

УДК 621.382

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/11>**Гребьонкін Є.О.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Заворотний В.Ф.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ В ГАЗОВИХ МЕМС СЕНСОРАХ

Газові сенсори є важливими елементами для моніторингу якості повітря, контролю промислових викидів та забезпечення безпеки в багатьох сферах. Останні досягнення в мікроелектромеханічних системах (МЕМС) дозволяють створювати сенсори з компактними розмірами, низьким енергоспоживанням та високою чутливістю. Однак традиційні матеріали, такі як металооксиди, мають низьку селективність, повільний відгук та обмежений термін служби. Застосування наноматеріалів, включаючи вуглецеві нанотрубки, наночастинки металів, графен та напівпровідникові нанодроти, відкриває нові перспективи у розробці МЕМС сенсорів для підвищення їх чутливості, селективності та стабільності. У роботі проаналізовано принципи дії різних типів МЕМС сенсорів, таких як резистивні, оптичні, акустичні та теплові, з акцентом на їх переваги та обмеження. Розглянуто приклади вдосконалення сенсорів за рахунок модифікації наноматеріалами, зокрема використання оксидів металів, гібридних структур, графену та нанодротів. Особливу увагу приділено механізмам взаємодії газів із чутливими шарами на основі наноматеріалів. Проаналізовано переваги гетероструктур ZnO/TeO₂ у сенсорах NO₂, модифікацію ZnO графеном в сенсорах CO та використання нанодротів ZnO:GaNWs/MEMS в сенсорах H₂S. У роботі наведено результати порівняльного аналізу робочих характеристик МЕМС сенсорів різних типів, включаючи чутливість, час відгуку, вибірковість та робочі температури. Показано, що наноматеріали дозволяють розробляти ефективніші сенсорні системи завдяки їх унікальним фізико-хімічним властивостям, таким як висока площа поверхні, електропровідність та стабільність. Зроблено висновок про перспективність інтеграції наноматеріалів у сенсорні системи для вирішення сучасних задач газового аналізу, зокрема моніторингу токсичних газів у режимі реального часу. Подальші дослідження спрямовані на оптимізацію технологій синтезу та інтеграції наноматеріалів у МЕМС структури для створення сенсорів нового покоління, які поєднують високу ефективність із доступністю та довговічністю.

Ключові слова: МЕМС, газові сенсори, наноматеріали, нанотехнології.

Постановка проблеми. Швидка урбанізація та індустріалізація спричинили серйозну проблему забруднення повітря. Це помітно через збільшення кількості шкідливих і забруднюючих газів, що викидаються в навколишнє середовище. Серед цих забруднювачів – леткі органічні сполуки (ЛОС), а також токсичні гази, такі як вуглекислий газ, аміак, бензол, етанол і формальдегід [1, с. 98]. Присутність токсичних газів і ЛОС є небезпечною як для здоров'я людей, так і для довкілля. Серйозне забруднення повітря може знижувати функцію легень, викликати їх пошкодження та підвищувати уразливість людей до захворювань, таких як MERS-CoV та COVID-19 [2, с. 379]. Отже, виникає гостра потреба у ефективних методах моніторингу токсичних газів і ЛОС. З цією метою використовуються високочутливі аналітичні

методи, такі як газова хроматографія, спектрофотометрія та високоефективна рідинна хроматографія [3, с. 681]. Попри свою точність, ці методи мають недоліки, зокрема високу вартість, відсутність портативності та значне енергоспоживання. Крім того, для їх використання потрібна складна та тривала підготовка зразків, а також висококваліфікований персонал. Такі методи не здатні забезпечити отримання інформації про рівень впливу газів у режимі реального часу. Тому виникає потреба у доступних, компактних і зручних у використанні сенсорах газу. У цьому контексті мікроелектромеханічні системи (МЕМС) відіграють важливу роль [3, с. 681]. МЕМС-технології активно впроваджуються у сферу сенсорики завдяки перевагам, таким як висока чутливість, низьке енергоспоживання, компактні розміри та

значно нижча вартість виробництва порівняно з традиційними газовими сенсорами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У сучасній літературі приділено значну увагу розробці різних видів газових сенсорів МЕМС. Серед таких сенсорів виділяють кілька основних типів за принципом дії: резистивні [4, с. 314], оптичні [5, с. 94], акустичні [6, с. 2] та теплові [3, с. 681]. Зазвичай, в МЕМС газових сенсорах використовують оксиди металів, такі як SnO₂ і ZnO, які забезпечують високу чутливість, проте характеризуються низькою селективністю [7, с. 128999; 8, с. 2497]. На сьогодні розроблено МЕМС сенсори для детекції таких газів, як CO, H₂, NO₂, NH₃, CH₄, а також ЛОС [3, с. 681]. Наприклад, сенсори на основі SnO₂ активно використовуються для моніторингу горючих газів [3, с. 681], тоді як п'єзоелектричні пристрої знаходять застосування для контролю CO₂ у промислових умовах [3, с. 681]. Теплові сенсори ефективно використовуються для аналізу водню завдяки високій точності вимірювань [3, с. 681]. Однак сенсори, виготовлені з традиційних матеріалів, таких як оксиди металів, часто мають низьку селективність, чутливість до змін температури та вологості, а також швидке зношування. Це створює необхідність пошуку нових матеріалів і технологій, які могли б усунути ці недоліки. Одним із перспективних напрямів є застосування наноматеріалів, які завдяки своїм унікальним фізико-хімічним влас-

твостям можуть значно покращити характеристики МЕМС газових сенсорів.

Постановка завдання. Метою статті є проведення аналізу сучасних досліджень і оцінки перспектив використання наноматеріалів у МЕМС газових сенсорах, а також виявлення ключових напрямів для подальшого вдосконалення цих пристроїв.

Виклад основного матеріалу. Принцип дії та класифікація МЕМС газових сенсорів.

МЕМС газові сенсори базуються на зміні фізичних або хімічних властивостей чутливого шару при взаємодії з газом. Тому на сьогодні газові сенсори МЕМС за принципом дії можна поділити на наступні групи: резистивні [9, с. 107], оптичні [5, с. 95] та акустичні [6, с. 3] (рис. 1). Також на сьогодні досить перспективним є використання теплових ефектів в МЕМС газових сенсорах [3, с. 681].

Резистивний сенсор газу працює шляхом зміни опору чутливого елемента в результаті хімічних реакцій, що відбуваються під час процесів адсорбції та десорбції газу на поверхні чутливого матеріалу. Зміна провідності чутливого матеріалу перетворюється на вимірюваний електричний сигнал.

На початку 60-х років було винайдено перший газовий сенсор на основі оксиду металу, що використовував плівки оксиду цинку (ZnO) для визначення вуглекислого газу [4, с. 316]. Відтоді технологія сенсорів на основі оксидів металів активно

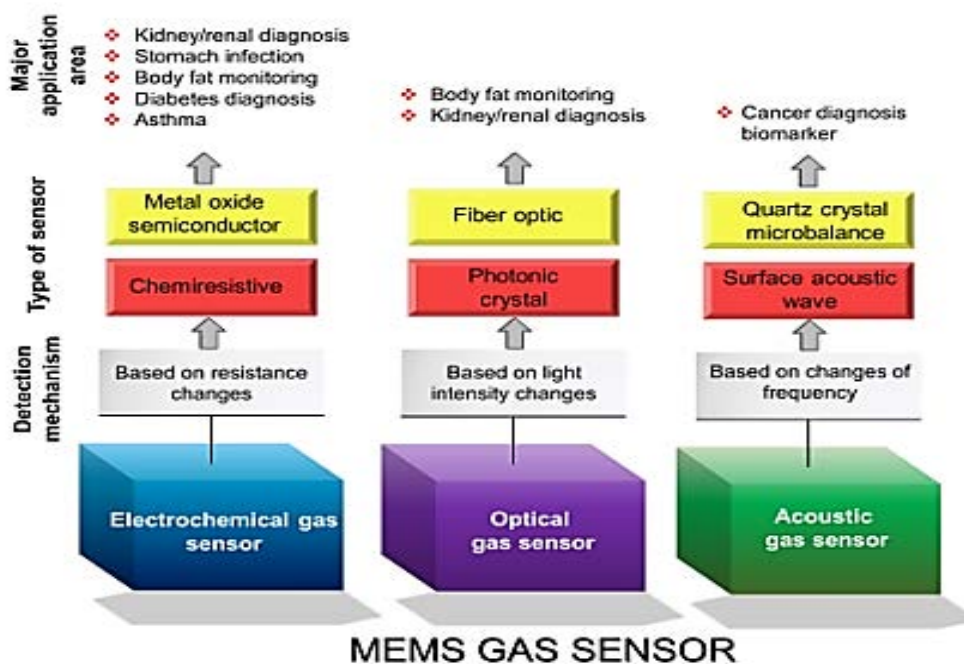


Рис. 1. Класифікація МЕМС-сенсорів газу [10, с. 18381]

досліджується для розширення її можливостей у більш широкому спектрі застосувань. Схема структури сенсора газу МЕМС наведена на рис. 2. Датчик має два металеві шари, розділені діелектриком: нижній метал слугує нагрівачем, тоді як верхній метал забезпечує електричне з'єднання з оксидом металу. Основний механізм роботи таких сенсорів базується на зміні вмісту хемосорбованого кисню на поверхні через присутність цільового газу. Металооксидні сенсори поділяються на n-тип і р-тип залежно від типу чутливого матеріалу, що обумовлює різну реакцію на той самий газ. При контакті з окислювальними газами, які діють як акцептори, для напівпровідників n-типу має місце зростання опору, а для р-типу – його зменшення.

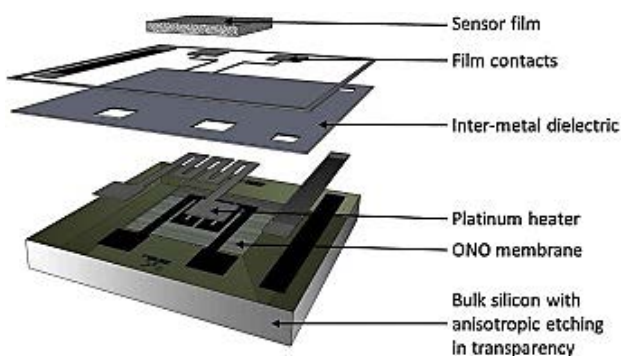


Рис. 2. Послідовність виготовлення газового МЕМС сенсора резистивного типу [11, с. 229]

Для відновлювальних газів, що діють як донори, спостерігається зворотний ефект: зменшення опору для n-типу і збільшення для р-типу. Металооксидні сенсори відомі своєю стабільністю, безпечністю, низькою вартістю та високою чутливістю до газів, особливо легких органічних сполук. Вони широко застосовуються в комерційних, побутових та промислових системах газового моніторингу [10, с. 18381]. Проте вони мають значний недолік – високе енергоспоживання через необхідність високих робочих температур (150–400°C) [4, с. 317; 12, с. 2090].

Оптичні сенсори газу. Сенсори газу на основі фотонно-кристалічних резонаторів та волоконно-оптичні газові сенсори є двома найпоширенішими типами оптичних МЕМС-сенсорів. З моменту винаходу оптичного волоконного ендоскопа в першій половині 20-го століття, волоконно-оптичні сенсори зазнали значного прогресу в галузі газової сенсорики [13, с. 1989]. Волоконно-оптичні газові сенсори привернули увагу дослідників завдяки своїм характеристикам виявлення та здатності моніторити токсичні гази. Волоконно-оптичні сенсори складаються з чутливої області, серцевини

та оболонки. Якщо показник заломлення зовнішнього шару менший, ніж у внутрішньої серцевини волокна, світло зазнає повного внутрішнього відбиття і буде поширюватися лише в серцевині [5, с. 95]. З іншого боку, якщо показники заломлення оболонки та серцевини близькі, світло буде проникати в оболонку. Для виготовлення волоконно-оптичних газових сенсорів необхідно видалити частину оболонки і на її місце нанести чутливий шар з великим показником заломлення, утворюючи модифіковану оболонку (рис. 3). В результаті утворюється газо-сенсорний інтерфейс між модифікованою оболонкою та газом. У присутності цільових газів оптичні властивості цієї модифікованої оболонки змінюються, і в результаті показник заломлення чутливого шару змінюється [14, с. 209]. Такі сенсори дозволяють виявляти незначні зміни вмісту газу, що пов'язані з амплітудою світлового імпульсу та часом його спаду.

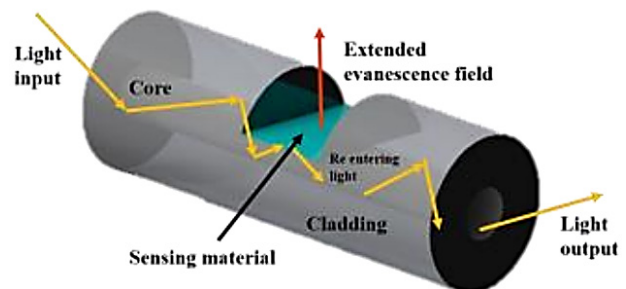


Рис. 3. Схематичне зображення оптичного МЕМС-сенсора газу [10, с. 18381]

Незважаючи на те, що волоконно-оптичні газові сенсори мають кілька переваг порівняно з іншими газовими сенсорами, зокрема високу чутливість, селективність і стабільність [15, с. 23325], вони мають обмеження в мініатюризації джерела світла та фотодетектора [16, с. 135]. Також вони схильні до впливу навколишнього світла, що створює перешкоди.

Акустичні газові сенсори отримали свою назву завдяки використанню механічної або акустичної хвилі для детекції газів [17, с. 69]. Акустичні сенсори забезпечують значно кращу здатність виявлення газу завдяки взаємодіям, які можуть бути виявлені навіть при низьких рівнях концентрації газів.

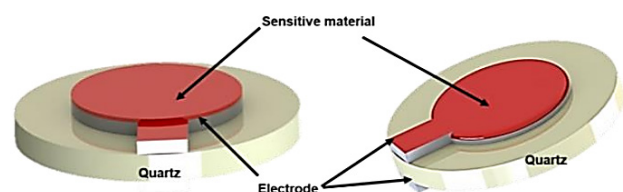


Рис. 4. Схематичне зображення акустичного газового сенсора МЕМС [10, с. 18381]

У 1959 році Саурбрай та ін. заявили, що зміна частоти кварцового резонатора (QCM) прямо пропорційна збільшенню маси і запропонували рівняння Саурбрай [18, с. 207]. З того часу кварцові кристали використовуються в багатьох застосуваннях, зокрема в газових сенсорах. Рис. 4 показує базовий сенсор QCM, який складається з кварцового кристала, розташованого між двома електродами, і чутливого матеріалу, нанесеного на верхній електрод. Основний механізм роботи QCM можна пояснити за допомогою рівняння Саурбрай [18, с. 212], яке наведене в рівнянні (1):

$$\Delta f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q u_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

де Δf та Δm – зміна резонансної частоти кварцу (Гц) та зміна маси (г), пов'язані з поверхневим адсорбуванням на QCM; f_0 – основна частота кварцу (Гц); A – активна площа півки QCM на електроді (см²); ρ_q і u_q – густина (г/см³) і шорсткість модуля (Па) п'єзоелектричного кварцового кристала відповідно.

Газові сенсори QCM виявляють зміну маси чутливої півки шляхом вимірювання зміни резонансної частоти кварцу. Коли газ вивільняється, молекули чутливого матеріалу абсорбують цільовий газ, що призводить до зміни маси, Δm , і зменшення резонансної частоти кварцу [19, с. 92672; 20, с. 128944]. Зазвичай сам кварц не має газочутливих властивостей, тому поверхня QCM повинна бути покрита тонкою півкою газочутливих матеріалів з адсорбційними властивостями, щоб забезпечити адсорбцію між цільовим газом та чутливим матеріалом [21, с. 216]. Чутливі матеріали для газових сенсорів QCM, такі як металеві оксиди та полімери, можна виготовити фізичними та хімічними методами, такими як метод преципітації [22, с. 779], гідротермальний синтез [23, с. 209], метод синтезу з мікроемulsії [24, с. 3] і розчинників [25, с. 94]. Проте у сенсорів QCM є кілька обмежень, таких як складні процеси виготовлення, низьке співвідношення сигнал/шум через поверхневу інтерференцію [17, с. 72] та обмежена селективність.

Теплові газові сенсори працюють на принципі вимірювання змін теплофізичних параметрів газу, що залежать від складу газу чи газової суміші. Цей метод зазвичай використовується для виявлення газів із високою теплопровідністю, більшою за теплопровідність повітря, наприклад, водню та метану, тоді як гази з теплопровідністю,

близькою до повітря, такі як аміак і чадний газ, не можуть бути легко виявлені [26, с. 71].

Такі газові сенсори функціонують на основі вимірювання теплопровідності газів за допомогою двох термочутливих резисторів, один із яких контактує з досліджуванним газом, а інший розташований у середовищі референтного газу (зазвичай повітря). Ці резистори підключені до мостової схеми Уїтстона, яка використовується для точного вимірювання змін опору. Коли обидва резистори знаходяться в однаковому газовому середовищі, їх тепловтрати однакові, що забезпечує баланс у мостовій схемі, і вихідний сигнал дорівнює нулю. Однак, при зміні теплопровідності газу на боці вимірювального резистора, тепловтрати цього резистора змінюються. Це, своєю чергою, призводить до зміни його температури, що впливає на електричний опір. Виникає дисбаланс у мостовій схемі, який фіксується у вигляді вихідного електричного сигналу. Теплові сенсори залишаються ефективним методом для аналізу бінарних газових сумішей завдяки їх чутливості до відмінностей у теплопровідності досліджуваного газу та референтного середовища.

З точки зору будови, тепловий MEMS сенсор газу є мініатюрним пристроєм, що включає кілька ключових компонентів, інтегрованих на MEMS підкладці (рис. 5). Центральним елементом сенсора є мікронагрівач, який виконаний у вигляді резистивного елемента, що генерує тепло та створює локальний температурний градієнт у зоні сенсора. Поруч із мікронагрівачем можуть розміщуватися чутливі елементи, такі як терморезистори або термопари, які здійснюють вимірювання змін температури, що виникають через теплові властивості аналізованого газу. В іншому випадку, сам резистивний нагрівач використовується в якості чутливого елемента [27, с. 233]. Сенсор має мікроструктуровану підкладку, що забезпечує механічну підтримку та оптимізує теплові втрати завдяки використанню матеріалів з низькою теплопровідністю. Аналізований газ проходить через канал, що взаємодіє з чутливими елементами, викликаючи зміни в теплопровідності, які детектуються. Останнім компонентом є електронна схема зчитування, що забезпечує обробку сигналів, отриманих від змін опору або напруги чутливих елементів, та їх подальшу інтерпретацію для визначення властивостей досліджуваного газу.

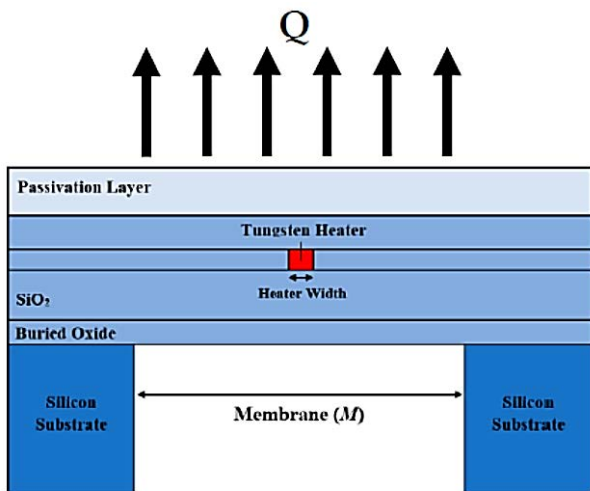


Рис. 5. Схематичне зображення теплового газового сенсора MEMC [26, с. 71]

Наразі спостерігається, що теплові сенсори газу не отримали широкого застосування через дві основні причини: слабку селективність та відносно низьку чутливість. Однак вони мають багато переваг, зокрема високу стабільність, низьку вартість, мале енергоспоживання, відсутність адсорбції та каталізу, швидкий час відгуку, тривалий термін експлуатації та компактний розмір. Останні розробки в науковій літературі зосереджені на покращенні чутливості, оскільки це основні бар'єри, які необхідно подолати для розвитку таких сенсорів [3, с. 681].

Нанотехнологічні підходи до виготовлення MEMC газових сенсорів. Перехід до використання наноструктур у MEMC газових сенсорах зумовлений необхідністю подолання недоліків традиційних матеріалів, які були описані вище. Незважаючи на значний прогрес у розробці MEMC сенсорів, існуючі пристрої часто мають обмежену селективність, повільну реакцію та залежність від зовнішніх умов, таких як температура та вологість. Включення наноструктур до складу чутливих елементів є одним із можливих способів покращення характеристик сенсорів завдяки їхнім унікальним фізико-хімічним властивостям. Наноматеріали, які на сьогодні використовуються в складі MEMC сенсорів газу, можна класифікувати на декілька груп залежно від їхньої хімічної природи: оксидні наноматеріали [28, с. 134891], вуглецеві наноматеріали [29, с. 207954], напівпровідникові нанодрої [30, с. 109149]. Оксидні наноматеріали являють собою плівки традиційних матеріалів, такі як SnO_2 , ZnO , TiO_2 , модифікованих наночастинками інших металооксидів, що покращує їх каталітичні властивості та селективність, утворюючи гібридні

наноструктури. Вуглецеві наноматеріали використовують в MEMC газових сенсорах через їх високі електронно-провідні властивості, хімічну інертність та високу селективність. Напівпровідникові нанодрої, виготовлені з металооксидів чи кремнію, мають високе співвідношення поверхні до об'єму, що збільшує кількість активних місць для адсорбції молекул газу.

Спочатку оглянемо перший тип модифікації, а саме наночастинками металооксидів. Немодифікований чутливий елемент з плівки оксиду цинку ZnO проявляє низьку чутливість до газу NO_2 . Щоб підвищити чутливість поверхні ZnO , було запропоновано додаткове осадження наночастинок TeO_2 в меншій концентрації. Виготовлення чутливого елементу проводили за допомогою імпульсного магнетронного розпилення високої потужності і системою радіочастотного магнетронного розпилення. Обидва катоди були активовані одночасно для осадження матеріалів ZnO і TeO_2 . Для отримання плівок оксиду цинку використовувався метод імпульсного магнетронного розпилення високої потужності, а радіочастотне напилення використовується для осадження TeO_2 [28, с. 134891]. Структура сенсора оксиду азоту на основі гетероструктури ZnO/TeO_2 зображена на рис. 6.

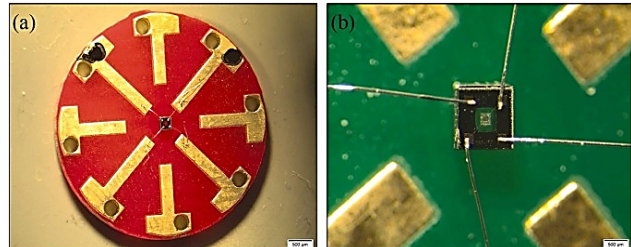


Рис. 6. Зображення готового MEMC сенсора оксиду азоту (а), підключення сенсора до друкованої плати (б) [28, с. 134891]

Даний сенсор має 4 електроди: 2 нагрівальні електроди та 2 чутливі електроди. Нагрівальні електроди підключаються до вхідного джерела живлення, щоб змінювати робочу температуру датчика. Чутливі електроди приєднані до вимірювача опору. Дані, отримані зі зміни опору, використовуються для розрахунку вмісту газу. Принцип дії даного сенсора полягає в тому, що при подачі аналіту опір сенсорі значно зростає. Величина приросту опору визначається концентрацією аналіту: чим більша концентрація, тим більший опір сенсора. Газочутливі властивості структур ZnO/TeO_2 оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі зміною концентрації NO_2 (0,2–1 ppm) за різних температур 50–200°C [28, с. 134891].

Механізм визначення газу наноструктурою ZnO і TeO₂ здебільшого заснований на утворенні збідненого шару та утворенні гетеропереходу між ZnO і TeO₂. У присутності повітря молекули кисню адсорбуються на поверхні наноструктури, приймаючи вільні електрони із зони провідності. Загалом, при робочих температурах менше, ніж 150 °C, іони кисню O₂⁻ домінують у формуванні, ніж інші типи іонів кисню [28, с. 134891]. Цей кисень адсорбується на поверхні наноструктури, і створює область збіднення. У присутності газу NO₂ відбувається реакція з вільними електронами структури ZnO/TeO₂ і утворює NO₂⁻ і вивільняє назад кисень. Використання більшої кількості вільних електронів газом NO₂ розширює область збіднення навколо наноструктури. Видалення більшої кількості електронів із зони провідності збільшує опір датчика в присутності газу NO₂ [31, с. 697].

Модифікація ZnO/TeO₂ призвела до покращення чутливості сенсору майже в 20 разів порівняно з немодифікованим оксидом цинку (при температурі 100°C). Дослідження селективності сенсору на основі структури ZnO/TeO₂ показують, що даний сенсор практично нечутливий до NH₃, CO, H₂S і NO₂. Також досліджувалась повторювальність та швидкодія роботи сенсорів до дії цільового газу (при температурі 100°C). Так, повторювальність сигналу сенсора була протестована під час восьми різних циклів, в результаті чого продемонстровано відхилення у відгуку сенсора ± 2%. Час відгуку та відновлення є одним із головних факторів у виявленні токсичних газів. Сенсор на основі наноструктури ZnO/TeO₂ має швидкий час відгуку 13 с і час відновлення 38 с при концентрації газу NO₂ 1 ppm.

Далі розглянемо детально випадок модифікації вуглецевими наноматеріалами, а саме відновленим графеном (GrO). З метою покращення робочих характеристик сенсорів монооксиду вуглецю запропоновано використання відновленого графену (ZnO/GrO [32, с. 264]). Механізм чутливості хімічних сенсорів на основі ZnO описаний вище і здійснюється через хемосорбований кисень на поверхні оксиду металу [33, с. 45]. Відновлення таких газів, як CO та NH₃, призводить до зниження парціального тиску кисню, що призводить до вивільнення захоплених поверхнею електронів назад у зону провідності ZnO, отже, що викликає зменшення опору датчика або збільшення струму. Таким же чином газ-окислювачі (NO) призводять до збільшення опору, збільшуючи покриття сорбованого іонами кисню.

Щоб отримати сенсор на основі ZnO/GrO, спочатку було отримано оксид графену модифікованим методом Хаммера. Далі були синтезовані наночастинки оксиду відповідно до методу, описаного в літературі [35, с. 2862]. Наступним кроком було утворення суміш розчинів цих двох сполук, який ретельно оброблявся ультразвуком, а кінцевий розчин витримували протягом 24 год, щоб забезпечити повне відновлення GO та Zn (Ac)₂·2H₂O.

Модифікація ZnO за допомогою GrO надала сенсору змогу проявляти чутливість до монооксиду вуглецю (при кімнатній температурі), адже початково сенсор не відчував цей газ навіть при високих температурах. Відносна змінна провідності становила +24.3% при концентрації CO 22 ppm. Дослідження селективності сенсору на основі структури ZnO/GrO показують погану реакцію на окислювальні гази (NO), і тому можна стверджувати, що сенсор є селективним. Однією з суттєвих переваг даної модифікації датчика на основі оксиду графену та оксиду цинку є велике електричне підсилення, що забезпечується графеном завдяки його майже металевій провідності (підвищення чутливості), а також усуває необхідність термічної активації наночастинок ZnO, таким чином сенсор може працювати за кімнатної температури.

Наступним типом модифікації є використання нанодродів, тобто перехід чутливого елементу з плівки в 1D структуру. Для покращення MEMS сенсорів сірководню (H₂S) було запропоновано використати в якості чутливого шару нанодропи оксиду цинку, легованого галієм (ZnO:Ga NWs/MEMS) [30, с. 109149].

Механізм дії модифікатора полягає в наступному. Молекули кисню (O₂) приєднуються до поверхні тонкої плівки ZnO, ZnO NWs та ZnO:Ga NWs, а потім молекули O₂ захоплюють електрони на поверхні ZnO NWs та ZnO:Ga NWs, утворюючи іони кисню (O₂⁻). При цьому опір чутливого матеріалу через взаємодію з H₂S зменшується, в результаті реакції H₂S з O₂⁻ з утворенням оксидів сірки (SO₂) і молекул води (H₂O) [35, с. 6335]. В наслідок цього захоплені електрони вивільнюються, струм у чутливому матеріалі збільшується, а опір чутливого матеріалу зменшується [36, с. 166158].

Виробництво сенсорів базується на стандартній інтегральній технології, що включає процеси нанесення тонких плівок, фотолітографії та травлення (рис. 7). Структура MEMS складається з підвісної структури, ізоляційного шару,

Порівняльна таблиця робочих параметрів різних типів газових сенсорів MEMS

| Чутливий матеріал | Цільовий газ | Робочі температури, °C | Межа виявлення | Чутливість | Час відгуку відновлення | Посилання |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|
| Резистивні сенсори | | | | | | |
| TiO ₂ | Аміяк | 350 | 56 ppm | 1 Ra/Rg | -/- | 40 |
| ZnO pyramid | C ₅ H ₈ | 300-350 | 1 ppm | 1371 Ra/Rg | -/1800 | 31 |
| ZnO doped indium oxide | NO ₂ | 167 | 0.1–100 ppm | 24.2 Rg/Ra | 180/- | 33 |
| ZnO/TeO ₂ | NO ₂ | 50 | 0.2 ppm | 80 Rg/Ra | 13/38 | 28 |
| ZnO/GrO | CO | Кімнатна | 22 ppm | 24.3% ΔG | 300/300 | 29 |
| ZnO | CO | 350 | 50 ppm | Нечутливий | - | 37 |
| ZnO:Ga NWs/MEMS | H ₂ S | Кімнатна | 0,1-0,8 ppm | 20.7% | 22.4/16,8 | 30 |
| Ni-ZnO nanorods | NO ₂ | 200 | 5 | 135% | 2,75/60,5 | 38 |
| NiO thin films | NO ₂ | 200 | 20 | 57% | 200/400 | 39 |
| Оптичні сенсори | | | | | | |
| Bismuth tungstate (Bi ₂ WO ₆) nanomaterials | NH ₃ | Кімнатна | 0-500 ppm | 5 Counts/кпа | -/- | 40 |
| NiO doping with reduced graphene oxide(rGO) composite | CO ₂ | Кімнатна | 0- 500 ppm | 83 Counts/кпа | 16/22 | 41 |
| GO | CH ₃ OH | 27 | 0-500 ppm | -0.20 counts ppm ⁻¹ | -/- | 42 |
| Nanostructures Manganese nitrate/Cobalt nitrate/Urea/Liquid ammonium hydroxide solution (MnCO ₂ O ₂) | C ₂ H ₅ OH | Кімнатна | 0-500 ppm | -0.55 counts ppm ⁻¹ | 660/2700 | 43 |
| Акустичні сенсори | | | | | | |
| ZnO nanowires | NH ₃ | Кімнатна | 1000 ppm | - 956 Hz/ ppm | 4/30 | 44 |
| Polyaniline/Graphene | NH ₃ | Кімнатна | 100 ppm | 11.33 (100 ppm) | 50/23- | 45 |
| ZnO nanorods | CO | Кімнатна | 150 ppm | Δf=0.62 Hz/ ppm | 226/368 | 46 |
| Ferrocene-chitosan | CO | Кімнатна | 0-2000 ppm | Δf=108.85 Hz/ ppm | 38/64 | 47 |

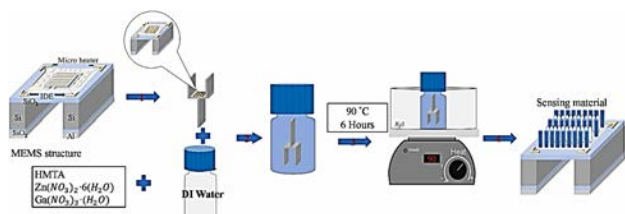


Рис. 7. Схематична діаграма структури газового сенсора на основі нанодоту ZnO, легованого Ga [30, с. 109149]

зустрічно-штирьової гребінки і мікронагрівача. Підвісна конструкція запобігає дифузії температури по мірі старіння датчика. Мікронагрівач виконує роль джерела тепла. Зустрічно-штирьова гребінка вимірює опір чутливого матеріалу. Далі було виготовлений розчин з чутливим матеріалом. Для синтезу нанодотів ZnO використовувався гідротермальний метод. Потім нанодоти ZnO були вирощені на структурі MEMS. Датчик ZnO NWs/MEMS помістили в піч для відпалу при 300°C на 4 год.

Газочутливі властивості ZnO:GaNWs/MEMS оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі змі-

ною концентрації сірководню в межах 0,1–80 ppm при температурі $31,7 \pm 0,5^\circ\text{C}$ та відносній вологості (RH) – $48,1 \pm 1,5\%$ [30, с. 109149]. Чутливість визначалася як відносна зміна опору, і при концентрації H₂S 0,8 ppm становила 20,7%. Дослідження швидкодії сенсора показали, що середній час відгуку становить 22,4 с, а середній час відновлення – 16,8 с. Для дослідження селективності сенсора були обрані наступні гази CO, CO₂, H₂, H₂S і діоксиду сірки (SO₂), концентрації яких становили приблизно 10 ppm, 800 ppm, 10 ppm, 0,8 ppm і 1 ppm. Обрані концентрації залежали від рівнів небезпечної концентрації даних газів. Датчик газу ZnO:Ga NWs/MEMS майже не реагує на такі гази, як CO, CO₂, H₂ і SO₂, тому можна стверджувати, що сенсор має непогану селективність.

З табл. 1 видно, що різні наномодифікації поверхні газових MEMS сенсорів позитивно впливають на основні характеристики таких приладів. Зокрема всі модифікації значно знижують робочі температури сенсорів, розширюють нижню межу робочого діапазону до 0.1 ppm. Це розширення збільшує можливість використання даних

сенсорів в побуті, адже концентрація 0,1 ppm газу є меншою, аніж межа вибухонебезпечності більшості газів. Також всі наномодифікації поверхні сенсорів значно покращили відгук сенсорів до цільового газу в порівнянні до модифікації, забезпечуючи тим самим високу селективність MEMS газовим сенсорам. В деяких випадках використання наноматеріалів в таких приладах значно покращує швидкодію сенсора, час відгуку/відновлення досягав 2,75/16,8 відповідно.

Висновки. Використання наноматеріалів у MEMS газових сенсорах є перспективним напрямом розвитку, який дозволяє подолати обмеження традиційних матеріалів. Графен, вуглецеві нанотрубки, наночастинки металів та нанодропи є ключовими компонентами, що забезпечують підвищення чутливості, селективності та стабільності пристроїв.

Подальші дослідження мають бути спрямовані на оптимізацію технологій синтезу та інтеграції цих матеріалів у MEMS структури для розробки сенсорів нового покоління.

Список літератури:

1. Linevych Y., et al. 1D Silicon Nanostructures for Detection of Volatile Organic Compounds. *2024 IEEE 42nd International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. 2024. Pp. 98-102. <https://doi.org/10.1109/ELNANO63394.2024.10756859>
2. Sorensen C., et al. Reducing the health impacts of ambient air pollution. *bmj*. 2022. P. 379. <https://doi.org/10.1136/bmj-2021-069487>
3. Gardner E. L., Gardner J. W., Udrea F. Micromachined thermal gas sensors—A review. *Sensors*. 2023. P. 681. <https://doi.org/10.3390/s23020681>
4. Hassanzadeh N., Omidvar H., Tabaian S. H. Chemical synthesis of high density and long polypyrrole nanowire arrays using alumina membrane and their hydrogen sensing properties. *Superlattices and Microstructures*. 2012. Pp. 314-323. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2011.12.001>
5. Sharifpour-Boushehri S., Hosseini-Golgoo S. M., Sheikhi M. H. A low cost and reliable fiber optic ethanol sensor based on nano-sized SnO₂. *Optical Fiber Technology*. 2015. Pp. 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2015.05.002>
6. Joseph A., Emadi A. Design and optimization of a multichannel quartz crystal microbalance sensor array for multiple target gas detection. *2019 IEEE SENSORS*. 2019. Pp. 1-4. <https://doi.org/10.1109/SENSORS43011.2019.8956647>
7. Saito N., et al. Highly sensitive isoprene gas sensor using Au-loaded pyramid-shaped ZnO particles. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. P. 128999. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128999>
8. Soltabayev B., Mentbayeva A., Acar S. Enhanced gas sensing properties of In doped ZnO thin films. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Pp. 2495-2500. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.157>
9. Steffes H., et al. Enhancement of NO₂ sensing properties of In₂O₃- based thin films using an Au or Ti surface modification. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. Pp. 106-112. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00799-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00799-7)
10. Asri M. I. A., et al. MEMS gas sensors: A review. *IEEE Sensors Journal*. Pp. 18381-18397. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3091854>
11. Bagolini A., et al. Development of MEMS MOS gas sensors with CMOS compatible PECVD inter-metal passivation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Pp. 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.116>
12. Wang C., et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*. 2010. Pp. 2088-2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>
13. De Groen P.C. History of the endoscope [scanning our past]. *Proceedings of the IEEE*. 2017. Pp. 1987-1995. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2017.2742858>
14. Mohebbi M. Refractive index sensing of gases based on a onedimensional photonic crystal nanocavity. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. 2015. P. 209. <https://doi.org/10.5194/jsss-4-209-2015>
15. Khan M., et al. A high sensitivity and wide dynamic range fiber-optic sensor for low-concentration VOC gas detection. *Sensors*. 2014. Pp. 23321-23336. <https://doi.org/10.3390/s141223321>
16. Boehning, et al. Carbon monoxide neurotransmission activated by CK2 phosphorylation of heme oxygenase-2. *Neuron*. 2003. Pp. 129-137. [https://doi.org/10.1016/S0896-6273\(03\)00596-8](https://doi.org/10.1016/S0896-6273(03)00596-8)
17. Jakubik W. P. Surface acoustic wave-based gas sensors. *Thin Solid Films*. 2011. Pp. 986-993. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.174>
18. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung." *Zeitschrift für physik*. 1959. Pp. 206-222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>
19. Joseph A., Emadi A. A High Frequency Dual Inverted Mesa QCM Sensor Array with Concentric Electrodes. *IEEE Access*. 2020. Pp. 92669-92676. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2995265>
20. Tang L., et al. Sensitive and renewable quartz crystal microbalance humidity sensor based on nitrocellulose nanocrystals. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. P. 128944. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128944>

21. Swaminathan S., Emadi A. Mass Sensitivity Analysis of a Newly Developed Quartz Crystal Microbalance with Ring-dot Electrode Configuration and Reduced Mass Loading Area. *Eng. Proc.* 2021. P. 32. <http://dx.doi.org/10.3390/Micromachines2021-09563>
22. Wang L., et al. QCM-based aptamer selection and detection of Salmonella typhimurium. *Food chemistry.* 2017. Pp. 776-782. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.104>
23. Zhao Y., et al. Effects of F doping on TiO₂ acidic sites and their application in QCM based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2010. Pp. 205-211. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.020>
24. Ju M. S., et al. Dissolution kinetics of metal coating in HNO₃-scCO₂ micro-emulsion using QCM. *Autumn meeting KNS.* 2005.
25. Matsuguchi M., Uno T. Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2006. Pp. 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.028>
26. Yunusa Z., et al. Gas sensors: a review. *Sens. Transducers.* 2014. Pp. 61-75. <https://doi.org/10.13074/jent.2015.12.153163>
27. Kommandur S., et al. A microbridge heater for low power gas sensing based on the 3-Omega technique. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2015. Pp. 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.07.011>
28. Nagarjuna Y., Hsiao Y. J. TeO₂ doped ZnO nanostructure for the enhanced NO₂ gas sensing on MEMS sensor device. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2024. P. 134891. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134891>
29. Owais T., et al. Graphene-Based MEMS Devices for Gas Sensing Applications: A Review. *Micro and Nanostructures.* 2024. P. 207954. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2024.207954>
30. Huang C. W., et al. A room temperature ZnO: Ga NWs&NSs/MEMS H₂S gas sensor. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2025. P. 109149. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109149>
31. Bai S., et al. On the construction of hollow nanofibers of ZnO-SnO₂ heterojunctions to enhance the NO₂ sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2018. Pp. 692-702. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.055>
32. Singh G., et al. ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature. *Carbon.* 2012. Pp. 385-394. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.050>
33. Franke M. E., Koplin T. J., Simon U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?. *small.* 2006. Pp. 36-50. <https://doi.org/10.1002/smll.200500261>
34. Spanhel L., Anderson M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *Journal of the American Chemical Society.* 1991. Pp. 2826-2833. <https://doi.org/10.1021/ja00008a004>
35. Huang H., et al. Sulfuration-desulfuration reaction sensing effect of intrinsic ZnO nanowires for high-performance H₂S detection. *Journal of Materials Chemistry A.* 2015. Pp. 6330-6339. <https://doi.org/10.1039/C4TA05963H>
36. Xuan J., et al. Room-temperature gas sensor based on in situ grown, etched and W-doped ZnO nanotubes functionalized with Pt nanoparticles for the detection of low-concentration H₂S. *Journal of Alloys and Compounds.* 2022. P. 166158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166158>
37. Lupan O., et al. Nanostructured zinc oxide gas sensors by successive ionic layer adsorption and reaction method and rapid photothermal processing. *Thin Solid Films.* 2008. Pp. 3338-3345. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.104>
38. Kamble V. S., et al. Enhanced NO₂ gas sensing performance of Ni-doped ZnO nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2021. Pp. 2219-2233. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04987-z>
39. Goma M. M., et al. Gas sensing performance of sprayed NiO thin films toward NO₂ gas. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021. P. 160908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160908>
40. Maricar S. M. M., et al. Fiber optic gas sensor response of hydrothermally synthesized nanocrystalline bismuth tungstate to methanol. *Materials Letters.* 2021. P. 129337. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129337>
41. Shanavas S., et al. A facile microwave route for fabrication of NiO/rGO hybrid sensor with efficient CO₂ and acetone gas sensing performance using clad modified fiber optic method. *Optik.* 2021. P. 165970. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165970>
42. Kavinkumar T., et al. Effect of functional groups on dielectric, optical gas sensing properties of graphene oxide and reduced graphene oxide at room temperature. *Rsc Advances.* 2015. Pp. 10816-10825. <https://doi.org/10.1039/C4RA12766H>
43. Vadivel S., Balaji G., Rathinavel S. High performance ethanol and acetone gas sensor based nanocrystalline MnCo₂O₄ using clad-modified fiber optic gas sensor. *Optical Materials.* 2018. Pp. 267-274. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.067>
44. Wang X., Zhang J., Zhu Z. Ammonia sensing characteristics of ZnO nanowires studied by quartz crystal microbalance. *Applied Surface Science.* 2006. Pp. 2404-2411. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.047>

45. Wu Z., et al. Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. Pp. 485-493. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.014>

46. Van Quy N., et al. Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. Pp. 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.030>

47. Bayram A., et al. CO gas sorption properties of ferrocene branched chitosan derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. Pp. 308-313. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.175>

Hrebonkin Ye.O., Zavorotnyi V.F. THE USE OF NANOMATERIALS IN GAS MEMS SENSORS

Gas sensors are essential elements for monitoring of air quality, controlling industrial emissions, and ensuring safety in many areas. Recent advances in microelectromechanical systems (MEMS) make it possible to create sensors with compact dimensions, low power consumption, and high sensitivity. However, traditional materials, such as metal oxides, have low selectivity, slow response, and limited lifetime. The use of nanomaterials, including carbon nanotubes, metal nanoparticles, graphene, and semiconductor nanowires, opens up new perspectives in the development of MEMS sensors to improve their sensitivity, selectivity, and stability. The paper analyzes the principles of operation of various types of MEMS sensors, such as resistive, optical, acoustic, and thermal, with an emphasis on their advantages and limitations. Examples of sensor improvement by modification with nanomaterials, including the use of metal oxides, hybrid structures, graphene, and nanowires, are considered. Particular attention is paid to the mechanisms of interaction of gases with sensitive layers based on nanomaterials. The advantages of ZnO/TeO₂ heterostructures in NO₂ sensors, ZnO modification with graphene in CO sensors, and the use of ZnO:GaNWs/MEMS in H₂S sensors are analyzed. The paper presents the results of a comparative analysis of the performance characteristics of MEMS sensors of different types, including sensitivity, response time, selectivity, and operating temperatures. It is shown that nanomaterials allow the development of more efficient sensor systems due to their unique physicochemical properties, such as high surface area, electrical conductivity, and stability. It is concluded that the integration of nanomaterials into sensor systems is promising for solving modern problems of gas analysis, in particular, real-time monitoring of toxic gases. Further research is aimed at optimizing the technologies for the synthesis and integration of nanomaterials into MEMS structures to create a new generation of sensors that combine high efficiency with affordability and durability.

Key words: MEMS, gas sensors, nanomaterials, nanotechnology.