кілька разів. Фотолюмінесцентні властивості виниклого ансамблю наночастинок CdS у матриці зі шпаристого скла суттєво відрізняються від звичних. Так, виникає серія екситонних піків із фононними повтореннями у короткохвильовій частині спектру [20–21], а при вимкненні збудження на кінетичних кривих початково спостерігається короткочасний спалах світіння і лише згодом інтенсивність світіння сходить нанівець [22].

Інша речовина, що широко використовується у фотографії, це AgBr. Він є частково розчинним, але спроби сформувати ансамбль наночастинок AgBr для поліпшення властивостей фотографічних емульсій натикається на неможливість проникнення його молекул у шпарини через майже повне розтікання відповідного розчину поверхнею. Аби змусити відповідну емульсію потрапляти у шпарини, до неї слід додавати зв'язувальну речовину. Традиційна желатина при цьому є непридатною для зазначеної ролі через дуже великий розмір своїх молекул [2]. В цьому випадку у пригоді стає полівініловий спирт (або полінол), додання якого до розчину AgNO_3 успішно зтягує його молекули у шпарини матриці. Після півгодинної витримки зразка при температурі 40°C (знов-таки для рівномірного розподілення розчину всередині шпарин), його вміщують у потік парів бромиду протягом доби, що й призводить до виникнення ансамблю наночастинок AgBr [23]. Світлини, здобуті із ви-

користанням такої системи замість традиційних емульсій, мають більш чітке зображення.

Наночастинки диоксиду стануму

При насиченні матриці певними розчинами неабияке значення має їхня концентрація. Яскравим прикладом цього є спроба створення ансамблю наночастинок SnO_2 . Ця досить застосовна напівпровідникова сполука є зовсім нерозчинною у будь-якому з відомих розчинників. Практично її отримують термовинтезом з SnCl_4 [24], який добре розчиняється у етиловому спирті. Проте такий розчин являє собою дуже міцний клей для скла і незворотно псує шпаристу матрицю. Дослідження продемонстрували, що обмежено придатним для просочення у шпарини є розчин із концентрацією, що не перевищує 30%. Найкращі результати при створенні ансамблю наночастинок SnO_2 дає просочення матриці розчином із концентрацією від 5 до 7.5 відсотків [25]. Переменшення 5-тивідсоткової концентрації розчину призводить до заниженої концентрації наночастинок у системі, а при перебільшенні 7.5-відсоткової межі починає давати ознаки склеювальної здатності речовини. Найефективніше здійснювати термосинтез при температурі близько 600°C , проте така температура наближається до температури варіння скла [3] і руйнує матрицю.

Термосинтез є можливим і при більш низьких температурах (близько 400°C). При цьому процес суттєво сповільнюється, проте це певною мірою корисне явище, бо забезпечує виникнення більш дрібних кластерів SnO_2 [26]. Здобуті на такий спосіб ансамблі наночастинок є чутливими до кислотності середовища. При зміні рН середовища у «кислотний» або «лужний» бік інтенсивність люмінесценції системи змінюється за неоднаковими законами [27–28]. Це пов'язане із тим, що при вміщенні зразків у аміачне середовище (що є типово лужним) молекули аміаку утворюють із розміщеними у шпаринах наночастинами SnO_2 нестійкі аміачні комплекси $\text{SnO}_2[\text{NH}_3]$. Ці комплекси неперервно розпадаються, але, за наявності аміачної атмосфери весь час по-

новлюються [29]. Тобто встановлюється динамічна рівновага між процесами їхнього виникнення і розпаду. Зазначені аміачні комплекси мають досить великий переріз захоплення і інтенсивно поглинають, перш за все виниклі підчас рекомбінації носіїв низькоенергетичні кванти світла [12]. Цим пояснюється різке падіння інтенсивності світіння зразків. Натомість, при вміщенні зразків у середовище, що містить пари HCl (типове кислотне середовище), його молекули, потрапивши до шпарин дисоціюють під дією атмосферної вологи, що завжди є присутньою у шпаринах, до йонів Cl⁻. Ці йони є зарядженими, отже не утворюють із наночастинками SnO₂ аніяких комплексів, але при цьому самі по собі є центрами поглинання низькоенергетичних квантів світла [12, 29]. Проте, цей процес відбувається повільно і плавно через малий переріз захоплення. З Рис. 3. добре видно різницю поведінки кінетичних кривих для ансамблю наночастинок SnO₂ у лужному і кислотному середовищах.

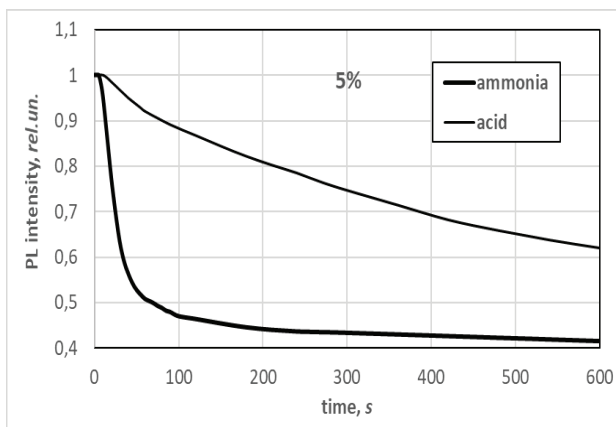


Рис. 3. Кінетика фотолюмінесценції ансамблю наночастинок SnO₂ в лужному та кислотному середовищах.

Треба відзначити, що центри люмінесценції системи ніяким чином не змінюються. Вони лише сильніше (лужна атмосфера) або слабше (кислотна атмосфера) пасивуються середовищем. На користь цього свідчить факт самотужного поновлення початкової інтенсивності люмінесценції в обох випадках після повернення зразків у звичайну атмосферу. При цьому притік молекул NH₃ або HCl припиняється і незначного проміжку часу виявляється

ся достатньо щоб вони, як більш легкі, ніж молекули повітря, залишили шпарини із повним поновленням вихідного світіння зразка [30]. Система може відігравати роль активного елемента сенсора аміаку. Відзначною рисою такого сенсора, на відміну від сенсора на базі барвників, є спонтанне поновлення початкового рівня інтенсивності люмінесценції після спрацювання, без додаткових відпалів.

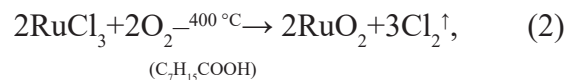
Наночастинки RuO₂

Підчас термостимульованого синтезу наночастинок безпосередньо у шпаринах матриці неабияку роль відіграє температура при якій відбувається процес. Так, термовзаємодія трихлориду рутенію, водним розчином якого насичено матрицю, із атмосферним киснем при 650 °C призводить до виникнення наночастинок вибухонебезпечного RuO₄:



тоді як реакція тих самих реагентів при 400 °C призводить до формування у шпаринах наночастинок цілком нешкідливого RuO₂. Щоправда, останню реакцію крім більш низької температури слід здійснювати у середовищі, що збагнене киснем [31–32], що досягається доданням у камеру, де відбуватиметься реакція каприлової кислоти C₇H₁₅COOH як каталізатора.

Оксид рутенію RuO₂, що утворюватиметься внаслідок зазначеної взаємодії



є досить стійким і, в разі необхідності, може бути доокислений до RuO₄ лише при 1800 °C. Однак він не є придатним для застосування у сенсоріці, проте, він через наявність двох незавершених електронних оболонок у атомів рутенію здатний бути використаним для каталітичного окислювання ароматичних забруднювачів промислових витоків. Зазначені забруднювачі, на кшталт фенолу або гідрокінону, після окислювання випадають у осад, що призводить до очищення промислових витоків [33].

Особливості властивостей вищезгаданих речовин після їхнього диспергування до рівня наночастинок та застосування виниклих ансамблів зведено у наступну таблицю:

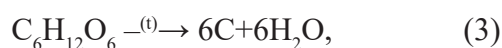
Табл. 1.

Особливості деяких речовин при диспергуванні до рівня ансамблю наночастинок та їхнє застосування

Речовина	Особливості	Застосування
Барвники на базі 4-Sn	Підвищення інтенсивності світіння та покращення газочутливості	Створення сенсорів аміаку та парів HCl
SnO ₂	Чутливість до кислотності довкілля	Безінерційні сенсори NH ₃
AgBr	Підвищення світлочутливості	Покращення чіткості світлин
CdS	Виникнення фоновної серії екситонних піків у короткохвильовій ділянці спектру при кімнатній температурі та короточасний сполох світіння при вимкненні збудження	
Si	Короткохвильовий зсув спектрів люмінесценції	Звільнення шпаристої матриці від силікагелю
RuO ₂	Розгортання поверхні	Очищення промислових витоків від ароматичних забруднювачів

Формування провідної фази у шпаристім склі

Провідна фаза у шпаристім склі являє собою ансамбль наночастинок речовини, що має високу електропровідність. Найслучнішою речовиною для формування зазначеного ансамблю є вуглець, графітний політип якого має чудові провідні властивості. Для створення графітної провідної фази слід впродовж доби насичувати шпаристе силікатне скло будь якого типу 40-відсотковим водним розчином глюкози. Зазначений розчин за умови двогодинного низькотемпературного (близько 180 °C) відпалу безпосередньо у порожнинах скла поновиться до вуглецю у формі графіту із виділенням води. Цей процес описується відомим рівнянням



і триває близько доби. Його завершення можна візуально фіксувати з почорніння зразка. Зазначений процес зветься первинною вуглецевою обробкою [3, 10, 34–35]. Внаслідок такої обробки зразок зі стандартними розмірами 1×0.5×0.1 см³, опір якого зазвичай складає десятки тераОм, зменшує його на кілька порядків.

Сенсор вологості на шпаристім склі

Вбудова провідної фази з наночастинок графіту у шпарини силікатного скла будь якого типу здатна суттєво зменшити його електричний опір. Це дуже важливо для використання виниклої системи із провідною фазою як активного середовища для давача вологості резистивного типу [36], адже водяна пара, що завжди є присутньою в атмосфері, потрапляючи всередину шпарин, додатково підсилює зменшення електричного опору системи. І це додаткове зменшення тим більш помітне, чим менше власний опір системи, який одночасно має залишатися досить великим, аби не шунтувати систему.

Через обов'язкову присутність в атмосфері певної кількості вологи, шпаристі стекла, як і будь яка інша шпариста система, здатні самотужки насичуватися парами води. Водяна пара суттєво зменшує електричний опір системи, що наводить на думку використання шпаристого скла як активного елемента давача вологості резистивного типу. Принцип дії резистивного сенсора вологості базується на властивості провідних шпаристих або порохоподібних матеріалів змінювати свій електрич-

ний опір під дією вологи довкілля. Активний елемент сенсора вологості такого типу, завдяки доступності матеріалу і нескладній технології створення без застосування дорогих громіздких приладів, має низку переваг у порівнянні із тими, що використовуються у емнісних традиційних сенсорах.

Традиційні емнісні сенсори вологості вимагають застосування складних технологічних процесів для формування на підкладці чутливої частини сенсорів різного типу, що взаємоперетинаються, але не контактують між собою. Це є умовою працездатності сенсора у широкому діапазоні вологостей [37]. Із метою покращення його метрологічних і конструктивно-технологічних характеристик у цьому розділі ставилася задача виявити і дослідити можливість використання шпаристого силікатного скла як чутливого елемента сенсора вологості. Будь-який з типів зазначеного матеріалу [3–4, 38] являє собою систему взаємопрониклих порожнин різних розмірів у діапазоні від 10 до понад 100 нанометрів, як можна побачити з Рис.2. Отже, для будь-якого діапазону вологостей завдяки самій будові шпаристої пластини всередині неї завжди знайдеться система шпарин, розміри яких пасують саме для цього діапазону. Наявність широкого діапазону розмірів шпарин відповідає умові гідрофільності системи у широкому діапазоні вологостей [37]. Тим не менш, на ваді використання нанорозмірної системи на базі шпаристого скла, як активного елемента сенсору вологості резистивного типу, стоїть великий електричний опір цих сполук. Для зразків стандартного розміру $1 \times 0,5 \times 0,1$ см³ він досягає сотень тераОмів і зменшення його при підвищенні вологості довкілля навіть на десятки гігаОм залишиться майже непомітним на цьому тлі. Саме тут у пригоді стає використання первинної вуглецевої обробки, яка завдяки провідним властивостям графіту здатна знизити початковий опір здобутої системи на кілька порядків [38].

Слід відзначити, що не будь-який тип скла є придатним для використання його як матриці для активного елемента давача вологості. Так, скло типу *A* не є слухним, бо якщо його

наситити недостатньою кількістю глюкози, то опір отриманого після відпалу скла залишиться високим, а надлишок глюкози, перетворившись після відпалу на наночастинки графіту, укупі із великою кількістю залишкового силікагелю захарастить шпарини і зробить систему невологочутливою. Це саме стосується і до скла типу *C*, яке, до того ж, через більшу шпаристість має й підвищену ніздрюватість поверхні [4] і до неї важко буде забезпечити надійний контакт. А провідна фаза всередині скла типу *D* взагалі здатна шунтувати зразок. Отже, слухним для використання як матриці для сенсора вологості слід визнати скло типу *B*, всередині шпарин якого сформовано провідну фазу. І насправді, воно переважно містить досить дрібні шпарини із незначною кількістю силікагелю, і для нього є типовою помірна ніздрюватість поверхні.

Важливою перевагою зазначеного матеріалу є його працездатність у досить широкому діапазоні температур, від таких, що є близькими до кімнатної, до негативних. Останнє пов'язане із тим, що при негативних температурах вологість визначається кількістю сублімованих у повітрі молекул води. Потрапляючи з довкілля у порожнини шпаристої пластини, зазначені молекули утворюють ансамбль наночастинок води. У такому стані молекули води не взаємодіють одна із одною, отже не утворюють льоду, який при негативних температурах осаджується на гноті аспіраційних гігрометрів, роблячи їх непрацездатними.

Ізотерми залежності опору пластини шпаристого силікатного скла типу *B* із вбудованою провідною фазою з наночастинок графіту від вологості довкілля при кімнатній температурі зображено на Рис.4. З Рис.4 можна бачити, що при зростанні вологості довкілля синхронно зменшується опір пластини, бо всередині неї поступово формується додаткова провідна фаза з молекул води. Зменшення опору системи при збільшенні відносної вологості довкілля від 10 до 99% сягає майже трьох порядків. Відзначимо, що подібні ізотерми можна побудувати за будь-яких робочих (тобто таких, що не руйнують зразок) температур і вони практично не відрізнятимуться одна від

одної при будь-яких температурах експерименту у цілковитій відповідності до результатів праць [5, 7]. Це твердження стосується навіть негативних температур, адже при негативній температурі вологість повітря визначається сублімацією льоду. А окремі наночастинки води, що сорбуються системою, є відокремленими одна від одної силікагелем та наночастинками графіту, отже вони не взаємодіють одна із одною, тобто для них не існує агрегатного стану. Зазначені ізотерми є наслідком термодинамічної рівноваги поміж частинками води, що визначають вологість повітря, і тими, що формують ансамбль наночастинок всередині шпарин. Умови такої рівноваги зберігаються при різних температурах, бо це пов'язане із одночасністю збільшення кількості молекул води ззовні активного елемента сенсора і всередині шпарин при збільшенні вологості, а також, зі сталою конфігурацією конкретного шпаристого зразка, на базі якого виготовлено чутливий елемент, незалежно від температури.

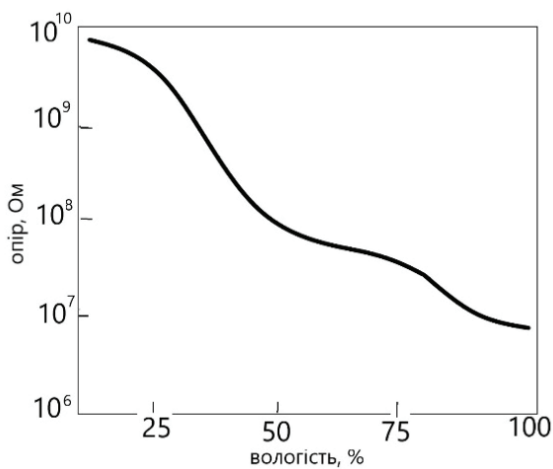


Рис.4. Залежність опору ансамблю наночастинок графіту у склі типу *B* від вологості довкілля при кімнатній температурі.

Ізотерму, що її зображено на Рис.4, можна використовувати у діапазоні температур від 30 °С до –20 °С. Вологості при більш низьких температурах нами не досліджувалися. У разі подальшого підвищення температури довкілля до значень, що суттєво перевищують кімнатну, виникає залежність ізотерм від напрямку змінення вологості. Якщо при збільшенні во-

логості довкілля відповідна крива зберігається такою самою, якою була при більш низьких температурах [36, 38], то при зменшенні вологості відбувається розгалужування ізотерм із виникненням так званого сорбційного гістерезису. Це пов'язане із утворенням у дрібних шпаринах менісків з частинок води [5, 7], що потрапили туди при насиченні пластини вологою.

При високих температурах зменшення вологості довкілля призводить до дуже швидкого зменшення кількості води ззовні зразка, тоді як всередині шпарин звільнення від молекул води відбувається повільніше через наявність зазначених менісків. Ефект запізнення, що виникає при цьому, сповільнює вивільнення пластини від вологи, отже, тій самій вологості відповідатиме занижене значення опору пластини, що добре помітно з Рис. 5. Можна бачити, що якщо зазначене запізнення при 40 °С є незначним, то при 60 °С воно вже досить суттєве, і цей ефект буде тим сильнішим, чим вище температура повітря [28, 39].

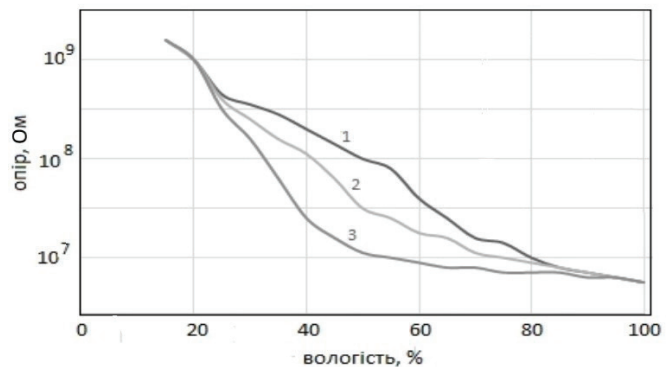


Рис. 5. Ізотерми залежності електричного опору шпаристих стекел від вологості довкілля:

- 1 – при зростанні вологості або її зменшенні у межах температур від –20 °С до 30 °С;
- 2 – у разі зменшення вологості при температурі 40 °С;
- 3 – у разі зменшення вологості при температурі 60 °С.

Отже, при зменшенні вологості для кожної температури треба будувати дві відповідні окремі гілки сорбційного гістерезису залежності опору від вологості. Через це, використання сенсорів подібного типу для контролю

вологості при тропічному кліматі вимагатиме компенсаційних пристроїв із мікропроцесорною технікою, які б, в залежності від напрямку змінення вологості, автоматично перемикали сенсор вологості на необхідну гілку гістерезису. Зазначені пристрої даний час не складають технічної проблеми і їхня вартість не є обтяжною. Такі пристрої, до того ж, можуть виконувати і певні сервісні функції, що робить сенсори інтелектуалізованими і розширюють сферу їхнього застосування.

Зазначений гістерезисний ефект несуттєво впливає на роботу резистивного сенсора вологості в умовах помірного клімату, оскільки він спостерігається лише при температурах, що значно перевищують кімнатну. Разом із тим суттєвою перевагою сенсорів зазначеного типу є працездатність при низьких температурах, в тому числі, негативних, що дає змогу використовувати їх, наприклад, у сільському господарстві для підтримання необхідних умов у овочесховищах тощо.

Створення омичного контакту до шпаристих ситем

Як наголошувалося вище, невирішеною проблемою при розширенні царини застосування шпаристих систем взагалі, і шпаристих силікатних стекол зокрема, залишається висока ніздрюватість поверхні зразків [3–4, 35, 38–39], що ускладнює утворення надійного контакту для вимірювання опору. Через це звичайний зразок шпаристого силікатного скла навіть після вбудови провідної фази в спосіб, зазначений у попередній частині цього підрозділу, не може безпосередньо відігравати роль активного елемента резистивного сенсора вологості [35, 38]. Ця проблема теж розв'язується первиною вуглецевою обробкою, проте, вона має бути частковою, тобто шляхом маскування [35] із використанням спеціально розробленого струбциноподібного утримувача зразка торкатися лише торців пластини. При цьому на них створюються ділянки із підвищеною концентрацією графіту, що має подолати підвищену ніздрюватість поверхні пластини і забезпечити можливість формування омично-

го контакту до чутливого елемента. Прийнятні контакти до нього можна створити за допомогою індій-галієвої, силіконової або іншої провідної пасти.

Підчас часткової первинної вуглецевої обробки стандартний зразок за допомогою струбциноподібного утримувача занурюється торцями 5×0.5 мм² у розчин глюкози завглибшки на $0.5 \div 1$ мм. Це створює умови, що майже відповідають типовій задачі щодо дифузії зі сталого джерела. Згідно другого закону Фіка на етапі заганняння домішки у систему за час t на відстані x від межі розділу між розчином глюкози та пластиною виникне концентрація глюкози C_x

$$C_x = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (4)$$

Тут C_0 – початкова концентрація просочуючого розчину. Коефіцієнт D є певним аналогом коефіцієнту дифузії і зветься коефіцієнтом просочування. Він суттєво відрізняється від коефіцієнту дифузії, бо на відміну від нього описує проникнення не окремих атомів домішки у міжатомний простір зразка, а просочування досить крупних молекул глюкози у наношпарини шпаристого скла, які у порівнянні із міжатомними відстанями теж досить великі (див. Рис. 2). Коефіцієнт просочування залежить від типу скла, точніше таких його параметрів, як шпаристість, розподілення шпарин за розмірами, наявність залишкового силікагелю у шпаринах та його кількість, а також від температури, при якій відбувається просочування.

Розподілення глюкози всередині пластини шпаристого скла після насичення нею зразка з обох торців схематично зображено на Рис. 6.



Рис. 6. Розподілення глюкози всередині пластини шпаристого скла.

Пунктирною лінією позначено глибину занурення пластини у розчин. Звернемо увагу, що обидві криві демонструють не конфігурацію профілю просоченої глюкози, а лише відображають зменшення її концентрації при віддаленні від джерела просочування.

Відзначимо, що додаткова функція помилок досить повільно збігається при спробі розкладення у ряд. Тому для аналітичної оцінки концентрації прониклої глюкози на невеличку відстань x від джерела, зазвичай, використовується розкладення у ряд Маклорена, тоді як на великих відстанях краще віддати перевагу асимптотичному зображенню цієї функції. У першому випадку маємо

$$C_x = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^{2n+1}}{n!(2n+1)} \right], \quad (5)$$

а у другому

$$C_x = C_0 \frac{\exp\left(-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right)}{\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\sqrt{\pi}} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n)!}{n! \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)^{2n}} \right]. \quad (6)$$

Незважаючи на дуже повільний збіг, практично для кожного конкретного випадку у зазначених межах можна зберегти у цих досить громіздких виразах лише кілька перших доданків. Отже маємо для малих x :

$$C_x \approx C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x^3}{6\sqrt{(Dt)^3}} \right) \right], \quad (7)$$

а для великих:

$$C_x \approx C_0 \frac{\exp\left(-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right)}{\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2Dt}{x^2} + \frac{12(Dt)^2}{x^4} \right]. \quad (8)$$

Надалі пластина шпаристого скла, насичена з обох протилежних торців глюкозою на зазначений вище спосіб, піддається відпалу із метою термічного розкладення прониклої глюкози безпосередньо у шпаринах, під час якого одночасно відбувається розганяння графіту, що утворюється. Цей процес є певним аналогом задачі щодо дифузії з обмеженого джерела. Якщо вважати, що концентрація глюкози на торцях пластини у момент початку процедури терморозкладення співпадала із C_0 , а у довільній точці x визначалася наведеними вище рівняннями і дорівнювала C_x , то нова концентрація C_{x1} у момент часу t визначатиметься виразом:

$$C_{x1} = C_x \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (9)$$

Розподілення наночастинок графіту у сформованому зазначеною вище термообробкою ансамблі зображено на Рис. 7. Тут зображені криві знов відповідають не конфігурації графіту у шпаристому склі, а лише зменшенню його кількості при віддаленні від торця пластини.



Рис. 7. Розподілення наночастинок графіту у сформованому ансамблі.

Порівняння зображень на Рис.6 та Рис.7 демонструє, що частинки графіту у сформованому ансамблі, на відміну від наночастинок глюкози, сконцентровано переважно біля торців і при віддаленні від них зазначена концентрація досить швидко сходиться нанівель. Таким чином на торцях пластини утворюються ділянки із підвищеною провідністю, наявність яких аніяк не впливає на властивості решти зразка. За допомогою обробки місця, де сконцентровано наночастинки графіту, силіконовою або якоюсь іншою провідною пастою, на торцях зразка виникає омичний контакт до пластини шпаристого скла. Виниклі провідні ділянки мають вигляд скла типу А, підданого первинній вуглецевій обробці, що плавно переходить у чисте скло типу А (і теж саме у випадку зразків інших типів). Слід відзначити, що в такий спосіб можна позбутися ніздрюватості для будь-якої шпаристої системи і сформувати до неї омичний контакт [35,38].

Висновки

Шпаристі силікатні стекла завдяки своїм хімічним, механічним, абсорбційним та люмінесцентним властивостям являють собою слушне модельне середовище для формування

ансамблів наночастинок речовин, що застосовані у наноелектроніці та сенсоріці.

Крім зазначених переваг шпаристе силікатне скло має певні недоліки, а саме, його власний електричний опір є дуже великим, а поверхня є дуже нідруюатою, що унеможливає створення надійного контакту.

Зазначені недоліки не заважають на безконтактній основі використовувати люмінесцентні властивості ансамблів наночастинок у шпаристих стеклах.

Зазначену ваду можна усунути шляхом формування провідної фази всередині шпарин скла у вигляді ансамблю наночастинок речовини із високою провідністю.

Це відкриває можливість використання шпаристого силікатного скла для електричних застосувань, зокрема для створення на його базі чутливого елемента сенсора вологості резистивного типу, оскільки зазначена речовина із вбудованою у неї струмопровідною фазою являє собою вологочутливу систему.

Важливою перевагою сенсорів вологості зазначеного типу є їхня працездатність при негативних температурах і можливість їхньої інтелектуалізації із використанням мікропроцесорної техніки.

Список використаної літератури

[1]. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V. The boundary influence on the optical and luminescent properties of the quantum dots of the CdS in a polymer // *Fizika i khimiya tverdogo tela*, 12(2) (2011) 355–358.

[2]. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V. Influence of the Surface on the Spectrum of Luminescence NC CdS in Gelatine Matrix // *Photoelectronics* 21 (2012) 50–56.

[3]. Doycho I. K. Study of the photoluminescent properties of nanoparticles ensembles of dyes // In the book: *Non equilibrium processes in the sensor structures* / V. A. Smyntyna (ed.), ONU, Odesa (2015) 120–170.

[4]. Doycho I. K., Grinevych V. S., and Filevska L. M. Porous Silica Glasses as a Model Medium for the Formation of Nanoparticles Ensembles: Review // In the book: *Advanced*

Nanomaterials for Detection of CBRN, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology / J. Bonćca, S. Kruchinin (eds.), Springer Nature B. V. (2020) 283–294; https://doi.org/10.1007/978-94-024-2030-2_21.

[5]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K. Relative changes of porous glass dimensions in humid ambiance // *Journal of Porous Materials*, 7 (2000) 465–467.

[6]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Lishchuk D. V., Prokopovich L. P., Safronsky E. D., Rysiakiewicz-Pasek, E., Roizin Ya. O. Linear extension of porous glasses with modified internal surface in humid environment // *Optica Applicata*, 30(4) (2000) 605–611.

[7]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Safronsky E. D. Humidity dependencies of porous sol-gel and silica glass linear sizes // *Material Science*, 20(2) (2002) 23–27.

[8]. Rysiakiewicz-Pasek E., Vorobyova V. A., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T. Effect of potassium nitrate treatment on the adsorption properties of silica porous glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346 (2004) 260–264.

[9]. Tyurin O. V., Bercov Y. M., Zhukov S. O., Levitskaya T. F., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E. Dye aggregation in porous glass // *Optica Applicata*, 40(2) (2010) 311–321; http://opticaapplicata.pwr.edu.pl/files/pdf/2010/no2/optappl_4002p311.pdf.

[10]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K. The influence of anneal of incorporated carbon on the photoluminescence properties of porous glass and porous silicon // In the book: *Polish Ceramic Bulletin 19, Ceramics 57 / Porous and Special Glasses (Proceedings of the 4-th International Seminar PGL'98)* / L. Stoch (eds.), Polish Ceramic Society, Krakow (1998) 59–64.

[11]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Safronsky, E. D. Influence of carbon multiple treatments on the photoelectrical properties of porous glasses // *Radiation Effects &*

- Defects in Solids, 158 (2003) 427–432; Doi: 10.1080/1042015022000037292.
- [12]. Doycho I. K., Filevska L. M., Grinevych V. S. Gas sensitivity of some nanoparticles ensembles in porous glass // *Photoelectronics*, 30 (2021) 67–74.
- [13]. Doicho I. K., Heveliuk S.A., Lepikh Ya. I., Rysiakiewicz-Pasek E. Osoblyvosti hazochutlyvosti barvnykiv na bazi kompleksiv 4-valentnoho stanumu // *SEMST*, 14(1) (2017) 31–40; DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96436>.
- [14]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Lepikh Ya. I., Rysiakiewicz-Pasek E. Nature of gas sensitivity of dyes on the base of Sn(IV) complexes // *Optica applicata*, 49(3) (2019) 427–436; http://opticaapplicata.pwr.edu.pl/files/pdf/2019/no3/optappl_4903p427.pdf.
- [15]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Rysiakiewicz-Pasek E. Photoluminescence of tautomeric forms of nanoparticle ensembles of dyes based on the 4-valence stannum complexes in porous silica glass // *Photoelectronics*, 24 (2015) 30–37.
- [16]. Gevelyuk S. A., Rysiakiewicz-Pasek E., Doycho I. K. Dependence of photoluminescence of nanoparticle ensembles of stannum (IV) complexes in silica porous matrix on concentration of saturating solution // *Photoelectronics*, 25 (2016) 40–47.
- [17]. Patent Ukrainy na vynakhid № 119092, Sensor amiaku: MPK G01N21/64 (2006. 01) / Heveliuk S.A., Doicho I.K., Lepikh Ya. I.; zareistrovano u Derzhreiestri patentiv na vynakhody 25.04.2019.
- [18]. Patent Ukrainy na vynakhid № 118415, Sensor pariv khlorystoho vodniu: MPKG01N21/76 (2006. 01) / Lepikh Ya. I., Doicho I. K., Heveliuk S. A.; zareistrovano u Derzhreiestri patentiv na vynakhody 10.01.2019.
- [19]. Rysiakiewicz-Pasek E., Zalecka M., Polańska J. Optical properties of CdS-doped porous glass // *Optical Materials*, 30(5) (2008) 777–779.
- [20]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T., Zhukov S. A. Photoluminescence and structural properties of nano-size CdS inclusions in porous glasses // *Photoelectronics*, 16 (2007) 75–79.
- [21]. Rysiakiewicz-Pasek E., Polańska J., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T., Zhukov S. A. The photoluminescent properties of CdS clusters of different size in porous glasses // *Optica Applicata*, 28(1) (2008) 93–100.
- [22]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Ptashchenko O. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Zhukov S. O., Luminescence kinetics peculiarities of porous glasses with CdS inclusions // *Photoelectronics*, 17 (2008) 43–47.
- [23]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Ptashchenko O. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Tolmachova T. N., Tyurin O. V., Zhukov S. O. Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrixes // *Optica Applicata*, 40(2) (2010) 323–332.
- [24]. Hiroaki Uchiyama, Yuya Shirai, Hiromitsu Kozuka. Formation of spherical SnO₂ particles consisting of nanocrystals from aqueous solution of SnCl₄ containing citric acid via hydrothermal process // *Journal of Crystal Growth*, 319 (2011) 70–78.
- [25]. Gevelyuk S. A., Grinevych V. S., Doycho I. K., Lepikh Ya. I., Filevska L. M. Photoluminescence of SnO₂ nanoparticle ensemble in porous glass with column structure // In the book: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL), Sozopol, Bulgaria, (2019) 416; doi:10.1109/CAOL46282.2019.9019433.
- [26]. Lim H. N., Nurzulaikha R., Harrison I., Lim S. S., Tan W. T., Yeo M. C. Spherical Tin Oxide SnO₂ Particles Fabricated via Facile Hydrothermal Method for Detection of Mercury (II) Ions // *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 4329 <http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6094329.pdf>.
- [27]. Doycho I. K., Filevska L. M., Gevelyuk S. A., Grinevich V. S. The medium influence on the luminescence intensity of SnO₂ nanoparticles ensembles in a porous silicate glass matrix // In the book: Book of Abstracts of the 8th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2020), August 26–29, Lviv (2020) 79.

- [28]. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Filevska L. M., Grinevych V. S. The Medium Influence on the Luminescence Intensity of SnO₂ Nanoparticles' Ensembles in a Porous Silicate Glass Matrix // In the book: *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications (NANO 2020)* / O. Fesenko, L. Yatsenko (eds), Springer Proceedings in Physics 264, Springer Cham. (2021) 75–81, https://doi.org/10.1007/978-3-030-74800-5_5.
- [29]. Gevelyuk S. A., Grinevych V. S., Doycho I. K., Filevska L. M. The active environment influence on the luminescence of SnO₂ nanoparticles' ensembles in a porous matrix // *Applied Physics A*, 126(12) (2020) art. id. 919; <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04101-4>.
- [30]. Gevelyuk S. A., Grinevich V. S., Doycho I. K., Lepikh Ya. I., Filevska L. M. The Radiation Peculiarities of Nanoscale SnO₂ in a Porous Matrix // *J. of nano- and electronic physics*, 129(3) (2020) 03020–03023; https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/3027.
- [31]. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Filevska L. M., Grinevych V. S. Catalysis of Wastewater Pollutants by Ruthenium Nanooxide in Porous Glass // In the book: *The 9th International Conference Nanotechnology, and Nanomaterials (NANO 2021)*, August 25–27, Lviv, (2021) 38.
- [32]. Doycho I. K., Geveliuk S. A., Filevska L. M., Grinevich V. S. Catalysis of Wastewater Pollutants by Ruthenium Nanooxide in Porous Glass // In the book: *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications (Selected Proceedings of the IX International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2021)*, 25–28 August 2021, Lviv, Ukraine) / O. Fesenko, L. Yatsenko (eds), Springer Proceedings in Physics, 280, Part I: Nanochemistry and Biotechnology, Chapt. 3, Springer Cham. (March, 2023) 39–46; DOI: 10.1007/978-3-031-18104-7_3.
- [33]. Lepikh Ya. I., Doycho I. K. Catalytic oxidation of the aromatic substances with ruthenium dioxide // *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE*, 24(3) (2023) 499–502; DOI: 10.15330/pcss.24.3.499–502.
- [34]. Doycho I., Lepikh Ya., Filevska L., Rysiakiewicz-Pasek E., Grinevych V. Formation of a conducting phase in Porous Glasses // In the book: *The 10th International, Conference Nanotechnology, and Nanomaterials (NANO 2022)*, August 25–27, Lviv, (2022) 52.
- [35]. Doycho I., Lepikh Ya., Filevska L., Rysiakiewicz-Pasek E., and Grinevych V. Formation of a Conducting Phase in Porous Glasses. // In the book: *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* / O. Fesenko and L. Yatsenko (eds.), Springer Proceedings in Physics 297, Chapter 10, Springer Cham. (2023) 243–251; https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_15.
- [36]. Lepikh Ya. I., Doicho I. K. Chutlyvist do volohy sylikatnoho skla i stvorennia na yoho osnovi sensora // *SEMST*, 20(1) (2023) 31–35.
- [37]. Hubert Grange, Jean-Sebastien Danel, Brigitte Desloges, and Vincent Jousseume, US patent 8739622 B2, Jun. 3, 2014, G01N27/00.
- [38]. Lepikh Ya. I., Doycho I. K. Properties of silica porous glasses with the nanoparticle ensembles of some compounds. Review // *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE*, 24(2) (2023) 323–334; DOI: 10.15330/pcss.24.2.323–334.
- [39]. Safronsky E. D., Roizin Y. O., Rysiakiewicz-Pasek E. Application of porous glasses for humidity control // *Optical Materials*, 5 (1996) 217–220.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2023 р.

UDC53.01/07:620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294629>

**NANOSTRUCTURED POROUS SILICA GLASS
AS PROMISING MATERIAL FOR SENSORS
(Review)**

I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh

Interdepartmental Scientific-Educational Physics and Technical Center of MES and NAS of Ukraine
at the Odesa I. I. Mechnikov National University
Email: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

The work is devoted to the study of additional possibilities of using slotted silicate glasses in sensors. These substances are promising because they are chemically stable, mechanically durable and have a very wide inner surface. But due to the very large energy gap, they can glow only in the far ultraviolet range, and, moreover, the intrinsic electrical resistance of standard-sized samples turns out to be quite large. This hinders the direct use of slotted glass in the development of both luminescent and resistive type sensors. However, due to the peculiarities of their structure, these glasses can be used as a matrix for the formation of ensembles of nanoparticles of suitable substances, which are able to form a conductive phase inside the porous sample, which will significantly reduce its resistance, or glow in the visible part of the spectrum, while changing the parameters of its luminescence when the properties change the environment. The properties of slotted silicate glasses are systematized and methods of formation of ensembles of nanoparticles of substances suitable for use as an active element of some transmitters are described.

Keywords: nanostructured porous silica glass, sensors

УДК 53.01/07:620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294629>

**НАНОСТРУКТУРОВАНЕ ШПАРИСТЕ СИЛКАТНЕ СКЛО
ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СЕНСОРИКИ
(Огляд)**

I. K. Дойчо, Я. І. Леніх

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України
при ОНУ імені І.І. Мечникова
Email: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Реферат

Роботу присвячено дослідженню додаткових можливостей використання шпаристих силкатних стекел у сенсоріці. Зазначені речовини є перспективними, бо вони хімічно стійкі, механічно тривкі та мають дуже розгорнуту внутрішню поверхню. Але через дуже велику енергетичну щільність вони можуть світитися лише у далекому ультрафіолетовому діапазоні і, до

того ж, власний електричний опір зразків стандартного розміру виявляється досить великим. Це вадить безпосередньому використанню шпаристого скла при розробці сенсорів як люмінесцентного, так і резистивного типу. Проте, завдяки особливостям своєї будови ці стекла можуть використовуватися як матриця для формування ансамблів наночастинок слухних речовин, які здатні утворити всередині шпаристого зразка провідну фазу, що суттєво зменшить його опір, або світитися у видимій ділянці спектру, змінюючи при цьому параметри своєї люмінесценції при зміні властивостей довкілля. Систематизовано властивості шпаристих силікатних стекол та описано способи формування ансамблів наночастинок речовин, придатних для використання як активного елемента деяких датчиків.

Ключові слова: наноструктуроване шпаристе силікатне скло, сенсорика