

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ
КАФЕДРА ЕЛЕКТРОННИХ ПРИСТРОЇВ ТА СИСТЕМ**

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри

(підпис) Юлія ЯМНЕНКО
(ініціали, прізвище)
“ _____ ” _____ 2020р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальністю _____ 171 Електроніка
(код і назва)

освітня програма (спеціалізація) _____ Електронні прилади та пристрої

на тему: «Мобільний сенсор ацетону»

Виконав: студент II курсу, групи ДЕ-391мп
(шифр групи)

Сусли Дмитро Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові) _____
(підпис)

Науковий керівник доцент, к.т.н. Леонід ЦИБУЛЬСЬКИЙ,
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Рецензент професор, доцент, к.т.н. Анатолій ОРЛОВ,
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Консультант
по нормоконтролю доцент, к.т.н. Лариса БАТРАК,
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент _____
(підпис)

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”**

Факультет Електроніки
(повна назва)

Кафедра Електронних пристроїв та систем
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо - професійною програмою

Спеціальність 171 Електроніка
(шифр і назва)

Освітня програма (спеціалізація) Електронні прилади та пристрої

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

(підпис) Юлія ЯМНЕНКО
(прізвище ініціали)

« ____ » _____ 2020 року

З А В Д А Н Н Я

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Сусли Дмитра Олександровича
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Мобільний сенсор ацетону»

науковий керівник дисертації Леонід ЦИБУЛЬСЬКИЙ доцент, к.т.н.,
(ім'я, ПРІЗВИЩЕ, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «05» листопада 2020 року № 3242-с

2. Термін подання студентом дисертації «01» грудня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження сенсори ацетону на основі наноструктурованого оксиду цинку

4. Вихідні дані: Підкладка з кремнію, сенсорний шар на основі наноструктурованого оксиду цинку товщиною до 300 нм, робоча температура до 450 °С, мінімальна межа виявлення не більше 15 ч / млн.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Анотація; вступ; побудова та функціонування мобільного сенсору ацетону; розробка конструкторської документації на пристрій. Вибір оптимального чутливого шару для формування сенсору. Експериментальне дослідження металооксидних тонких плівок цинку для високоселективного детектування газів ацетону; висновки.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація.

7. Орієнтовний перелік публікацій: Сусла Д. Дослідження параметрів тонких плівок оксиду цинку для розробки датчика ацетону // Polish journal of science - 2020.-№32.- с. 61 - 72. <https://www.poljs.com/wp-content/uploads/2020/10/POLISH-JOURNAL-OF-SCIENCE-%E2%84%9632-2020-VOL.-1.pdf> ; Сусла Д. Мобільний сенсор ацетону // Міжнародний мультидисциплінарний науковий онлайн журнал ЛОГОС. ОНЛАЙН - 2020. <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/2663-4139/issue/archive> .

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання «28» жовтня 2020 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд науково-технічної літератури по системам та методам розробки газових сенсорів.	18.02.2020–14.04.2020	
2	Розгляд структури газоаналізаторів на основі вуглецевих нанотрубок та металооксидів.	15.04.2020–24.05.2020	
3	Розробка мобільного сенсору ацетону на основі оксиду цинку та розрахунок його параметрів.	25.05.2020–01.08.2020	
4	Вибір оптимального чутливого шару для формування сенсору ацетону на підкладці.	02.08.2020–07.09.2020	
5	Експериментальне дослідження тонкоплівкових гнучких сонячних елементів.	08.09.2020–25.10.2020	
6	Методологія експерименту, результати та аналіз даних.	26.10.2020–09.11.2020	
7	Оформлення пояснювальної записки.	10.11.2020–21.11.2020	
8	Підготовка графічного матеріалу та доповіді.	22.11.2020–14.12.2020	

Студент

(підпис)

Дмитро СУСЛА

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Леонід ЦИБУЛЬСЬКИЙ

(ініціали, прізвище)

АНОТАЦІЯ

Загальний обсяг роботи складає 85 сторінок, кількість ілюстрацій — 23, таблиць — 22, джерел за переліком посилань — 110.

Метою роботи є розробка мобільних сенсорів ацетону на основі оксиду металів для їх подальшого використання при розробці приладів для моніторингу стану здоров'я. У роботі були використані наступні методи дослідження: вимірювання чутливості зразків сенсорів від товщини плівки та температури віджигу; зняття залежностей чутливості, селективності та межі виявлення від робочої температури; вивчення морфології зразків сенсорів за допомогою рентгенівської дифрактометрії та польової емісійної скануючої електронної мікроскопії. Наукова новизна полягає у кореляції чутливості та межі виявлення зразків сенсорів з морфологією поверхні та робочою температурою. Практичне значення одержаних результатів – розробка сенсорів ацетону з певною чутливістю, селективністю та межею виявлення в залежності від морфології поверхні та робочої температури. Було розроблено сенсор ацетону на основі наноструктурованих тонких плівок оксиду цинку, визначено його чутливість при різних температурах в результаті яких оптимальна робоча температура датчика склала близько 400 °С. Значення чутливості газового сенсора ZnO становило більше 26,5% при 1000 ч/млн, 65% при 500 ч/млн і 5% при 300 ч/млн ацетону. Можливі майбутні напрямки розвитку заключаються у розробці мультисенсорних систем датчиків ЛОС для впровадження їх у бездротових інтелектуальних системах для моніторингу стану здоров'я населення.

Ключові слова: сенсор ацетону, леткі органічні сполуки, тонкі плівки, наноструктурований оксид цинку, чутливість, селективність, межа виявлення.

ANNOTATION

The total amount of work is 85pages, number of illustrations - 23, tables - 22, bibliographic titles —110.

The aim of this work is to develop mobile sensors for acetone based on metal oxide for their subsequent use in the development of devices for monitoring health status. The following research methods were used in the work: - measurement of the sensitivity of sensor samples on the film thickness and annealing temperature; - removal of dependences of sensitivity, selectivity and detection limits on the operating temperature; - study of the morphology of sensor samples using X-ray diffractometry and field emission scanning electron microscopy. Scientific novelty lies in the correlation of the sensitivity and detection limit of sensor samples with surface morphology and operating temperature. The practical significance of the results obtained is the development of acetone sensors with a certain sensitivity, selectivity and detection limit depending on the surface morphology and operating temperature. An acetone sensor was developed on the basis of nanostructured thin zinc oxide films, its sensitivity was determined at various temperatures, as a result of which the optimal operating temperature of the sensor was about 400 ° C. The sensitivity value of the ZnO gas sensor was more than 26.5% at 1000 ppm, 65% at 500 ppm and 5% at 300 ppm acetone. Possible future directions of development are the development of multisensor VOC sensor systems for implementation in wireless intelligent systems for monitoring the health of the population.

Key words: acetone sensor, volatile organic compounds, thin films, nanostructured zinc oxide, sensitivity, selectivity, detection limit.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1.	
МЕТОДИ ДЕТЕКТУВАННЯ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	13
1.1. Електрохімічні датчики	14
1.1.1 Металооксидні напівпровідникові датчики газу	14
1.2. Датчики газу з вуглецевих нанотрубок	21
1.3. Акустичні газові датчики	23
1.3.1. Датчики газу з мікробалансом кварцового кристала	24
1.3.2. Пристрій на поверхневих акустичних хвилях	27
1.3.3. Ємнісний датчик газу з ультразвуковим перетворювачем з мікрообробкою	29
1.4. Оптичні датчики газу.....	32
1.4.1. Волоконно-оптичні датчики газу	32
1.4.2. Фотонно-кристалічні газові сенсори.....	34
Висновки до першого розділу.....	38
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРІВ ГАЗУ	40
2.1. Виготовлення металооксидних напівпровідникових датчиків газу	40
2.2. Виготовлення хімічних датчиків на органічній основі.....	42
2.3. Виготовлення датчиків газу з вуглецевих нанотрубок	42
2.4. Виготовлення датчиків газу з мікробалансом кварцового кристала	44
2.5. Виготовлення пристроїв на поверхневих акустичних хвилях	46
2.6. Виготовлення ємнісних датчиків газу з ультразвуковим перетворювачем з мікрообробкою	47

2.7. Виготовлення волоконно-оптичних датчиків газу	49
2.8. Виготовлення фотонно-кристалічних газових сенсорів	49
Висновки до другого розділу	50
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ ДЛЯ РОЗРОБКИ ДАТЧИКА АЦЕТОНУ	52
3.1. Деталі експерименту	52
3.2. Результати дослідження	55
3.2.1. Структура плівок	55
3.2.2. Температурна характеристика опору	56
Висновки до третього розділу	63
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ	65
4.1. Опис ідеї проекту	65
4.2. Технологічний аудит ідеї проекту	66
4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	66
4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту	73
4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	74
Висновки до четвертого розділу	76
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ	77
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	79
ABSTRACT	
ПУБЛІКАЦІЯ	

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ВНТ – датчики з вуглецевих нанотрубок
ОСВНТ – одностінні вуглецеві нанотрубки
БСВНТ – багатостінні вуглецеві нанотрубки
МОН – металооксидні напівпровідникові датчики
ЛОС – леткі органічні сполуки
МЕМС – мікро-електромеханічні системи
МВ – межа виявлення
ППЛ – поліпіррол
ЗШЕ – зустрічно-штирьових електродах
ТНТ – тринітротолуол
ХОПФ – хімічне осадження з парової фази
ХОПФК – хімічне осадження з парової фази каталізатора
ХОПФПП – хімічне осадження з парової фази з плазмовим посиленням
РЧ ХОПФ – радіочастотне ХОПФ
МХП ХОПФ – мікрохвильове полум'яне ХОПФ
ІЛА – Імпульсна лазерна абляція
МКК – мікробаланс кварцового кристала
ПАХ – поверхневі акустичні хвилі
ПХВ – пластинчаста хвиля вигину
ЄУПМ – ємнісний датчик газу з ультразвуковим перетворювачем з мікрообробкою
КНІ – Кремній на ізоляторі
ДБСК – додецілбензолсульфінова кислота
НДСК – нафталіндісульфонові кислоти
ПІБ – поліізобутилен
ДММФ – діметілметілфосфоната
ШІМ – широтно-імпульсною модуляцією
ПВП – полівінілпіролідон

ПВХ – полівінілхлорид

БПВ – Бічне поліроване волокно

ХРКП – покриті холестеричною рідкокристалічною плівкою

ППР – поверхневого плазмонного резонансу

ФК – фотонні кристали

РД-ВРЗ – рентгенівська дифрактометрія з високою роздільною здатністю

ПЕ-СЕМ – польова емісійна скануюча електронна мікроскопія

РЧ – метод радіочастотного розпилення

МОК – металоорганічні каркаси

ПП – провідний полімер

ВСТУП

Актуальність теми. Видихаєме людиною повітря містить близько 3500 різних летких органічних сполук (ЛОС) [1], а аналіз ЛОС у видихаємому повітрі може стати багатообіцяючим неінвазивним інструментом та простою методикою перевірки стану здоров'я. Наприклад, аналіз дихання можна використовувати для ранньої діагностики таких захворювань, як рак легень [2], застійної серцевої недостатності [3], діабет [4] та астма [5]. Контроль вмісту ацетону у видихаємому повітрі може розглядатись як корисний спосіб спостереження за пацієнтами, що притримуються приписаного режиму харчування, а також для спостереження за пацієнтами з діабетом [6]. Крім того, існує кореляція між ацетоном та рівнями глюкози в крові, і, таким чином, його моніторинг може використовуватися для контролю інсуліну [7].

Концентрацію ЛОС можна виміряти за допомогою стандартних методів, таких як газова хроматографія, мас-спектрометрія [8] та високоефективна рідинна хроматографія [9]. Ці методи володіють високою чутливістю та точністю для виявлення різних ЛОС. Проте вони громоздкі, складні, дорогі, трудомісткі та потребують кваліфікованих операторів для контролю газу [10]. Тому вкрай необхідна розробка надійного, недорогого, невеликого, портативного та швидкого пристрою, який може легко виявити пари ацетону.

Наноструктура ZnO є багатообіцяючим матеріалом для хімічних газових сенсорів через її велике відношення поверхні до об'єму, що покращує її відгук [11,12]. Газові сенсори ZnO останнім часом широко вивчалися через простоту його приготування, високу хімічну стабільність, і можливість виготовлення різними методами, такими як радіочастотне (РЧ) розпилення [13], золь-гель [14] і окислення металевого Zn [15].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація була підготовлена відповідно до науково-дослідного плану

кафедри промислової електроніки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського.

Мета і завдання досліджень. Метою дослідження є створення мобільних сенсорів ацетону на основі наноструктурованого оксиду цинку. Для досягнення мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести огляд останніх досягнень в області електрохімічних сенсорів, включаючи металооксидні напівпровідникові і хеморезистивні газові сенсори на основі органічних речовин, сенсори з вуглецевими нанотрубками, акустичні датчики газу та інші;

- розглянути структуру і робочий механізм цих пристроїв, методи їх виготовлення, а також останні досягнення в конструкції датчиків;

- розглянути теорію абсорбції, зокрема газоподібного ацетону, та основні властивості наноструктурованого оксиду цинку для обґрунтування вибору цього матеріалу;

- оцінити газові сенсори за параметрами: чутливість, селективність, точність, межа виявлення, роздільна здатність, час відновлення і час відгуку;

- розробити сенсор ацетону на основі наноструктурованого оксиду цинку та визначити чутливість і межу виявлення приладу;

- провести кореляцію чутливості сенсорів з морфологією їх поверхні та робочою температурою.

Об'єктом дослідження є сенсори ацетону на основі наноструктурованого оксиду цинку.

Предметом дослідження є вплив газоподібного ацетону на електричні властивості сенсорів.

Методи дослідження:

- вимірювання чутливості зразків сенсорів від товщини плівки та температури віджигу;

- зняття залежностей чутливості, селективності та межі виявлення від робочої температури;

- вивчення морфології зразків сенсорів за допомогою рентгенівської дифрактометрії та польової емісійної скануючої електронної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у кореляції чутливості та межі виявлення зразків сенсорів з морфологією поверхні та робочою температурою. Відмінність одержаних результатів від відомих раніше полягає у наступному:

- дістало подальший розвиток вивчення сенсорів ЛОС на основі оксидів металів, зокрема оксиду цинку.

- вдосконалено метод нанесення тонких плівок оксиду цинку в якості сенсорного шару;

- отримано оптимальні робочі температури для даного типу сенсора.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці сенсорів ацетону з певною чутливістю, селективністю та межею виявлення в залежності від морфології поверхні та робочої температури.

Публікації. 1. Сусла Д. Дослідження параметрів тонких плівок оксиду цинку для розробки датчика ацетону // Polish journal of science - 2020. - № 32. – с. 61 - 72. <https://www.poljs.com/wp-content/uploads/2020/10/POLISH-JOURNAL-OF-SCIENCE-%E2%84%9632-2020-VOL.-1.pdf> . 2. Сусла Д. Мобільний сенсор ацетону // Міжнародний мультидисциплінарний науковий онлайн журнал ЛОГОС. ОНЛАЙН - 2020. https://ukrlogos.in.ua/ua_journal_2663-4139.php#aboutjournal.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури із 110 найменувань. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 99 сторінок, у тому числі 85 сторінок основного тексту, 23 рисунки та 22 таблиці.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ДЕТЕКТУВАННЯ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Датчики газу є критично важливими компонентами інтелектуальних систем виявлення, які привертають увагу завдяки широкому спектру додатків, таких як медицина, системи моніторингу якості повітря всередині і зовні приміщень, екологія, автомобільна промисловість і військова промисловість [16-18]. Датчики газу зазвичай відносяться до галузі хімічних детекторів. Вони складаються з перетворювача і активного шару, який перетворює бажану хімічну реакцію в вимірюваний електронний сигнал, такий як зміна опору, частоти, струму або напруги. Характеристики такого датчика оцінюються за різними параметрами, включаючи чутливість пристрою, вибірковість, точність, межа виявлення (МВ), роздільна здатність, точність, оборотність, час відновлення і час відгуку. Крім того, рівень мініатюризації і енергоспоживання пристрою, рентабельність, тривалий термін служби і потенційна інтеграція з бездротовою мережею вважаються ключовими факторами при реалізації датчика в різних додатках. В останні десятиліття були проведені різні дослідження технології виявлення газів, в результаті яких було створено кілька гілок методів виявлення, деяким з яких приділялося більше уваги через їх унікальний принцип дії, методів виготовлення і перспективних програм. У цьому розділі представлений огляд останніх досягнень в області електрохімічних сенсорів, включаючи металооксидні напівпровідникові і хеморезистивні газові сенсори на основі органічних речовин, сенсори з вуглецевими нанотрубками; акустичні датчики газу, включаючи мікроваги з кварцовим кристалом, поверхневі акустичні хвилі і ємнісні датчики газу, піддані мікромеханічній обробці; оптичні датчики, включаючи оптоволоконні датчики і датчики газу на фотонних кристалах.

1.1. Електрохімічні датчики

1.1.1 Металооксидні напівпровідникові датчики газу

Металооксидний напівпровідниковий (МОН) сенсор був вперше представлений кілька десятиліть тому, коли було виявлено, що на опір Cu_2O впливає адсорбція водяної пари [16]. Проте, швидкий розвиток напівпровідникових сенсорів почався з результатів досліджень тонких плівок ZnO і SnO_2 , які привели до появи перших серійно випускаємих сенсорів на основі SnO_2 для виявлення горючих газів і дозволили напівпровідниковим сенсорам знайти практичне застосування. В даний час оксиди металів відіграють важливу роль у багатьох областях хімії, фізики та матеріалознавства завдяки своїй унікальній структурі і таким перевагам, як низька вартість, короткий час відгуку і тривалий термін служби.

Механізм виявлення газу МОН заснований на зміні провідності компонента, що зчитує пристрій, в присутності відновлюючих або окислюючих газів. У цих датчиках чутливий шар знаходиться в безпосередньому контакті з цільовими аналітом. Взаємодія між чутливим шаром і аналітичним призводить до змін фізичних і хімічних властивостей чутливого матеріалу при підвищених температурах [19], що призводить до зміни провідності пристрою. Ця зміна провідності відбувається через зміни шару збідніння на кордонах зерен, які присутні на взаємопов'язаних зернах оксиду металу в активному чутливому шарі пристрою. Взаємодія між активним чутливим шаром і цільовими аналітом при підвищеній температурі призводить до модуляції енергетичних бар'єрів для вільних носіїв заряду, що призводить до зміни провідності чутливих матеріалів.

У газових датчиках МОН використовуються спеціальні чутливі матеріали, нанесені на набір електродів разом з необхідним мікронагрівачем, який електрично відділений від чутливого елемента ізолюючим шаром.

На рис. 1.1 схематично показаний МОН-датчик. Технологія виготовлення передових мікроелектромеханічних систем (МЕМС) може бути використана для розробки МОН-сенсорів на платформах з ефективним температурним режимом, де зона зчитування пристроїв побудована на тонкій підвішеній мембрані для досягнення оптимальної термічно ізольованої структури.

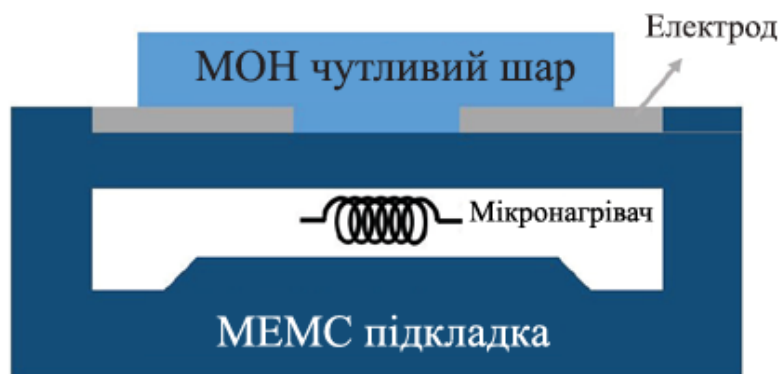


Рис. 1.1. Вид в розрізі МОН-датчика, що складається з набору електродів, мікронагрівача і чутливого шару

Механізм роботи датчика заснований на кореляції між опором і енергетичним бар'єром, який змінюється в залежності від щільності носіїв заряду на межах зерен. При високих температурах кисень адсорбується на поверхні МОН. Адсорбований кисень захоплює електрони з зони провідності, що призводить до зміни концентрації носіїв заряду, що впливає на опір чутливого шару МОН. Зміна опору сенсора прямо пропорційна концентрації підданих впливу аналітів [20].

Чутливість і властивості пристрою сильно залежать від взаємодії між аналітичним і чутливим шаром, отже, від типу датчика МОН. Як правило, використовуються два типи МОН: МОН *n*-типу, такі як сенсори на основі TiO_2 , ZnO , SnO_2 і WO_3 , і МОН *p*-типу, такі як сенсори на основі NiO , Mn_3O_4 і Cr_2O_3 [21-23] з чутливими матеріалами, товщиною від кількох нанометрів до декількох десятків нанометрів [20]. Чутливість МОН-сенсора залежить від товщини рецепторного шару, розміщених в ньому каталітичних металевих частинок і температури рецепторного шару. Результуючі зміни опору

розрізняються залежно від типу використовуваних МОН. Більшість носіїв заряду - електрони в МОН *n*-типу. Коли він взаємодіє з відновлювальним газом, відбувається збільшення провідності, а якщо це окисляючий газ, то відбувається виснаження носіїв заряду, що призводить до пригнічення провідності. Основними носіями заряду є позитивні дірки в МОН *p*-типу. Провідність збільшується в присутності окисляючого газу, оскільки аналіти збільшують кількість носіїв позитивного заряду або дірок. З іншого боку, якщо присутній відновний газ, спостерігається збільшення опору, при якому негативний заряд, введений в матеріал, знижує концентрацію позитивних носіїв заряду [21].

Газові сенсори МОН є кращими кандидатами для додатків, що вимагають виявлення летких органічних сполук (ЛОС) з низькою концентрацією (<ч/млн). Крім того, вони виграють за рахунок простоти вимірювання, довговічності, а також простоти виготовлення і малої вартості виготовлення. МОН-датчики довжиною кілька сотень мікрметрів були виготовлені разом з мікронагрівачами аналогічної довжини для забезпечення оптимальної робочої температури [24]. Відомо, що більшість датчиків на основі МОН стабільні і стійкі до деградації. Отже, вони стали основною технологією в декількох домашніх, комерційних і промислових газових системах [20]. Однак у МОН-пристроїв є деякі практичні обмеження, які необхідно враховувати. МОН-датчики зазвичай працюють при високих температурах від 150 до 400 °С, що призводить до високого енергоспоживання. Отже, це може обмежити застосування МОН-датчиків в портативній інтегрованій електроніці. Щоб знизити робочу температуру і отримати хорошу довгострокову стабільність, досліджуються нові пористі структури в якості наступного напрямку розвитку сенсорних матеріалів і розробки нових рішень для ефективної активації оксидів металів при низьких температурах [25].

МОН-газовий сенсор в режимі температурного циклу можна використовувати для виявлення формальдегіду, бензолу і нафталіну в

концентраціях частин на мільярд і нижче частин на мільярд із змінним фоном етанолу з концентраціями до 2 частин на мільйон [26]. Було показано, що виборче виявлення ЛОС в діапазоні частин на мільярд можливо навіть при інтенсивному фоні різних ЛОС. Однак чутливість знижена в порівнянні з ідеальним лабораторним випадком і при відсутності фонових ЛОС. Для виявлення ЛОС на рівні частин на мільярд газові датчики МОН розроблені з циклічною температурою, що дозволяє досягти достатньої чутливості і селективності в поєднанні з аналізом сигналів на основі розпізнавання образів. У режимі роботи з циклічним температурним циклом нагрівальний блок датчика періодично налаштовується на різні температурні ступені, і тому чутливий шар МОН проходить через різні стани, що призводить до різного рівня характеристик взаємодії між чутливим шаром і цільовим аналітом при цьому конкретному температурному діапазоні [26, 27]. Використання МОН-датчика з температурним циклом в поєднанні з методами розпізнавання образів може корелювати реакцію датчика з поточною аналізованою речовиною в складному середовищі, надаючи додатковий параметр ідентифікації. Повідомлялося про датчик МОН з температурним циклом і здатністю виявлення 100 частин на мільярд формальдегіду і 20 частин на мільярд нафталіну [26].

Для поліпшення взаємодії з аналітами і збільшення площі реакційної поверхні можна використовувати МОН пористої структури, які забезпечують високу пористість, сильно взаємопов'язані порові канали, велику площу поверхні і активні центри. Ці пористі МОН-сенсори можуть бути хімічно синтезовані за допомогою методу м'якого моделювання та стратегії нанолиття [28], що підвищує продуктивність пристрою за рахунок полегшення дифузії газу і покращує чутливість сенсора, час відгуку і відновлення, а також селективність.

Можливість налаштування цього підходу до синтезу забезпечує потенціал для розробки пористих МОН-сенсорів з різним складом, де розмір

пір, товщина плівки, температура і вологість є факторами, що впливають на характеристики чутливості [29].

1.1.2. Хімічні газові датчики на органічній основі

Новий клас електрохімічних сенсорів представлений хеморезисторними сенсорами. Вони діють на основі зміни електричного опору матеріалів через їх хімічну взаємодію з аналітами. У цих пристроях можуть використовуватися різні чутливі матеріали, такі як провідні полімери, органічні напівпровідники і матеріали на основі вуглецю.

У порівнянні з МОН-датчиками, хеморезисторні датчики газу на органічній основі мають відносно просту конфігурацію, в якій можна уникнути необхідності в мікронагрівачі. Геометрія цих датчиків складається з чутливого матеріалу, який перекриває зазор між двома електродами, нанесеного на тонкий ізоляційний шар, такий як SiO_2 , на кремнієвій підкладці.

Хеморезистивні датчики газу на основі органічних речовин вимірюють зміни електричного опору чутливого матеріалу у відповідь на зміни в навколишньому середовищі датчика. Коли датчик піддається впливу певних аналітів, між чутливим матеріалом і аналітом відбувається пряма взаємодія, що призводить до зміни властивостей чутливого матеріалу, наприклад збільшення обсягу матеріалу або зниження провідності матеріалу [30]. Величина зміни опору сенсора може корелювати з властивостями і концентрацією аналізованої речовини. Механізм взаємодії між аналітом і чутливим матеріалом визначає рівень зміни властивостей матеріалу. Він може варіюватися в залежності від використовуваних матеріалів, наприклад, високочутливий електросинтез поліпіррола (ППЛ) з наноструктурованою структурою, легований барвником, був виготовлений на золотих зустрічно-штирьових електродах (ЗШЕ) з зареєстрованою межею виявлення і динамічним діапазоном 0,2 ч/млрд і 9,7 - 827 ч/млн, відповідно, для визначення 2,4,6-тринітротолуолу (ТНТ) [31]. Електроди зазвичай

проектуються як зустрічно-гребенчаста структура, як показано на рис. 1.2. Конфігурація ЗШЕ максимізує площу контакту між електродами, чутливими матеріалами і аналітом. Два електрода зазвичай підключаються до зовнішнього блоку обробки даних для аналізу фізичних та хімічних змін чутливої плівки [32].

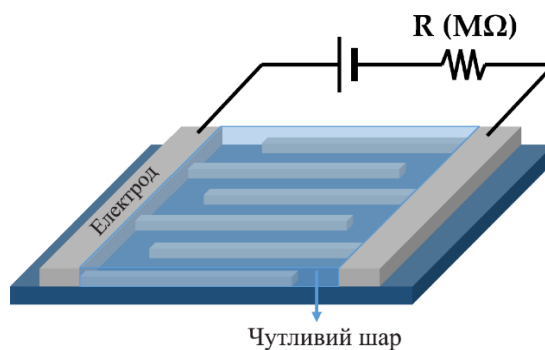


Рис. 1.2. Схематичний вид хеморезисторного датчика.

Провідні полімери або ізолюючі полімери, які роблять провідними, зазвичай використовуються в хеморезистивних газових сенсорах, наприклад, поліанілін, 3,4-етілєндіоксітіофен, поліпіррол (ППЛ), політіюфена [32, 33]; матеріали неорганічних оксидів металів, які забезпечують такий же робочий механізм, як МОН-датчики, як обговорювалося в попередньому розділі окремо через їх популярність; і металеві наночастинки, такі як золоті наночастинки (*AuNP*), де датчик складається з зустрічно-штирьового мікроелектрода з нанесеними на нього наночастками золота.

Датчики на основі полімерів - це найбільш часто використовуваний тип хеморезисторних датчиків. Їх можна розділити на п'ять основних категорій залежно від вихідних даних датчиків: кондуктометричні пристрої, в яких вимірюються зміни електропровідності; потенціометричні датчики, в яких виявляються зміни хімічного потенціалу без протікання струму; амперометричні датчики, в яких вимірюється струм, що генерується окислювально-відновної реакцією ЛОС на чутливому електроді; колориметричні детектори, в яких вимірюються зміни оптичного поглинання; і гравіметричні датчики, в яких вимірюється зміна ваги полімеру в результаті взаємодії ЛОС з полімером [34].

У порівнянні з МОН-сенсорами сенсори на полімерній основі мають ряд переваг, таких як висока чутливість і короткий час відгуку. Більш того, масив датчиків може бути виготовлений з використанням різних провідних полімерів для підвищення селективності системи. На відміну від МОН-сенсорів, багатообіцяючою характеристикою сенсорів на основі хеморезисторних полімерів є їх ключова здатність працювати при кімнатній температурі. Ці сенсори на полімерній основі все ще можуть виявляти багато ЛОС, такі як толуол і бензол, які не вступають в хімічну реакцію з чутливим матеріалом при кімнатній температурі, шляхом вимірювання ступеня набухання полімеру при впливі такого середовища [35]. Крім того, вони отримують вигоду від недорогої технології виготовлення МЕМС, простих і портативних структур, а також низького споживання енергії [36]. Однак вважається, що сенсори на полімерній основі залежать від температури [37] з коротким терміном служби. Більш того, в залежності від обраного органічного чутливого матеріалу, на чутливість цих датчиків може впливати ефект насичення деяких ЛОС і вологості [30]. Крім того, вихідний сигнал датчика часто демонструє дрейф базової лінії і більший час відгуку в порівнянні з іншими хімічними датчиками. Щоб виключити залежність від коливань температури навколишнього середовища, ці датчики можуть бути виготовлені на нечутливій до температури мембрані, яка включає мікронагрівачі з використанням технології виготовлення МЕМС [38].

Було виготовлено різні сенсори на полімерній основі для різних додатків, таких як моніторинг охорони здоров'я і вимір забруднення навколишнього середовища [39].

Наночастинки з молекулярними ковпачками інтенсивно досліджуються в якості чутливих матеріалів для хеморезисторів для виявлення різних ЛОС. Масиви хеморезисторів були виготовлені з тонких плівок зшитих наночастиноками *Аи* з невеликими структурними відмінностями. Ці хеморезистивні датчики виявляють ЛОС і біомаркери дихання в умовах навколишнього середовища. Склад і розмір наночастинок є ключовими

параметрами при розробці матриці датчиків з бажаною чутливістю, селективністю і стабільністю. Ця конфігурація датчика використовувалася для розпізнавання дихання пацієнтів з раком легенів. Матриці наноструктурованих датчиків показали високу чутливість і вибірковість при виявленні сумішей ЛОС з рівнем деталізації до 20 частин на мільярд [40].

Газовий сенсор на основі плівки модифікованого провідного поліпіррола (ППЛ), легованого сульфованим барвником, був розроблений і виготовлений для високочутливого виявлення 2,4,6-тринітротолуолу, який є однією з найбільш часто використовуваних вибухових речовин. Датчик використовує електросинтез ППЛ на *Au*-ЗШЕ в присутності сульфованих барвників і демонструє високу чутливість і хорошу селективність по ТНТ без реакції на інші споріднені гази, а також з МВ і лінійним динамічним діапазоном близько 0,2 ч/ млрд і 10-800 ч/ млрд відповідно [41].

1.2. Датчики газу з вуглецевих нанотрубок

Передові технології мікро- і нанотехнологій привели до появи сенсорів з вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [41]. Унікальною особливістю цих датчиків є використання ВНТ в якості чутливого матеріалу, де їх властивості залежать від їх форми. ВНТ поділяються на одностінні вуглецеві нанотрубки (ОСВНТ) і багатостінні вуглецеві нанотрубки (БСВНТ). ОСВНТ складаються з одного шару ВНТ, в той час як багатостінні мають різні верстви ВНТ всередині один одного. Унікальні властивості ВНТ обумовлені високим аспектним ставленням з дуже міцними міжмолекулярними зв'язками і низькою щільністю, що призводить до підвищеної чутливості, низької межі виявлення та малому часу відгуку [42].

Завдяки унікальним властивостям сенсорів з вуглецевих нанотрубок вони стали популярним кандидатом в додатках для виявлення газів. За принципом дії ці датчики можна розділити на категорії газосорбційних, газоіонізаційних, ємнісних і газових датчиків резонансної частоти:

Хеморезистивні датчики ВНТ з сорбцією газу - в цих датчиках вплив на ВНТ цільового газу призводить до переносу заряду між ВНТ і газом. Це явище призводить до зміни провідності чутливого матеріалу ВНТ. Зміна провідності пристрою корелює з властивостями і концентрацією газу. У цих датчиках час відновлення може бути зменшено шляхом нагрівання чутливої плівки [41]. Чутливі властивості газових сенсорів на основі ВНТ на основі сорбції можна змінити, використовуючи різні хімічні функціональні групи, такі як кисень, на поверхні ВНТ, де вони можуть привести до селективної взаємодії з бажаними аналітами, такими як водневмісні молекули. Однак це може зменшити доступ аналітів до поверхні ВНТ і, отже, знизити чутливість [43]. Загальними недоліками цих датчиків є тривалий час відновлення, незворотність провідності ВНТ і знижена чутливість для низьких рівнів енергії газу [41].

Датчики ВНТ з іонізацією газу - ВНТ з високим співвідношенням сторін забезпечує ідеальну геометрію для створення електричного поля шляхом програми напруги. У газових сенсорах з іонізацією ВНТ використовуються як для анодних, так і для катодних електродів для створення електричного поля [44]. Аналізовані речовини іонізуються до стану плазми прискореними електронами від електрода. Енергія іонізації і струм через плазму можуть бути виміряні для визначення властивостей і концентрації газу. Цей механізм корисний для виявлення газів з низькою енергією сорбції. Звичайні датчики іонізації газу громіздкі з високим рівнем енергоспоживання; однак використання ВНТ може значно зменшити розмір і енергію іонізації газу через більш легку іонізацію, яка забезпечується гострою структурою вершини ВНТ і низькою роботою виходу [44,45].

- Ємнісні датчики на основі ВНТ і датчики на резонансній частоті: ВНТ можуть використовуватися в якості чутливого елемента ємнісних датчиків газу. У цій конструкції одна пластина конденсатора виготовлена з кремнію, а інша пластина - з кремнію, покритого ВНТ. Подаючи напругу на конденсатор, ВНТ створює сильне електричне поле, яке призводить до

поляризації молекул газу і, отже, до зміни ємності. Зрушення ємності датчика обумовлене зміною діелектричної проникності ВНТ, яке корелює з цільовою концентрацією ЛОС. Ця зміна діелектричної проникності датчика ВНТ може також використовуватися в конфігурації датчика резонансної частоти, який вимірює зсув частоти, пов'язаний з властивостями і концентрацією газу [46].

Сенсори газосорбційних ВНТ для виявлення NH_3 , NO_2 і органічних сполук: моношарові ВНТ використовуються для виявлення NH_3 і NO_2 за принципом масової адсорбції. Повідомлялося про граничні значення 44 і 262 частин на мільярд для виявлення NO_2 і нітротолуолів відповідно [41]. Повідомлялося про тривалий час відновлення, до 10 годин, завдяки дуже міцним молекулярним зв'язкам між деякими аналітами і вуглецем, яке зменшується до 10 хвилин за рахунок застосування ультрафіолетового випромінювання для розриву зв'язків [41]. Крім того, ВНТ використовувалися в датчиках, що використовують польові транзистори для підвищення селективності між NO_2 , CO_2 , CO , O_2 і H_2 [47,48].

Газосорбційні датчики ВНТ для виявлення C_2H_2 і H_2O : датчики ВНТ зазнають труднощів при виявленні газів, таких як CO , водяна пара і бімолекулярний газ, оскільки вони обмежені виявленням молекул з високою енергією зв'язку і здатністю передавати заряди на нанотрубки. Щоб подолати цей недолік, було запропоновано різне легування ВНТ. Повідомляється, що в масових адсорбційних газових сенсорах ВНТ, леговані азотом і бором, виявляють низькі концентрації C_2H_2 , H_2O і NO при кімнатній температурі. ВНТ, леговані бором, мають гарну чутливість до етилену (C_2H_2), тоді як ВНТ, леговані азотом, чутливі до NO_2 і CO [49].

1.3. Акустичні газові датчики

Акустичні датчики реагують на поглинання аналітів сенсорною плівкою і визначають молекули газу, які можуть бути іммобілізовані на поверхні пристрою. У цих сенсорах аналіти, які забезпечують кращу хімічну

взаємодію, можуть бути виявлені при більш низьких рівнях концентрації. Повідомлялося про акустичні датчики з мінімальним рівнем виявлення від ч/млн до ч/ млрд [50]. Однак основною проблемою, пов'язаною з акустичними датчиками, є їх обмежена селективність, пов'язана з зазвичай використовуваними чутливими матеріалами. Повідомлялося про декілька методів підвищення селективності цих датчиків, таких як використання масиву датчиків з різними хімічними інтерфейсами і використання алгоритму розпізнавання образів для ідентифікації аналітів, а також додавання хроматографічної колонки до датчика для поділу різних поглинаючих аналітів. Було запропоновано і досліджено кілька акустичних газових сенсорів, таких як мікробаланс кварцового кристала (МКК), поверхневі акустичні хвилі (ПАХ), пластинчаста хвиля вигину (ПХВ) і сенсори з тонкими стрижнями. Сенсори МКК і ПАХ активно досліджуються і представлені в цьому розділі. Також був представлений ємнісний датчик газу з ультразвуковим перетворювачем з мікрообробкою (ЄУПМ), в якому використовуються зміни маси тонкої сенсорної плівки.

1.3.1. Датчики газу з мікробалансом кварцового кристала

Коли кварц або аналогічний п'єзоелектричний кристал піддається електричному або механічному впливу, в п'єзоелектричному кристалі створюється напруга, пропорційна величині напруги. Частота коливань кристала кварцу залежить від зміни маси на поверхні кристала, що використовується в якості принципу роботи МКК [51].

У датчиках МКК використовується п'єзоелектричний кристал кварцу, який затиснутий між двома електродами і покритий чутливим матеріалом, як показано на рис. 1.3. Чутливий електрод розміщений на верхній стороні кварцу, а електрод порівняння розміщено на протилежній стороні. Чутливий матеріал нанесено в центрі верхнього чутливого електрода, який піддається впливу аналітів. Датчики МКК виявляють зміну маси чутливого шару шляхом вимірювання зсуву резонансної частоти кварцу. Коли зовнішнє

електричне поле прикладається до кварцу через два електроди, створюється асиметрія дипольних моментів кристалічної структури, що призводить до деформації кварцу. Отже, цю властивість можна використовувати для створення стоячої хвилі між двома електродами шляхом подачі змінного струму на резонансній частоті пристрою. Коли маса на поверхні кристала змінюється через адсорбції аналіту, змінюється резонансна частота кристала, яка може бути корельована з властивостями і концентрацією газу:

$$\Delta m = -C \cdot \Delta f ; \quad (1.1)$$

$$\Delta f = \frac{-2f_0 \cdot 2\rho_s}{\sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \quad (1.2)$$

де f_0 , ρ_s , μ_q і ρ_q - опорна резонансна частота, поверхнева масова щільність, жорсткість на зсув і щільність кварцу відповідно.

Ця зміна резонансної частоти, викликана змінами поверхневої маси, показано в [51]:

Це відноситься тільки до пружних об'єктів, таких як металеве покриття, оксиди металів і тонкі адсорбовані шари, що не розсіюють енергію під час коливань. Нееластичні об'єкти, такі як клітини, полімери та біомолекулярні системи, можуть демонструвати втрати енергії через в'язке демпфірування під час коливань резонансної частоти кристала [52]. Через значну деформацію кристала досить важливим є вибір чутливого матеріалу. Полімери - це зазвичай хороші кандидати в якості чутливого матеріалу, який може піддаватися такій деформації по всій плівці, не дивлячись на розсіювання енергії.

Масова чутливість МКК залежить від товщини кристала. Жорсткість зсуву кристала і резонансна частота обернено пропорційні один одному на основі рівняння (1.2). Отже, для досягнення високої резонансної частоти в МКК потрібно більш тонкий кварцовий резонатор для зниження μ_q , жорсткості на зрушення і підвищення чутливості. Однак використання тонкої плівки може бути обмежене через складність процесу виготовлення.

На рис. 1.3 резонатор з кварцового кристала затиснутий між двома золотими електродами (жовтий); тонкоплівковий чутливий шар на верхній частині структури МКК (синій) притягує аналіти, змінюючи масу, вимірюючи через зсув резонансної частоти датчика.

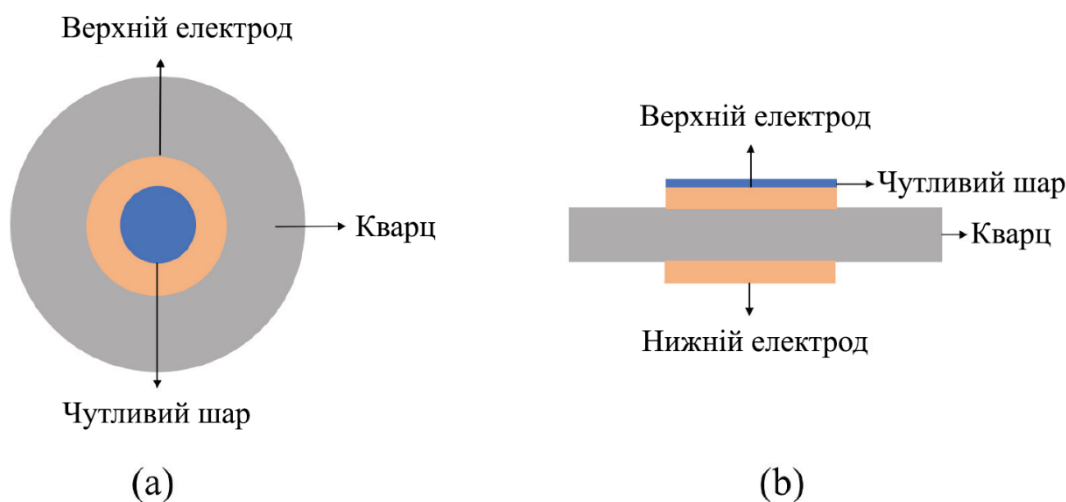


Рис. 1.3. Схематичний вид типового датчика МКК (а) вид зверху і (б) вид збоку.

Датчики МКК з покриттям з каліксарену або похідних каліксарену використовувалися для виявлення аналітів, таких як спирти, галоїдовуглець, складні ефіри, прості ефіри, бойові хімічні речовини і токсичні гази. Датчики МКК, модифіковані каліксареном, демонструють сильну чутливість до викидів хлористого метилена з МВ близько 54 ч/млн. Циклічні структури, водневі зв'язки і високоорганізовані властивості похідних каліксарену грають ключову роль у виявленні ЛОС. Однак на чутливі властивості МКК впливає випадкове розташування молекул похідних каліксарену на поверхні кристала [53].

МКК може бути виготовлений на основі тонких плівок солі поліаніліну-емеральдіна з покриттям зануренням. У цих пристроях тонкі плівки трьох різних кислот, таких як соляна кислота (HCl), додецілбензолсульфінова кислота (ДБСК) і 1,5-нафталіндісульфонові кислоти (1,5-НДСК), леговані на електрод МКК 10 МГц з розрізом АТ. Ці датчики демонструють зрушення частоти, лінійні як по відношенню до

концентрації пара в мільйонних частках (ч/млн), так і до товщини чутливої плівки в нанометрах (нм). Зміни частоти в цих сенсорах в основному пов'язані з електростатичною взаємодією між легуючими добавками в плівках солі поліаніліну-емеральдіна і молекулами пара. Плівки Поліанін-ДБСК демонструють високу чутливість ~ 7 Гц / ч/млн і селективність до пара-ксилолу в порівнянні з толуолом і бензолом з МВ 3 ч/млн. Вони демонструють відносно короткий час відновлення, менше 3 хвилин, і прийнятну чутливість в присутності впливу вологості [53].

Надчутливий МКК на основі наноструктури поліпіррол-бромфенола (ППЛ-БФ) був розроблений для виявлення дуже невеликих слідів нітровзривних парів. Цей надчутливий і селективний датчик МКК використовує з'єднання ППЛ-БФ в формі наносфери і наностержня на золотому електроді. При кімнатній температурі датчики стабільні, оборотні і демонструють швидкий час відгуку. Датчики МКК, модифіковані ППЛ, можуть бути леговані різними аніонними присадками, що містять бром, для поліпшення робочих характеристик датчика. Підвищена чутливість цього датчика до нітровзривчатих речовин пов'язана з нековалентною взаємодією галоген-нітросінтонів між атомами броміду і нітровзривними групами як електронодефіцитними акцепторами, а також із взаємодією часткового перенесення заряду між нітровзривними групами і полімерною плівкою, багатою електронами [54].

1.3.2. Пристрій на поверхневих акустичних хвилях

Перше покоління газових сенсорів на ПАХ було представлено кілька десятиліть тому з надвисокою резонансною частотою 400 МГц [55]. Ці датчики виявляють зміни навколишнього середовища на основі зміни фізичних властивостей поверхневих хвиль і амплітуди. Повідомляється, що виміряна концентрація виявлених аналітів виражена в пікограм. В цілому, висока чутливість, малий час відгуку і оборотність вважаються перевагами газових датчиків на ПАХ, крім їх застосовності в бездротових технологіях.

Датчики на ПАХ включають в себе дві решітки відбивачів на ПАХ на кристалічній підкладці, розділених порожниною, в якій розташована пара електродів. Довжина сенсора може досягати декількох міліметрів. Принципова схема газового датчика на ПАХ показана на рис. 1.4.

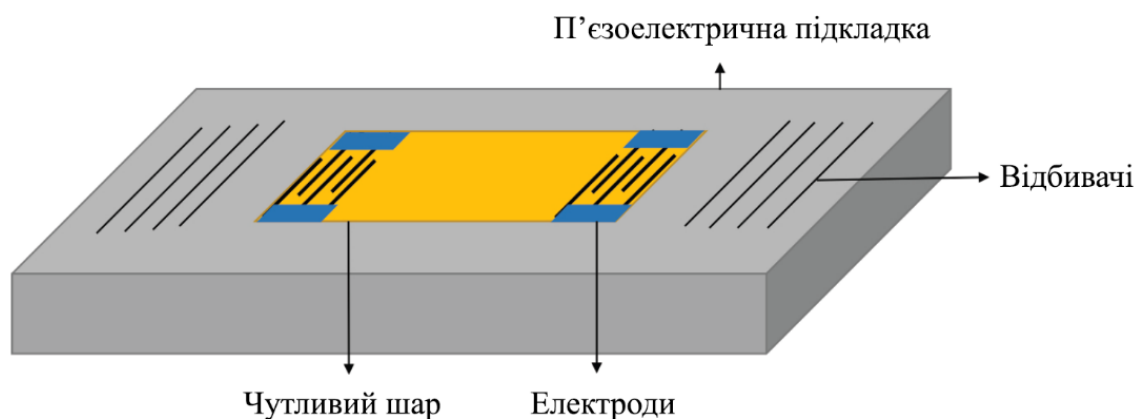


Рис. 1.4. Схематичне зображення газового сенсора на ПАХ, що складається з двох масивів відбивачів.

Грати відбивачів складаються з металевих смуг шириною в половину довжини хвилі. Частина енергії хвилі відбивається на відстані між смугами, де вона дає майже повне відображення. Заявлені робочі частоти сенсорів з підкладкою з *GaAs* досягають 100-500 МГц, що призводить до складнощів у конструкції і виготовленні сенсора [56]. Датчики на ПАХ можуть бути електрично збуджені і виявлені в п'єзoeлектричній підкладці за допомогою перетворювача. У цій конфігурації, на відміну від об'ємних кварцових резонаторів, частота датчиків на ПАХ не залежить від товщини пластини. Робоча частота в таких резонаторах розраховується на основі періодичності перетворювача, $f = n / l$, де n і l - швидкість поширення і довжина акустичної хвилі відповідно на центральній частоті перетворювача. При зміні поверхневої маси при впливі аналітів змінюється швидкість поширення, що викликає зсув частоти від робочої частоти. Частота тісно пов'язана з відгуком

сенсора, на який можуть впливати інші чинники, такі як зміна в'язкопружності і електропровідності через поглинання аналітів [56].

Сенсори ПАХ можуть використовувати різні полімери як чутливий елемент, який може реагувати на різні аналіти, такі як біомаркери, пов'язані з раком легенів. Однак багато хто з цих полімерів реагують на присутність більш ніж одного аналіту. Кількість обраних сенсорних матеріалів і їх властивості розраховані відповідно до типу біомаркерів, які необхідно ідентифікувати. Методи розпізнавання образів і нейронних мереж використовуються для розрізнення різних хімічних аналітів шляхом аналізу сигналу, отриманого від цих датчиків з різним чутливим матеріалом [55].

Паладій використовувався в якості чутливого матеріалу в датчику на ПАХ для виявлення водню. Поглинання і десорбція молекул водню призводять до зміни щільності і електропровідності чутливого матеріалу. Фталоціанін міді (*CuPc*) також використовувався в системі ПАХ для виявлення водню. Було показано, що шар *CuPc* сам по собі недостатньо чутливий до водню, що вимагає високої робочої температури понад 70 °C. Цю робочу температуру можна знизити, використовуючи тонку плівку *CuPc* або *Pd* в якості чутливого шару до кімнатної температури. У цій конструкції зміна вихідного сигналу датчика в основному пов'язана зі зміною електропровідності, а не зі зміною маси чутливого шару [57].

1.3.3. Ємнісний датчик газу з ультразвуковим перетворювачем з мікрообробкою

ЄУПМ були введені як альтернатива звичайним п'єзоелектричним перетворювачам з поліпшеними властивостями, такими як більш широка смуга пропускання та краще акустичне узгодження [58]. Конфігурація ЄУПМ також може бути використана в області газових датчиків шляхом використання чутливого матеріалу для виявлення ЛОС і різних газів, що забезпечує широкий спектр застосування. Крім того, перевагами цих датчиків є хороша чутливість, низька МВ, оборотність і висока якість [59].

Датчик газу ЄУПМ складається з тонкої гнучкої мембрани, покритої чутливим матеріалом, підвішеним над нерухомим нижнім електродом. У цій конструкції верхня мембрана і нижній електрод діють як конденсатор, де зміни в матеріалі, що сприймає пристрій, можуть впливати на його ємність [60]. Схематичний вигляд датчика ЄУПМ з покриттям з поліізобутилену (ПІБ) показаний на рис. 1.5. У цьому пристрої використовується стопка полікремнію і золота в якості матеріалів мембрани, що виготовлено на кремнієвій підкладці, покритій нітридом кремнію.



Рис. 1.5. Схематичний вид датчика ЄУПМ.

Полімери широко використовуються в якості чутливого матеріалу ЄУПМ для поглинання аналітів. Піддаючи полімер впливу газу, аналіти абсорбуються чутливим матеріалом, що призводить до зміни маси гнучкою мембрани. Ця зміна маси призводить до зрушення центральної резонансної частоти, яка корелює з концентрацією аналіту. Зв'язок між центральною резонансною частотою, властивостями матеріалу і розмірами конструкції визначається:

$$f_0 = 0.47 \frac{t_m}{r_m^2} \sqrt{\frac{E_m}{\rho(1-\nu^2)}} \quad (1.3)$$

де t_m , r_m , E_m , ρ і ν - товщина, радіус, модуль Юнга, щільність і коефіцієнт Пуассона мембрани відповідно [59]. Для датчиків ЄУПМ потрібна відносно висока постійна напруга зсуву, щоб створити електростатичну силу в порожнині і підвести верхню мембрану до оптимальної точки, яка визначається висотою порожнини і фізичними властивостями мембрани [58].

У цій конфігурації кілька параметрів впливають на чутливість датчика, такі як властивості конструкції і матеріалу, радіус, товщина мембрани, початкова товщина чутливого матеріалу, висота порожнини і падаюча напруга. Було показано, що менші радіуси і товщина мембрани забезпечують більш високу чутливість до маси. Розроблено хімічний сенсор ЄУПМ з масовою чутливістю 130 зг/Гц/мкм^2 [59]. Крім того, оскільки верхня мембрана датчика ЄУПМ має вакуумну основу, ця структура забезпечує більш низьке споживання енергії і більш високий коефіцієнт якості [59]. У порівнянні зі звичайними ємнісними датчиками газу, такими як датчики на основі кантільовери з мікромеханічною обробкою, аналіти не можуть досягати порожнини під вібруючою мембраною, і тому роздільна здатність датчика збільшується [61]. Датчики газу ЄУПМ мають ті ж недоліки, що і хеморезистивні датчики, включаючи погану селективність і дрейф базової лінії, пов'язаний з використовуваними сенсорними матеріалами. Однак ці недоліки можуть бути усунені шляхом виготовлення масивів датчиків з використанням різних чутливих матеріалів.

Використання різних чутливих матеріалів робить датчики ЄУПМ застосовними в різних областях, таких як біомедицина і навколишнє середовище.

Датчики ЄУПМ з використанням дуже тонкого шару полімеру ДКАР, як повідомляється, виявляють діметилметилфосфонат (ДММФ), імітатор зарину, з хорошою селективністю і чутливістю $48,8 \text{ зг/Гц/мкм}^2$ [63]. Крім того, сенсор ЄУПМ з поліізобутиленовим (ПІБ) покриттям також може виявляти ДММФ з чутливістю 130 зг/Гц/мкм^2 [59] з мінімальною МВ для ДММФ $16,8 \text{ ч/трлн}$ [61]. Датчики ЄУПМ, в яких використовуються різні матеріали, такі як поліїмід, аміновмісні функціональні групи і хінідин, можуть бути виготовлені як високочутливі детектори CO_2 . Повідомлялося про чутливість до CO_2 $1,06 \text{ ч/млн / Гц}$ при 50 МГц і роздільну здатність $4,9 \text{ ч/млн}$ при температурі навколишнього середовища з урахуванням інших

факторів, таких як перехресна чутливість з водяною парою, повторюваність сенсора і регенерація [62].

1.4. Оптичні датчики газу

Оптичні датчики працюють на основі управління, маніпулювання або виявлення поширення світла в активній області, де виявлення фотонів безпосередньо призводить до появи електронних сигналів. Обговорюються два зазвичай використовуваних оптичних датчика: оптоволоконні датчики газу і датчики газу на фотонних кристалах.

1.4.1. Волоконно-оптичні датчики газу

Волоконно-оптичні датчики були запропоновані в якості потенційних кандидатів для додатків моніторингу навколишнього середовища. Волоконно-оптичні датчики можуть використовуватися в масиві, де індивідуальний сенсорний пристрій має різну вибірковість з системою розпізнавання образів для диференціації різних аналітів. Волоконно-оптичні датчики можуть мати обмеження в мініатюризації через розмір самого оптичного волокна. Однак повідомляється, що вони мають високу селективність, чутливість і стабільність [64].

Волоконно-оптичні датчики складаються з чутливого шару, оптичного волокна і підкладки, як показано на рис. 1.6. Поліроване оптичне волокно утримується на підкладці, щоб частково піддавати чутливий шар впливу світла. Чутлива мембрана розміщується над полірованим волокном, де відбувається взаємодія між аналізованою речовиною і чутливим шаром, яка викликає фізичні і хімічні зміни, такі як показник заломлення. Отже, волоконно-оптичні датчики можуть виявляти аналіти, які створюють вимірні оптичні або оптикоелектричні зміни в чутливому шарі [65].

Робочий механізм волоконно-оптичних датчиків можна пояснити широтно-імпульсною модуляцією (ШІМ), а також взаємодією аналітів з

чутливим шаром. У волоконно-оптичних датчиках газу на основі ШІМ тривалість імпульсу змінюється зі зміною властивостей чутливого шару під дією бажаних аналітів [65].

На рис. 1.6 зондоване світло входить в оптичне волокно з початковою довжиною хвилі λ_0 і вводиться на чутливий матеріал; довжина хвилі світла зміщується під впливом зміни оптичних або оптоелектронних властивостей чутливої плівки аналітом.



Рис. 1.6. Схема волоконно-оптичних датчиків

Цей метод дозволяє виявляти невеликі зміни світла, пов'язані з амплітудою світлового імпульсу і часом спаду. Чутливі шари для волоконно-оптичних датчиків виготовляються з використанням барвників, таких як сольватохромні барвники в полівінілпіролідоні (ПВП) або полівінілхлориді (ПВХ). Показник заломлення чутливого шару змінюється при впливі на нього аналітів через характер переносу заряду барвника [66].

Волоконно-оптичні датчики, покриті холестеричною рідкокристалічною плівкою (ХРКП), можуть бути використані для виявлення ЛОС. Бічне поліроване волокно (БПВ), покрите холестеричною рідкокристалічною плівкою (ХРКП), використовувалося для визначення ЛОС, де збільшення концентрації ЛОС на ХРКП призводить до збільшення кроку результуючого світла. Це створює синій зсув резонансних провалів, який можна корелювати з виявленими ЛОС. Повідомлялося, що чутливість ХРКП - БПВ становить 7,08 нм.л / ммоль, 3,46 нм.л / ммоль і 0,52 нм.л / ммоль для тетрагідрофурана, ацетону і газоподібного метанолу, відповідно, в

той час як чутливість ХРКП - БПВ збільшується зі збільшенням молярної маси ЛОС [67].

Волоконно-оптичні датчики, вкриті наночастинками ZnO , показали залежність селективності концентрації для ацетону, аміаку і етанолу. Наночастки ZnO демонструють хорошу чутливість до аміаку при низьких концентраціях до 150 ч/млн і ацетону при високих концентраціях вище 150 ч/млн через підвищення каталітичної реакційної здатності ацетону при високих концентраціях [68].

Тонкоплівкові оптоволоконні датчики газу на основі ZnO можуть бути використані для виявлення окису вуглецю (CO). Був розроблений газовий датчик CO , що працює при кімнатній температурі, з використанням чутливої плівки ZnO . Датчик працює на основі механізму поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Повідомляється, що цей датчик має високу чутливість $0,091^\circ / \text{ч/млн}$ і швидкий час відгуку близько 1 секунди в широкому діапазоні концентрацій CO від 0,5 до 100 ч/млн при кімнатній температурі. Показано, що ці датчики вибагливі по відношенню до CO з незначним впливом на інші гази, такі як NH_3 , CO_2 , NO_x , LPG та H_2 . Таким чином, волоконно-оптичні сенсори на основі тонких плівок ZnO були показані як потенційні кандидати для комерційного застосування виявлення CO [69].

1.4.2. Фотонно-кристалічні газові сенсори

Фотонні кристали (ФК) - це датчики на основі показника заломлення, в яких для виявлення зазвичай використовуються періодичні схеми діелектричних матеріалів з різним показником заломлення [70]. Ці датчики були запропоновані в якості потенційних кандидатів для досягнення високої чутливості з можливістю виявлення хімічних сполук нанометрового розміру, визначення параметрів навколишнього середовища, таких як температура, тиск і вологість, підвищення гнучкості конструкції датчика, забезпечення більшої безпеки за рахунок запобігання електромагнітних перешкод від електричних сигналів, також зменшити габарити пристрою на платформі

інтегрально-оптичних схем. Були розроблені і описані високоефективні газові сенсори ФК, наприклад, з МВ в діапазоні ч/млн [71] і діапазоном концентрації розчиненого авідину всього 1 мкм / мл [70].

Датчики газу ФК включають діелектричні матеріали з високоперіодичними мікро- або наноструктурами або рисунками. Періодичне розташування використовуваних діелектричних матеріалів може створити фотонну заборонену зону, яка дозволяє світлу певної довжини проходити через ФК, в той час як інше світло не може поширюватися. Ця фотонна властивість може бути розроблена на основі властивостей цільового світла з використанням різних матеріалів ФК і рисунків [72]. ФК в середньому інфрачервоному діапазоні є поширеним прикладом цих пристроїв, які використовуються для виявлення газів CO_2 , CH_4 або CO , оскільки вони демонструють лінії поглинання в середній інфрачервоній області. При виявленні газу датчики ФК використовуються для виявлення аналітів шляхом вимірювання зміни довжини хвилі дифракції, викликаного двома факторами: зміною ефективного показника заломлення і зміною відстані між ґратами періодичної структури [73].

Дифракцію світла в ФК і механізм сприйняття можна пояснити законом Брегга:

$$m\lambda = 2nd \cdot \sin \theta, \quad (1.4)$$

де m - порядок дифракції, λ довжина хвилі дифракції світла, n ефективний показник заломлення, d - відстань решітки між сусідніми періодичними діаграмами і кут падіння θ . Якщо припустити, що положення падаючого світла і шару ФК фіксоване, ефективний показник заломлення стає єдиною змінною для зміни дозволеної довжини хвилі світла. У більшості випадків показник заломлення аналітів відрізняється від показника заломлення матеріалів ФК. Ця різниця в показнику заломлення призводить до зміни ефективного показника заломлення n на кордоні між періодичною структурою і газоподібними аналітами. Є випадки, коли деякі аналіти можуть викликати зміну фізичних властивостей фотонних матеріалів, таких

як набухання, яке може стискати або розширювати ФК, отже, змінювати відстань між ґратами d . Як зміни показника заломлення, так і відстані до решітки можуть впливати на результуючу довжину хвилі дифракції зонduючого світла λ , дозволяючи виявляти аналіти [70,73].

Типова структура газових сенсорів ФК представлена на рис. 1.7. Чутливий шар ФК розміщується між джерелом світла (від інфрачервоного до видимого світла) і детектором [74]. Аналіти конденсуються на періодичній структурі або проходять через структури. Розмір і відстань кожного рисунка зазвичай знаходяться в субмікрометровому діапазоні і покриває 30-40% обсягу шару ФК.

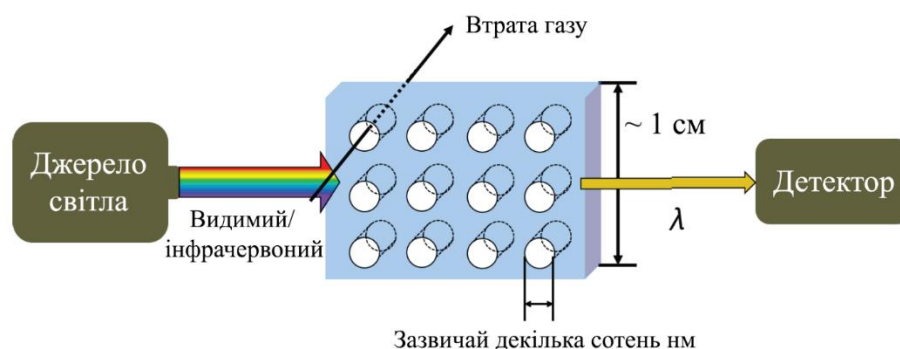


Рис. 1.7. Схематичний вид фотонно-кристалічного датчика газу.

Крім того, діаграми можна оптимізувати різними способами в залежності від бажаної довжини хвилі дифракції, а розмір чутливого шару в датчику газу ФК можна зменшити приблизно до 1 см в ширину [73]. Газові сенсори ФК є потенційними кандидатами на подальше поліпшення властивостей звичайних оптичних газових сенсорів за рахунок заміни сенсорної камери на ФК. У звичайних пристроях для збереження шляху світла використовуються дзеркала розміром $\sim 10\text{-}50$ см, тому їх складно зменшити в мініатюрі.

ФК можуть замінити оптичну сенсорну камеру меншою і більш простою конфігурацією. Однак мініатюризація газочутливих пристроїв на основі ФК все ще має обмеження через розмір зовнішнього джерела світла і

фотодетектора. Датчики газу ФК можуть мати багатошарову структуру для зниження МВ до 1,7 частин на мільярд. [75].

На рис.1.7. фотонний кристал (ФК) з періодичними мікро- або наноструктурами розміщується між джерелом світла і фотодетектором. Газоподібні аналіти можуть проходити через структури або конденсуватися в структурах, де вони змінюють ефективний показник заломлення n або відстань до ґрат періодичної структури d . Довжина дифракційної хвилі, змінена двома факторами, виявляється детектором на основі закону Брегга.

Мезопористі фотонно-кристалічні газові сенсори на основі Si можуть бути використані для виявлення ЛОС. Фотонні кристали на основі Si були досліджені для ідентифікації різних ЛОС за допомогою трьох рисунків різного розміру на одній підкладці. Травлення рисунків на кремнієвій пластині здійснюється електрохімічним анодуванням на мезопори різних розмірів. Мезопори діаметром 8 нм виходять багатошаровими з вертикальними відстанями 178, 229 і 300 нм на підкладці Si , що дозволяє відбивати світло 430, 580 і 740 нм. Аналіти, введені в цей багатошаровий ФК з рисунком, збільшують ефективний показник заломлення і зрушують дозволу довжину хвилі відбитого світла. Характеристики чутливості пристрою були протестовані з метанолом, етанолом та ізопропанолом в газі-носії азоту, який показав МВ в діапазоні ч/млн. У цьому методі аналіти можуть бути ідентифіковані шляхом вимірювання градієнта зсуву довжини хвилі в часі кожного ЛОС [71].

Самозбираємі кремнеземні наночастинки були досліджені для освітлення фотонних кристалів для виявлення води, етанолу і сірководню (CS_2). Фотонний кристал діоксиду кремнію може бути синтезований з колоїду діоксиду кремнію шляхом сушки колоїду діоксиду кремнію на підкладці з подальшим відпалом при 600 °C для спікання. Цей наноструктурований діоксид кремнію може бути покритий HKUST-1 для збільшення взаємодії з аналітами.

Розмір кожної кремнієвої наносфери становить приблизно 300 нм в діаметрі, і кожна з них має гранецентровану кубічну структуру. Близьке інфрачервоне світло може бути введене в напрямку (111) наноструктури кремнієму для газоочутливого тесту в присутності аналітів. Вода, етанол і CS_2 , випробувані на здатність виявлення, показали час відгуку в кілька секунд з розрахунковою межею виявлення 2,6 ч/млн для води, 0,3 ч/млн для етанолу і 0,5 ч/млн для CS_2 [76].

Висновки до першого розділу

Електрохімічні сенсори, включаючи МОН-сенсори і хеморезистивні газові сенсори на органічній основі, мають просту структуру і можуть використовувати різні провідні сенсорні матеріали. Властивості пристрою сильно залежать від використовуваних чутливих матеріалів, таких як метали, провідний полімер і наночастинки. МОН-датчики мають тривалий термін служби і короткий час відгуку при зчитуванні, але мають високе споживання енергії через необхідність підвищеної робочої температури. З іншого боку, хеморезистивні датчики на органічній основі можуть працювати при кімнатній температурі і мати високу чутливість. Однак вони мають погану селективність, залежать від температури і зазвичай схильні до коливань відносної вологості.

Розвиток нанотехнологій призвів до розробки сенсорів на ВНТ, в яких ВНТ використовуються в якості чутливого матеріалу. Перевага сенсорів ВНТ виникають з гнучкості функціоналізації ВНТ різними хімічними групами. Однак спільними недоліками цих датчиків є тривалий час відновлення і їх потенційне зниження чутливості для низьких рівнів енергії газу.

Акустичні газові датчики можуть виявляти аналіти, вимірюючи зміну резонансної частоти, яка є функцією зміни маси пристрою, пов'язаної з властивостями і концентраціями молекул газу. В цілому п'єзоелектричні акустичні датчики газу показують дуже високу чутливість і малий час

відгуку. Однак чутливість може бути вразлива до змін температури. Основна проблема, пов'язана з акустичними датчиками - їх низька вибірковість, пов'язана з використовуваними чутливими матеріалами.

Оптичні датчики працюють на основі виявлення поширення світла через пристрій. Ці датчики володіють багатьма перевагами у вигляді високої чутливості, стійкості до факторів навколишнього середовища і тривалого терміну служби. Однак потреба в оптичному волокні в конструкції ускладнює мініатюризацію.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРІВ ГАЗУ

2.1. Виготовлення металооксидних напівпровідникових датчиків газу

Мікрообробка кремнію – це технологія, яка зазвичай використовується для виробництва МОН-датчиків. Загальні етапи виготовлення включають підготовку кремнієвої підкладки з ізоляційним шаром, мікронагрівачем і нанесенням чутливого шару разом з електродами [24].

На рис. 2.1 схематично представлені етапи процесу виготовлення МОН, де зображено (а) термічне окислення кремнієвої пластини, (б) фотолітографічне формування рисунка з подальшим нанесенням мікронагрівача, (в) відрив, (г) нанесення тонкого шару SiO_2 , (е) фотолітографія і перенесення рисунка мікроелектродів з подальшим процесом відриву, (ф) травлення задньої сторони і нанесення чутливого матеріалу на електроди.

SiO_2 - часто використовується в якості ізолюючого шару, який вирощують термічним окисленням до товщини в кілька мікрометрів. Потім підкладка протравлюється і тоншає шляхом хімічного або плазмового травлення.

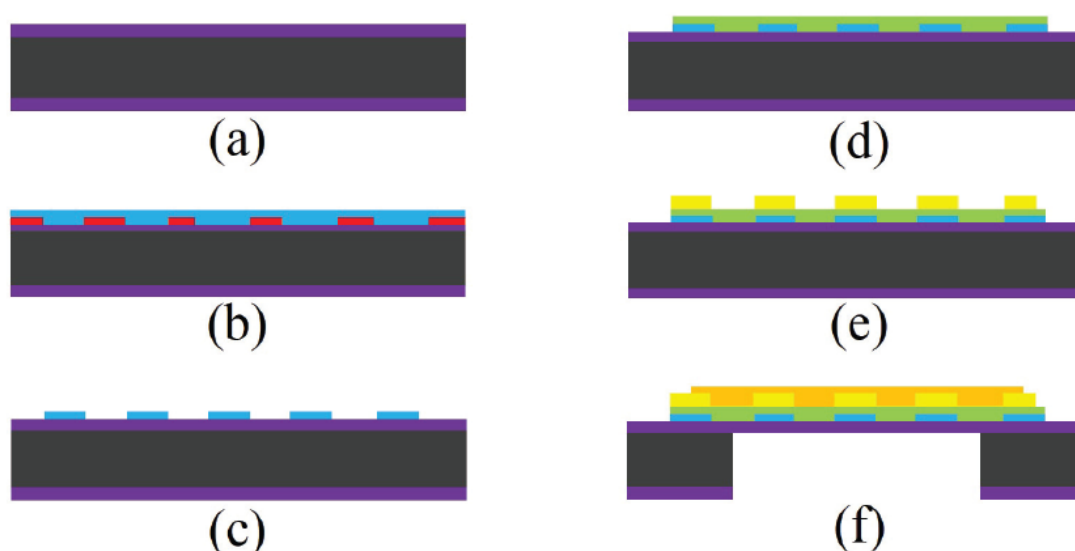


Рис. 2.1. Схематичне зображення процесу виготовлення МОН-датчика газу

Датчики МОН вимагають використання мікронагрівачів для ініціювання реакцій в чутливому шарі, які відбуваються при високих температурах. З цієї причини в нижній частині пристрою виготовлений мікронагрівач для підвищення температури чутливої області. Мікронагрівач може бути виготовлений магнетронним розпиленням на постійному струмі металевому шару Ti / Pt завтовшки 10/60 нм поверх маски мікронагрівача в поєднанні з процесом відриву. Щоб уникнути електричного з'єднання між мікронагрівачем і чутливим шаром мікроелектродів / оксиду металу, мікронагрівач покривають ізолюючим шаром SiO_2 товщиною 300 нм з використанням методу електронно-променевого випаровування. Осадження МОН-електрода виконується тим же методом, що і мікронагрівача, і з використанням процесу магнетронного розпилення постійного струму і процесу відриву. Електроди зазвичай виготовляються з шару Cr / Au товщиною 10/60 нм. Чутливий шар МОН наноситься поверх виготовлених електродів, спосіб нанесення якого може варіюватися в залежності від використовуваного чутливого матеріалу. Звичайні МОН-сенсори на основі SnO_2 використовують магнетронне розпилення постійного струму для нанесення чутливого матеріалу товщиною 50 нм. На заключному етапі зворотна сторона підкладки та діоксид кремнію протравлюється реактивним

іонним травленням (RIE) для забезпечення кращої температурної ізоляції і зниження енергоспоживання [77].

2.2. Виготовлення хімічних датчиків на органічній основі

Хеморезистивний газовий сенсор складається з чутливого елемента і пари електродів, виготовлених на кремнієвій пластині з ізолюючим шаром, наприклад SiO_2 . Ізолюючий шар SiO_2 може бути вирощений термічним окисленням або нанесений з використанням процесу випаровування електронним променем, щоб запобігти електричному з'єднанню між підкладкою і чутливим матеріалом. Потім осаджують електроди і формують узор з подальшим нанесенням чутливого шару, щоб запобігти будь-яке пошкодження чутливого шару під час процесу осадження. Залежно від обраного чутливого шару він може бути завданий методом центрифугування, розпилення, занурення або лиття по краплях [31].

2.3. Виготовлення датчиків газу з вуглецевих нанотрубок

Передові технології мікро- і нановиробництва використовуються для виготовлення ВНТ з діаметром трубок в діапазоні від нанометрів до мікрометрів і довжиною в десятки мікрометрів. ВНТ традиційно виготовлялися з використанням імпульсної лазерної абляції (ІЛА) або дугового розряду. Однак більш досконалі ВНТ розробляються з використанням технології хімічного осадження з парової фази (ХОПФ), при якій температура виготовлення залишається нижче 800 °C [78,79].

- Метод дугового розряду: оскільки температура синтезу перевищує 1700 °C, повідомлялося, що метод дугового розряду створює менше дефектів в ВНТ. У цьому методі виготовлення обробка відбувається в заповненій гелієм, воднем або метаном камері, що містить графітові електроди, як

показано на рис. 2.2. При додаванні напруги електрод випаровується в газі і формує ВНТ на іншому електроді [78, 79].

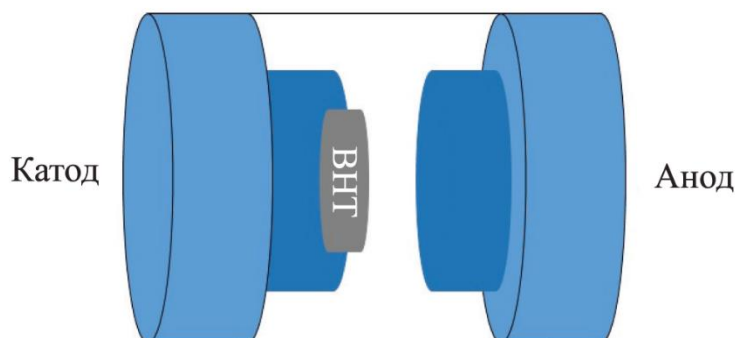


Рис. 2.2. ВНТ, виготовлені методом дугового розряду

Пояснення до рис.2.3: камера з графітовими електродами заповнена гелієм, воднем або метаном показана; висока температура змушує графіт сублімувати, рухатися до катода і створювати на ньому шар ВНТ.

Імпульсна лазерна абляція: метод ІЛА був використаний для отримання БСВНТ високої якості і чистоти. Процедура дуже схожа на техніку дугового розряду, за винятком того, що енергія виробляється лазерним джерелом. Лазер вводиться на шар графіту, який містить кобальт або інші каталізатори. Принципова схема методу ІЛА показана на рис. 2.3. , де графітова мішень в реакторі випаровується за допомогою лазерного променя, і шар ВНТ формується на поверхні в кінці камери.

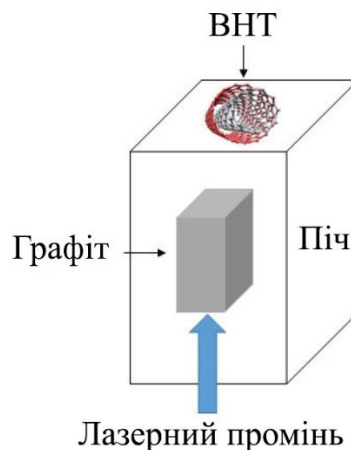


Рис. 2.3. Принципова схема, що представляє метод імпульсної лазерної абляції

Хімічне осадження з парової фази: хімічне осадження з парової фази було запропоновано в якості альтернативи традиційним методам виготовлення ВНТ завдяки контрольованому процесу, а також високою чистотою продукту. Існують різні методи ХОПФ, які використовувалися для виготовлення синтезу ВНТ, такі як ХОПФ каталізатора (ХОПФК), ХОПФ з плазмовим посиленням (ХОПФПП), показані на рис. 2.4., радіочастотне ХОПФ (РЧ ХОПФ), мікрохвильове полум'яне ХОПФ (МХП ХОПФ) і ХОПФ із застосуванням води і кисню. В наші дні методи ХОПФК і ХОПФПП є стандартними методами для синтезу ВНТ, оскільки вони забезпечують більш чисті ВНТ при використанні низькотемпературних процесів.

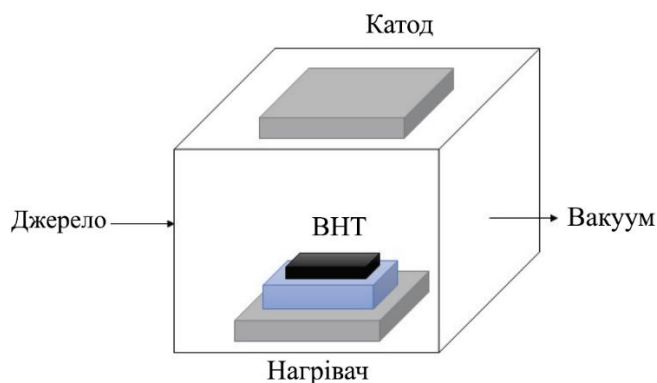


Рис. 2.4. Схематична діаграма методу ХОПФПП.

Пояснення до рис.2.4: у методі ХОПФПП шар ВНТ створюється на підкладці у вакуумній камері, а сильне електричне поле генерує плазму. Створене поле змушує шари нанотрубок рости уздовж електричного поля і перпендикулярно підкладці.

2.4. Виготовлення датчиків газу з мікробалансом кварцового кристала

Датчик МКК - це пристрій, що працює в режимі зсуву по товщині, де кристалографічна орієнтація може вплинути на характеристики датчика.

Отже, резонансна частота кристала залежить від кута, під яким кварцова пластина була вирізана з кристала. На рис. 2.5 показані етапи виготовлення датчиків МКК. Залежно від цільової частоти, МКК зазвичай може бути виготовлений на кварці товщиною від 168 до 330 мкм і діаметром від 5 до 25 мм. Багатоканальні МКК-сенсори виготовлялися діаметром від 0,05 до 1,0 мм на кварцовій пластині розміром 10-12 мм і відстанню між резонаторами близько 1 мм [80]. В якості електродів МКК зазвичай використовуються хімічно стабільні метали, такі як золото і платина. Метод анізотропного реактивного іонного травлення з індуктивно зв'язаною плазмою може використовуватися для травлення кварцу. Тонка плівка *Cr* може бути використана в якості маски і нанесена методом розпилення при кімнатній температурі з подальшою фотолітографією і вологим травленням кварцової пластини в розчині HF з вмістом близько 16% *Pt / Ti* або потім нанесеними шарами *Au* з використанням електронно-променевого випаровування. Електроди з золота можуть бути сформовані методом відриву. Методи мікрообробки також використовувалися для виготовлення масивів резонаторних датчиків об'ємних хвиль. Щоб отримати гібридну матрицю датчиків, їх також можна комбінувати зі схемою генератора, виготовленої на кремнії [81]. Високочастотний резонатор на об'ємних хвилях також був сформований з використанням п'єзоелектричних плівок і методів мікрообробки об'ємного *Si*. Хоча типові резонаторні датчики забезпечують частоти 5-10 МГц, також була розроблена резонансна частота близько 1 ГГц, що призвело до високої чутливості до маси [82].

На рис. 2.5 (а) полірується кристал кварцу з АТ-огранюванням товщиною приблизно 168-330 мкм з наступним нанесенням шару хрому, фотолітографією і етапами вологого травлення, (б) шар золота товщина близько 100-200 нм осідає за допомогою електронно-променевого випаровування, (с) золоті електроди формуються методом відриву, (d) шар нікелю наноситься методом розпилення, (е) шар нікелю формується, і виконується глибокереактивне іонне травлення для перенесення рисунка на

кварц (е) електроди осідають методом електронно-променевого випаровування з подальшим процесом відриву.

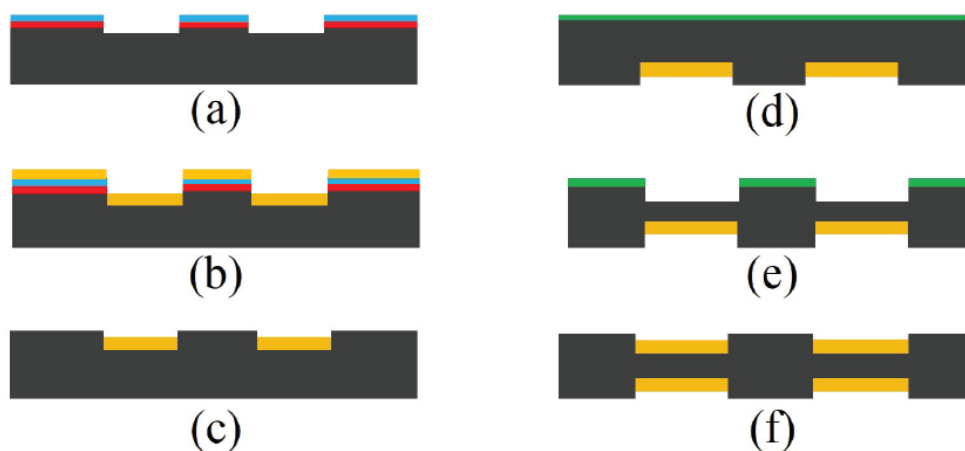


Рис. 2.5. Схематичне зображення етапів виготовлення датчика МКК

2.5. Виготовлення пристроїв на поверхневих акустичних хвилях

Вибір чутливих матеріалів для ПАХ, електродів і підкладок залежить від властивостей поширення цільової хвилі. Найбільш поширеними матеріалами, використовуваними в якості підкладки в датчиках на ПАХ, є $LiNbO_3$, $GaPO_4$, $LiTaO_3$, кремній і кварц, які функціоналізовані чутливим матеріалом, таким як п'єзоелектричний оксид цинку (ZnO) і нітрид алюмінію (AlN) [55,56]. Підкладки з $GaAs$ також використовувалися без п'єзоелектричної плівки. Алюмінієві електроди і відбивачі набули широкого поширення через схожість їх акустичного імпедансу зі звичайними підкладками на ПАХ. Електронно-променева літографія і процеси відриву зазвичай використовуються для виготовлення газового сенсора на ПАХ на підкладці з ортофосфата галію ($GaPO_4$). $GaPO_4$ є одним з кращих п'єзоелектричних матеріалів для підкладок через його високу термостійкість і оскільки пристрій працює при температурах до $930\text{ }^{\circ}\text{C}$. В цьому високотемпературному датчику в якості електродів використовувалася платина через високу температуру плавлення. Щоб забезпечити хорошу

адгезію, між підкладкою і електродами був використаний шар цирконію або титану [83].

2.6. Виготовлення ємнісних датчиків газу з ультразвуковим перетворювачем з мікрообробкою

Для виготовлення ЄУПМ можна використовувати передові методи мікрообробки. Окремі осередки ЄУПМ з радіусом від 1 м до декількох мм і висотою порожнини в десятки нанометрів можуть бути виготовлені на одній і тій же підкладці для формування 1- або 2-мірної матриці датчиків в міліметровому масштабі [60,61,84]. Двома поширеними методами мікрообробки є методи жертвної обробки і склеювання пластин [84-86], показані на рис. 2.6, де основна відмінність між цими двома методами полягає в способі створення порожнини між двома мембранами.

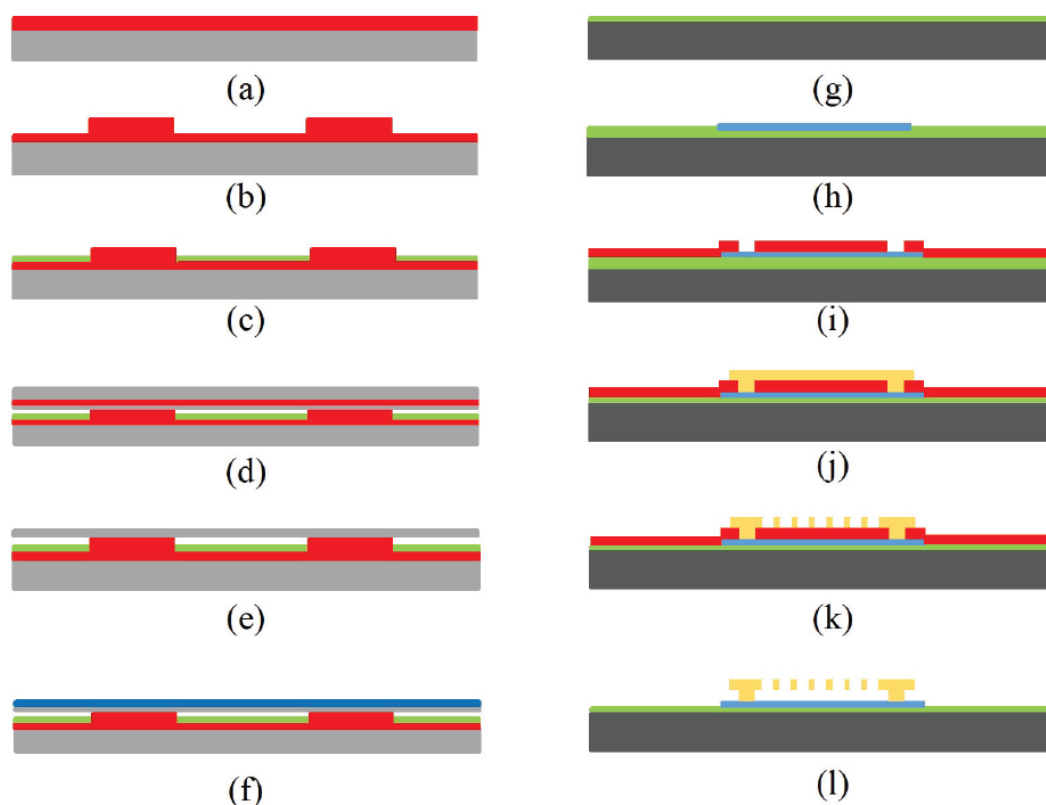


Рис. 2.6. Схематичне зображення процесу виготовлення ЄУПМ

На рис. 2.6 зображено процес виготовлення ЄУМП з використанням методів з'єднання плавленням ((a) вологе окислення високолегованої кремнієвої підкладки з подальшою стадією літографії, (b) вирощування SiO_2 шляхом вологого окислення для подальшого підйому нижнього електрода, (c) оксид травлення з наступним термічним окисленням тонкого SiO_2 , осадження Si_3N_4 , формування рисунка і травлення, (d) локальне окислення для створення якорів, (e) з'єднання пластини кремнію на ізоляторі в вакуумі з подальшим відпалом, (f) видалення несучої пластини і прихованого оксидного шару), а також жертвний метод ((g) нанесення ізоляційного шару Si_3N_4 , (h) нанесення нижнього електрода з полікремнію, (i) нанесення тимчасового шару SiO_2 з наступним літографічним нанесенням рисунка, (j) нанесення верхнього шару полікремнієвої мембрани, (k) формування рисунка на верхній мембрані для створення тимчасових отворів для вивільнення, (l) вивільнення верхньої мембрани за допомогою вологого травлення).

У жертвному способі жертвний оксидний шар осідає на нерухомому нижньому електроді, який пізніше утворює порожнину з подальшим осадженням матеріалу верхньої мембрани. Жертвний шар потім протравлюється з використанням процесу вологого травлення через кілька випускних отворів на верхній мембрані або позначених каналах [87]. Більш прогресивний метод виготовлення ЄУПМ - це метод з'єднання пластин. У цьому методі порожнини формуються і створюються на оброблюємім пластині, яка з'єднується з другою пластиною з нанесеним матеріалом верхньої мембрани в вакуумі і при високих температурах. Потім друга пластина-підкладка протравлюється або полірується, щоб над порожниною залишалася тонка мембрана. Пластина КНІ також може використовуватися в якості другої пластини, де верхній шар кремнію діє як матеріал мембрани, а оксид - як зупинка травлення при видаленні об'ємної кремнієвої підкладки. Жертвний метод широко використовується для виготовлення ЄУПМ через простоту виготовлення, більш низьку вартість і складність; тим не менш, метод з'єднання пластин дає кілька переваг, таких як усунення отворів для

вивільнення, що підвищує ефективність пристрою, а також можливість точно контролювати і оптимізувати товщину порожнини і мембрани. Крім того, метод склеювання забезпечує можливість виготовлення великих мембран завдяки процесам без напружень; проте на якість склейки в значній мірі впливає гладкість контактної поверхні. Верхня мембрана покрита чутливим матеріалом, щоб конфігурація ЄУПМ працювала як датчик. Оскільки полімери мають покриття в якості чутливого шару, вони можуть бути нанесені на верхню мембрану шляхом нанесення покриття зануренням або центрифугування на очищених пристроях ЄУПМ [62].

2.7. Виготовлення волоконно-оптичних датчиків газу

Волоконно-оптичні датчики виготовляються шляхом прикріплення оптичного волокна до підкладки з наступним нанесенням чутливого матеріалу. На кварцовій підкладці створюється криволінійна канавка V-подібної форми з бажаним радіусом кривизни для розміщення оптичного волокна [88]. Чутлива мембрана наноситься на верхню частину конструкції з використанням різних методів в залежності від використовуваних чутливих матеріалів для конкретного застосування. Полімери зазвичай використовуються в якості чутливих матеріалів в волоконно-оптичних датчиках. У разі полімерного чутливого шару полімерна плівка розчиняється в розчиннику і наноситься на підкладку, яка утримується оптичним волокном, шляхом нанесення покриття методом центрифугування, покриття зануренням або покриття розпиленням [65].

2.8. Виготовлення фотонно-кристалічних газових сенсорів

Періодичні шаблони ФК можуть бути виготовлені з використанням передових технологій виготовлення МЕМС або методів самозбирання. У технологіях виготовлення МЕМС можуть використовуватися передові

методи створення мікротекстур і осадження, такі як електронно-променева літографія, фізичні методи і методи хімічного осадження з парової фази [70,89], де можна точно контролювати розмір і форму рисунків. Однак це може бути дорого в порівнянні з простою і недорогою технікою самозбирання, коли мікрочастинки збираються в колоїдну суспензію. ФК може бути синтезований як фізичним, так і хімічним методом в техніці самозбирання: шляхом відпалу металевих тонких плівок з отриманням наночастинок, які можуть бути розташовані вздовж кристалографічної орієнтації підкладки [90], або шляхом сушіння розчиненого розчину прекурсору або колоїду, щоб викликати кристалізацію, або осадження в оптимальному стані. Способи можуть сильно відрізнятись в залежності від конструкції і використовуваних матеріалів. Суттєва перевага методів самозбирання полягає в простоті процесу виготовлення і низької вартості, особливо для тривимірної структури ФК. Однак самозбирання може викликати дефекти в результуючій структурі ФК [89].

Висновки до другого розділу

У цьому огляді представлені останні досягнення в області технологій виготовлення газових датчиків з використанням передових технологій мікро- і нанотехнологій.

Електрохімічні датчики мають низьку вартість виготовлення і простоту конструкції. Їх характеристики можна поліпшити за рахунок використання пористого чутливого шару і наночастинок відповідно.

Методи дугового розряду, ІЛА і ХОПФ - це сучасні методи, які можна використовувати для виготовлення ВНТ. Вони також можуть бути розроблені з використанням різних конструкцій, таких як кондуктометричні і ємнісні конфігурації. Ці датчики можна розділити в залежності від їх механізму роботи на категорії газових датчиків з сорбцією, іонізацією газу, ємнісними і резонансними частотами.

В акустичних газових датчиках можуть використовуватися різні чутливі матеріали, такі як полімери, в залежності від цільового газу. Датчики МКК і ПАХ використовують п'єзоелектричні матеріали в своїй геометрії. П'єзоелектричний матеріал можна комбінувати з технологією мікромеханічної обробки для підвищення ефективності цих датчиків.

У датчиках на фотонних кристалах використовуються періодичні схеми з діелектричних матеріалів з різним показником заломлення. ФК середнього інфрачервоного діапазону є поширеним прикладом цих пристроїв для виявлення звичайних газів, таких як CO . Ці датчики можуть бути розроблені з використанням передових технологій мікрообробки, і, отже, можна точно контролювати розмір і форму малюнка пристрою, що з іншого боку, збільшується вартість виготовлення.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ ДЛЯ РОЗРОБКИ ДАТЧИКА АЦЕТОНУ

3.1. Деталі експерименту

Перед вирощуванням ZnO кремнієва пластина n -типу (в якості підкладки) з орієнтацією (100) піддавалася термічному окисненню при 1100 °C протягом 4 годин в струмі кисню з утворенням 1,2 мм діоксиду кремнію (SiO_2). Позитивний фоторезист використовувався для створення рисунка металевого шару Pt / Ti (платина / титан) в якості нагрівального елементу і електродів. Ti в якості адгезійного шару (товщиною 25 нм) і Pt (товщиною 120 нм) були нанесені з використанням блоку магнетронного розпилення A500 Edwards РЧ при потужності 200 Вт. Для контролю товщини використовували калібрований кварцовий монітор (FTM-7). і контролювали швидкість розпилення обох металів. Відстань між платиновими електродами становила близько 0,7 мм.

ZnO товщиною 250 нм і загальною площею $2 \times 2 \text{ мм}^2$ було осаджено методом високочастотного реактивного розпилення з потужністю 230 Вт при температурі навколишнього середовища з використанням того ж пристрою через металеву маску. Зразки закріплювали на обертовому тримачі підкладок на відстані 100 мм над мішенню. Граничний тиск становив $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, який було збільшено до $2 \cdot 10^{-2}$ мбар шляхом продувки камери аргонem високої чистоти і 80% O_2 за допомогою двох окремих регуляторів витрат газу.

Металева мішень з цинку з чистотою $> 99,99\%$ спочатку піддавалася безперервному впливу плазми протягом 10 хвилин для очищення поверхні перед процесом осадження. Отримані плівки були дуже прозорими. Потім плівки піддавали термообробці при 500 °C протягом 6 годин в атмосфері повітря.

Електричні властивості досліджувалися при температурі від ~ 26 °C до 450 °C в темній циліндричній камері загальним обсягом 550 см³. Температура

нагрівального елемента змінювалася і контролювалася шляхом зміни прикладеної напруги за допомогою джерела постійного струму INSTEK GPS 3030, а температура вимірювалася термометром опору Pt-100 (з керамічної оболонкою), прикріпленим до поверхні пристрою поряд з чутливою областю, показання збиралися і відображалися цифровим мультиметром Keithley 2100. Стабільність виміряних температур склала близько ± 2 °C.

Реакція на газ реєструвалася в проточній системі з використанням повітря в якості газу-носія з контрольованою швидкістю. Повітряний потік пропускали через барботер для підтримки відносної вологості на постійному рівні 50%, що було виміряно і підтверджено за допомогою промислового датчика відносної вологості.

Другий барботер використовувався для випаровування ЛОС. Сухе повітря в якості газу-носія (з фіксованою постійною швидкістю) надходить на дно посудини, що містить леткі органічні сполуки, через вхідну трубу, а потім забирає аналітичний пар вгору. Щоб розподілити газ-носії на максимальній площі контакту з ЛОС, як компонент, що утворює бульбашки, використовувалася керамічна колба з розміром, ідентичним внутрішньому діаметру судини з ЛОС. Ця структура дозволяє рівномірно і ефективно генерувати аналітичні пари завдяки своїй здатності утворювати безліч маленьких бульбашок [91]. Проби ацетону, етанолу та ізопропанолу високої якості відбирали, варіюючи їх концентрацію з деіонізованою водою до встановлених концентрацій в діапазоні 1000 – 15 частин на мільйон. Газ-носії з аналітичними розчинами витримували протягом достатнього часу, щоб дати їм можливість стабілізуватися протягом не менше 10 хвилин перед їх уприскуванням в випробувальну камеру шляхом перемикання двоходового клапана. На рис. 3.1а показана конфігурація газового випробування.

Вихідний сигнал було виміряно за допомогою схеми, показаної на рис. 3.1b, де V_H представляє напругу, що подається на нагрівач, V_C представляє прикладену напругу ($V_C = 5\text{В}$), яка живить як датчик (R_S), так і опір навантаження ($R_L = 10\text{ кОм}$). Зміна концентрації газу викликає зміну

опору датчика, що призводить до зміни напруги на опорі навантаження. Значення R_s можна вивести з вихідної напруги (V_{out}) [92]:

$$R_s = \left(\frac{V_c - V_{out}}{V_{out}} \right) \cdot R_L. \quad (3.1)$$

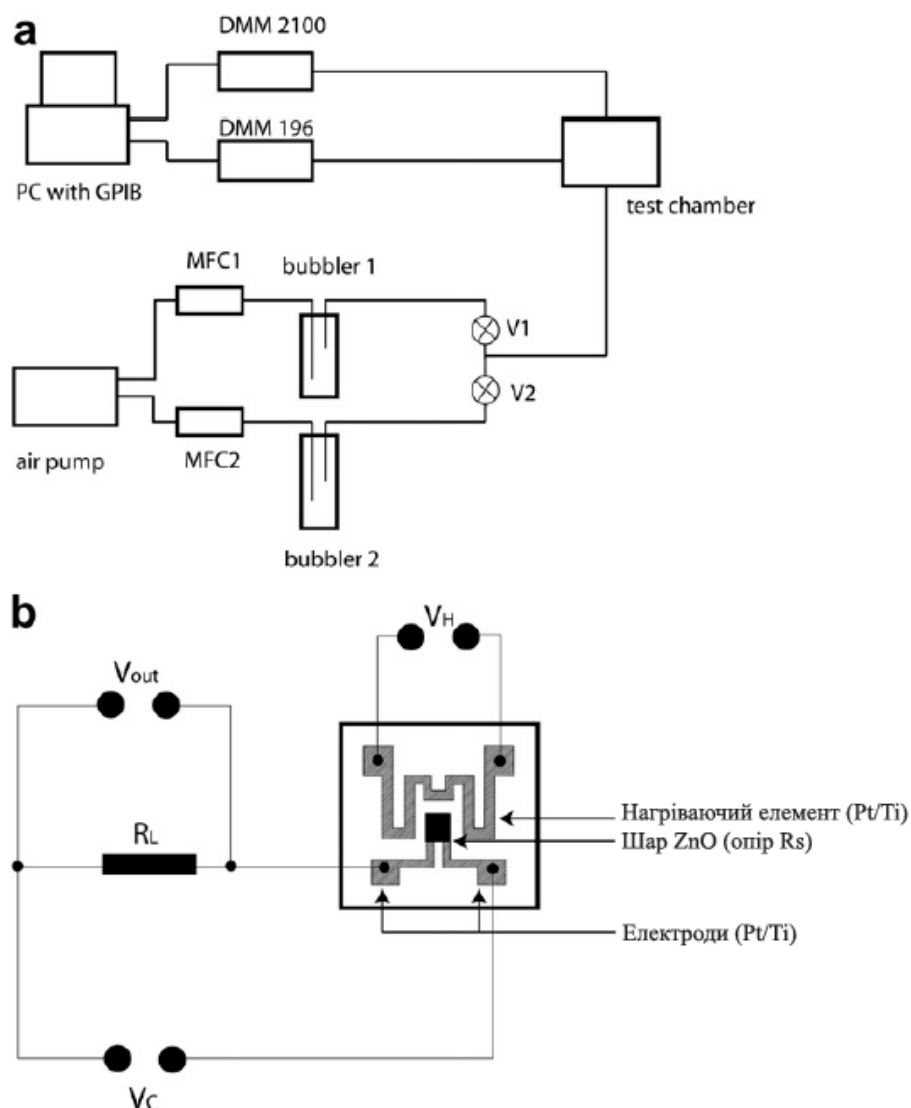


Рис. 3.1. Схематичне зображення конфігурації газового тестування (а) і електричної схеми з чипом датчика, використовуваного при тестуванні датчика (б).

Перехідний відгук датчика визначався шляхом першого виміру V_{out} протягом 10 хвилин у вологому повітрі при вологості, що відповідає відносній вологості 50% при кімнатній температурі. Потім вводився

аналітичний газ з постійною швидкістю протягом приблизно 5 хв і збиралася V_{out} датчика.

Потім потік газу ЛОС був відключений, і V_{out} вимірювалася ще протягом 10 хвилин, щоб спостерігати період загасання відгуку датчика. V_{out} збиралася зі швидкістю 1 точка в секунду за допомогою цифрового мультиметра Keithley - 196, який контролювався ПК за допомогою LABVIEW V8.5 через інтерфейс GPIB. Щоб кількісно оцінити реакцію сенсора, чутливість ($S(\%)$) була визначена для даного випробувального газу як:


$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \cdot 100, \quad (3.2)$$

де R_a і R_g - опори датчика у вологому повітрі і в тестовому газі відповідно.

Приготовлені плівки ZnO були досліджені з використанням аналітичного рентгенівського дифрактометра з високою роздільною здатністю (АРД-ВРЗ) для ідентифікації фаз, а морфологія поверхні була визначена за допомогою польової емісійної скануючої електронної мікроскопії Hitachi S4500 (ПЕ-СЕМ).

3.2. Результати дослідження

3.2.1. Структура плівок

Рентгенограма (рис. 3.2) показала, що отриманий ZnO на термічно окисленій підкладці Si сильно орієнтований уздовж осі c , даючи пік під кутом Брегга, рівним 34.2° , який належить фазі (002) структури вюрцита з посиленням на JCPDS № 36-1451. Це узгоджується з зазвичай спостерігаємою орієнтацією по осі c плівок ZnO , отриманих шляхом високочастотного розпилення. Таке спостереження слід добре розуміти, оскільки c -площина кристалітів ZnO відповідає площині з найбільш щільною упаковкою. На  рис. 3.3 показано зображення плівки ZnO на термічно

окисленому Si , отримане методом ПЕ-СЕМ, яке показує рівномірний розподіл зерен наноструктури із середнім розміром діаметрів 20 нм, розпорошених за допомогою височастотного реактивного розпилення, яке демонструє зерно наноструктури при збільшенні (а) $\times 50k$, (b) $\times 150k$.

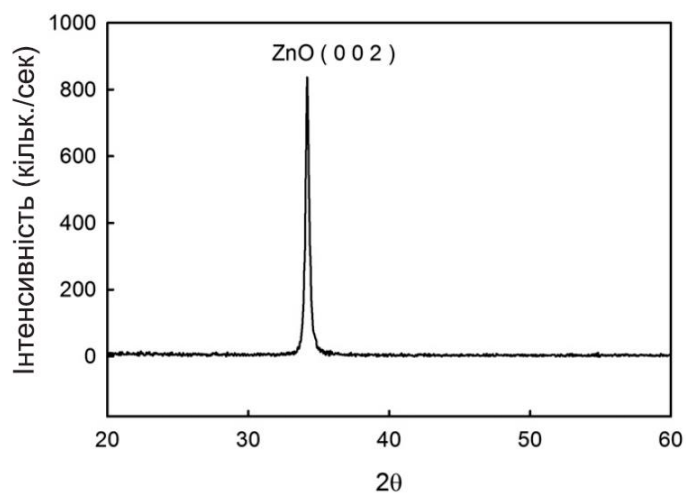


Рис. 3.2. АРД-ВРЗ тонких плівок ZnO , напилених методом РЧ на термічно окисленій підкладці $n-Si$.

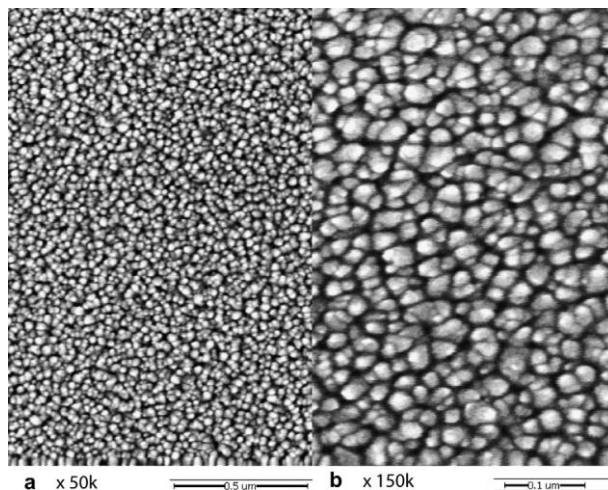


Рис. 3.3. Зображення ПЕ-СЕМ тонких плівок ZnO .

3.2.2. Температурна характеристика опору

Опір отриманих тонких плівок ZnO в діапазоні від кімнатної температури до 450 °C вимірювали у вологому повітрі при постійній відносній вологості 50%, а температурна залежність опору показана на рис. 3.4. Плівка показала високий опір при температурі нижче робочої (вище

максимального діапазону цифрового мультиметра (300 МОм)). Опір плівки зменшувався зі збільшенням робочої температури через поведінку оксидних напівпровідників.

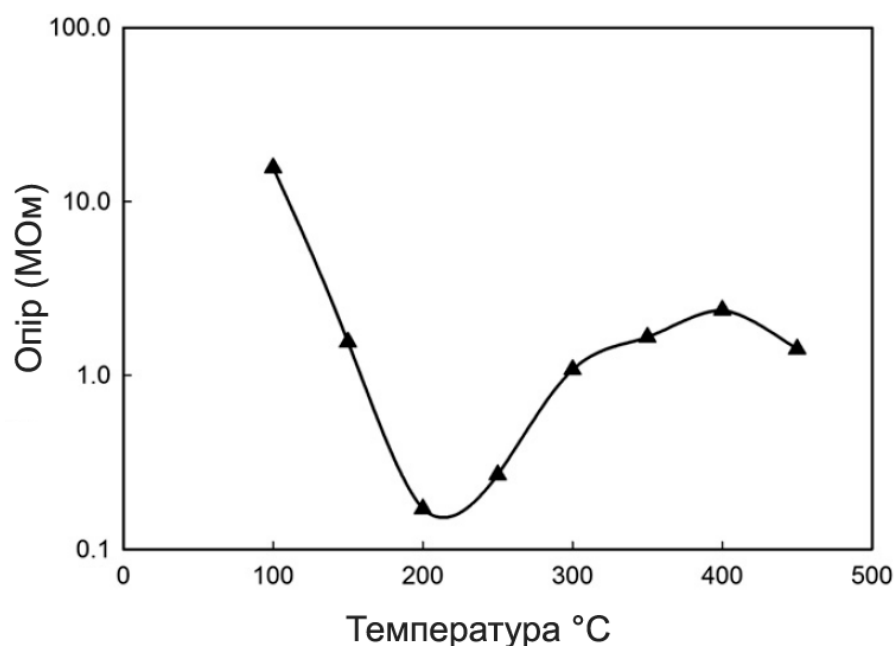


Рис. 3.4. Опір приготовленої плівки ZnO .

Збільшення опору спостерігається при робочій температурі вище 200 °C, що пов'язано з інтенсивною адсорбцією кисню на поверхні плівки. В області понад 300 °C зміна температури не сильно впливає на опір, ймовірно, через рівновагу, досягнуту між двома конкуруючими процесами теплового збудження електронів і адсорбції кисню. Нарешті, при температурі вище 400 °C опір знову зменшується, ймовірно, через переважаюче теплове збудження електронів і десорбції форм кисню [93,94]. Діапазон температур 300-400 °C підходить для роботи датчика через невеликі температурні залежності датчика [94].

Для досягнення стабільності як нагрівального елементу, так і стабільності датчика ZnO , пристрій витримувався при 400 °C, а опір плівки реєструвався при відносній вологості 50%. Рис. 3.5 демонструє стабільність обох елементів при тривалому випробуванні.

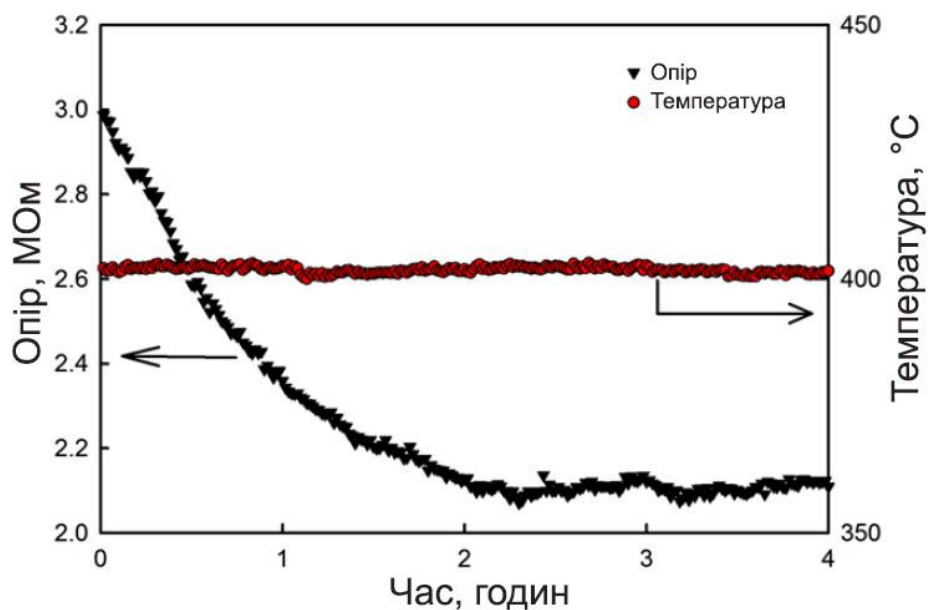


Рис. 3.5. Стабільність опору ZnO і нагрівального елементу при 400 °C.

Спочатку опір швидко падав, поки не стабілізувався приблизно через 2 години. Це пов'язано з генерацією електронів, викликаній тепловими збудженнями [95], після чого досягнута значна стабільність протягом часу, що залишився. Стабільність датчика при високій температурі пояснюється станом рівноваги; урівноваження процесу хемосорбції призвело до стабілізації поверхневого опору. Цей період стабілізації спостерігався кожен раз при включенні датчика. Однак час стабілізації датчика зменшився після 2-3 циклів.

Чутливість датчика була розрахована після того, як реакція досягла сталого стану в залежності від робочої температури в діапазоні 200-450 °C, і була оцінена шляхом реєстрації зміни опору в залежності від температури в інтервалі 50 °C і концентрації етанолу, ізопропанолу і ацетону підтримувалася постійною на рівні 500 ч / мл. Зміна чутливості в залежності від робочої температури показана на рис. 3.6. Чутливість збільшувалася у міру збільшення робочої температури, досягаючи максимального значення при 400 °C, і потім зменшувалася при подальшому підвищенні робочої температури. Передбачається, що 400 °C є оптимальною робочою температурою для високої чутливості датчика.

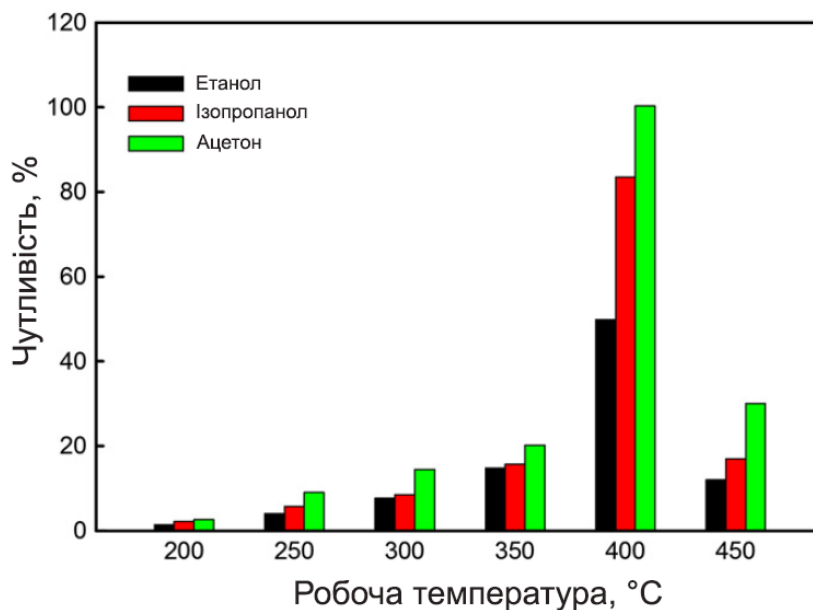
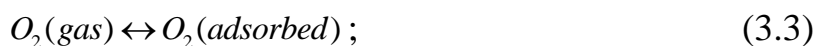


Рис. 3.6. Чутливість летючих органічних сполук в залежності від робочої температури.

Добре відомо, що газові сенсори оксидів металів адсорбують кисень з навколишньої атмосфери, і в залежності від температури поверхні сенсора ці молекули кисню перетворюються в один з наступних іонів [96,97]:



Реакція між відновними газами (такими, як ті, які використовуються в цій роботі) і іонами кисню протікає по-різному з різною швидкістю, яка залежить від робочої температури [96,98]. Це може пояснити відмінності в чутливості кожного аналітичного пара в даному дослідженні.

Відгук (R_a / R_g) трьох випробовуваних аналітичних парів показаний на рис. 3.7 при робочій температурі 400 °C. Найбільший відгук сенсора був продемонстрований для парів ацетону.

З рис. 3.7. видно, що підготовлений газовий сенсор ZnO дуже чутливий до ацетону; однак при тій же температурі чутливість як до етанолу, так і до ізопропанолі все ще висока, що ускладнює їх відмінність в реальних вимірах, коли і ацетон, і етанол мають однакову хімічну поведінку [99].

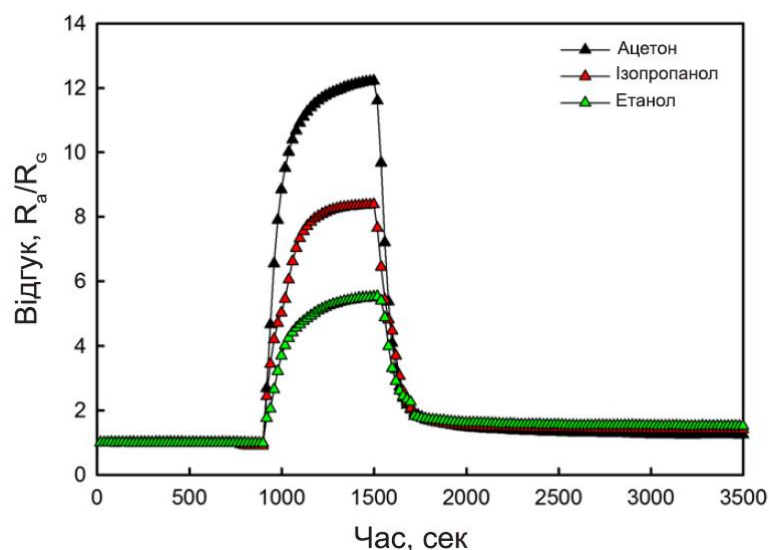


Рис. 3.7. Відгук датчика при дії ацетону, ізопропанолу і етанолу в концентрації 500 ч/млн. Робочі температури були зафіксовані на рівні 400 °С.

Аналогічна тенденція чутливості до ЛОС спостерігалася з датчиком SnO_2 , в якому більш висока чутливість була пов'язана зі збільшеним числом вуглеводневих ланцюгів спирту [100]. Цим пояснюється більш висока чутливість ізопропанолу в порівнянні з етанолом. На рис. 3.8 показана чутливість $S(\%)$ датчика при впливі ацетону для рівнів концентрації 15-1000 ч/млн при робочій температурі 400 °С. Можна помітити, що чутливість сенсора збільшується при впливі ацетону з більш високими рівнями концентрації, і це співвідношення може бути емпірично представлено як [101]:

$$S(\%) \approx bC^a, \quad (3.6)$$

де C є концентрацією ацетону. Чутливість $S(\%)$ характеризується константами a і b . Значення константи a залежить від матеріалу сенсора, типу газу, на який наражається сенсор, і робочої температури, яка зазвичай становить близько 0,5 або 1. При значенні 0,5 або 1 повідомлялося, що адсорбовані поверхневі частинки кисню являли собою O_2 або O відповідно [13].

Видно, що чутливість датчика логарифмічна, значення $a = 0,60$. Це говорить про те, що адсорбований іон кисню на поверхні сенсора може належати до O_2 . Це припущення було зроблено декількома авторами [13,102].

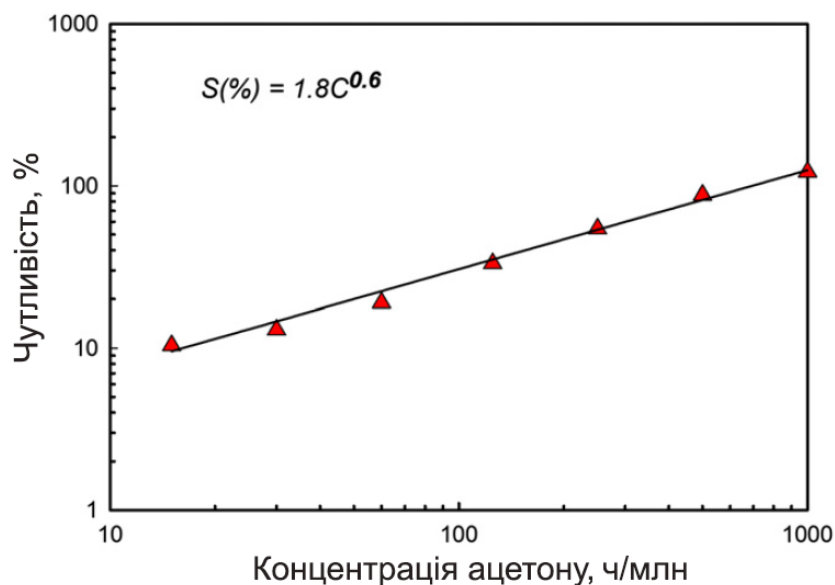


Рис. 3.8. Чутливість сенсора при впливі ацетону різного рівня концентрації при робочих температурах 400 °C

На рис. 3.9 показано перемикання сенсора ZnO при впливі ацетону на рівні концентрації 30-500 ч/млн при робочих температурах 400 °C. Очевидно, що реакція датчика стабільна і оборотна.

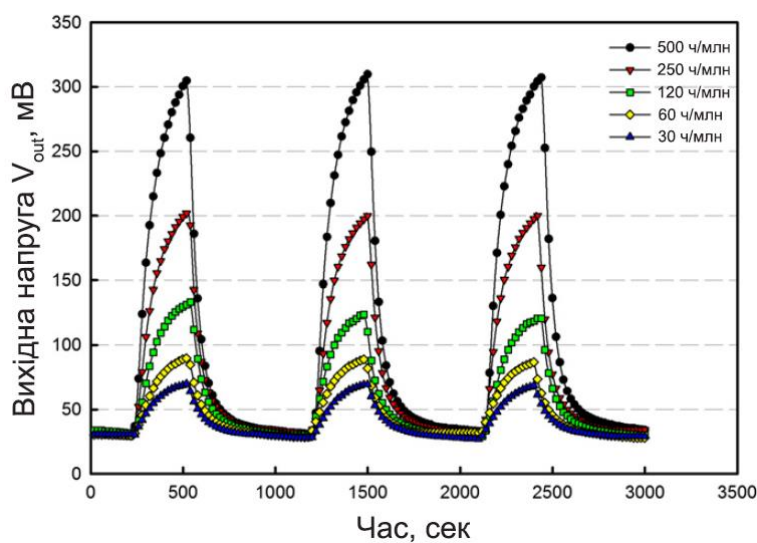


Рис. 3.9. Відгук перемикання датчика ZnO на вплив ацетону різної концентрації при робочій температурі 400 °C

Виміряна вихідна напруга (V_{out}) підготовленого сенсора для послідовної зміни концентрації ацетону також була досліджена, і вимірювання були виконані шляхом введення різних концентрацій ацетону в випробувальну камеру (рис. 3.10). Зрозуміло, що датчик має широкий діапазон вихідної напруги, оскільки концентрація ацетону змінюється від 1000 ч/млн до 15 ч/млн.

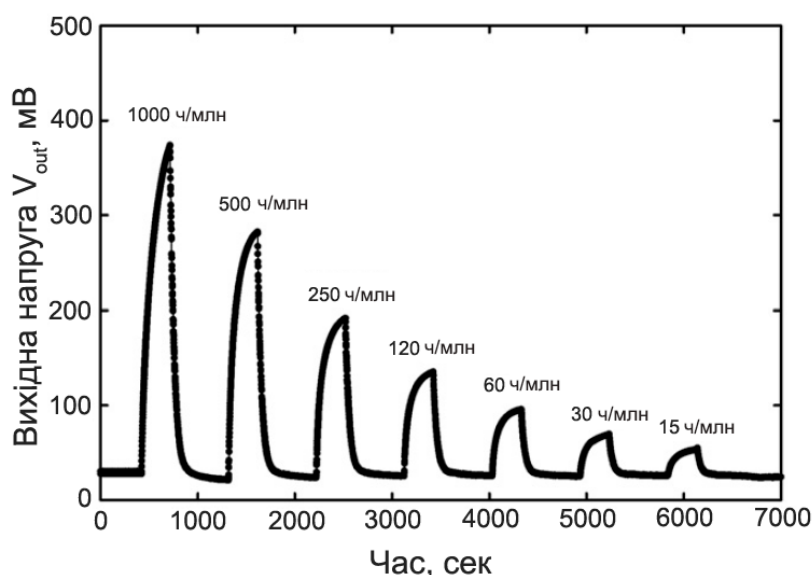


Рис. 3.10. Відгук підготовлених газових сенсорів ZnO при різній концентрації ацетону при робочій температурі 400 °C

Спочатку, як згадувалося раніше, кисень з атмосфери адсорбується на поверхні оксиду цинку і витягує електрони зі своєї зони провідності з утворенням частинок O_2 на поверхні, що призводить до збільшення опору плівки. Коли вводять відновний газ (R), він реагує з $O(ads)$ з утворенням RO , що призводить до вивільнення електронів з іонів кисню в зону провідності ZnO , що призводить до зниження опору плівки. У цій роботі було показано, що адсорбований кисень знаходиться в формі O^{2-} , що могло б пояснити високу чутливість тонкоплівкового датчика ZnO . Це видно з наступної реакції, при якій утворюється пара електронів:



Перетворення молекули кисню в O^{2-} призвело б до збільшення поверхневого заряду товстішим збіднючим шаром, ніж у одиночній

іоносорбції кисню (O^-) плівки ZnO [103], що означає, що відповідна концентрація носіїв (N) на поверхні буде нижче в разі утворення O^{2-} . Це узгоджується з підвищеною чутливістю газового сенсора на основі оксидів металів при більш низьких концентраціях носіїв [104]. В цьому випадку провідність (σ) датчика буде нижче [105]:

$$\alpha = Ne\mu \quad (3.8)$$

де e - заряд електрона, μ - рухливість носіїв. Так як чутливість датчика можна виразити як:

$$S = \frac{\sigma_g - \sigma_a}{\sigma_g} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_g} \quad (3.9)$$

де σ_g - провідність датчика в атмосфері випробувального газу, σ_a - провідність датчика в повітряній атмосфері.

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_g} = \frac{\Delta N}{N} \quad (3.10)$$

що показує, що чутливість датчика пропорційна зміні концентрації носіїв.

Оскільки це дослідження показало, що молекули кисню були перетворені в O^{2-} , воно пояснило більш високу чутливість нинішнього датчика газу ZnO . Заявлене значення чутливості газового сенсора ZnO становило 26,5% при 1000 ч/млн [106], 65% при 500 ч/млн [107] і 5% при 300 ч/млн [108] ацетону, які дещо менші від експериментальних.

Висновки до третього розділу

Таким чином, тонкі плівки ZnO були приготовлені методом високочастотного реактивного розпилення. Результати рентгенівської дифрактограми підтвердили високу орієнтацію осі c , в той час як ПЕ-СЕМ показала форму наноструктури отриманих плівок ZnO . Були досліджені газоочутливі властивості пристрою, в результаті яких оптимальна робоча температура датчика склала близько 400 °С. Датчик показав високу чутливість до ацетону в порівнянні з ізопропанолом і етанолом. При

виявленні ацетону спостерігалася висока повторюваність і переключення сенсора. Механізм зондування був пояснений на основі моделі іоносорбції.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ

4.1. Опис ідеї проекту

У табл. 4.1 проаналізовано зміст ідеї, що пропонується, можливі напрямки застосування та основні вигоди, що може отримати користувач товару.

Таблиця 4.1.

Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Мобільний сенсор ацетону для діагностики здоров'я людини.	1. Вимірювання концентрації ацетону у видихаємому людиною повітрі для діагностування можливих захворювань.	Турбота про здоров'я та можливість отримання більш широкої обізнаності щодо стану здоров'я.
	2. Відслідковування стану здоров'я у процесі дієти.	Можливість гнучкого підходу для дотримання дієти.
	3. Моніторинг стану здоров'я спортсменів.	Швидкий та зручний спосіб впевнитися у доцільності тих чи інших спортивних харчових добавок та кореляція їх дії з показниками сенсору.

У табл. 4.2. представлено аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї, визначено попереднє коло конкурентів, проведено порівняльний аналіз показників. У подальшому дану інформацію можливо використовувати у якості підґрунтя для формування конкурентоспроможності сенсору.

Таблиця 4.2.

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	Потенційні товари			Слабка, нейтральна, сильна сторони		
		Мій проект	MS1100 VOC	AGS01DB Air Quality Sensor	W	N	S
1.	Ціна	5 дол.	30 дол.	8 дол.			+
2.	Розміри	5× 5× 2,5 мм	65× 45× 40 мм	16× 12,5 × 5,8 мм			+
3.	Детектуємі сполуки	Ацетон, ізопропанол, етанол	Розширений аналіз ЛОС	Розширений аналіз ЛОС	+		

4.	Тип сенсору	Напіпровідниковий металооксидний	-	МЕМС		+	
5.	Простота виготовлення	Висока	-	Середня			+

4.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Табл. 4.3 містить підсумки аудиту технології, за допомогою якої можна реалізувати ідею проекту.

Таблиця 4.3.

Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Мобільний сенсор ацетону для діагностики здоров'я людини.	Високочастотне реактивне розпилення	Наявна	Так
2.		Магнетронне розпилення	Наявна	Так
3		Хімічне травлення	Наявна	Так
4		Плазмове травлення	Наявна	Так
5		Електронно-променеве випаровування	Наявна	Так
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: високочастотне реактивне розпилення з подальшим плазмовим травленням.				

4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

У табл. 4.4 проаналізовано основні чинники, що формують попит.

Таблиця 4.4.

Попередня характеристика потенційного ринку стартап- проекту

№	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, од	3
2.	Загальний обсяг продаж, грн / ум. од	25 млн. ум. од
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Немає
6.	Середня норма рентабельності в галузі (або ринку), %	500

Ринок є привабливим для входження.

У табл. 4.5 визначено потенційні групи клієнтів, їх характеристики та сформувано орієнтовний перелік вимог до сенсорів для кожної групи.

Таблиця 4.5.

Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Моніторинг стану здоров'я	Люди, які страждають на різні типи захворювань (діабет, рак, астма); люди, які притримуються певної дієти; спортсмени	Немає	Компактність, зручність та простота використання, надійність.

Табл. 4.6 містить перелік факторів, що перешкоджають ринковому впровадженню проекту.

Таблиця 4.6.

Фактори загроз

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компаній
1.	Конкуренти	Над схожими проектами ведеться робота і в іноземних компаніях, які мають більш розвинений технологічний сектор.	Першим представити продукт та залучити досвідчених маркетологів для підвищення впізнаваності бренду
2.	Covid-19	Потрібні компоненти, налагоджене виробництво, логістика, людські ресурси, які можуть стикнутися з обмеженнями через пандемію.	Налагодити процес автоматизації виробництва та забезпечити працівників умовами праці, враховуючи стан пандемії.
3	Фінансування	Впровадження процесу виробництва коштуватиме менше декількох мільйонів доларів, тому важливо залучити інвесторів.	Або залучити державу до підтримки даного проекту, або скористатися платформами для пошуку інвесторів.

Табл. 4.7 містить перелік факторів можливостей, що сприяють ринковому впровадженню проекту.

Таблиця 4.7.

Фактори можливостей

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Попит	Підвищується зацікавленість людства до стану здоров'я, способів його моніторингу та покращення	Маркетингова компанія, що базується на поясненні користувачам технологічності та зручності даного способу моніторингу стану здоров'я.
2.	Новаторство	Ідея досить новаторська, тому наразі практично немає конкуренції на локальному ринку України.	Стати першою компанією на ринку України, яка може впровадити моніторинг якості здоров'я населення за допомогою даного пристрою.

У табл.8 проведено аналіз пропозиції, визначено загальні риси конкуренції на ринку.

Таблиця 4.8.

Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства
1. Тип конкуренції: монополія	Фактична відсутність наразі великих корпорацій, які займаються впровадженням даних технологій	Концентрація уваги на виробництві пристрою та програмного забезпечення виключно за спеціалізацією.
2. За рівнем конкурентної боротьби: міжнародна	Продаж та підтримка продукції на основних всесвітніх ринках.	Зосередити увагу на локальному ринку та поступових вихід на ринок Європи.
3. За галузевою ознакою: внутрішньогалузева	Компанії конкурують в одній галузі та виробляють схожі за призначенням товари, що відрізняються лише характеристиками та ціною.	Удосконалювати технологію виробництва та покращувати функціональність на основі зібраних приладами даних.
4. Конкуренція за видами товарів: товарно-видова	Товари одного виду	Розробка унікального дизайну
5. За характером конкурентних переваг: цінова	Продаж продукції за меншими цінами, ніж у конкурентів	Встановлення доступних цін для населення
6. За інтенсивністю: марочна	Впізнаваність бренду	Зосередження на рекламі власного бренду

Аналіз умов конкуренції наведено у табл.9 за моделлю 5 сил М.Портера. Сильні позиції компанії за кожним з факторів означають її можливості забезпечити необхідні темпи обороту капіталу та її здатність впливати на інших агентів ринку, диктуючі їм власні умови співпраці. Характеристики факторів моделі відрізняються для різних галузей та змінюються із часом. Сила кожного фактору є функцією від структури галузі та її техніко-економічних характеристик.

Таблиця 4.9.

Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові аналізу	-	Наявність технологій, гнучкість цін, розмір капіталовкладень, розвиток ІТ-індустрії.	Обсяг можливих поставок; час, затрачений на логістику.	Обсяг закупівель, контроль якості.	Ціна, підтримка продукту, лояльність споживачів
Висновки:	Низька конкурентна боротьба	Для входу на ринок конкуренти мають запропонувати або ту ж якість за більш менші кошти, або ж більш якісний товар за ті самі кошти.	Постачальники будуть співпрацювати за умови, що кількість закупок буде вище заданого рівня.	Функціонування товару згідно зазначених можливостей, поступовий розвиток та удосконалення товару, наявність підтримки.	Обмеження відсутні

На ринок варто заходити, якщо сконцентрувати увагу на локальному ринку та поступово розширюватись на ринок Європи. Для конкурентоспроможності товар повинен мати відповідний контроль якості та подальше удосконалення згідно потреб та побажань користувачів.

На основі аналізу конкуренції, проведеного в табл. 4.9, а також із урахуванням характеристик ідеї проекту (табл. 4.2), вимог споживачів до товару (табл. 4.5) та факторів маркетингового середовища (табл.4.6, 4.7) визначено та обґрунтовано перелік факторів конкурентоспроможності, які наведено у табл.4.10.

Таблиця 4.10.

Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування
1.	Ціна	Для отримання переваг на ринку датчик має бути максимально дешевим.
2.	Мобільність	Можливість швидкого використання у будь-яких буденних умовах.
3.	Багаторазове використання	Датчик повинен мати максимальний запас по кількості використань.
4.	Якість	Датчики мають працювати відповідний протягом зазначеного гарантійного терміну.

За визначеними факторами конкурентоспроможності (табл. 4.10) проведено аналіз сильних та слабких сторін стартап-проекту, які наведено у табл. 11.

Таблиця 4.11.

Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін «Мобільного сенсору ацетону»

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з «мобільним сенсором ацетону»						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ціна	20		+					
2.	Мобільність	18			+				
3.	Багаторазове використання	20				+			
4.	Якість	20				+			

Табл. 4.12 містить ринковий аналіз можливостей впровадження проекту у форматі SWOT-аналізу, де зазначено сильні та слабкі сторони, можливості та загрози.

Таблиця 4.12.

SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: відносна простота реалізації пристрою, низька ціна, відсутність прямих конкурентів.	Слабкі сторони: потреба у досить складному та високорівневому програмному забезпеченні.
Можливості: зацікавленість з боку користувачів; новаторський пристрій, який стосується стану здоров'я, що може викликати зацікавленість інвесторів, як на державному, так і на комерційному рівні	Загрози: можливість появи аналогічних пристроїв в іноземних конкурентів; впровадження виробництва в умовах пандемії.

Для виведення стартап проекту на ринок та отримання орієнтовного часу його ринкової реалізації було розроблено альтернативи ринкової поведінки з огляду на потенційні проекти конкурентів (табл. 4.9) та SWOT-аналізу. Визначені альтернативи записані у табл.4.13.

Таблиця 4.13.

Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Зосередження на локальному ринку, залучення державних інвестицій, залучення комерційних інвесторів; розвиток власного бренду та впровадження якісної підтримки продукту.	70%	3 роки
2.	Вихід на міжнародний ринок, реклама продукції та орієнтація на середній та заможний клас споживачів.	50%	5 років

Обрано першу альтернативу.

4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

У табл. 4.14 сформовано стратегію охоплення ринку, описано цільові групи потенційних споживачів та обрано ті, для яких буде пропонуватися сенсор.

Таблиця 4.14.

Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів прийняти продукт	Орієнтований попит в межах цільової групи	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Заклади охорони здоров'я	Готові	Високий	Середня	Просто
2.	Спортивні організації	Готові	Середній	Низька	Просто
3.	Науково-дослідні лабораторії	Готові	Середній	Висока	Складно
4.	Малий бізнес	Не готові	Низький	Низька	Складно
5.	Великий бізнес	Не готові	Низький	Низька	Складно
Як цільові групи обрано заклади охорони здоров'я та спортивні організації					

У табл.4.15 сформовано базову стратегію розвитку для роботи в обраних сегментах ринку.

Таблиця 4.15.

Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції	Базова стратегія розвитку
	1	Стратегія спеціалізації	Єдиний цільовий сегмент, висока ефективність у детектуванні зазначеного аналізу	Стратегія спирається на диференціацію і на лідерство по витратах, у рамках цільового сегменту.

Таблиця 4.16.

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
	Так	Шукати нових споживачів	Ні	Стратегія лідера

На основі вимог споживачів з обраних сегментів до стартап-компанії та до продукту у табл. 4.5, а також орієнтуючись на обрані базову стратегію розвитку у табл. 4.15 та стратегію конкурентної поведінки у табл. 4.16 розроблено стратегію позиціонування, що полягає у формуванні ринкової позиції, за яким споживачі мають ідентифікувати торгівельну марку/проект. Результати наведено у табл. 4.17.

Таблиця 4.17.

Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту
	Мобільність, доступна ціна, якість, простота використання.	Стратегія спирається на диференціацію і на лідерство по витратах, у рамках цільового сегменту	Мобільність, низька ціна, якість, зворотній зв'язок та підтримка продукту.	Спеціалізованість товару, контроль якості, співпраця спеціалістів.

4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Підсумовуючи результати попереднього аналізу конкурентоспроможності товару, було сформовано маркетингову концепцію товару, який отримає споживач та визначено ключові переваги концепції. Дані наведено у табл. 4.18.

Таблиця 4.18.

Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
	Якісні чутливі сенсори ацетону з низькою межею виявлення	Низька ціна, висока надійність, малі розміри	Зниження межі виявлення ацетону, мобільність, малопотужність, висока чутливість, вдосконалення.

Було розроблено трирівнева маркетингова модель товару, яка містить уточнення щодо ідеї сенсора, його фізичні складові та особливості процесу його надання. Результати наведено у табл. 4.19.

Таблиця 4.19.

Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Мобільний сенсор ацетону на основі наноструктурованого оксиду цинку		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх/Тл/Ор
	1. Вартість	Нм	Вр/Тх/Тл
	2. Розмір	М	Тх
	3. Тип сенсору	М	Тх
	4. Чутливість	М	Тх
	5. Межа виявлення	М	Тх
	Пакування: сенсор з платою		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія		
	Після продажу: доставка, обслуговування, підтримка		
Товар буде захищено від копіювання за рахунок захисту ідеї товару			

Визначення цінових меж, якими необхідно керуватись при встановленні ціни на потенційний товар, яке передбачає аналіз ціни на товари-аналоги або товари субституту, а також аналіз рівня доходів цільової групи споживачів наведено у табл. 4.20. Аналіз проведено експертним методом.

Таблиця 4.20.

Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар
	Немає	20 дол. - 35000 дол.	500-3000 дол. і вище	5 дол. - 50 дол.

Таблиця 4.21.

Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Аптеки та інтернет замовлення	Логістика, зберігання, рекламування товару	Трирівневий канал	Непрямий збут

Таблиця 4.22.

Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання пристрою для моніторингу стану здоров'я.	Прямі канали комунікації, соціальні мережі.	Мобільність, вартість, контроль якості, підтримка.	Проінформувати користувачів про важливість моніторингу стану здоров'я.	Довіра до бренду, принцип дії та досвід використання.

Висновки до четвертого розділу

Можливість ринкової комерціалізації проекту існує. На міжнародному ринку ще не існує конкурентів, тому якщо зосередитися на локальному ринку і проект виявиться прибутковим, то є ймовірність виходу на міжнародний ринок. Товар повинен мати відповідний контроль якості та подальше удосконалення згідно потреб та побажань користувачів. При впровадженні проекту варто зосередити увагу на пошуку партнерів серед закладів охорони здоров'я та спортивних організацій; рекламі бренду, принципу дії та досвіду використання. З огляду на це подальша імплементація проекту є доцільною.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

В даний час нанотехнології дозволяють отримати необхідні характеристики газочутливих шарів і при цьому розширити набір матеріалів, використовуваних для виробництва сенсорів. До їх числа відносяться нанокмпозиційні матеріали, що включають наночастинки металів, оксидів металів, полімери. Найбільш реальними практично є напівпровідникові датчики, а єдиним методом їх створення залишаються інтегральні мікроелектронні технології. Серед напівпровідникових датчиків кращими залишаються металооксидні датчики, принцип дії яких заснований на зміні електропровідності широкозонних напівпровідників на основі оксидів олова, цинку, титану, вольфраму, індію та іридію, легованих металами з каталітичними властивостями (паладій, платина), при підвищеній температурі в присутності аналізованих газів.

В результаті написання роботи були виконано наступні завдання:

1. Проведено огляд останніх досягнень в області електрохімічних сенсорів, включаючи металооксидні напівпровідникові і хеморезистивні газові сенсори на основі органічних речовин, сенсори з вуглецевими нанотрубками, акустичні датчики газу, включаючи мікроваги з кварцовим кристалом, поверхневі акустичні хвилі і ємнісні датчики газу, піддані мікромеханічній обробці; оптичні датчики, включаючи оптоволоконні датчики і датчики газу на фотонних кристалах. Розглянути структуру і робочий механізм цих пристроїв, методи їх виготовлення, а також останні досягнення в конструкції датчиків;

2. Розглянуто теорію абсорбції, та основні властивості наноструктурованого оксиду цинку. Вибір цього матеріалу обґрунтовується завдяки високій чутливості, швидкій динаміці, високій стабільності і низькій ціні сенсорів на його основі;

3. Розроблено сенсор ацетону на основі наноструктурованих тонких плівок оксиду цинку, визначено його чутливість при різних температурах в

результаті яких оптимальна робоча температура датчика склала близько 400 °С. Значення чутливості газового сенсора ZnO становило більше 26,5% при 1000 ч/млн, 65% при 500 ч/млн і 5% при 300 ч/млн ацетону.

Спостерігалася висока повторюваність і переключення сенсора при виявленні ацетону.

Для майбутніх досліджень можна використати такі стратегії підвищення селективності та ефективності газового сенсора на основі оксиду металу по відношенню до ацетону:

- налаштування температури вимірювання, оскільки різні гази потребують різну енергію для подолання адсорбційного бар'єру для ефективної адсорбції на поверхню газового датчика;

- додавання благородних металів;

- використання шару металоорганічних каркасів (МОК) зі спеціальною пористістю, яка дозволяє проходити тільки певним газам;

- оптимізація хімічного складу сенсора;

- використання оксидів металів з сегнетоелектричними властивостями, оскільки газоподібний ацетон має великий диполь і може легко взаємодіяти з оксидами сегнетоелектричних металів;

- для зниження енергоспоживання газовий датчик може працювати в режимі самонагріву, при якому може бути досягнута споживана потужність в діапазоні мікроват [109].

- для поліпшення характеристик газового сенсора у вологому середовищі використання метал-органічних каркасних структур як шарів покриття на поверхні газового сенсора із заданою пористістю може підвищити селективність по відношенню до газу ацетону.

- використання матеріалів гібридного р-п-переходу, що складаються з напівпровідникових оксидів і ПП, вони широко використовуються для підвищення чутливості наноструктурованих сенсорів [110].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Masikini, M.; Chowdhury, M.; Nemraoui, O. Metal oxides: Application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 037537.
2. Bajtarevic, A.; Ager, C.; Pienz, M.; Klieber, M.; Schwarz, K.; Ligor, M.; Ligor, T.; Filipiak, W.; Denz, H.; Fiegl, M.; et al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath. *BMC Cancer* 2009, 9, 348.
3. Kupari, M.; Lommi, J.; Ventilä, M.; Karjalainen, U. Breath acetone in congestive heart failure. *Am. J. Cardiol.* 1995, 76, 1076–1078.]
4. Chuang, M.-Y.; Lin, Y.-T.; Tung, T.-W.; Chang, L.-Y.; Zan, H.-W.; Meng, H.-F.; Lu, C.-J.; Tao, Y.-T. Room-temperature-operated organic-based acetone gas sensor for breath analysis. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 260, 593–600.
5. Sujono, H.A.; Rivai, M.; Amin, M. Asthma identification using gas sensors and support vector machine. *Telecommun. Comput. Electron. Control* 2018, 16, 1468–1480.
6. Righettoni, M.; Tricoli, A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. *J. Breath Res.* 2011, 5, 037109.
7. Teshima, N.; Li, J.; Toda, K.; Dasgupta, P.K. Determination of acetone in breath. *Anal. Chim. Acta* 2005, 535, 189–199.
8. Deng, C.; Zhang, J.; Yu, X.; Zhang, W.; Zhang, X. Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *J. Chromatogr. B* 2004, 810, 269–275.
9. Sekine, Y.; Toyooka, S.; Watts, S.F. Determination of acetaldehyde and acetone emanating from human skin using a passive flux sampler—HPLC system. *J. Chromatogr. B* 2007, 859, 201–207.

10. Mirzaei, A.; Kim, S.S.; Kim, H.W. Resistance-based H₂S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances. *J. Hazard. Mater.* 2018, 357, 314–331.
11. Zhu BL, Zeng DW, Wu J, Song WL, Xie CS. Synthesis and gas sensitivity of indoped ZnO nanoparticles. *J Mater Sci Mater Electron* 2003;14:521–6.
12. Mishra D, Srivastava A, Srivastava A, Shukla RK. Bead structured nanocrystalline ZnO thin films: synthesis and LPG sensing properties. *Appl Surf Sci* 2008;255:2947–50.
13. Choopun Supab, Hongsith Niyom, Mangkorntong Pongsri, Mangkorntong Nikorn. Zinc oxide nanobelts by RF sputtering for ethanol sensor. *Physica E* 2007;39:53–6.
14. Paraguay D. F, Miki-Yoshida M, Morales J, Solis J, Estrada L W. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films* 2000;373:137–40.
15. Hsueh Ting-Jen, Hsu Cheng-Liang. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles. *Sens Actuators* 2008;B131:572–6.
16. Seiyama, T.; Kagawa, S. Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1069–1073.
17. Qu, J.; Chai, Y.; Yang, S.X. A real-time de-noising algorithm for e-noses in a wireless sensor network. *Sensors* **2009**, 9, 895–908.
18. Refaat, T.F.; Ismail, S.; Koch, G.J.; Rubio, M.; Mack, T.L.; Notari, A.; Collins, J.E.; Lewis, J.; De Young, R.; Choi, Y.; et al. Backscatter 2-m Lidar Validation for Atmospheric CO₂ Differential Absorption Lidar Applications. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* **2011**, 49, 572–580.
19. Donarelli, M.; Ottaviano, L. 2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂, WS₂ and Phosphorene. *Sensors* **2018**, 18, 3638.

20. Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.; Gao, R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors* **2010**, *10*, 2088–2106.
21. Fine, G.F.; Cavanagh, L.M.; Afonja, A.; Binions, R. Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors* **2010**, *10*, 5469–5502.
22. Shankar, P.; Rayappan, J.B.B. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases—A review. *J. Sci. Lett.* **2014**, *4*, 126.
23. Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, *229*, 206–217.
24. Kakoty, P.; Bhuyan, M. Fabrication of Micromachined SnO₂ Based MOS Gas Sensor with Inbuilt Microheater for Detection of Methanol. *Sens. Transducers* **2016**, *204*, 58–67.
25. Li, W.; Zhao, D. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 943–946.
26. Schuler, M.; Helwig, N.; Schutze, A.; Sauerwald, T.; Ventura, G. Detecting trace-level concentrations of volatile organic compounds with metal oxide gas sensors. *Proc. IEEE* **2013**, *3*, 1–4.
27. Lee, A.; Reedy, B. Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sens. Actuators B Chem.* **1999**, *60*, 35–42.
28. Zhou, X.; Cheng, X.; Zhu, Y.; Elzatahry, A.A.; Alghamdi, A.; Deng, Y.; Zhao, D. Ordered porous metal oxide semiconductors for gas sensing. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 405–416.
29. Kim, H.J.; Lee, J.H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *192*, 607–627.
30. Lonergan, M.; Severin, E.; Doleman, B.; Beaber, S.; Grubbs, R.; Lewis, N. Array-based vapor sensing using chemically sensitive carbon black- polymer resistors. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2298–2312.
31. Ghoorchian, A.; Alizadeh, N. Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for high sensitive

detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene in air. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, 255, 826–835.

32. MacDiarmid, A.G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581–2590.

33. Liu, T.; Burger, C.; Chu, B. Nanofabrication in polymer matrices. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 5–26.

34. Adhikari, B.; Majumdar, S. Polymers in sensor applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 699–766.

35. Bai, H.; Shi, G. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors* **2007**, 7, 267–307.

36. Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. A survey on gas sensing technology. *Sensors* **2012**, 12, 9635–9665.

37. Emadi, A.; Shafai, C.; Thomson, D.; Freund, M.; White, N.; Jayas, D. Polymer-based gas sensor on a thermally stable micro-cantilever. *Procedia Eng.* **2010**, 5, 22–24.

38. Emadi, T.A.; Shafai, C.; Thomson, D.J.; Freund, M.S.; White, N.D.; Jayas, D.S. Polymer-based chemicapacitor sensor for 1-octanol and relative humidity detections at different temperatures and frequencies. *IEEE Sens. J.* **2013**, 13, 519–527.

39. Carvalho, W.S.; Wei, M.; Ikpo, N.; Gao, Y.; Serpe, M.J. Polymer-Based Technologies for Sensing Applications. *Anal. Chem.* **2017**, 90, 459–479.

40. Zhao, W.; Al-Nasser, L.F.; Shan, S.; Li, J.; Skeete, Z.; Kang, N.; Luo, J.; Lu, S.; Zhong, C.J.; Grausgruber, C.J.; et al. Detection of mixed volatile organic compounds and lung cancer breaths using chemiresistor arrays with crosslinked nanoparticle thin films. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, 232, 292–299.

41. Zaporotskova, I.V.; Boroznina, N.P.; Parkhomenko, Y.N.; Kozhitov, L.V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. *Mod. Electron. Mater.* **2016**, 2, 95–105.

42. Szulczyński, B.; Gębicki, J. Currently commercially available chemical sensors employed for detection of volatile organic compounds in outdoor and indoor air. *Environments* **2017**, 4, 21.
43. Pan, B.; Xing, B. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 9005–9013.
44. Hou, Z.; Xu, D.; Cai, B. Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 213502.
45. Korotcenkov, G. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 2: New Trends and Technologies*; Springer: New York, NY, USA, 2014.
46. Chopra, S.; McGuire, K.; Gothard, N.; Rao, A.; Pham, A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2280–2282.
47. Penza, M.; Martin, P.J.; Yeow, J.T. Carbon Nanotube Gas Sensors In *Gas Sensing Fundamentals*; Kohl, C.-D., Wagner, T., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2014; pp. 109–174.
48. Bekyarova, E.; Davis, M.; Burch, T.; Itkis, M.; Zhao, B.; Sunshine, S.; Haddon, R. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19717–19720.
49. Adjizian, J.J.; Leghrib, R.; Koos, A.A.; Suarez-Martinez, I.; Crossley, A.; Wagner, P.; Grobert, N.; Llobet, E.; Ewels, C.P. Boron-and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon* **2014**, 66, 662–673.
50. Ballantine, D., Jr.; White, R.M.; Martin, S.J.; Ricco, A.J.; Zellers, E.; Frye, G.; Wohltjen, H. *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1996.
51. Sauerbrey, G. Use of quartz vibrator for weighting thin films on a microbalance. *Zeitschrift fur Physik* **1959**, 155, 206–212.
52. Arshad, S.; Salleh, M.M.; Yahaya, M. Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor for Detection of Volatile Organic Compounds using Titanium Dioxide coated with Dye-porphyrin. *Solid State Sci. Technol.* **2008**, 16, 75–84.

53. Temel, F.; Tabakci, M. Calix [4] arene coated QCM sensors for detection of VOC emissions: Methylene chloride sensing studies. *Talanta* **2016**, *153*, 221–227.
54. Eslami, M.R.; Alizadeh, N. Ultrasensitive and selective QCM sensor for detection of trace amounts of nitroexplosive vapors in ambient air based on polypyrrole—Bromophenol blue nanostructure. *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *278*, 55–63.
55. Mujahid, A.; Dickert, F. Surface acoustic wave (SAW) for chemical sensing applications of recognition layers. *Sensors* **2017**, *17*, 2716.
56. Martin, S.J.; Frye, G.C.; Senturia, S.D. Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and film resonance. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2201–2219.
57. Urbanczyk, M.; Pustelny, T. The Application of Surface Acoustic Waves in Surface Semiconductor Investigations and Gas Sensors. In *Modeling and Measurement Methods for Acoustic Waves and for Acoustic Microdevices*; IntechOpen: London, UK, 2013.
58. Emadi, T.A.; Buchanan, D.A. Design and Fabrication of a Novel MEMS Capacitive Transducer with Multiple Moving Membrane, M3 CMUT. *IEEE Trans. Electron Devices* **2014**, *61*, 890–896.
59. Park, K.K.; Lee, H.; Kupnik, M.; Oralkan, Ö.; Ramseyer, J.P.; Lang, H.P.; Hegner, M.; Gerber, C.; Khuri-Yakub, B.T. Capacitive micromachined ultrasonic transducer (CMUT) as a chemical sensor for DMMP detection. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *160*, 1120–1127.
60. Ergun, A.S.; Yaralioglu, G.G.; Khuri-Yakub, B.T. Capacitive micromachined ultrasonic transducers: Theory and technology. *J. Aerosp. Eng.* **2003**, *16*, 76–84.
61. Lee, H.; Park, K.; Kupnik, M.; Oralkan, Ö.; Khuri-Yakub, B. Highly Sensitive Detection of DMMP Using a CMUT-Based Chemical Sensor. In *Proceedings of the SENSORS, 2010 IEEE, Kona, HI, USA, 1–4 November 2010*; pp. 2122–2126.

62. Lee, H.J.; Park, K.K.; Kupnik, M.; Khuri-Yakub, B.T. Functionalization layers for CO₂ sensing using capacitive micromachined ultrasonic transducers. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *174*, 87–93.
63. Lee, H.J.; Park, K.K.; Kupnik, M.; Oralkan, O.; Khuri-Yakub, B.T. Chemical vapor detection using a capacitive micromachined ultrasonic transducer. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 9314–9320.
64. Geppert, T.M.; Schweizer, S.L.; Schilling, J.; Jamois, C.; Rhein, A.; Pergande, D.; Glatthaar, R.; Hahn, P.; Feisst, A.; Lambrecht, A.; et al. Photonic crystal gas sensors *Proc. SPIE* **2004**, *5511*, 61–71.
65. Khan, M.R.R.; Kang, S.W. A high sensitivity and wide dynamic range fiber-optic sensor for low-concentration VOC gas detection. *Sensors* **2014**, *14*, 23321–23336.
66. Pal, B.P. Optical fiber sensors: A versatile technology platform for sensing. *J. Indian Inst. Sci.* **2014**, *94*, 283–310.
67. Tang, J.; Fang, J.; Liang, Y.; Zhang, B.; Luo, Y.; Liu, X.; Li, Z.; Cai, X.; Xian, J.; Lin, H.; et al. All-fiber-optic VOC gas sensor based on side-polished fiber wavelength selectively coupled with cholesteric liquid crystal film. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *273*, 1816–1826.
68. Narasimman, S.; Balakrishnan, L.; Meher, S.; Sivacoumar, R.; Alex, Z. ZnO nanoparticles based fiber optic gas sensor. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1731*, 050052.
69. Paliwal, A.; Sharma, A.; Tomar, M.; Gupta, V. Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *250*, 679–685.
70. Troia, B.; Paolicelli, A.; De Leonardis, F.; Passaro, V. Photonic crystals for optical sensing: A review. *Adv. Photonic Cryst.* **2013**, *241*–295.
71. Kelly, T.L.; Sega, A.G.; Sailor, M.J. Identification and quantification of organic vapors by time-resolved diffusion in stacked mesoporous photonic crystals. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3169–3173.

72. Zhang, Y.n.; Zhao, Y.; Lv, R.Q. A review for optical sensors based on photonic crystal cavities. *Sens. Actuators A Phys.* **2015**, *233*, 374–389.

73. Xu, H.; Wu, P.; Zhu, C.; Elbaza, A.; Gu, Z.Z. Photonic crystal for gas sensing. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6086–6098. 74. Zhao, Y.; Zhang, Y.N.; Wang, Q. Research advances of photonic crystal gas and liquid sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *160*, 1288–1297.

75. Lin, H.; Zou, Y.; Hu, J. Double resonance 1-D glass-on-silicon photonic crystal cavities for single-molecule mid-infrared photothermal spectroscopy: Theory and design. In *Proceedings of the 9th International Conference on Group IV Photonics (GFP)*, San Diego, CA, USA, 29–31 August 2012; pp. 132–134.

76. Lu, G.; Farha, O.K.; Kreno, L.E.; Schoenecker, P.M.; Walton, K.S.; Van Duyne, R.P.; Hupp, J.T. Fabrication of metal-organic framework-containing silica-colloidal crystals for vapor sensing. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4449–4452.

77. Bochenkov, V.; Sergeev, G. Preparation and chemiresistive properties of nanostructured materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *116*, 245–254.

78. Prasek, J.; Drbohlavova, J.; Chomoucka, J.; Hubalek, J.; Jasek, O.; Adam, V.; Kizek, R. Methods for carbon nanotubes synthesis. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15872–15884.

79. Koziol, K.; Boskovic, B.O.; Yahya, N. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. In *Carbon and Oxide Nanostructures*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; pp. 23–49.

80. Hung, V.N.; Abe, T.; Minh, P.N.; Esashi, M. High-frequency one-chip multichannel quartz crystal microbalance fabricated by deep RIE. *Sensors Actuators A Phys.* **2003**, *108*, 91–96.

81. Hsueh, Y.-T.; Smith, R.L.; Northrup, M.A. A Microfabricated, Electrochemiluminescence Cell for the Detection of Amplified DNA. In *Proceedings of the International Solid-State Sensors and Actuators Conference—TRANSDUCERS '95*, Stockholm, Sweden, 25–29 June 1995; pp. 768–771.

82. Lakin, K.M.; Kline, G.R.; McCarron, K.T. High-Q microwave acoustic resonators and filters. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **1993**, *41*, 2139–2146.

83. Hamidon, M.N.; Skarda, V.; White, N.; Krispel, F.; Krempel, P.; Binhack, M.; Buff, W. Fabrication of high temperature surface acoustic wave devices for sensor applications. *Sens. Actuators A Phys.* **2005**, *123*, 403–407.
84. Park, K.K.; Lee, H.; Kupnik, M.; Khuri-Yakub, B.T. Fabrication of capacitive micromachined ultrasonic transducers via local oxidation and direct wafer bonding. *J. Microelectromech. Syst.* **2011**, *20*, 95–103.
85. Erguri, A.; Huang, Y.; Zhuang, X.; Oralkan, O.; Yarahoglu, G.G.; Khuri-Yakub, B.T. Capacitive micromachined ultrasonic transducers: Fabrication technology. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **2005**, *52*, 2242–2258.
86. Emadi, A.; Buchanan, D. Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducer with Multiple Deflectable Membranes. U.S. Patent 9,925,561, 27 March 2018.
87. Gerardo, C.D.; Cretu, E.; Rohling, R. Fabrication and testing of polymer-based capacitive micromachined ultrasound transducers for medical imaging. *Microsyst. Nanoeng.* **2018**, *4*, 19.
88. Khan, M.R.R.; Kang, B.H.; Lee, S.W.; Kim, S.H.; Yeom, S.H.; Lee, S.H.; Kang, S.W. Fiber-optic multi-sensor array for detection of low concentration volatile organic compounds. *Opt. Express* **2013**, *21*, 20119–20130.
89. Nair, R.V.; Vijaya, R. Photonic crystal sensors: An overview. *Prog. Quantum Electron.* **2010**, *34*, 89–134.
90. Ouyang, T.; Akbari-Sharbat, A.; Park, J.; Bauld, R.; Cottam, M.G.; Fanchini, G. Self-assembled metallic nanoparticle superlattices on large-area graphene thin films: Growth and evanescent waveguiding properties. *R. Soc. Chem.* **2015**, *5*, 98814–98821.
91. Kim YS, Ha S, Yang H, Kim YT. Gas sensor measurement system capable of sampling volatile organic compounds (VOCs) in wide concentration range. *Sens Actuators* **2007**;B122:211–8.
92. Aswal DK, Gupta SK. Science and technology of chemiresistor gas sensors. 1st ed. Nova Science Publishers; 2006.

93. Sahay PP, Nath RK. Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors. *Sens Actuators* 2008;B133:222–7.
94. Kwon CH, Hong HK, Yun DH, Lee K, Kim ST, Roh YH, et al. Thick film zinc oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems. *Sens Actuators* 1995;B24–25:610–3.
95. Shinde VR, Gujar TP, Lokhande CD, Mane RS, Han Sung-Hwan. Use of chemically synthesized ZnO thin film as a liquefied petroleum gas sensor. *Mater Sci Eng B* 2007;B137:119–25.
96. [19] Hellegouarch F, Arefi -Khonsari F, Planade R, Amouroux J. PECVD prepared SnO_2 thin films for ethanol sensors. *Sens Actuators* 2001;B73:27–34.
97. Moseley PT, Norris JOW, Williams DE. Techniques and mechanisms in gas sensing. IOP Publication Ltd; 1991. p46.
98. Tsuboi T, Ishii K, Tamura S. “Thermal oxidation of acetone behind reflected shock wave”. In: Proceedings of the 17th international colloquium on the dynamics of explosions and reactive systems. Heidelberg, Germany; July 25–30, 1999.
99. Kim Ki-Won, Cho Pyeong-Seok, Kim Sun-Jung, Lee Jong-Heun, Kang Chong- Yun, Kim Jin-Sang, et al. The selective detection of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ using SnO_2 – ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition. *Sens Actuators* 2007;B123:318–24.
100. Jie Zhao, Li-Hua Huo, Shan Gao, Hui Zhao, Jing-Gui Zhao. Alcohols and acetone sensing properties of SnO_2 thin films deposited by dip-coating. *Sens Actuators* 2006;B115:460–4.
101. Chiu CM, Chang YH. Characteristics and sensing properties of dipped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ film for CO gas sensors. *Thin Solid Films* 1999;342: 15–9.
102. Naisbitt SC, Pratt KFE, Williams DE, Parkin IP. A microstructural model of semiconducting gas sensor response: the effects of sintering temperature on the response of chromium titanate (CTO) to carbon monoxide. *Sens Actuators B* 2006;114:969–77.

103. Mosely PT, Tofield BC. Solid state gas sensor. Bristol and Philadelphia: Adam Hilger; 1987. pp. 96.
104. Al-Hardan N, Abdullah MJ, Abdul Aziz A. The gas response enhancement from ZnO film for H₂ gas detection",. Appl Surf Sci 2009;255:7794–7.
105. Sberveglieri G. In: Gas sensors, principles, operation and developments. Kluwer Academic Publications; 1992. p. 104.
106. Sahay PP. Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone. J Mater Sci 2005;40:4383–5.
107. Kakati Nitul, Hyun Jee Seung, Ho Kim Soo, Lee Hyun-Kwuon, Yoon Young Soo. Sensitivity enhancement of ZnO nanorod gas sensors with surface modification by an InSb thin film. Jpn J Appl Phys 2009;48:105002.
108. Xu Hongyan, Liu Xiulin, Cui Deliang, Li Mei, Jiang Minhua. A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors. Sens Actuators B 2006;114:301–7.
109. Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Park, Y.; Kim, J.-Y.; Mirzaei, A.; Kim, H.W.; Kim, S.S. Toluene-and benzene-selective gas sensors based on Pt-and Pd-functionalized ZnO nanowires in self-heating mode. Sens. Actuators B Chem. **2019**, 294, 78–88.
110. Gong, J.; Li, Y.; Hu, Z.; Zhou, Z.; Deng, Y. Ultrasensitive NH₃ gas sensor from polyaniline nanograin enched TiO₂ fibers. J. Phys. Chem. C **2010**, 114, 9970–9974.

ABSTRACT

Mobile acetone sensor

Actuality of theme. The air seen by humans contains about 3,500 different volatile organic compounds (VOCs), and breath VOC analysis has the potential to be a promising non-invasive tool and simple health screening technique. For example, breath analysis can be used for the early diagnosis of diseases such as lung cancer, congestive heart failure, diabetes, and asthma. Exhaled acetone monitoring can be viewed as a useful way to monitor patients who are adhering to a prescribed diet, as well as to monitor patients with diabetes. In addition, there is a correlation between acetone and blood glucose levels, and thus monitoring can be used to control insulin.

VOC concentration can be measured using standard methods such as gas chromatography, mass spectrometry, and high performance liquid chromatography. These methods are highly sensitive and accurate for detecting various VOCs. However, they are cumbersome, complex, expensive, time consuming and require skilled operators to control the gas. Therefore, it is imperative to develop a reliable, inexpensive, small, portable and fast device that can easily detect acetone vapor.

The ZnO nanostructure is a promising material for chemical gas sensors due to its large surface-to-volume ratio, which improves its response. Gas sensors of ZnO have recently been widely studied due to the simplicity of its preparation, high chemical stability and the possibility of fabrication by various methods, such as radio frequency sputtering, sol-gel, and oxidation of metallic Zn.

Communication of work with scientific programs, plans, themes. The dissertation was prepared in accordance with the research plan of the Department of Industrial Electronics of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute.

The purpose and objectives of the research. The aim of the study is to create mobile acetone sensors based on nanostructured zinc oxide. To achieve the goal, it is necessary to solve the following tasks:

- to review the latest advances in the field of electrochemical sensors, including metal oxide semiconductor and chemoresistive gas sensors based on organic substances, sensors with carbon nanotubes, acoustic gas sensors and others;
- to consider the structure and working mechanism of these devices, methods of their manufacture, as well as recent advances in sensor design;
- to consider the theory of absorption, in particular of gaseous acetone, and the main properties of nanostructured zinc oxide to justify the choice of this material;
- evaluate gas sensors by parameters: sensitivity, selectivity, accuracy, detection limit, resolution, recovery time and response time;
- to develop an acetone sensor based on nanostructured zinc oxide and to determine the sensitivity and detection limit of the device;
- to correlate the sensitivity of sensors with their surface morphology and operating temperature.

The object of the research is acetone sensors based on nanostructured zinc oxide.

The subject of research is the effect of gaseous acetone on the electrical properties of sensors.

Research methods:

- measurement of the sensitivity of sensor samples on the film thickness and annealing temperature;
- removal of dependences of sensitivity, selectivity and detection limit on the operating temperature;
- study of the morphology of sensor samples using X-ray diffractometry and field emission scanning electron microscopy.

The scientific novelty of the study lies in the correlation of the sensitivity and detection limit of sensor samples with surface morphology and operating temperature. The difference between the results obtained and the previously known ones is as follows:

- to further develop the study of VOC sensors based on metal oxides, in particular zinc oxide.
- improved method of applying thin zinc oxide films as a sensor layer;
- to obtain optimal operating temperatures for this type of sensor.

The practical significance of the results obtained lies in the development of acetone sensors with a certain sensitivity, selectivity, and detection limit depending on the surface morphology and operating temperature.

Publications. The research results are published in the Polish journal "POLISH JOURNAL OF SCIENCE №32 (2020) VOL. 1".

The structure and scope of the dissertation. The total amount of work is 85 pages, number of illustrations - 23, tables - 22, bibliographic titles —110.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ ДЛЯ РОЗРОБКИ ДАТЧИКА АЦЕТОНУ

Сусла Д.

Бакалавр технічних наук,
НТУУ "КПІ"

RESEARCH PARAMETERS OF ZINC OXIDE THIN FILMS FOR THE DEVELOPMENT OF ACETONE SENSOR

Susla D.

Bachelor of engineering science,
NTUU "KPI"

Анотація

Ацетон - це добре відома летюча органічна сполука, яка широко використовується в різних промислових і побутових областях, а також для діагностики стану здоров'я. Таким чином, дуже важлива реалізація чутливих і селективних сенсорів для розпізнавання ацетону.

Серед різних газових сенсорів широко відомі резистивні газові сенсори на основі наноструктурованого оксиду завдяки їх високій чутливості, швидкій динаміці, високій стабільності і низькій ціні.

Дані про чутливості і селективності тонкої плівки ZnO до парів летючих органічних сполук (ЛОС) можуть бути використані для розробки датчиків ацетону. Для розрахунку чутливості, селективності і межі виявлення проби була протестована велика кількість звичайних парів ЛОС. Згідно з результатами, в дослідженому температурному діапазоні найкраща чутливість і межа виявлення зразка відносяться до парів ацетону, який широко використовується в діагностуванні фізичних відхилень людського здоров'я.

Abstract

Acetone is a well-known volatile organic compound that is widely used in various industrial and household applications, as well as for the diagnosis of health conditions. Thus, the implementation of sensitive and selective sensors for the recognition of acetone is very important.

Among various gas sensors, resistive gas sensors based on nanostructured oxide are widely known due to their high sensitivity, fast dynamics, high stability and low cost.

The data on the sensitivity and selectivity of a thin ZnO film to vapors of volatile organic compounds (VOCs) can be used to develop acetone sensors. A large number of common VOC vapors have been tested to calculate the sensitivity, selectivity and detection limit of the sample. According to the results, in the studied temperature range, the best sensitivity and detection limit of the sample belong to acetone vapor, which is widely used in the diagnosis of physical abnormalities in human health.

Ключові слова: Оксид цинку, тонкі плівки, ацетон, ЛОС, сенсор газу, чутливість, селективність.

Keywords: Zinc oxide, Thin film, Acetone, VOCs, gas sensors, sensitivity, selectivity.

Вступ

Як правило, хімічні сполуки, що містять у своїй молекулярній структурі хоча б один атом вуглецю (С) і один атом водню (Н), називають органічними сполуками [1]. Їх називають летючими органічними сполуками (ЛОС), коли вони стають летючими при температурі навколишнього середовища [2]. Ацетон (CH_3COCH_3) важливий член ЛОС та широко використовується речовина [3].

Ацетон має молекулярну масу 58,08 г / моль, щільність 0,79 г/см³ при 20 °С і інтенсивний запах, він широко використовується в промисловості і також зустрічається в багато звичайних вітчизняні товари. Однак його можна легко вдихнути, що може серйозно вплинути на здоров'я людини [4]. Концентрація ацетону вище 173 ppm може серйозно вплинути на центральну нервову систему і пошкодити важливі органи тіла [5]. Більш того, пошкодження очей та носа - це ще один ефект тривалої дії ацетону [6]. Відповідно, порогове значення для ацетону було встановлено на рівні 250 ppm з урахуванням 8-годинного середньозваженого значення за часом [7]. Поряд з негативним впливом на організм лю-

дини, це горюча речовина з нижньою межею вибуховості (НПВ) 2,6% і верхньою межею вибуховості (ВПВ) 12,8% [8].

ЛОС формуються або всередині організму (ендогенні ЛОС), або з зовнішніх джерел, таких як прийом їжі та зовнішнього середовища (екзогенні ЛОС). Видихаємою людиною повітря містить ~ 3500 різних ЛОС [9], а аналіз ЛОС у видихаємому повітрі може стати багатообіцяючим неінвазивним інструментом та простою методикою перевірки стану здоров'я, який можна проводити як дома, так і в медичній установі для медичної діагностики та лікування, моніторингу успішності терапії [10,11]. Наприклад, аналіз дихання можна використовувати для ранньої діагностики таких захворювань, як рак легень [12], застійної серцевої недостатності [13], діабет [14] та астма [15]. Крім того, висока концентрація газоподібного водороду в диханні вказує на наявність бактеріального росту в тонкій кишці у пацієнтів, що страждають такими симптомами, як тошнота, здуття живота, рвота, діарея, втрата апетиту та ваги [16]. Ацетон вважається важливим біомаркером діабету 1 типу і, відповідно, повідомляє,

що видихаєме діабетиком повітря містить більш високе значення концентрації ацетону ($> 1,8$ частин на мільйон) за порівнянням із здоровими людьми ($0,3-0,9$ частин на мільйон) [17]. Контроль вмісту ацетону у видихаємому повітрі може розглядатись як корисний спосіб спостереження за пацієнтами, що притримуються приписаного режиму харчування, а також для спостереження за пацієнтами з діабетом [18]. Крім того, існує кореляція між ацетоном та рівнями глюкози в крові, і, таким чином, його моніторинг може використовуватися для контролю інсуліну [19].

Концентрацію ЛОС можна виміряти за допомогою стандартних методів, таких як газова хроматографія, мас-спектрометрія [20] та високоефективна рідинна хроматографія [21]. Ці методи володіють високою чутливістю та точністю для виявлення різних ЛОС. Проте вони громоздкі, складні, дорогі, трудомісткі та потребують кваліфікованих операторів для контролю газу [22].

Тому вкрай необхідна розробка надійного, недорогого, невеликого, портативного та швидкого пристрою, який може легко виявити пари ацетону.

Серед різних датчиків газу резистивні датчики газу дуже популярні завдяки простому принципу роботи, невеликому розміру, високій чутливості та низькій вартості [23]. Резистивні датчики газу виявляють навколишню газову суміш, зменшуючи її електричний захист і часто виробляються з оксидів металів [24].

У порівнянні зі звичайними методами низькорозмірний наноструктурований ZnO завдяки чудовим хімічним, фізичним і чутливим властивостями [25-27] може бути хорошим кандидатом для виявлення ЛОС [28-32].

Деталі дослідження

У наявних дослідженнях вивчалася чутливість тонких плівок ZnO до газів водню і метану і оптимізувалася чутливість тонких плівок ZnO щодо методу осадження [26], умов післявідпалу [27], а також товщини [33]. Грунтуючись на знаннях, отриманих з даних робіт, тонка плівка Zn товщиною 100 нм була нанесена на підкладку SiO_2 / Si методом електронно-променевого випаровування, а потім піддана подальшому відпалу в горизонтальній трубчастій печі при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з потоком кисню 200 стандартних кубічних сантиметрів за хвилину протягом

60 хв. Детальна інформація про підготовку підкладки, умови осадження і після віджигальних процесах приведена в роботі. [27].

Структурно, морфологічно і хімічно зразок характеризували за допомогою рентгенівського дифрактометра Philips з кроком $0,02^{\circ}$ і часом кроку 1 с, польової емісійної скануючої електронної мікроскопії (CamScan MV2300, Чехія і Англія). Для виготовлення газочутливих елементів на основі тонкої плівки ZnO на тонку плівку ZnO методом електронного променевого випаровування була нанесена пара Au електродів розміром $3 \times 3\text{ мм}^2$ з використанням маски, призначеної для використання в цьому додатку. Електричний опір зразка було виміряно в сухому повітрі і в присутності великої кількості парів ЛОС, включаючи ацетон (C_2H_6O), формальдегід (CH_2O), оцтова кислота (CH_3COOH), мурашина кислота (CH_2O_2), ацетилен (C_2H_2), толуол (C_7H_8), бензол (C_6H_6), етанол (C_2H_5OH), метанол (CH_3OH) і ізопропанол (C_3H_7OH) в інтервалі температур $200-400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Схема і установка газовимірювальної системи і методика розрахунку концентрації і обсягу закачування парів наведені в [27, 30] відповідно. Основні параметри, які будуть використовуватися для дослідження чутливих властивостей, перераховані нижче:

- Відгук (S) визначається як відношення R_a / R_g ($S = R_a / R_g$), де R_a і R_g - опір металооксидних напівпровідників в повітрі і наявності летючих парів відповідно [28].
- Час відгуку або відновлення оцінювалося як час, за який вихідний сигнал датчика досяг 90% свого насичення після подачі або виключення цільового [28].
- Селективність датчика визначається як відношення його реакції до певного об'єкту до реакції інших об'єктів, як $K = S_A / S_B$. S_A і S_B - це відгуки датчика на цільовий газ (газ A) і заважаючий газ (газ B) відповідно [34].
- Межа виявлення - це найменша кількість аналіту / пару, яку може виявити датчик [26].
- Відтворюваність сенсора оцінюється по зміні чутливості після багаторазового перемикання між станом «вкл» і «викл» [34].
- Стабільність - це параметр для оцінки здатності датчика зберігати свої властивості, коли він безперервно використовується у екстремальних середовищах протягом тривалого часу [32].

Результати та обговорення

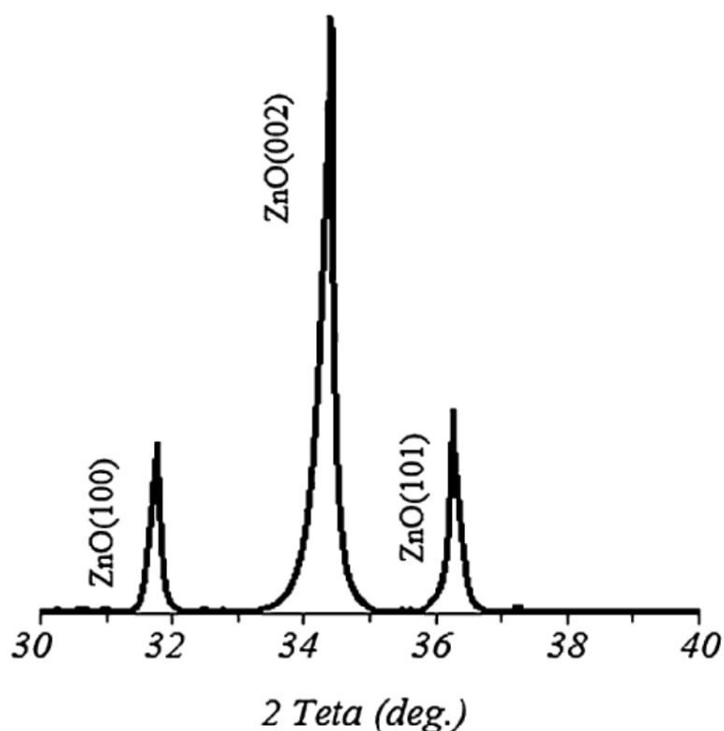


Рис.1. Рентгенограма отриманої тонкої плівки ZnO

На рис. 1. представлена рентгенограма тонкої плівки ZnO, отриманої в ході цього дослідження. Дифракційні лінії дуже добре збігаються з лініями, наведеними на карті JCPDS № 36-1451, що стосується гексагональної структури вюрцита. Легко помітити, що орієнтація (002) є кращою, а отриманий зразок має велику частку граней (002). Хімічний склад тонкої плівки ZnO визначається за допомогою енергодисперсійного рентгенівського (EDX) аналізу, а EDX-спектр зразка показаний на рис. 2.

Результат показує, що відношення O до Zn становить 1,15 і підтверджується ZnO структура. На рис. 3 представлена мікрофотографія FESEM тонкої плівки ZnO. Видно, що зразок демонструє структуру нанолістів. Докладне дослідження залежності кристалографічної структури, хімічного складу і морфології поверхні від методу осадження і процесу віджигу було проведено в попередніх дослідженнях [25-27].

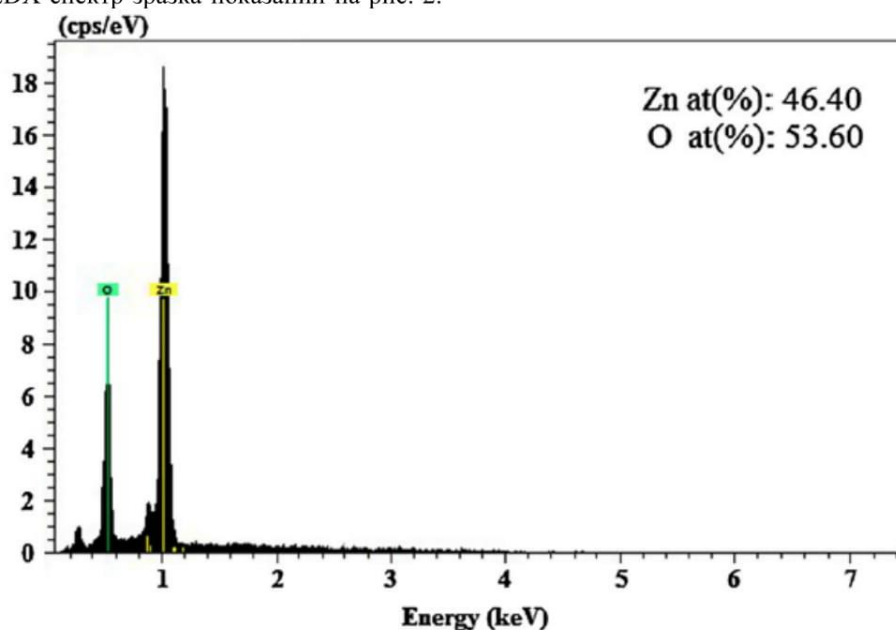


Рис. 2. Енергодисперсійний рентгенівський (EDX) спектр тонкої плівки ZnO.

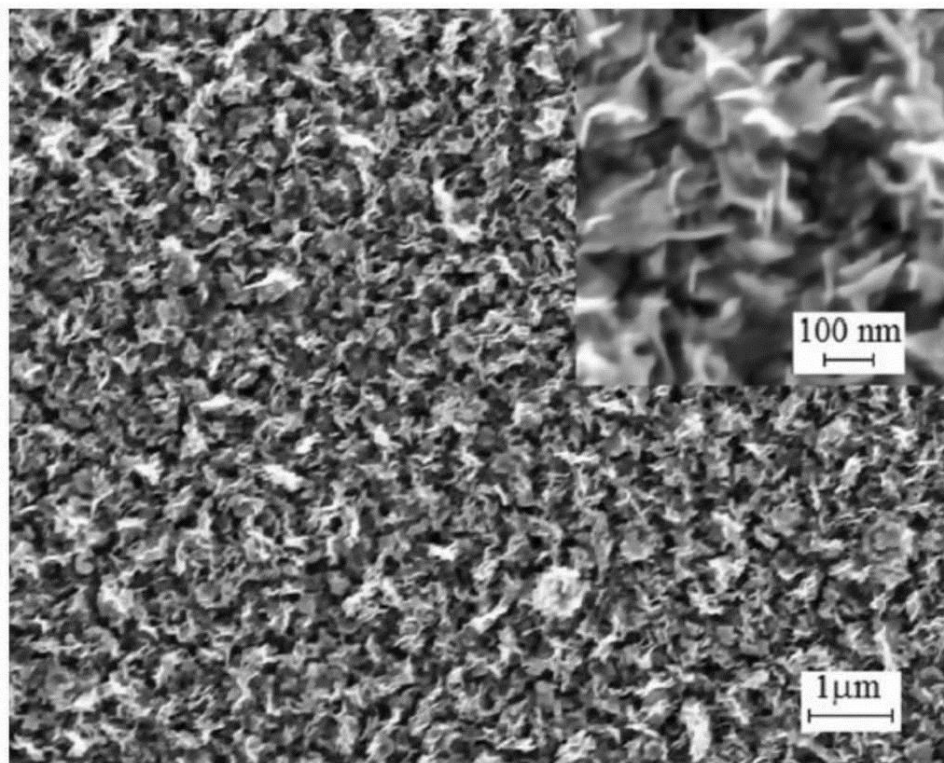


Рис. 3. Мікрофотографія FESEM тонкої плівки ZnO.

Для дослідження чутливості зразка, отриманого в даній роботі, для виявлення різних парів ЛОС, згаданих в попередніх розділах, електричний опір було виміряно на повітрі і в присутності концентрації різних парів ЛОС 100 ppm в діапазоні температур 200-400 °C. Реакція зразка на різні леткі органічні сполуки при різних температурах наведено в таблиці 1, а гістограма цих даних показана на рис. 4. Слід зазначити, що найвище значення реакції для різних парів досягається при різних температурах в наступному порядку: формальдегід (11) при 360 °C, оцтова кислота (11) при 320 °C, ацетилен (8) при 360 °C, мурашина кислота (7) при 360 °C, толуол (8) при 360 °C, бензол (7) при 360 °C, ацетон (30) при 280 °C, етанол (14) при 320 °C, метанол (10) при 360 °C і ізопропанол (23) при 280 °C. Така поведінка може бути пов'язана з тим, що енергія адсорбції, реакції і десорбції різних парів на поверхні плівки розрізняється. З цих даних також можна зробити висновок, що найбільша чутливість пов'язана з парами ацетону при різних температурах; проте він стає максимальним при робочій температурі 280 °C. На рис.5 показана селективність тонкої плівки ZnO по відношенню до ацетону в порівнянні з іншими парами при робочій температурі 280 °C. Видно, що тонка плівка ZnO, отримана в цій роботі, демонструє чудову селективність до парів ацетону в порівнянні з іншими ЛОС. Щоб пояс-

нити таку поведінку, варто почати з огляду механізму виявлення парів ЛОС тонкої плівки ZnO. Коли ZnO піддається впливу повітря, молекули кисню хемосорбуються на поверхні плівки в різних формах, таких як іони O_2^- , O^- або O^{2-} , за рахунок захоплення електронів із зони провідності. Перенесення електронів із зони провідності знижує щільність вільних носіїв і викликає утворення збідненої електронами області на поверхні плівки, що, в свою чергу, збільшує опір плівки ZnO [35]. Після цього тонка плівка ZnO (металооксидний напівпровідник n-типу) піддається впливу парів ЛОС, адсорбований пар реагує з хемосорбованими аніонами кисню на поверхні плівки, а потім іони кисню вивільняють захоплені електрони назад в зону провідності, що призводить до зменшення опору датчика. Рентгеноструктурний аналіз показує, що отриманий зразок має велику частку граней (002), і добре відомо, що всі атоми Zn на (002) поверхні гексагонального ZnO є ненасиченими координованими, демонструючи найбільш звисаючі частини. Ці обірані зв'язки призводять до переваги відкритих полярних граней (002), які сильно поляризовані і містять більше згаданих вище кисневих вакансій [28, 36]. З іншого боку, ацетон в порівнянні з іншими дослідженими в даній роботі ЛОС має найбільший дипольний момент (таблиця 2), що, в свою чергу, полегшує адсорбцію і процеси реакції з полярними гранями (002) при більш низькій температурі [28].

Таблиця 1.

Реакція тонкої плівки ZnO , отриманої в даній роботі, на 100 ppm різних парів ЛОС при різних температурах.

Пари	Формула	200°C	240°C	280°C	320°C	360°C	400°C
Формальдегід	CH_2O	-	2	5	8	11	8
Оцтова кислота	$C_2H_4O_2$	1.5	3	6	11	8	7
Ацетилен	C_2H_2	-	-	2	5	8	6
Мурашина кислота	$C_2H_2O_2$	-	-	1.5	4	7	6
Толуол	C_7H_8	-	-	3	5	8	5.5
Бензол	C_6H_6	-	-	2	4	7	5
Ацетон	C_3H_6O	11	20	30	22	16	13
Етанол	C_2H_5OH	2	4	7	14	10	8
Метанол	CH_3OH	-	1.5	4	8	10	8
Ізопропанол	C_3H_7OH	7	14	23	17	12	9

Для дослідження межі виявлення тонка плівка ZnO піддавалася впливу парів ЛОС з різними концентраціями в діапазоні 5-400 частин на мільйон при відповідній робочій температурі, і найкращі результати були отримані в наступному порядку: 2,5 для 20 частин на мільйон формальдегіду при 360 °C, 2 для 20 ppm оцтової кислоти при 320 °C, 4 для

50 ppm ацетилену при 360 °C, 3 для 50 ppm мурашиної кислоти при 360 °C, 4 для 50 ppm толуолу при 360 °C, 3 для 50 ppm бензолу при 360 °C, 2 для 10 ppm ацетону при 280 °C, 3 для 20 ppm етанолу при 320 °C, 2,5 для 20 ppm метанолу при 360 °C і 5 для 20 ppm ізопропанолу при 280 °C.

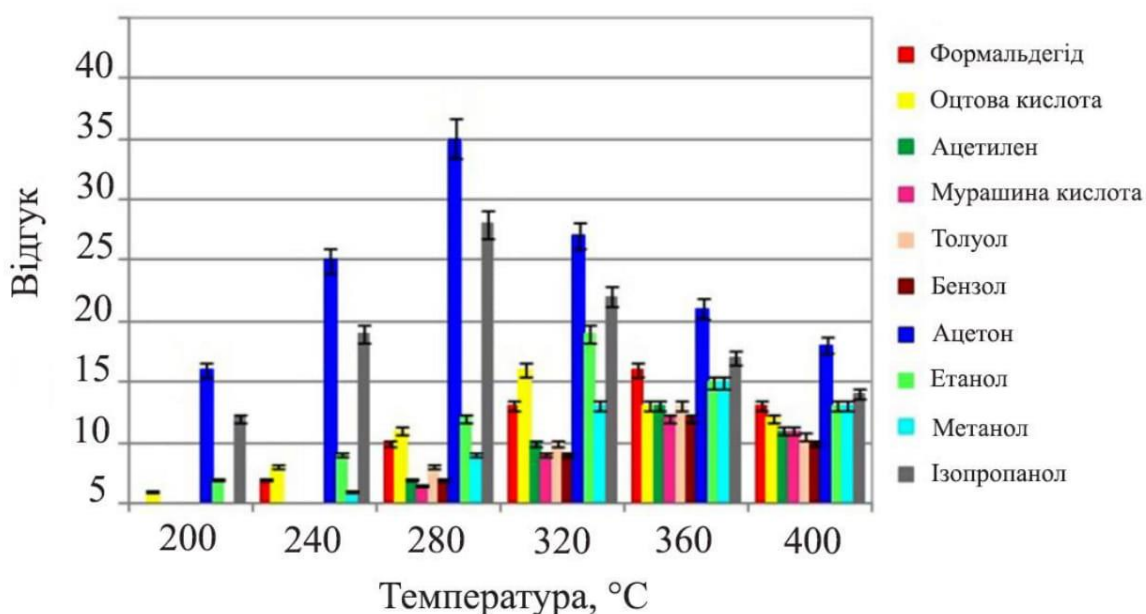


Рис.4. Електричний відгук тонкої плівки ZnO на різні пари ЛОС при різних температурах.

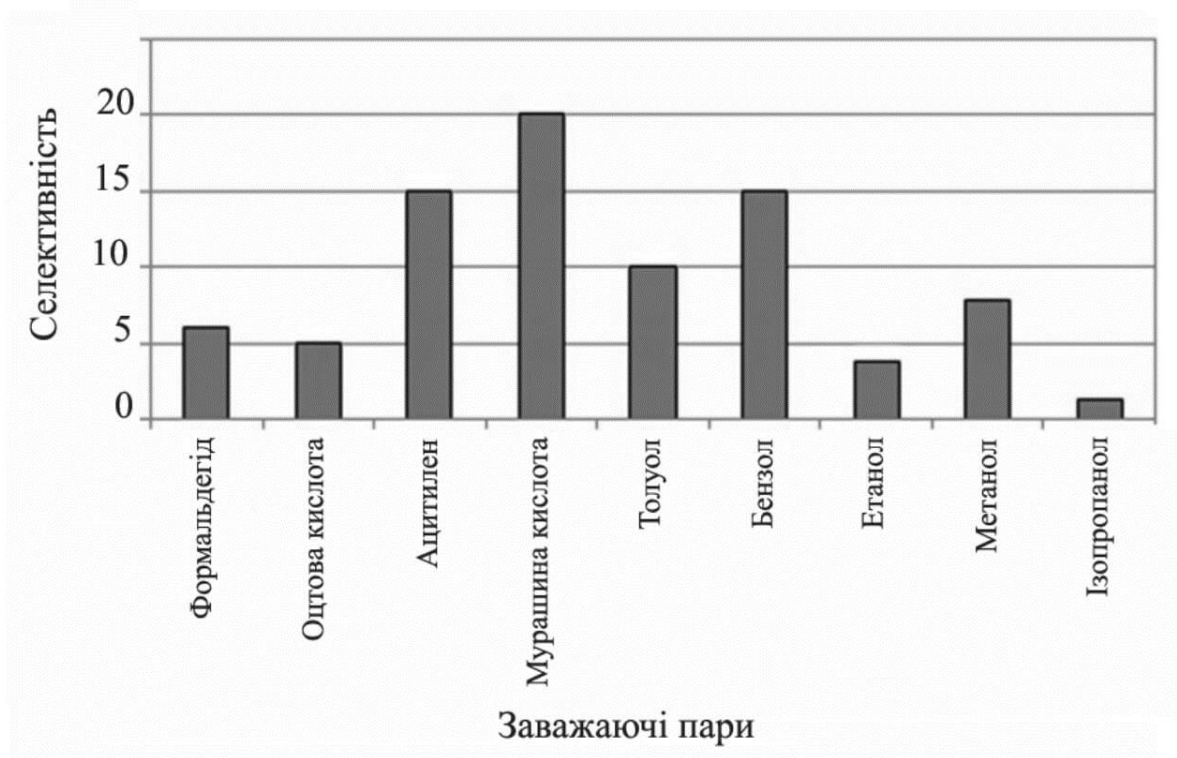


Рис.5. Селективність тонкої плівки ZnO . Цільовий пар: ацетон, робоча температура: $280^{\circ}C$

З цих досліджень можна зробити висновок, що датчик на основі тонкої плівки ZnO , підготовлений в цьому дослідженні, показує кращу чутливість, селективність і межу виявлення парів ацетону в порівнянні з іншими парами ЛОС, вивченими в цій роботі.

Таблиця 2.

Дипольний момент різних парів ЛОС, використаних в даній роботі [37].

Пари	Дипольний момент
Формальдегід	2.33
Оцтова кислота	1.7
Ацетилен	0
Мурашина кислота	1.41
Толуол	0.0375
Бензол	0
Ацетон	2.88
Етанол	1.69
Метанол	1.7
Ізопропанол	1.58

На рисунку 6 показані динамічні зміни відгуку тонкої плівки ZnO , яка піддавалася впливу парів ацетону з різними концентраціями (10-300 частин на мільйон) при робочій температурі $280^{\circ}C$. Відгук, час відгуку і час відновлення в залежності від концентрації ацетону, отримані з кривих на рис.6, показані на рис.7. Можна помітити, що збільшення концентрації ацетону викликає посилення відгуку і

зменшення часу відгуку. Цілком логічно, що збільшення концентрації ацетону призводить до того, що більша кількість атомів пару реагує з поверхнею плівки ZnO в одиницю часу, і в результаті зміни опору відбуваються більше і швидше. Однак очікується, що датчик насичується, коли всі поверхневі атоми вступають в реакцію з атомами пару.

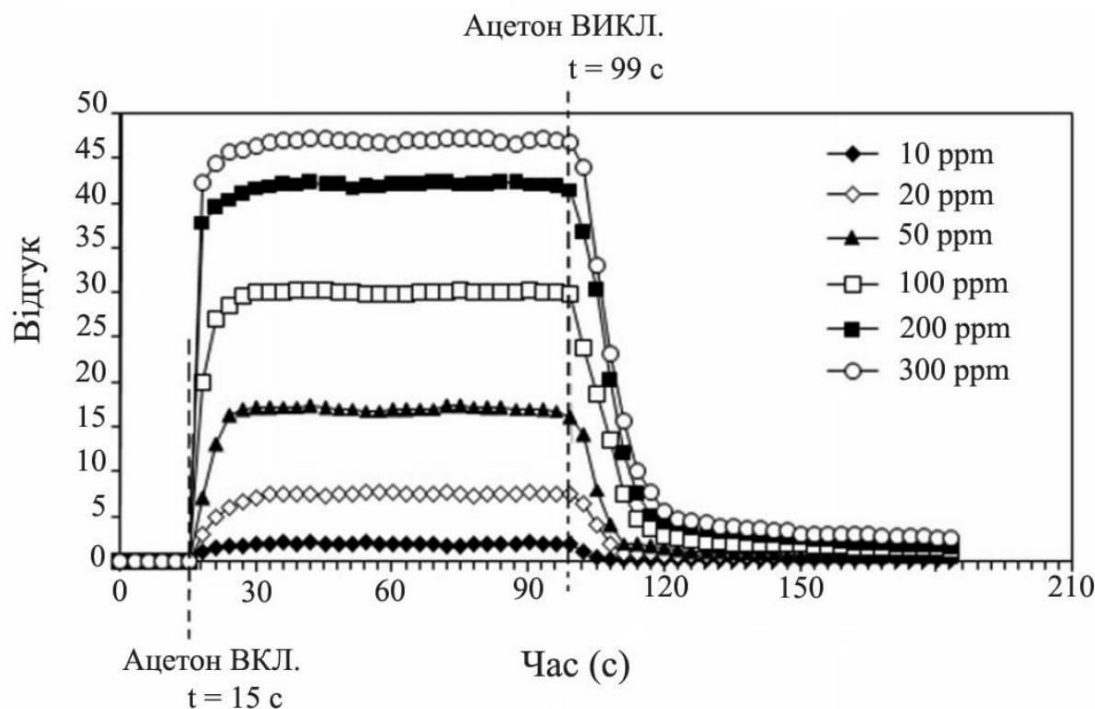


Рис.6 Динамічний відгук тонкої плівки ZnO, для різних концентрацій парів ацетону при робочій температурі 280 °C.

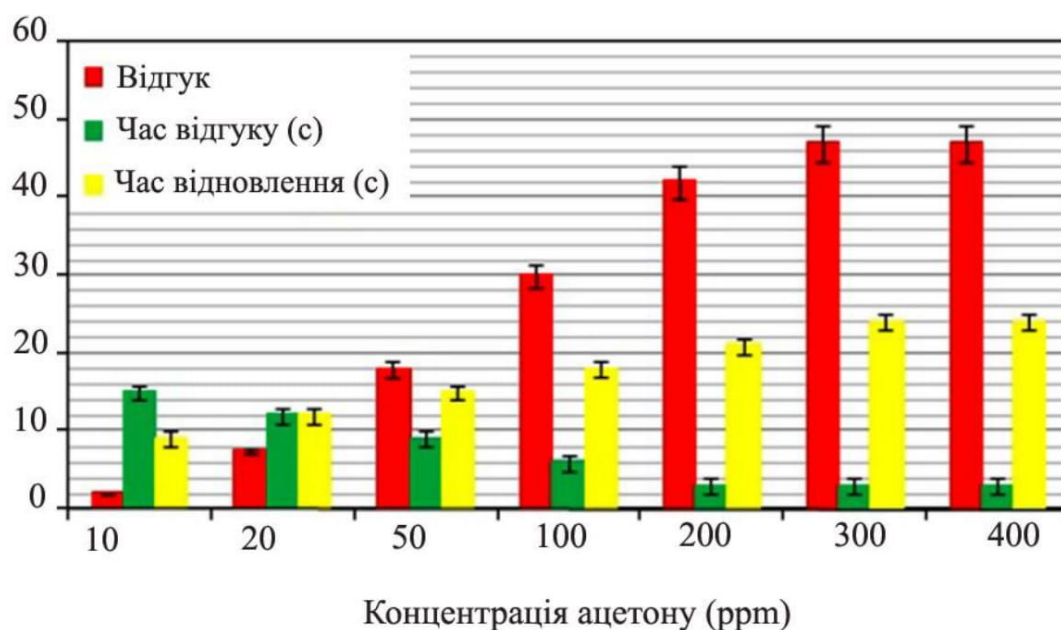


Рис.7 Відгук, час відгуку і час відновлення тонкої плівки ZnO, як функція концентрації ацетону при робочій температурі 280 °C.

Подробиці опублікованих робіт по чутливості тонких плівок ZnO до газів ацетону, отриманих різними методами [23, 28, 35, 38-41], і результати цих досліджень наведені в таблиці 3. Порівняння результатів показує багато відмінностей між виготовленими різними методами зразками; проте, схоже, що зразок, розглянутий в цій роботі, може бути хорошим кандидатом в якості сенсора ацетону. Відмінності між результатами, наведеними в таблиці 3, можуть бути пов'язані з різними факторами, такими

як спосіб і умови виготовлення, підкладка, товщина і електрод, які, в свою чергу, впливають на кристалічність, пористість, морфологію поверхні, а також на механізм виміру.

Крім чистого ZnO, є багато повідомлень про чутливість до парів ацетону інших напівпровідників оксидів металів, таких як WO_3 [42], $\alpha-Fe_2O_3$ [43], In_2O_3 [44], SnO_2 [45] і Fe_2O_4 [46] легований ZnO [38, 47, 48], зведення їх результатів наведено в таблиці 4. З результатів, наведених в цій роботі і таблицях

3 та 4, можна зробити висновок, що ZnO добре підходить для виявлення парів ацетону.

Щоб вивчити відтворюваність сенсора ацетону на основі тонкої плівки ZnO , реакцію зразка тестували на 100 ppm ацетону при робочій температурі 280 °C три рази поспіль. Результати цього тесту представлені на рис. 8 і показують хорошу відтворюваність зразка. Також була досліджена стабільність ацетонового сенсора на основі тонкої плівки ZnO . З цією метою проведено тестування реакції зразка на 100 ppm ацетону при робочій температурі 280 °C в залежності від дня з кроком 3 дні протягом 21 дня (рис. 9). Можна бачити, що відгук зразка

зменшується з проміжком часу з 30 до 26 (стабільність близько 87%), а потім встановлюється сталий стан. Зменшення відгуку може бути пов'язано з реакцією поверхні плівки з навколишнім середовищем між і під час вимірювань, особливо з вологістю [34]. Також варто відзначити, що вимірювання чутливості в цьому дослідженні проводилися в сухому повітрі, в той час як на чутливість датчика на основі ZnO може впливати відносна вологість. Про вплив відносної вологості на чутливість газового сенсора на основі ZnO можна також знайти в літературі [49-51].

Таблиця 3.

Детальна інформація про опубліковані роботи по чутливості до газу ацетону тонких плівок чистого ZnO , отриманих різними методами.

Метод підготовки (морфологія) (Товщина)	Електрод	Підкладка	Робоча температура	Межа виявлення (ppm)	Відгук	Час відгуку/віднов (с)	Джерела
Піроліз розпиленням (гранульований) (250-300 нм)	Срібна паста (на плівці)	Скло	300	100 25	~46% ^a ~21% ^a	-	[38]
Гідротермальний (як квітка)	Au	керамічна трубка	300	100 50	18.6 ^b ~4 ^b	7/70 -	[28]
Гідротермальний (наностержень)	Pt (на підкладці)	SiO ₂ /Si	300	100	30.4 ^b	5/15	[39]
Гідротермальний (порожнисті мезопористі мікросфери)	Au	керамічна трубка	390	100 10	7.7 ^b 2.6 ^b	- 3/5	[40]
РЧ розпорошення (гранульоване) (250 нм)	Pt/Ti (на підкладці)	SiO ₂ /Si	400	30	~10% ^a	-	[52]
Золь - гель центрифугування (гранульоване) (80 нм)	Ru (на плівці)	окис алюмінію	200	100	5.76 ^b	30/72	[41]
Електроспіннінг (наночастинки)	Au	керамічна трубка	340	100 5	105 ^b 36 ^b	11/18 -	[35]
Електронний пучок і післявіджиг (100 нм)	Au	SiO ₂ /Si	280	100 10	30 ^b 2 ^b	6/18 15/9	Ця робота

$$^a \frac{R_a - R_g}{R_a} \cdot 100$$

^b R_a/R_g , (~): значення, наведені в стовпці 6, були отримані з літературних кривих і можуть бути неточними.

Таблиця 4.

Детальна інформація про опубліковані роботи по чутливості до газу ацетону легованих тонких плівок ZnO та інших напівпровідників з оксидів металів.

Матеріал	Робоча температура	Межа виявлення (ppm)	Відгук	Res./Rec. час (с)	Джерела
WO ₃	300	200	~108% ^a	237	[42]
Au-WO ₃	300	200	~131% ^a	98	[42]
a-Fe ₂ O ₃	300	100	10 ^b	33	[43]
a-Fe ₂ O ₃ -Au	260	100	20 ^b	26	[43]
In ₂ O ₃	400	25	7 ^b	-	[44]
SnO ₂	240	50	6.5 ^b	-	[45]
Se-легований Fe ₂ O ₄	200	2000	~157% ^a	38	[46]
In-легований ZnO	300	100	96.8 ^c	-	[38]
Sn-легований ZnO	300	400	~131% ^a	-	[47]
Co-легований ZnO	360	100	16 ^a	-	[48]

$$^a R_a/R_g \cdot 100$$

$$^b R_a/R_g, (~)$$

^c $\frac{R_a - R_g}{R_a} \cdot 100$: значення, наведені в стовпці 5, отримані з літературних кривих і можуть бути неточними.

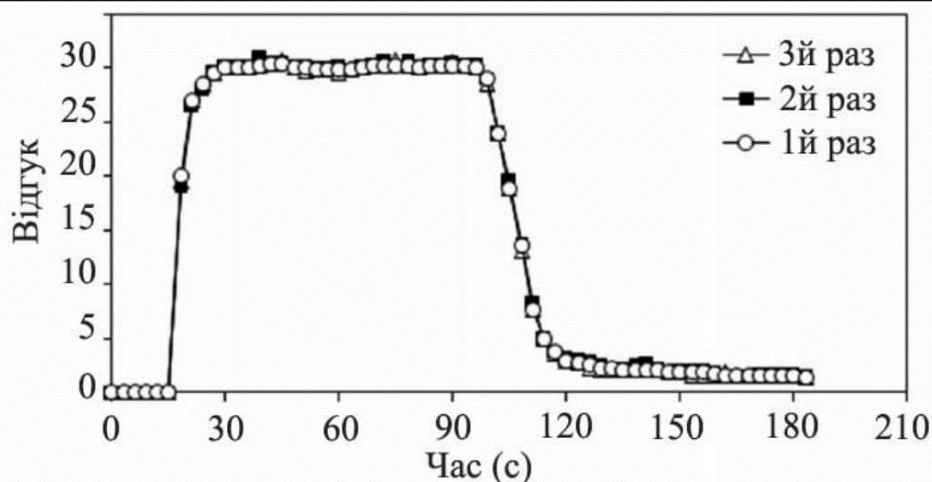


Рис.8. Динамічний відгук тонкої плівки ZnO, отриманої в цій роботі, на ацетон з концентрацією 100 ppm при робочій температурі 280 °C протягом трьох раз, тест відтворюваності датчика

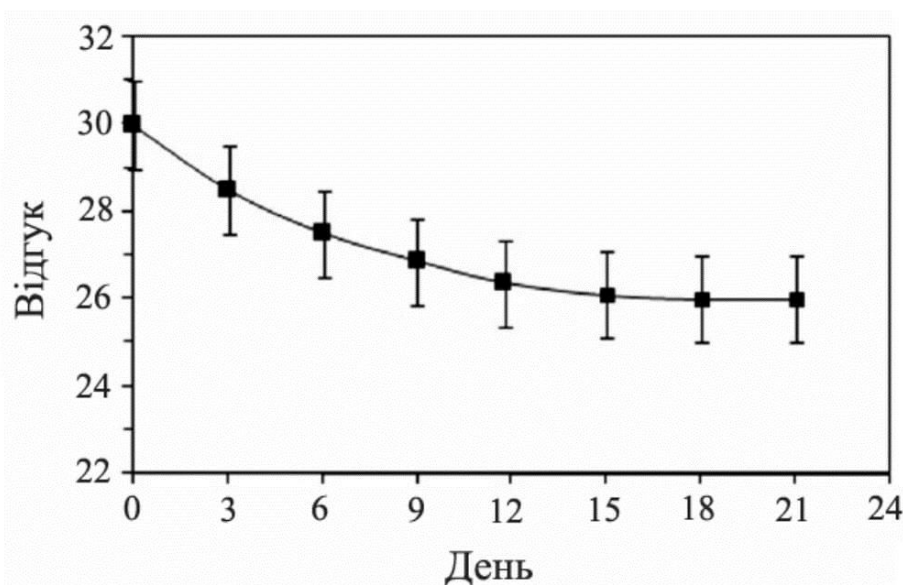


Рис.9. Електричний відгук ацетонового сенсора на основі тонкої плівки ZnO, підготовлений в даній роботі в якості тесту стабільності сенсора.

Висновки

Тонкі плівки ZnO товщиною 100 нм з гексагональною кристалграфічною структурою вюрцита і кращою орієнтацією (002) були проаналізовані відповідно до знань, отриманими в ході попередніх досліджень, а саме осадженням методом випаровування електронним пучком на підкладку SiO_2/Si та подальшою обробкою. Віджиг при 500 °C з потоком кисню 200 sccm протягом 60 хв. Чутливість і селективність зразка були оптимізовані по відношенню до різних парів ЛОС і робочій температурі. Межа виявлення зразка також досліджувалася в діапазоні 5-400 ppm. Зразок показав кращу чутливість, селективність, а також межу виявлення до парів ацетону в порівнянні з іншими парами в діапазоні температур 200-400 °C, тоді як зазначені параметри були оптимальними при робочій температурі 280 °C. Ацетоновий сенсор на основі тонкої плівки ZnO також показав чудову відтворюваність і стабільність близько 87% при робочій температурі 280 °C.

Список літератури

1. Mirzaei, A.; Leonardi, S.G.; Neri, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceram. Int.* 2016, 42, 15119–15141. [CrossRef]
2. Cicoletta, A. Volatile Organic Compounds (VOC): Definition, classification and properties. *Rev. Mal. Respir.* 2008, 25, 155–163. [CrossRef]
3. Zhang, D.; Fan, Y.; Li, G.; Du, W.; Li, R.; Liu, Y.; Cheng, Z.; Xu, J. Biomimetic synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and their application in high performance acetone gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2020, 302, 127187. [CrossRef]
4. Morgott, D.A. Acetone. *J. Patty's Toxicol.* 2001. [CrossRef]
5. Abdelghani, R.; Shokry Hassan, H.; Morsi, I.; Kashyout, A.B. Nano-architecture of highly sensitive SnO_2 -based gas sensors for acetone and ammonia using molecular imprinting technique. *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 297, 126668. [CrossRef]

6. Yang, X.; Hao, X.; Liu, T.; Liu, F.; Wang, B.; Ma, C.; Liang, X.; Yang, C.; Zhu, H.; Zheng, J.; et al. CeO₂-based mixed potential type acetone sensor using La_{1-x}Sr_xCoO₃ sensing electrode. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 269, 118–126. [CrossRef]
7. Šetka, M.; Bahos, F.A.; Matatagui, D.; Gràcia, I.; Figueras, E.; Drbohlavová, J.; Vallejos, S. Love wave sensors with silver modified polypyrrole nanoparticles for VOCs monitoring. *Sensors* 2020, 20, 1432. [CrossRef] [PubMed]
8. Baharuddin, A.A.; Ang, B.C.; Haseeb, A.S.M.A.; Wong, Y.C.; Wong, Y.H. Advances in chemiresistive sensors for acetone gas detection. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019, 103, 104616. [CrossRef]
9. Masikini, M.; Chowdhury, M.; Nemraoui, O. Metal oxides: Application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 037537. [CrossRef]
10. Amann, A.; Poupart, G.; Telser, S.; Ledochowski, M.; Schmid, A.; Mechtcheriakov, S. Applications of breath gas analysis in medicine. *Int. J. Mass Spectrom.* 2004, 239, 227–233. [CrossRef]
11. Goto, T.; Itoh, T.; Akamatsu, T.; Sasaki, Y.; Sato, K.; Shin, W. Heat transfer control of micro-thermoelectric gas sensor for breath gas monitoring. *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 249, 571–580. [CrossRef]
12. Bajtarevic, A.; Ager, C.; Pienz, M.; Klieber, M.; Schwarz, K.; Ligor, M.; Ligor, T.; Filipiak, W.; Denz, H.; Fiegl, M.; et al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath. *BMC Cancer* 2009, 9, 348. [CrossRef] [PubMed]
13. Kupari, M.; Lommi, J.; Ventilä, M.; Karjalainen, U. Breath acetone in congestive heart failure. *Am. J. Cardiol.* 1995, 76, 1076–1078. [CrossRef]
14. Chuang, M.-Y.; Lin, Y.-T.; Tung, T.-W.; Chang, L.-Y.; Zan, H.-W.; Meng, H.-F.; Lu, C.-J.; Tao, Y.-T. Room-temperature-operated organic-based acetone gas sensor for breath analysis. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 260, 593–600. [CrossRef]
15. Sujono, H.A.; Rivai, M.; Amin, M. Asthma identification using gas sensors and support vector machine. *Telecommun. Comput. Electron. Control* 2018, 16, 1468–1480. [CrossRef]
16. Nguyen, K.; Hung, C.M.; Ngoc, T.M.; Le, D.T.T.; Nguyen, D.H.; Van, D.N.; Van, H.N. Low-temperature prototype hydrogen sensors using Pd-decorated SnO₂ nanowires for exhaled breath applications. *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 253, 156–163. [CrossRef]
17. Zhang, S.; Jiang, W.; Li, Y.; Yang, X.; Sun, P.; Liu, F.; Yan, X.; Gao, Y.; Liang, X.; Ma, J.; et al. Highly-sensitivity acetone sensors based on spinel-type oxide (NiFe₂O₄) through optimization of porous structure. *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 291, 266–274. [CrossRef]
18. Righettoni, M.; Tricoli, A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. *J. Breath Res.* 2011, 5, 037109. [CrossRef]
19. Teshima, N.; Li, J.; Toda, K.; Dasgupta, P.K. Determination of acetone in breath. *Anal. Chim. Acta* 2005, 535, 189–199. [CrossRef]
20. Deng, C.; Zhang, J.; Yu, X.; Zhang, W.; Zhang, X. Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *J. Chromatogr. B* 2004, 810, 269–275. [CrossRef]
21. Sekine, Y.; Toyooka, S.; Watts, S.F. Determination of acetaldehyde and acetone emanating from human skin using a passive flux sampler—HPLC system. *J. Chromatogr. B* 2007, 859, 201–207. [CrossRef] [PubMed]
22. Mirzaei, A.; Kim, S.S.; Kim, H.W. Resistance-based H₂S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances. *J. Hazard. Mater.* 2018, 357, 314–331. [CrossRef] [PubMed]
23. Mirzaei, A.; Janghorban, K.; Hashemi, B.; Bonyani, M.; Leonardi, S.G.; Neri, G. A novel gas sensor based on Ag/Fe₂O₃ core-shell nanocomposites. *Ceram. Int.* 2016, 42, 18974–18982. [CrossRef]
24. Ayesh, A.I.; Alyafei, A.A.; Anjum, R.S.; Mohamed, R.M.; Abuharb, M.B.; Salah, B.; El-Muraikhi, M. Production of sensitive gas sensors using CuO/SnO₂ nanoparticles. *Appl. Phys. A* 2019, 125, 550. [CrossRef]
25. Khojier, K.; Savaloni, H.; Amani, E.: Influence of annealing conditions on the crystallographic structure, chemical composition and luminescence of ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* 289, 564–570 (2014)
26. Teimoori, F.; Khojier, K.; Dehnavi, N.Z.: Investigation on the electrical and methane gas-sensing properties of ZnO thin films produced by different methods. *J. Elec. Mater.* 45, 4881–4889 (2016)
27. Khojier, K.; Savaloni, H.: Improving the H₂ gas sensitivity of ZnO thin films by modifying the annealing conditions. *J. Elec. Mater.* 44, 3458–3464 (2015)
28. Peng, C.; Guo, J.; Yang, W.; Shi, C.; Liu, M.; Zheng, Y.; Xu, J.; Chen, P.; Huang, T.; Yang, Y.: Synthesis of three-dimensional flower-like hierarchical ZnO nanostructure and its enhanced acetone gas sensing properties. *J. Alloy. Compd.* 654, 371–378 (2016)
29. Muthukrishnan, K.; Vanaraja, M.; Boomadevi, S.; Karn, R.K.; Singh, V.; Singh, P.K.; Pandiyan, K.: Studies on acetone sensing characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel dip coating. *J. Alloy. Compd.* 673, 138–143 (2016)
30. Luo, S.; Shen, Y.; Wu, Z.; Cao, M.; Gu, F.; Wang, L.: Enhanced ethanol sensing performance of mesoporous Sn-doped ZnO. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 41, 535–543 (2016)
31. Wei, S.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhou, M.: Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property. *Sens. Actuators B* 192, 480–487 (2014)
32. Mirzaei, A.; Leonardi, S.G.; Neri, G.: Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: a review. *Ceram. Int.* 42, 15119–15141 (2016)
33. Teimoori, F.; Khojier, K.; Dehnavi, N.Z.: On the dependence of H₂ gas sensitivity of ZnO thin films on film thickness. *Procedia Mater. Sci.* 11, 474–479 (2015)
34. Zolghadr, S.; Khojier, K.; Kimiagar, S.: Study of sensitivity and selectivity of a-Fe₂O₃ thin films for different toxic gases and alcohols. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 54, 6–13 (2016)

35. Bian, H., Ma, S., Sun, A., Xu, X., Yang, G., Yan, S., Gao, J., Zhang, Z., Zhu, H.: Improvement of acetone gas sensing performance of ZnO nanoparticles. *J. Alloy. Compd.* 658, 629–635 (2016)
36. Tian, S., Yang, F., Zeng, D., Xie, C.: Solution-processed gas sensors based on ZnO nanorods array with an exposed (0001) facet for enhanced gas-sensing properties. *J. Phys. Chem. C* 116, 10586–10591 (2012)
37. Dean, J.A.: *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York (1985)
38. Prajapati, C.S., Sahay, P.P.: Influence of In doping on the structural, optical and acetone sensing properties of ZnO nanoparticulate thin films. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 200–210 (2013)
39. Zeng, Y., Zhang, T., Yuan, M., Kang, M., Lu, G., Wang, R., Fan, H., He, Y., Yang, H.: Growth and selective acetone detection based on ZnO nanorod arrays. *Sens. Actuators B* 143, 93–98 (2009)
40. Li, Y., Li, D.L., Liu, J.C.: Optical and gas sensing properties of mesoporous hollow ZnO microspheres fabricated via a solvothermal method. *Chin. Chem. Lett.* 26, 304–308 (2015)
41. Kakati, N., Jee, S.H., Kim, S.H., Oh, J.Y., Yoon, Y.S.: Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors. *Thin Solid Films* 519, 494–498 (2010)
42. Kim, S., Park, S., Park, S., Lee, C.: Acetone sensing of Au and Pd-decorated WO₃ nanorod sensors. *Sens. Actuators B* 209, 180–185 (2015)
43. Kaneti, Y.V., Moriceau, J., Liu, M., Yuan, Y., Zakaria, Q., Jianga, X., Yu, A.: Hydrothermal synthesis of ternary α -Fe₂O₃-ZnO-Au nano composites with high gas-sensing performance. *Sens. Actuators B* 209, 889–897 (2015)
44. Vomiero, A., Bianchi, S., Comini, E., Faglia, G., Ferroni, M., Poli, N., Sberveglieri, G.: In₂O₃ nano wires for gas sensors: morphology and sensing characterization. *Thin Solid Films* 515, 8356–8359 (2007)
45. Mei, L., Deng, J., Yin, X., Zhang, M., Li, Q., Zhang, E., Xu, Z., Chen, L., Wang, T.: Ultra sensitive ethanol sensor based on 3D aloe-like SnO₂. *Sens. Actuators B* 166–167, 7–11 (2012)
46. Khandekar, M.S., Tarwal, N.L., Mulla, I.S., Suryavanshi, S.S.: Nanocrystalline Ce doped CoFe₂O₄ as an acetone gas sensor. *Ceram. Int.* 40, 447–452 (2014)
47. Li, X., Chang, Y., Long, Y.: Influence of Sn doping on ZnO sensing properties for ethanol and acetone. *Mater. Sci. Eng., C* 32, 817–821 (2012)
48. Liu, L., Li, S., Zhuang, J., Wang, L., Zhang, J., Li, H., Li, H., Liu, Z., Han, Y., Jiang, X., Zhang, P.: Improved selective acetone sensing properties of Co-doped ZnO nanofibers by electrospinning. *Sens. Actuators B* 155, 782–788 (2011)
49. Santra, S., Guha, P.K., Ali, S.Z., Hiralal, P., Unalan, H.E., Covington, J.A., Amaratunga, G.A.J., Milne, W.I., Gardner, J.W., Udrea, F.: ZnO nanowires grown on SOI CMOS substrate for ethanol sensing. *Sens. Actuators B* 146, 559–565 (2010)
50. Santra, S., De Luca, A., Bhaumik, S., Ali, S.Z., Udrea, F., Gardner, J.W., Ray, S.K., Guha, P.K.: Dip pen nanolithography deposited zinc oxide nanorods on a CMOS MEMS platform for ethanol sensing. *RSC Adv.* 5, 47609–47616 (2015)
51. Rakshit, T., Santra, S., Manna, I., Ray, S.K.: Enhanced sensitivity and selectivity of brush-like SnO₂ nanowire/ZnO nanorod heterostructure based sensor for volatile organic compounds. *RSC Adv.* 4, 36749–36756 (2014)
52. Al-Hardan, N.H., Abdullah, M.J., Abdul Aziz, A., Ahmad, H., Low, L.Y.: ZnO thin films for VOC sensing applications. *Vac.* 85, 101–106 (2010)