

АСПАП ЖАСАУ  
ПРИБОРОСТРОЕНИЕ  
INSTRUMENTATION

DOI 10.51885/1561-4212\_2022\_4\_254

MPHTI 59.35.29; 31.17.00

**Е. Шыныбеков<sup>1</sup>, М. Сарсембина<sup>2</sup>, А. Тұрлыбекұлы<sup>1</sup>, Б. Солтабаев<sup>1</sup>**<sup>1</sup>National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

E-mail: yernar\_94@mail.ru

<sup>2</sup>School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

E-mail: madina.sarsembina@nu.edu.kz

E-mail: amanzhol.turlybekuly@nu.edu.kz\*

E-mail: baktiyar.soltabayev@nu.edu.kz

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГАЗОВЫХ  
СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (МОП)****МЕТАЛЛ ОКСИДІ ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШТЕРГЕ (МОЖӨ) НЕГІЗДЕЛГЕН  
ЖОҒАРЫ СЕЗІМТАЛ НАНОӨЛШЕМДІ ГАЗ СЕНСОРЛАРЫН ЖАСАУ****DEVELOPMENT OF HIGHLY SENSITIVE NANOSIZED GAS SENSORS BASED  
ON METAL OXIDE SEMICONDUCTORS (MOS)**

**Аннотация.** Получены кристаллические наностержни на основе ZnO методом осаждения под скользящим углом (GLAD) при реактивном магнетронном распылении. Исследовано изменение чувствительности с помощью изменения наноструктуры, что потенциально приводит к высокой эффективности газового сенсора. Уменьшена рабочая температура сенсора до комнатной температуры. Определена газочувствительность полученных сенсоров для углекислого газа, ацетона и водорода.

**Ключевые слова:** сенсор, оксид цинка, ацетон, полупроводники.

**Аңдатпа.** ZnO негізіндегі кристалды нанобағалар реактивті магнетронды тозаңдау арқылы жайылымдық бұрышты тұндыру (GLAD) арқылы алынды. Наноқұрылымды өзгерту арқылы сезімталдықтың өзгеруі зерттелді, бұл газ сенсорының жоғары сезімталдығына оңды әсер етуі мүмкін. Сенсордың жұмыс температурасы бөлме температурасына дейін төмендетілді. Алынған сенсорлардың көмірқышқыл газына, ацетонға және сутегіге газ сезімталдығы анықталды.

**Түйін сөздер:** сенсор, мырыш оксиді, ацетон, жартылай өткізгіштер.

**Abstract.** ZnO-based crystalline nanorods have been obtained by grazing angle deposition (GLAD) with reactive magnetron sputtering. The change in sensitivity by changing the nanostructure is investigated, which potentially leads to a high efficiency of the gas sensor. Reduced sensor operating temperature to room temperature. The gas sensitivity of the obtained sensors for carbon dioxide, acetone and hydrogen was determined.

**Keywords:** sensor, zinc oxide, acetone, semiconductors.

**Введение.** Количество новых случаев диабета увеличивается с ростом населения планеты и в 2019 году уже превысило 463 миллиона случаев. Диабет приводит к миллионам смертей каждый год и требует постоянного мониторинга уровня глюкозы в крови и постоянных лечебных процедур, большинство из которых инвазивные и дорогостоящие

[1]. В Казахстане число больных сахарным диабетом увеличилось с 208 тысяч до 380 тысяч человек за последние 5-6 лет. По данным Казахстанского общества изучения диабета, сахарный диабет 2 типа является второй по значимости причиной смерти пациентов в Алматы после сердечно-сосудистых заболеваний. Из-за пандемии COVID-19 у пациентов с этим заболеванием также отмечен высокий уровень смертности [2].

Хотя подходы, основанные на спектрометрии, подходят для автономного анализа в больницах или диагностических клиниках, недостатки, указанные выше, побудили к исследованиям других методов обнаружения с целью создания портативной, небольшой и удобной для пользователя системы управления диабетом. В зависимости от задействованного механизма преобразования датчика, используемые в анализе дыхания, можно разделить на химически резистивные, электрохимические, оптические, пьезоэлектрические (массочувствительные) и многие другие категории. Преобразователь является определяющим фактором для точного измерения, поскольку он отвечает за создание обнаруживаемых сигналов от контакта анализируемого вещества с датчиком [1].

Согласно поиску в базе данных Scencedirect.com по ключевому слову «сенсоры газа ацетона», в настоящее время количество опубликованных статей резко увеличивается. В 2022 году уже было принято более 1500 исследовательских статей. Это показывает, что разработка датчика газа ацетона является актуальной темой.

Концентрация ацетона у здоровых людей составляет 300-900 частей на миллиард и 1800 частей на миллиард у диабетиков, его можно использовать в качестве маркера дыхания для неинвазивного скрининга диабета [3-5]. Кроме того, многочисленные исследования обнаружили связь между концентрацией ацетона в выдыхаемом воздухе и уровнем глюкозы в крови, что позволяет предположить, что его мониторинг может стать новым ориентиром для контроля уровня инсулина [1]. В настоящее время тестирование ацетона в выдыхаемом воздухе проводится с помощью газовой хроматографии с последующим пламенно-ионизационным обнаружением, определением спектрометрии ионной подвижности и масс-спектрометрическим обнаружением [6, 7]. Эти подходы требуют громоздких и дорогих приборов, а также опытных операторов и сложных рабочих процессов, поэтому необходимо создать портативный, недорогой и простой в использовании датчик ацетона.

Термин «осаждение под скользящим углом» (GLAD) относится к конфигурации, в которой поток материала поступает на поверхность подложки под наклонным углом [8]. Как известно, рост осажденной пленки начинается с образования зародышей на поверхности (5-15 нм) [9], после продолжения роста образуется сеть «островков», и только после этого образуется плотная пленка. На рис. 1 представлена геометрическая схема осаждения для системы магнетронного распыления LAB-18 (Курт Дж. Лескер). На этой схеме выделены геометрические параметры, имеющие отношение к получению тонких пленок, а именно зенитный угол между источником и пленкой ( $\alpha$ ), азимутальный угол ( $\phi$ ) и полярные углы ( $\delta$ ,  $\theta$ ). Зенитный угол колеблется в диапазоне  $70^\circ \dots 85^\circ$ , при котором возникает «эффект затенения» и процесс формирования пленки прекращается. Кроме того, термодинамические условия оказывают большое влияние на морфологию формирующегося покрытия [10]. Поверхностная диффузия адатомов ограничивает образование наностержней, поэтому адатомам должна быть передана минимальная кинетическая энергия. Повышение температуры подложки также увеличивает поверхностную диффузию адатомов (подвижность адатомов). В качестве газового сенсора используются полупроводники на основе оксида цинка ZnO. Чувствительность газовых сенсоров зависит от площади активной поверхности и наноструктуры. Наиболее многообещающим

способом повышения чувствительности является создание наноструктур пористого МОП для улучшения пути диффузии и усиления адсорбции молекул целевых газов [11, 12].

В данной работе приведены результаты работы по получению сенсорного материала на основе ZnO реактивным магнетронным распылением и методом GLAD. Приведена зависимость наноструктуры материала от физических параметров осаждения. Проведены исследования чувствительности полученных тонких пленок к различным газам.

*Материалы и методы исследования.* В эксперименте использовано реактивное магнетронное распыление мишени из цинка чистотой 99,99 % в атмосфере 20 % кислорода/аргон. Физические параметры осаждения приведены в табл. 1.

Наноструктура образцов оказывает решающее влияние на параметры восприятия, поэтому важна оптимизация морфологии и фазового состава. Фазовый состав покрытия на основе ZnO исследован с помощью рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab. Морфология тонких пленок исследована сканирующей электронной микроскопией: автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Zeiss CrossBeam-540 (Германия), оснащенный энергодисперсионным (ЭДС) анализатором химического состава и детектором дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) производства Oxford Instruments (Великобритания).

**Таблица 1.** Параметры процесса осаждения методом GLAD

Номер	Мощность, Вт	Угол азимута	Рабочее давление	Сила тока, А	Напряжение, В	Время распыления, мин	Zn/O соотношение веса
1	50 Вт	85	5 мТ	0.1	494.4	30	4.31
2	50 Вт	85	10 мТ	0.13	400	30	2.68
3	50 Вт	85	15 мТ	0.14	369	30	2.19
4	100 Вт	85	5 мТ	0.16	616	60	
5	100 Вт	85	10 мТ	0.2	496	30	
6	150 Вт	85	5 мТ	0.23	645	60	

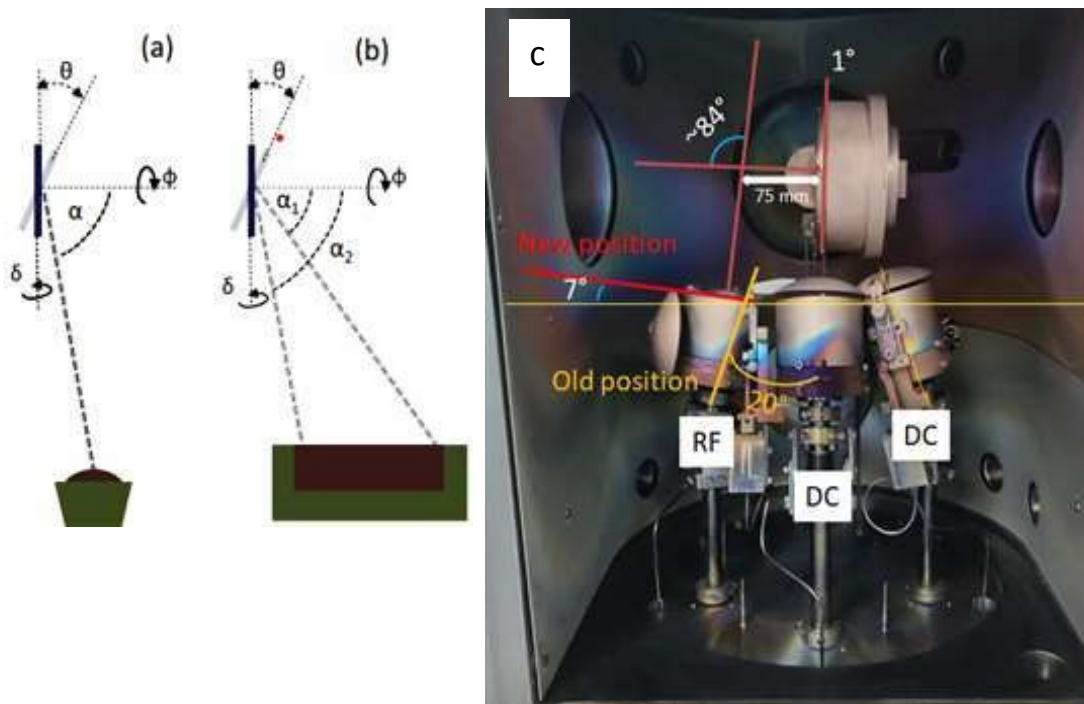
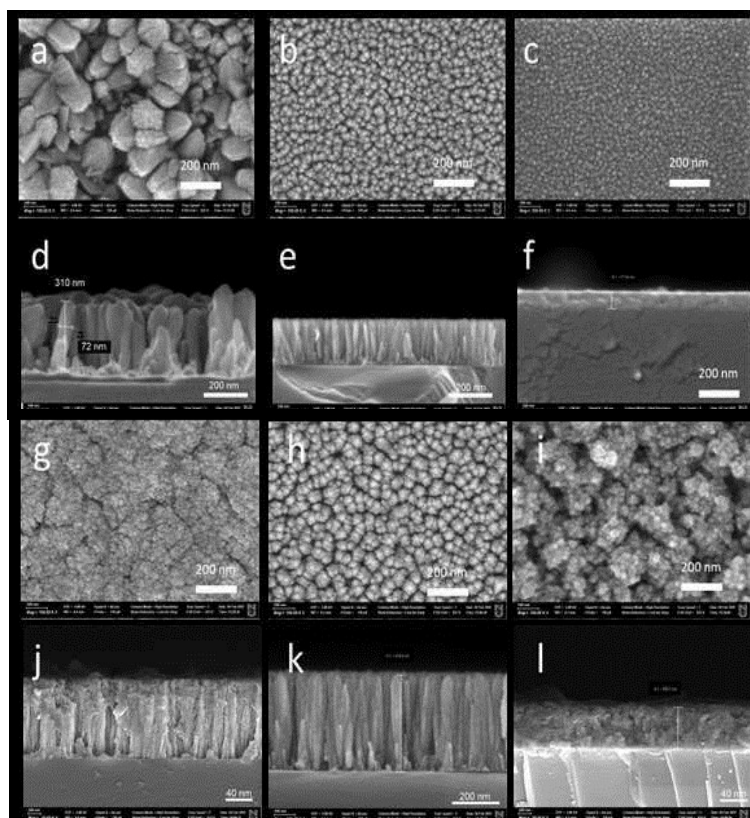


Рисунок 1. Геометрия процесса GLAD

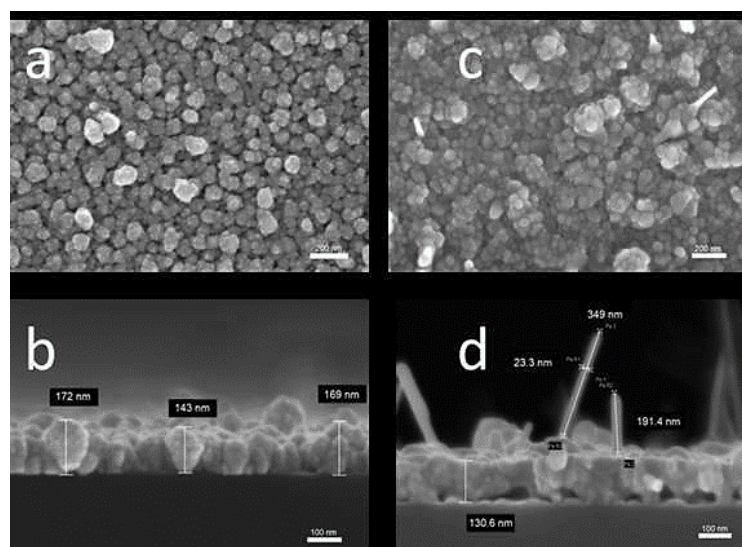
*Результаты и их обсуждение.* Как и ожидалось, повышение давления рабочего газа снижает скорость осаждения из-за увеличения числа столкновений во время распыления и уменьшения кинетической энергии адатомов (рис. 2, *d-f, j-l*). Структура, подобная «нановолокнам», наблюдается для образца № 1. Это можно объяснить содержанием цинка и кислорода в покрытии. Массовое соотношение Zn/O в покрытии близко к стехиометрическому соотношению для молекулы ZnO (4,31 для покрытия и 4,08 для молекулы). В полученных образцах массовое соотношение Zn/O изменяется при увеличении давления рабочего газа (с 5 до 15 мТ). Увеличение давления также увеличивает количество столкновений адатомов во время прохождения пути. Таким образом, уменьшение содержания Zn объясняется большим диаметром атома и большей его массой по сравнению с атомом кислорода.

Термический отжиг наностержней ZnO на воздухе в течение 30 мин при 550 °C обеспечивает рост игл на вершине (рис. 3, *c, d*). Рост игл можно объяснить сублимацией молекул ZnO с поверхности во время термического отжига на воздухе и его конденсацией на монокристаллических зернах.

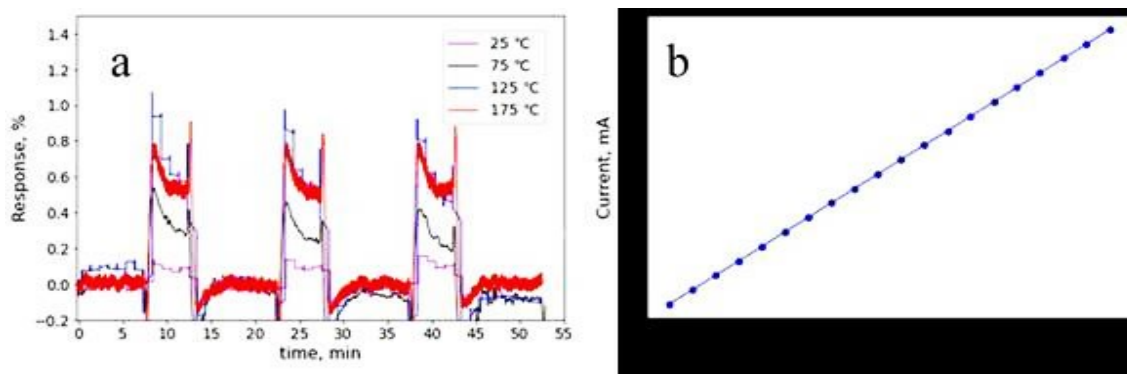
Предварительные испытания чувствительности показали обнадеживающие результаты. Измерения проводились при 800 ppm при 180 °C (рис. 4) для NO газа. Разработанные датчики демонстрируют омический контакт (рис. 4, *b*). Полученные структуры ZnO показывают 70 % отклика при относительно низкой температуре по сравнению с обычными газовыми датчиками на основе ZnO (300 °C).



**Рисунок 2.** Изображения полученных структур наностержней:  
 а-с – вид сверху образцов 1-3; d-f – поперечные сечения образцов 1-3;  
 g-i – вид сверху образцов 4-6; j-l – поперечное сечение образцов 4-6 соответственно.



**Рисунок 3.** Изображения полученных структур наностержней после отжига при 550 °С 30 мин:  
 а, b – вид сверху и поперечное сечение до отжига; с, d – после отжига



**Рисунок 4.** Газочувствительные измерения наностержней ZnO: а – динамический отклик датчика для CO<sub>2</sub>(10 ppm) при температурах; б – ВАХ наностержней ZnO

Измерения газочувствительности полученных образцов проводились при комнатной температуре и при концентрации газов 10 ppm. Отклик газа рассчитывался по уравнению (1):

$$N_{res} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \times 100\% . \quad (1)$$

Измерения проводились для восстанавливающих и окисляющих газов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ацетон). Наибольший отклик установлен для газа CO<sub>2</sub> ~ 60 %. Наименьший отклик ~10 % наблюдался для ацетона. Самое быстрое время отклика было зарегистрировано для H<sub>2</sub>, самое быстрое время восстановления наблюдалось для углекислого газа (табл. 2.)

**Таблица 2.** Характеристика динамики отклика и восстановления газов

Тип газа	Время отклика, с	Время восстановления, с	Тип газа
CO <sub>2</sub>	~48 с	~40 с	CO <sub>2</sub>
Acetone	~51 с	~205 с	Acetone
H <sub>2</sub>	~33 с	~150 с	H <sub>2</sub>

Первичные результаты показывают, что наностержни ZnO могут быть нанесены методом GLAD последовательно или, другими словами, в одном и том же процессе. Чувствительные материалы были нанесены на золотые микроэлектроды, полученные методом селективной лазерной абляции в нашей лаборатории. Предварительные тесты обнаружения газа показали обнадеживающие результаты для молекул газа CO<sub>2</sub>. Было обеспечено измерение газа при концентрации 10 частей на миллион при комнатной температуре с повышением до 175 °C (рис. 4, а). Принципиальное значение имеет обеспечение омического контакта между поверхностью электродов и чувствительным материалом (на рис. 4, б приведены ВАХ датчика). Использование такой методики позволяет оптимизировать электродный материал. Полученные гетероструктуры наностержней TiO<sub>2</sub>/CuO показывают отклик 0,2 % при комнатной температуре и отклик 1 % при 125 °C. Температурные показатели заметно ниже, чем у обычных газовых сенсоров на основе МОП (300 °C). Молекулы газа CO<sub>2</sub> имеют относительно более низкую активность, чем другие аналиты (NO, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) [13-19], и мы ожидаем более высокую реакцию на ацетон даже при комнатной температуре

Таблица 3. Перечень газовых МОП-сенсоров на ацетон

Материал	Рабочая температура	Предел обнаружения	Время отклика/время восстановления	Рекомендации
Стабильный хромит кобальта ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ )	300 °С	1 часть на миллион	1,65 с/62 с (1 часть на миллион)	[20]
Полые октаэдры $\text{Pt-Zn}_2\text{SnO}_4$	350 °С	Теоретический предел обнаружения: 1,276 частей на миллиард для датчика $\text{Pt}_{10}$ -ZTO (количество загрузки $\text{Pt}$ 1 мас. %).	14 с/607 с (100 частей на миллион)	[21]
Наноструктуры $\text{ZnO}$ р-типа, легированные медью	Комнатная температура	1 часть на миллион	450 с/100 с	[22]
Структура нанолиста $\text{SnO}_2$ с преимущественно открытыми кристаллическими гранями (101)	280 °С	110 частей на миллиард	40 с/610 с (1 часть на миллион)	[23]
$\text{WO}_3$	300 °С	1 часть на миллион	24с/27с	[24]
Наностержни $\text{WO}_3$ , декорированные $\text{Rh/Rh}_2\text{O}_3$	300 °С	0,2 части на миллион	500 с/1000 с	[25]

*Заключение.* Газовые сенсоры на основе металлооксидных полупроводников, полученных методом осаждения под «скользящим углом» (GLAD), позволяют уменьшить рабочую температуру для отклика газов до комнатной температуры. Полученные структуры  $\text{ZnO}$  показывают 70 % отклика при относительно низкой температуре по сравнению с обычными газовыми датчиками на основе  $\text{ZnO}$  (300 °С). Среди всех исследованных газов наименьший отклик показал ацетон, хотя время отклика почти равно времени отклика углекислого газа.

*Благодарности.* Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP14872138 «Инновационная стратегия распознавания диабетического состояния людей: наностержни оксида металла в качестве сверхчувствительного сенсора выдыхаемого газа»).

## References

- Dixit K., Fardindoost S., Ravishankara A. Exhaled Breath Analysis for Diabetes Diagnosis and Monitoring: Relevance, Challenges and Possibilities // Biosensors. – 2021. – № 11. – P. 476-502. – <https://doi.org/10.3390/bios11120476>.
- Turysbekov E. Количество больных сахарным диабетом растет в Казахстане // Inform.Kz. – 2021.
- Righettoni M., Tricoli A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection // J. Breath Res. – 2011. – № 5. – P. 037109. – <https://doi.org/10.1088/1752-7155/5/3/037109>.
- Lee J.E., Lim C.K., Park H.J., Song H., Choi S.-Y., Lee D.-S.  $\text{ZnO-CuO}$  Core-Hollow Cube Nanostructures for Highly Sensitive Acetone Gas Sensors at the ppb Level // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – № 12. – P. 35688–35697. – <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08593>.
- Yuan K, Wang C.-Y., Zhu L.-Y., Cao Q., Yang J.-H., Li X.-X., Huang W., Wang Y.-Y., Lu H.-L., Zhang D.W. Fabrication of a Micro- Electromechanical System-Based Acetone Gas Sensor Using  $\text{CeO}_2$

- Nanodot-Decorated WO<sub>3</sub> Nanowires // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2020. – № 12. – P.14095–14104. – <https://doi.org/10.1021/acscami.9b18863>.
6. Sanchez J.M., Sacks R.D., GC Analysis of Human Breath with A Series-Coupled Column Ensemble and A Multibed Sorption Trap // *Anal. Chem.* – 2003. – № 75. – P. 2231–2236. – <https://doi.org/10.1021/ac020725g>.
  7. Lord H., Yu Y., Segal A., Pawliszyn J. Breath Analysis and Monitoring by Membrane Extraction with Sorbent Interface // *Anal. Chem.* – 2002. №74. P.–5650–5657. <https://doi.org/10.1021/ac025863k>.
  8. Barranco A., Borrás A., Gonzalez-Elipe A.R., Palmero A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices // *Prog. Mater. Sci.* – 2016. № 6. – P. 59–153. – <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
  9. Greene J.E. Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution // *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings*, Elsevier – 2010. – P. 554–620. – <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00012-0>.
  10. Deniz D., Lad R.J., Temperature threshold for nanorod structuring of metal and oxide films grown by glancing angle deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* – 2011. – № 29. – P. 011-020. – <https://doi.org/10.1116/1.3525882>.
  11. Chen M., Wang Z., Han D. Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO<sub>2</sub> Gas Sensor and Proposed Mechanism of Gas Sensing // *J. Phys Chem C.* – 2011. – № 115. – P. 12763–12773. – <https://doi.org/10.1021/jp201816d>.
  12. Van Duy L., Van Duy N., Hung C.M., Hoa N.D., Dich N.Q. Urea mediated synthesis and acetone-sensing properties of ultrathin porous ZnO nanoplates // *Mater. Today Commun.* – 2020. – № 25. – P. 101445. – <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101445>.
  13. Keyto, The Science Behind Keyto, Part One – How The Keyto Breath Sensor Works, (2022). – <https://getkeyto.com/science-behind-keyto-how-the-breath-sensor-works/>.
  14. Biosense sgop, (n.d.). <https://mybiosense.com/order/>.
  15. Shop Keyto, (n.d.). <https://shop.getkeyto.com/products/keyto-breath-sensor>.
  16. Chen Y., Li M., Yan W., Zhuang X., Ng K.W., Cheng X. Sensitive and Low-Power Metal Oxide Gas Sensors with a Low-Cost Microelectromechanical Heater // *ACS Omega*. – 2021. – № 6. – P. 1216-1222. – <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04340>.
  17. Brahma S., Yeh Y.-W., Huang J.-L., Liu C.-P. Cu-doped p-type ZnO nanostructures as unique acetone sensor at room temperature (~25 °C) // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – № 564. – P.150351. – <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150351>.
  18. Usman F., Dennis J.O., Ahmed A.Y., Meriaudeau F., Ayodele O.B., Rabih A.A.S. A Review of Biosensors for Non-Invasive Diabetes Monitoring and Screening in Human Exhaled Breath // *IEEE Access*. – 2019. – № 7. – P. 5963–5974. – <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2887066>.
  19. Yang D., Gopal R.A., Lkhagvaa T., Choi D. Metal-oxide gas sensors for exhaled-breath analysis: a review // *Meas. Sci. Technol.* – 2021. – № 32. – P. 102004. – <https://doi.org/10.1088/1361-6501/ac03e3>.
  20. Bai J., Zhao C., Gong H., Wang Q., Huang B., Sun G., Wang Y., Zhou J., Xie E., Wang F. Debye-length controlled gas sensing performances in NiO@ZnO p-n junctional core-shell nanotubes // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2019. – №52. – P. 285103. – <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab182f>.
  21. Deshmukh K., Kovářik T., Khadheer Pasha S.K. State of the art recent progress in two dimensional MXenes based gas sensors and biosensors: A comprehensive review // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – № 424. – P. 213514. – <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213514>.
  22. Das S., Mahapatra P.L., Mondal P.P., Das T., Pal M., Saha D. A highly sensitive cobalt chromite thick film based trace acetone sensor with fast response and recovery times for the detection of diabetes from exhaled breath // *Mater. Chem. Phys.* – 2021. – №262. – P. 124291. – <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124291>.
  23. Hanh N.H., Van Duy L., Hung C.M., Xuan C.T., Van Duy N., Hoa N.D. High-performance acetone gas sensor based on Pt–Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> hollow octahedra for diabetic diagnosis // *J. Alloys Compd.* – 2021. – №886. – P.161284. – <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161284>.
  24. Kim K., Gyu Choi P., Itoh T., Masuda Y. Catalyst-free Highly Sensitive SnO<sub>2</sub> Nanosheet Gas Sensors for Parts per Billion-Level Detection of Acetone // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2020. № 12. – P. 51637–51644. – <https://doi.org/10.1021/acscami.0c15273>.
  25. Xu H., Gao J., Li M., Zhao Y., Zhang M., Zhao T., Wang L., Jiang W., Zhu G., Qian X., Fan Y., Yang J., Luo W. Mesoporous WO<sub>3</sub> Nanofibers With Crystalline Framework for High-Performance Acetone Sensing, *Front. Chem.* – 2019. – № 7. – <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00266>.