

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS. 07.07.DF; 85.30.HI
УДК 537.312; 541.183; 544.723.2

НОВЫЕ НАНОСЕНСОРЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗОВЫХ СРЕД

Г. В. Камарчук¹, А. П. Поспелов², А. В. Еременко¹, Е. Faulques³, И. К. Янсон¹

- 1 — Физико-технический институт низких температур им. Б.И.Веркина НАНУ, пр.Ленина, 47, г.Харьков, 61103, Украина; Тел: +38(057)341-09-18; e-mail: kamarchuk@ilt.kharkov.ua.
2 — Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков 61002, Украина.
3 — Institute des Materiaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, F-44322, Nantes, France.

Аннотация

НОВЫЕ НАНОСЕНСОРЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗОВЫХ СРЕД

Г. В. Камарчук, А. П. Поспелов, А. В. Еременко, Е. Faulques, И. К. Янсон

Предложена новая концепция создания сверхчувствительных газовых устройств путем использования микроконтактов в качестве сенсорного элемента нового типа. Проведенные эксперименты подтвердили обоснованность высказанных предложений: обнаружен эффект повышенной чувствительности микроконтактов к воздействию токсических газов (NO_x , HCl). Наблюдалось немонотонное изменение проводимости исследованных образцов в среде выдыхаемого газа различных добровольцев, что открывает путь к использованию микроконтактов для разработки методов неинвазивной диагностики состояний организма человека.

Ключевые слова: газовый сенсор, микроконтакт, микроконтактная спектроскопия, проводимость, выдыхаемый газ, чувствительность.

Анотація

НОВІ НАНОСЕНСОРИ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ

Г. В. Камарчук, О. П. Поспелов, А. В. Єременко, Е. Faulques, І. К. Янсон

Запропонована нова концепція створення надчутливих газових пристроїв шляхом використання мікроконтактів в якості сенсорного елементу нового типу. Проведені експерименти підтвердили обґрунтованість висловлених пропозицій: виявлено ефект підвищеної чутливості мікроконтактів до впливу токсичних газів (NO_x , HCl). Спостерігалась немонотонна зміна провідності досліджених зразків у середовищі видихуваного газу різних добровольців, що відкриває шлях до використання мікроконтактів для розробки методів неінвазивної діагностики станів організму людини.

Ключові слова: газовий сенсор, мікроконтакт, мікроконтактна спектроскопія, провідність, видихуваний газ, чутливість.

Summary

NEW NANOSENSORS FOR MONITORING GAS MEDIA

G. V. Kamarchuk, A. P. Pospelov, A. V. Yeremenko, E. Faulques, I. K. Yanson

The new concept of creation of supersensitive gas sensors by means of the application of point contacts as the sensitive element of the new type has been proposed. The validity of the proposed concept was confirmed by experimental data: the effect of the enhanced sensitivity of point contacts to the action of toxic gases (NO_x , HCl) was revealed. Nonmonotonic conductivity changes of the samples under investigations were observed upon the exposition of various volunteers' breath gas. These results open the way for development of noninvasive diagnostics methods of the human organism state by the use of point contacts.

Keywords: gas sensor, point contact, point-contact spectroscopy, conductivity, breath gas, sensitivity.

Последние годы ознаменовались бурным развитием сенсорной электроники, которая превратилась в одно из динамично развивающихся направлений мультидисциплинарных исследований, включающих физику, химию, материаловедение и другие науки [1-3]. В основе уникальных возможностей чувствительных приборов лежит многообразие природных явлений, на которых построена работа сенсоров. Это в свою очередь приводит к существованию различных типов сенсорных устройств и определяет неограниченные перспективы их применения во всех областях деятельности человека. Центральным звеном сенсорного прибора является чувствительный элемент или преобразователь, где происходит процесс взаимодействия с анализируемым веществом. Именно принцип работы преобразователя характеризует тип сенсорного устройства. Например, механизм действия электрохимических полупроводниковых сенсоров, которые относятся к одним из наиболее широко распространенных сенсорных приборов, базируется на перераспределении электронной плотности в чувствительном элементе при его взаимодействии с анализируемым веществом.

Эксплуатационные характеристики сенсорного устройства в значительной мере определяются особенностями технической реализации чувствительного элемента. Стремление к оптимизации параметров преобразователей привело к их миниатюризации, что было достигнуто в основном за счет пленочных технологий. Такой подход был продиктован необходимостью повысить значимость процессов на поверхности преобразователя, сопряженных с адсорбцией. Серьезную конкуренцию пленочным сенсорам в ближайшее время составят

приборы на основе нанообъектов альтернативных конфигураций. Эти структуры очень перспективны для решения широкого круга задач благодаря наличию специфических свойств, не характерных для массивных образцов. В частности, высокая удельная поверхность образцов, сформированных на основе наноструктурных объектов, обеспечивает их высокую чувствительность к газообразным веществам [4, 5]. Интересным объектом для разработки сенсоров являются также нанопровода. Проведенные в последнее время исследования (см., например, [6-8]) показывают, что сенсоры на их основе имеют огромный потенциал применения в самых различных областях. Они могут с успехом использоваться в качестве детекторов газовых сред, для анализа биохимических объектов, в различных медицинских технологиях и т.п. Несомненно, переход к нанообъектам дает новые, неизвестные до сих пор возможности в области сенсорной техники. В то же время, очевидно, что значительное улучшение параметров разрабатываемых устройств невозможно без привлечения новых подходов, принципов и физических явлений. Качественно новые характеристики сенсоров могут быть достигнуты только при использовании передовых фундаментальных научно-технических достижений, не применявшихся до сих пор. В соответствии с этим, в данной работе мы предлагаем абсолютно новое решение в области сенсорной техники.

В основе наших предложений лежат уникальные нелинейные свойства микроконтактов, учет которых ранее уже привел к открытию микроконтактной спектроскопии (МКС) [9]. Этот метод позволил получить приоритетные результаты для фононной и электронной под-

систем многих проводящих материалов [10] и развить ряд новых направлений исследований [11]. Разносторонним применениям микроконтактов в качестве исследовательского инструмента способствовала богатая физическая природа этих объектов. Принимая во внимание их оригинальные фундаментальные свойства, не задействованные в должной мере до сих пор, мы предлагаем принципиально новый подход к использованию микроконтакта в качестве чувствительного элемента нового типа.

Что же представляет собой микроконтакт? В МКС [10, 11] под микроконтактом понимают контакт малых размеров, который образуется между двумя массивными металлическими электродами, соприкасающимися друг с другом на малой площади. Такие образцы обладают прямой проводимостью, т. е. не содержат туннельных барьеров и имеют размеры существенно меньшие длины свободного пробега носителей заряда или близки к ней.

Проиллюстрируем суть нашей идеи на примере газового сенсора, принцип действия которого основан на изменении проводимости материала. При контакте образца проводящего чувствительного вещества с воздухом молекулы кислорода взаимодействуют с поверхностью образца и адсорбируются на ней. Поверхностный слой материала при этом модифицируется, что изменяет его проводящие свойства. Если данный образец оказывается в зоне действия анализируемого газа, то это может привести к реакции, в результате которой газ частично или полностью вытесняет с поверхности адсорбированный кислород. Этот процесс приводит к перераспределению электронной плотности в приповерхностных слоях, т. е. к изменению электрического сопротивления этой зоны пропорционально количеству газа. В результате значительный отклик проводящего образца чувствительного элемента на действие со стороны внешнего агента можно обеспечить, если толщина поверхностного слоя, который меняет свои проводящие свойства после взаимодействия, будет близка или равна поперечному размеру самого образца.

В случае анализа газовых сред наибольшая чувствительность может быть реализована на тонких объектах, поскольку глубина, на которую распространяется действие газа, невелика. Примером таких объектов являются тонкие пленки оксидов металлов, пленки Ленгмюра-Блоджет

органических соединений, образцы на основе ультрамалых частиц, микрогранул, нанопроводов и т. п. К известным типам чувствительных элементов следует добавить и микроконтакты. Существует несколько теоретических моделей, адекватно описывающих природу физических явлений, протекающих в реальных микроконтактах. В нашем случае наиболее удобно рассматривать контакты, описываемые моделью длинного канала [12], заполненного металлом и соединяющего массивные металлические берега. В таком микроконтакте длина канала L много больше его диаметра d . При этом d и L много меньше длины свободного пробега l носителей заряда в области контакта. На практике могут быть также реализованы контакты, соответствующие по форме однополостному гиперболоиду вращения [13]. Учет указанных соотношений определяет размеры микроконтактов, применяемых для исследований в реальных экспериментах. Как правило, они могут варьироваться от нанометров до единиц ангстрем, то есть вплоть до размеров одноатомных структур [14]. Таким образом, размеры микроконтактов практически всегда меньше размеров пленок или нанопроводов, используемых в сенсорной технике. К тому же отношение поверхности контакта к его объему очень велико ($\sim 1/d$) и превосходит соответствующие значения рассматриваемых аналогов. Эти обстоятельства обеспечивают более высокую чувствительность микроконтактного чувствительного элемента на действие со стороны внешних агентов.

Специфические проводящие свойства микроконтактов являются ключевым фактором, который лежит в основе их значительно более высокой чувствительности по сравнению с существующими однородными сенсорными элементами. Приведем лишь один пример, который показывает уникальность микроконтакта как чувствительного зонда. Речь идет о распределении потенциала в контакте. Известно, что при протекании электрического тока через сужение падение потенциала фактически происходит в области микроконтакта [10] на расстояниях порядка длины канала. Это означает, что сопротивление этой малой области определяет сопротивление всей системы “электрод-микроконтакт-электрод”. В результате берега-электроды, которые принимают участие в формировании микроконтакта, например, в форме канала диаметром d , не дают вклада в

электрическое сопротивление всей структуры. Таким образом, чувствительным элементом в массивном образовании “электрод-микроконтакт-электрод” является нанообъект микроконтакт. Вследствие этого, взаимодействие с газовой средой токоподводящих проводов и электродов, которые формируют микроконтакт, не приведет к изменению сопротивления самого микроконтакта и не будет регистрироваться. И лишь когда газ прореагирует с материалом контакта, то это вызовет изменение диаметра его проводящей области, и, как следствие, изменится сопротивление всей структуры. Поскольку размеры микроконтакта лежат в пределах от нанометров до одноатомных, то достаточно всего одного атома газа, чтобы изменить его электропроводность. Это обеспечивает сверхвысокую чувствительность микроконтактного сенсорного устройства.

Для экспериментальной проверки достижимости эффектов, следующих из рассмотренных теоретических положений, были исследованы микроконтакты из меди и алюминия. В качестве электродов для получения микроконтактов использовалась проволока диаметром 0,2 — 0,05 мм. Микроконтакты создавались по технологии “break junction” с использованием стандартных химических обработок материалов [11]. Пример использовавшихся микроконтактов представлен на рис. 1.

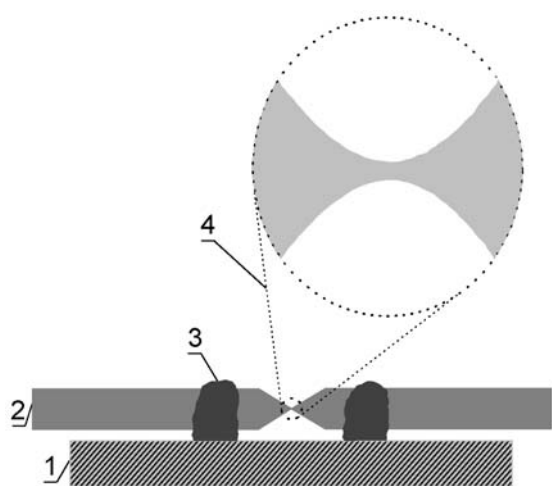


Рис. 1. Общий вид микроконтакта. 1 — подложка, 2 — провод, 3 — капля клея, 4 — прорезь с микроконтактом.

Изучалась реакция микроконтактов на прерывистое воздействие различных газов: NO_x , HCl и газа, выдыхаемого человеком. Исследо-

вания проводились в диапазонах концентраций 0,1-1 ppm NO_x , 10-50 ppm HCl . Воздействие газа, выдыхаемого человеком на образец, осуществлялось с расстояния 1-1,5 м. Во время эксперимента добровольцы произносили слово “Харьков” средней силы голосом в направлении открытого микроконтакта. Исследования проводились при комнатной температуре. Измерялось сопротивление R микроконтактов до, во время и после воздействия на них газовой среды, а также зависимость тока I через образец от времени t . Зависимости $I(t)$ и $R(t)$ фактически отражали реакцию микроконтакта на воздействие газа и служили сигналом отклика чувствительного элемента. Измерения выполнены на оригинальном микроконтактном спектрометре, созданном во ФТИНТ им. Б.И.Веркина НАНУ.

Было исследовано более 40 микроконтактов сопротивлением 1-980 Ω . Все изготовленные сенсоры работали надежно в указанных условиях. Медные микроконтакты демонстрировали хороший сигнал отклика при взаимодействии со всеми изученными газами. Образцы из алюминия реагировали только на действие газа, выдыхаемого человеком. Реакция контактов проявлялась в изменении их сопротивления под действием внешнего агента. Для низкоомных контактов сопротивление изменялось в 5-20 раз и более с последующим возвращением к начальному уровню в результате релаксации микроконтакта после прекращения внешнего воздействия. Большинство исследованных микроконтактов выдерживали много циклов воздействия и сохраняли свои параметры в течение длительного времени.

Рассмотрим поведение контактов под действием газов. На рис. 2 представлены зависимости сигнала отклика медного микроконтакта сопротивлением 50 Ω на импульсное воздействие NO_x концентрацией 0,1 ppm и HCl концентрацией 50 ppm. Каждое импульсное воздействие указанных газов на контакт приводило к резкому уменьшению сопротивления контакта и росту регистрируемого тока, что проявлялось в возникновении максимума на кривой отклика $I(t)$. Реакция контактов на воздействие NO_x и HCl была практически мгновенной, о чем свидетельствует резкий, почти вертикальный фронт нарастания тока с момента начала экспозиции контакта в среде газа. Амплитуда максимумов на кривой $I(t)$ зависела от интенсивности

воздействия газовой среды и возрастала при ее увеличении. После прекращения воздействия газовой среды наступала релаксация контакта и переход его в равновесное состояние. Длительность времени релаксации микроконтактного сенсора после взаимодействия с NO_x и HCl составляла около 50 сек. При этом величина тока через образец постепенно уменьшалась и возвращалась к своему первоначальному значению. Происходило полное восстановление равновесных параметров исследованных микроконтактов. Об этом свидетельствует хорошая воспроизводимость результатов экспериментов при повторных воздействиях указанных газов на исследованные контакты. Как можно видеть из графиков, представленных на рис. 2, наблюдается похожее поведение максимумов на кривых отклика и хорошее соответствие их друг другу при различных актах воздействия газовой среды. Созданные нами медные микроконтакты проявляли высокую чувствительность к исследованным газам. Для зависимостей на рис. 2 возрастание тока через контакт в ответ на воздействие газовой среды составляло 300-1000% от начального уровня сигнала.

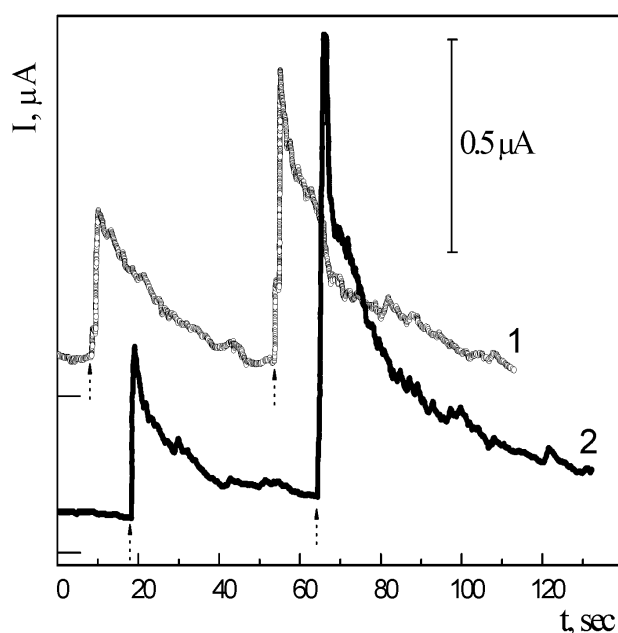


Рис. 2. Изменение тока I через микроконтакт от времени t , обусловленное импульсным воздействием газов. Кривая 1 — последовательное прерывистое действие NO_x с концентрацией 0,1 ppm; кривая 2 — HCl с концентрацией 50 ppm. Сопротивление микроконтакта в равновесном состоянии перед экспозицией $R_0 = 50 \Omega$; ток в равновесном состоянии $I_0 = 0,1 \mu\text{A}$. Стрелки, изображенные точками, соответствуют газовым импульсам.

Воспроизводимость сигналов отклика и длительное время жизни микроконтактов при многократном воздействии NO_x и HCl дают основание говорить об обратимой адсорбции при отсутствии химического взаимодействия. Очевидно, повышение проводимости микроконтакта при адсорбции этих молекул связано с наведенным ростом электронной плотности в зоне адсорбции. При комнатной температуре поверхность контакта покрыта полупроводниковыми оксидами. Молекулы NO_2 и NO , адсорбируясь на поверхности металлического проводника, не реализуют свою окислительную способность, т.е. их химическая природа не изменяется. В то же время эти молекулы индуцируют смещение электронной плотности в направлении, перпендикулярном поверхности, на которой происходит адсорбция. Наблюдается наведенная поляризация активных участков микроконтакта. Аналогичный эффект имеет место и в случае адсорбции молекул HCl . Молекула хлористого водорода при адсорбции ориентируется так, что атом водорода направлен в сторону поверхности, а атом хлора — наружу. Атом водорода в молекуле HCl имеет положительный эффективный заряд ($Q_{\text{эфф.}} = 0,176$), что обеспечивает индуцированную локализацию электронов в зоне адсорбции молекул. Протекание тока через контакт может приводить к рассеянию носителей заряда на дефектах, возникающих в зоне адсорбции. Уменьшение длины свободного пробега групп носителей, участвующих в этом процессе, будет способствовать выделению тепла в области адсорбции и уже небольшое повышение температуры материала приведет к десорбции молекул, снижению сигнала и релаксации микроконтакта в равновесное состояние. Это обуславливает появление “острых” максимумов на кривой отклика.

Оценим плотность тока в контакте в момент возрастания до максимального значения сигнала отклика на действие газа. Для этого можно использовать выражения для сопротивления микроконтакта, приведенные в работе [15]. Исходя из формулы Шарвина в случае медного контакта для определения диаметра можно применить выражение $d = 30/(R_0)^{1/2}$ [нм]. При сопротивлении медного контакта 50Ω диаметр его проводящего канала будет примерно равен $30:50^{1/2} \approx 4$ нм. С учетом условий реализованных в данных экспериментах, в образце диаметром 4 нм плотность тока составляла колос-

сальную величину $(4 \cdot 10^{-6}) \text{ A} / [3.14 \cdot (4 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2] \approx 8 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$. В случае традиционного однородного проводника такой ток мгновенно привел бы к разрушению образца. Известно, что в однородном случае плавление металла наступает уже при плотностях тока порядка $10^2 - 10^3 \text{ A/cm}^2$ [16]. Поэтому очевидно, что если бы свойства микроконтакта соответствовали свойствам однородного проводника, то при проведении эксперимента разрушение микроконтакта произошло бы еще до достижения температуры плавления из-за размягчения материала при плотностях тока меньших 10^2 A/cm^2 . Однако этого не происходит и микроконтактные чувствительные элементы сохраняют механическую стабильность в течение длительного времени. Таким образом, в наших образцах мы имеем наглядный пример эффективного отвода берегами тепла, выделяемого в микроконтакте при протекании тока [17]. Проведенная оценка является хорошей демонстрацией уникальных свойств и возможностей микроконтактов.

Разнообразное поведение демонстрировали микроконтакты при воздействии на них газа, выдыхаемого человеком. Известно, что выдыхаемый газ содержит 400-600 летучих компонентов и является перспективным объектом, который в последнее время широко исследуется с целью разработки новых методов неинвазивной экспресс диагностики в медицине и ветеринарии [18-19]. Летучие компоненты выдыхаемого газа являются маркерами определенных состояний организма человека, и их регистрация может позволить выявлять отклонения от нормы на ранних стадиях развития патологического процесса. Сенсоры принадлежат к одним из наиболее перспективных инструментов в таких исследованиях. В связи с этим было интересно проверить возможность регистрации отклика вновь созданных образцов микроконтактных сенсоров на воздействие столь сложной газообразной среды, в которой многие компоненты содержатся в следовых (порядка единиц ppb) концентрациях.

В ходе исследований было обнаружено, что медные микроконтакты хорошо реагируют на воздействие газов, выдыхаемых добровольцами. Некоторые из полученных зависимостей приведены на рисунке 3. Выяснилось, что характер экстремумов на кривых отклика существенно зависит от состава газа, выдыхаемого человеком. Например, воздействие на микроконтакт

воздуха различных добровольцев могло вызывать появление максимумов или минимумов на кривых отклика, то есть в зависимости от состава газовой среды сопротивление микроконтакта в результате воздействия могло расти или падать. Данный эффект демонстрирует кривая 1 на рисунке 3. Первые два минимума на представленной зависимости соответствуют эксперименту с одним добровольцем, а максимумы являются результатом отклика на выдыхаемый газ другого человека. При определенной химической обработке поверхности электродов ряд контактов демонстрировали кривые отклика с набором максимумов и минимумов, проявлявшихся в процессе релаксации контакта в равновесное состояние (см. кривую 2 на рис. 3). Отметим, что во всех случаях релаксация была весьма короткой и длилась порядка 25-40 секунд. Для микроконтактов, полученных с применением одинаковой химической обработки, результаты хорошо воспроизводились. Следует отметить, что амплитуда сигнала отклика была достаточно велика для всех исследованных образцов и возрастала не менее, чем на 100 % от начального уровня сигнала, регистрировавшегося до взаимодействия.

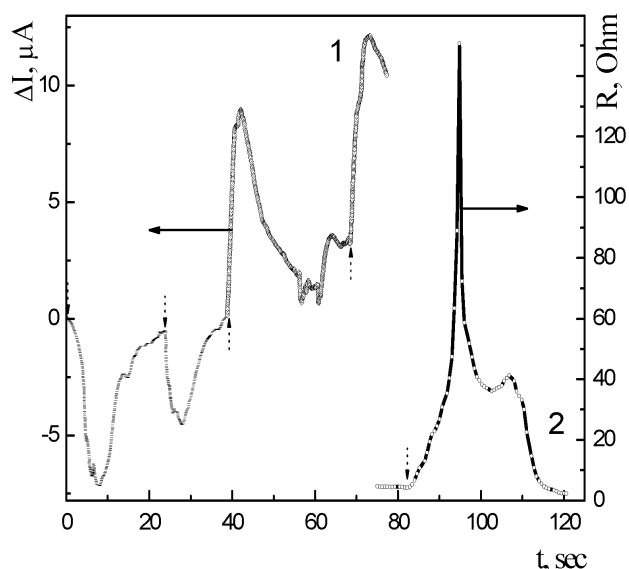


Рис. 3. Отклик медных микроконтактов на импульсное воздействие газов, выдыхаемых человеком. Кривая 1 — импульсное последовательное воздействие выдыхаемого газа двух добровольцев на микроконтакт, $R_0 = 21 \text{ }\Omega$. Кривая 2 — импульсное воздействие выдыхаемого газа одного добровольца на микроконтакт, $R_0 = 4 \text{ }\Omega$. Стрелки, изображенные точками, указывают на импульс выдыхаемого газа.

На наш взгляд результаты, полученные для медных микроконтактов, свидетельствуют о способности избирательного реагирования изученных образцов на определенные компоненты выдыхаемого газа.

Реакция алюминиевых микроконтактов на воздействие газовой среды отличалась от поведения медных образцов. Известно, что на поверхности алюминия образуется очень тонкий плотный слой окисла, который эффективно защищает этот материал от дальнейшего окисления. По-видимому, этим объясняется отсутствие отклика алюминиевых микроконтактов (при использованных методах обработки поверхности) на воздействие широко распространенных и используемых для исследований агрессивных газов типа NO_x и HCl . В то же время в выдыхаемом газе содержатся вещества, взаимодействие с которыми приводило к существенному изменению сопротивления исследованных образцов (рис. 4). Реакция микроконтактов была обратимой, то есть после прекращения воздействия выдыхаемого газа образцы восстанавливали свои характеристики и в дальнейшем демонстрировали отклик, похожий на предыдущий. Для проверки работоспособности исследованных контактов были проведены их исследования после длительного перерыва. Кривая 2 на рис. 4 демонстрирует отклик алюминиевого образца на действие выдыхаемого газа одного и того же добровольца спустя сутки после эксперимента с тем же человеком, зарегистрированного на кривой 1. Наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов. Полученные результаты позволяют предположить, что характер поведения алюминиевых контактов может свидетельствовать о высокой избирательности новых сенсоров к определенным группам веществ и открывает хорошие перспективы для исследования алюминиевых контактов в этом направлении.

В заключение следует отметить, что в данной работе предложена абсолютно новая концепция создания сверхчувствительных газовых устройств путем использования микроконтактов в качестве чувствительных элементов нового типа. Проведенные эксперименты подтвердили обоснованность высказанных предложений — обнаружен эффект чувствительности микроконтактов на воздействие газовых сред. Таким образом, новая концепция прошла успешные испытания, что открывает путь к очень интересным практическим применениям.

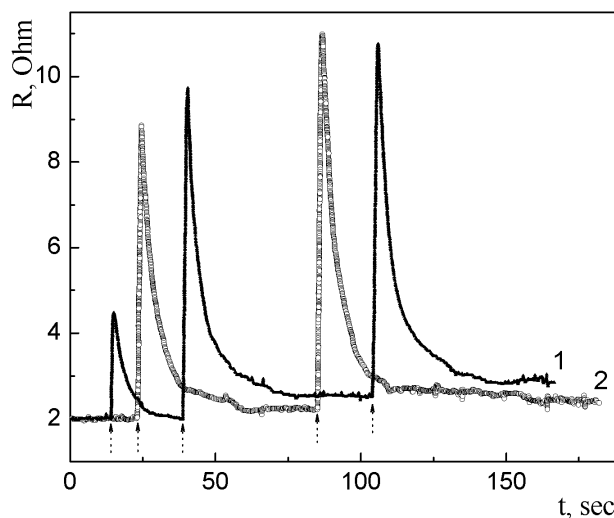


Рис. 4. Отклик алюминиевого микроконтакта на импульсное воздействие газов, выдыхаемых человеком. $R_0 = 2 \Omega$. Кривые 1 и 2 соответствуют экспериментам, проведенным с интервалом в одни сутки с одним и тем же добровольцем. Стрелки, изображенные точками, указывают на импульс выдыхаемого газа.

Авторы благодарят В.В.Фисуна, Ю.Л.Александрова и В.А.Гудименко за помощь в проведении исследований, обработку и обсуждение результатов. Работа выполнена при частичной поддержке УНТЦ, НАНУ и CNRS.

Литература

1. Fraden J., Handbook of Modern Sensors. Physics, Designs, and Applications. — New York: Springer Verlag, 2004. — 589 p.
2. Patolsky F., Lieber C.M. Nanowire nanosensors // Materials Today. — 2005. — No. 4. — P.20-28.
3. Carbon nanotube acoustic and optical sensors for volatile organic compound detection / Penza M., Casano G., Aversa P., Cusano A., Cutolo A., Giordano M., and Nicolais L. // Nanotechnology. — 2005. — 16. — P. 2536-2547.
4. Williams G., & Coles G.S.V., The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique // MRS Bull. — 1999. — 24, No. 6. — P.25-29.
5. Novel mechanism for the synthesis of tin/tin oxide nanoparticles of low size dispersion and of nanostructured SnO_2 for the sensitive layers of gas sensors / Nayral C., Ould-Ely T., Maisonnat A., Chaudret B., Fau P., Lescouzeres L. & Peyre-Lavigne A. A. // Adv. Mater. — 1999. — 11. — P. 61-66.
6. Nanotube molecular wires as chemical sensors / Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M.G., Peng S., Cho K., & Dai H. // Science. — 2000. — 287. — P. 622-625.

7. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species / Cui Y., Wei Q., Park H., & Lieber C. // *Science*. — 2001. — **293**. — P. 1289-1292.
8. Single metal and conducting polymer nanowire sensors for chemical and DNA detections / Im Y., Vasquez R.P., Lee C., Myung N., Penner R., and Yun M. // *J. of Physics: Conference series*. — 2006. — **38**. — P. 61-64.
9. Янсон И.К. Нелинейные эффекты в электропроводности точечных контактов и электрон-фононное взаимодействие в нормальных металлах // *ЖЭТФ*. — 1974. — **66**, вып. 3. — С.1035-1050.
10. Khotkevich A.V. & Yanson I. K. Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. — Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers, 1995. — 151 p.
11. Naidyuk Yu.G. & Yanson I. K. Point-Contact Spectroscopy. — New York: Springer Verlag, 2004. — 300 p.
12. Кулик И.О., Янсон И.К. Микроконтактная спектроскопия фононов в грязном пределе // *ФНТ*. — 1978. — **4**, No. 10. — С.1267-1278.
13. Кулик И.О, Шехтер Р.И., Шкорбатов А.Г. Микроконтактная спектроскопия электрон-фононного взаимодействия в металлах с короткой длиной пробега. // *ЖЭТФ*. — 1981. — **81**, вып. 6. — С. 2126-2141.
14. Krans J.M., van Ruitenbeek J. M., Fisun V.V., Yanson I. K., & de Jongh L.J. The signature of conductance quantization in metallic point contacts // *Nature*. — 1995. — **375**. — 767-769.
15. Янсон И.К., Шкляревский О.И. Микроконтактная спектроскопия металлических сплавов и соединений (Обзор) // *ФНТ*. — 1986. — **12**, № 9. — 899-933.
16. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: Изд-во АН УССР, 1963. — 659 с.
17. Янсон И.К. Микроконтактная спектроскопия электрон-фононного взаимодействия в чистых металлах (Обзор) // *ФНТ*. — 1983. — **9**, вып.7. — С. 676-709.
18. Marczin N. & Yacoub M. H. (eds.). Disease Markers in Exhaled Breath: Basic Mechanisms and Clinical Applications. — Amsterdam: IOS Press, NATO ASI Series, 2002.
19. Amann, A. & Smith, D. (eds.). Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring. — Singapore: World Scientific, 2005. — 536 p.