

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ДАТЧИКОВ ВОДОРОДА
НА БАЗЕ ДИОДОВ ШОТТКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ n-GaAs**

А. П. Оксанич, М. Г. Когдась, О. Г. Холод, М. А. Машенко

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: kogdasMax@gmail.com

Изготовлены два типа датчиков водорода на базе диода Шоттки Pd/GaAs и Pd/por-GaAs. Установлено, что пористость чувствительного к водороду контакта Pd/por-GaAs диода Шоттки влияет на скорость и чувствительность датчика. Поры в датчике Pd/por-GaAs увеличивают скорость проникновения водорода по сравнению с контактом Pd/GaAs, даже при комнатной температуре и относительно низкой концентрации водорода (500 ppm) наблюдалось увеличение чувствительности датчика Pd/por-GaAs. Установлено время отклика менее 1с и чувствительность 93,5% к относительной концентрации водорода 25% для образца Pd/por-GaAs, работающего при комнатной температуре. По результатам SEM и ФЛ высокая эффективность датчика Pd/por-GaAs зависит от пористости GaAs. Результаты ВАХ образца Pd/por-GaAs подтвердили увеличение чувствительности при комнатной температуре с $6,0 \times 10^{-7}$ А до $9,0 \times 10^{-6}$ А. Кроме того, время реакции Pd/por-GaAs показало перспективность применения в качестве микросенсора.

Ключевые слова: полупроводник, пористость, GaAs, диод Шоттки, датчик.

**РОЗРОБКА ВИСОКОЧУТЛИВИХ ДАТЧИКІВ ГАЗУ НА БАЗІ ДІОДІВ ШОТТКИ,
ВИГОТОВЛЕНИХ З НАНОРОЗМІРНИХ ШАРІВ n-GaAs**

А. П. Оксанич, М. Г. Когдась, О. Г. Холод, М. А. Машенко

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: kogdasMax@gmail.com

Порувати напівпровідникові матеріали мають унікальні хімічні і фізичні властивості через їх надзвичайно малий розмір і велике відношення поверхні до об'єму, тому вони відкривають альтернативні можливості для їх різних потенційних застосувань в оптоелектроніці, хімічному і біохімічному зондуванні. До областей застосування поруватого арсеніду галію можна віднести такі, як визначення біомаркерів в медицині для ранньої неінвазивної діагностики захворювань. Чутливість залежить від мікроструктури поруватого GaAs. Авторами було виготовлено два типи датчиків водню на базі діода Шоттки. Pd був осаджений на дві різні структури GaAs, які використовувалися в якості датчиків водню Pd/GaAs і Pd/porous-GaAs. Було виявлено, що поруватість чутливого до водню контакту Pd/porous-GaAs діода Шоттки, впливає на швидкість і чутливість датчика. Поры в датчику Pd/porous-GaAs збільшують швидкість проникнення водню в порівнянні з контактом Pd/GaAs. Навіть при кімнатній температурі і відносно низькій концентрації водню (500 ppm) спостерігалось збільшення чутливості сенсора Pd/porous-GaAs. Було встановлено час відгуку менше 1с і чутливість сенсора близько 93,5% до відносної концентрації водню 25% для зразка Pd/porous-GaAs, який працює при кімнатній температурі. Однак час відновлення спостерігалось на протязі тривалого часу близько 4-5 хв. За результатами растрової електронної мікроскопії і фотолюмінесценції висока ефективність датчика Pd/porous-GaAs залежить від поруватості GaAs. Результати вольт-амперних характеристик зразка Pd/porous-GaAs підтвердили збільшення чутливості при кімнатній температурі з $6,0 \times 10^{-7}$ А до $9,0 \times 10^{-6}$ А. Крім того, встановлено час реакції Pd/porous-GaAs, який показав перспективність застосування даного матеріалу в якості микросенсорів водню. Основною перевагою отриманого сенсора є можливість його роботи при кімнатній температурі. Показано, що поруватий GaAs підходить для вимірювання концентрації водню, який може бути легко інтегрований на чіп в якості інтелектуального сенсору водню.

Ключові слова: напівпровідник, поруватість, GaAs, діод, Шоттки, датчик.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Пористые полупроводники, такие, например, как пористый арсенид галлия, привлекают к себе все более пристальный интерес и как объекты фундаментальных исследований, и как перспективные материалы для создания на их основе приборов с новыми эксплуатационными возможностями, которые невозможно получить, используя традиционные полупроводниковые материалы. К областям применения пористого арсенида галлия можно отнести такие как определение биомаркеров в медицине для ранней неинвазивной диагностики заболеваний [1–4].

Повышение эффективности диагностики заболеваний за счет использования широкого круга аппаратуры, методов, более полного и разностороннего анализа признаков является актуальным направлением в медицине.

Анализ выдыхаемого пациентом воздуха относится к неинвазивным методам диагностики пациентов, что и вызывает повышенный интерес.

К настоящему времени известно уже более 800 газов, являющихся продуктами физиологических и биохимических процессов в организме. Поэтому анализ выдыхаемого воздуха может использоваться как в целях выявления заболеваний, предсказания реакции организма на конкретный вид лечения, так и для мониторинга эффективности терапии.

Данные о выделении таких веществ и их концентрация являются ценными для диагностики некоторых заболеваний. Перечень заболеваний и сопутствующие газы в выдыхаемом воздухе приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Газообразные молекулы в выдохе человека и их диагностическая значимость

Молекула	Заболевание или стрессорная нагрузка
Водород (H ₂)	Расстройства пищеварения младенцев Расстройства желудочно-кишечного тракта Мальабсорбция углеводов
Оксид углерода (CO)	Анемии (гемолитическая, сидеробластическая, серповидно-клеточная) Карбоксигемоглобинемия при остром и хроническом облучении Долговременное пребывание при повышенном содержании O ₂ Гипербилирубинемия новорожденных Оксидативный стресс Гематомы, гемоглобинурия, приклампсия, инфекции, талассемия Инфекция дыхательных путей Астма
Оксид азота (NO)	Хроническая обструктивная болезнь легких Астма Гипертензия Бронхоэктазис Инфекция верхних дыхательных путей Ринит Воспалительные процессы в желудке (гастрит), в том числе инфекция <i>Helicobacter pylori</i> Рак органов пищеварения Тяжелый сепсис Хронические инфекционные воспалительные процессы (гастрит, гепатит, колит)
Аммиак (NH ₃)	Острая и хроническая лучевая болезнь Метаболизм моноаминов в легких Почечная недостаточность: при нефритах, гипертонической болезни, атеросклерозе почечных артерий, токсикозе и нефропатии беременных, токсических поражениях почек Недостаточность печени при желтухах, гепатитах, циррозе печени, токсическом гепатите Рак легкого
Метан (CH ₄)	Расстройства желудочно-кишечного тракта Мальабсорбция углеводов

Возможности методов, применяемых для аналитических исследований, обусловлены совокупностью целого ряда характеристик. Наиболее важными из них являются концентрационная чувствительность, точность и скорость анализа, которые в основном определяются используемым физическим принципом детектирования вещества. Кроме того, существенными являются требуемый для анализа объем газовой пробы, селективность анализа, необходимость предварительного обогащения и разделения, специфика отбора пробы, необходимость разрушения объекта в процессе анализа.

Инструментальный метод, используемый для высокочувствительного анализа состава выдыхаемого воздуха, должен обладать следующим набором параметров:

– Концентрационная чувствительность.

В зависимости от исследуемого молекулярного объекта концентрационная чувствительность должна составлять от 10–2 млрд⁻¹ до 0,1 млн⁻¹ [5]. При анализе относительных изменений изотопного состава выдыхаемого воздуха требуемый уровень чувствительности составляет ~ 0,05 % [5].

– Точность детектирования.

При регистрации как отдельных соединений, так и их относительного содержания достаточно точно определены измеряемые величины порядка 3–5 %, что обусловлено сравнительно большим размахом «физиологических шумов», связанных с неравномерностью дыхания и кровотока [6]. При одновре-

менном детектировании целого спектра соединений и использовании процедур концентрирования приемлема меньшая точность, до 10–30 % [7].

– Быстродействие.

Анализ состава выдыхаемого воздуха в реальном масштабе времени требует быстродействия на уровне 0,1 с [8]. Анализ с усреднением по нескольким выдохам — около 5–10 с. Для анализа с накоплением пробы выдоха и концентрированием допустима скорость измерения ~ 10–30 мин [5]. Необходимая скорость анализа изотопного содержания выдыхаемого воздуха диктуется технологией проведения массовых измерений и составляет 1–3 мин на одну исследуемую пробу [9].

– Селективность детектирования.

Поскольку выдыхаемый воздух представляет собой сложную газовую смесь, для анализа его микросостава требуется высокая селективность детектирования исследуемых веществ. Применяемый метод должен быть прежде всего нечувствителен к азоту и кислороду, концентрации которых составляют десятки процентов. Кроме того, важна селективность относительно паров воды и CO₂, концентрация которых в выдохе доходит до 3–6 % [6], что на 6–8 порядков выше содержания искомого вещества. При сопоставимом содержании исследуемых соединений должна быть обеспечена селективность их детектирования при близких физико-химических свойствах (молекулярных массах, спектральных особенностях, диффузионных характеристиках и т.п.).

Данный набор параметров зависят от микро-структуры пористого GaAs. Это достигается за счет применения различных методик получения пленок, большинство датчиков используют обычное явление, то есть физическую и химическую адсорбцию внутри пор. Использование диода Шоттки при разработке датчиков обусловлено малыми размерами и простотой изготовления.

Целью работы является разработка высокочувствительных датчиков водорода на базе диодов Шоттки изготовленных из наноразмерных слоев n-GaAs.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Существуют различные способы получения пористого GaAs, из которых можно выделить два основных: электрохимический способ (анодирование) и химический способ травления монокристаллического GaAs.

В работе использовался самый распространенный метод анодного травления, который позволяет получать микро, мезо и нано слои пористого арсенида галлия, данный метод обладает хорошей повторяемостью, простотой реализации и практически линейной зависимостью толщины и структуры пленки от параметров процесса.

На рис. 1 показана схема установки, которая мы использовали для получения пористых слоев арсенида галлия. Для образования пор использовались анодные токи в диапазоне от 20 до 100 мА с временем анодирования от 1 до 3 мин на поверхности пластин арсенида галлия с площадью около $1,0 \text{ см}^2$. Растворы в которых проводилось Электролитическое анодное травление и режимы травления представлены на рис. 1.

Для изготовления датчиков газов применялись пластины n-GaAs (100) легированных оловом. Перед анодным травлением пластины подвергались химической очистки стандартными методами с использованием трихлорэтилена, ацетона и метанола последовательно и после очистки промывали дистиллированной водой.

Для наладки процесса получения пористого слоя на GaAs технология отлаживалась на пластинах спутниках, а с помощью силовой электронной микроскопии была установлена глубина и структура пористого слоя.

В качестве экспес анализа полученных слоев пористого арсенида галлия применялся метод фотолюминесценции которая возбуждалась лазером с длиной волны 405 нм. Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре с помощью компьютеризированной установки на базе монохроматора МДР-23. Для устранения возможного побочного излучения на выходе лазера помещали оптический фильтр, который пропускал только основное излучение лазера, а на входе монохроматора помещали фильтр, который не пропускал лазерное излучение. Детекторами излучения служили фотоумножители ФЭУ-79 (для видимой области) и ФЭУ-62 (для ИК области спектра). При возбуждении ФЛ полученных слоев было обнаружено, как и в пористом кремнии, яркое излучение в зелено-желтом диапазоне волн.

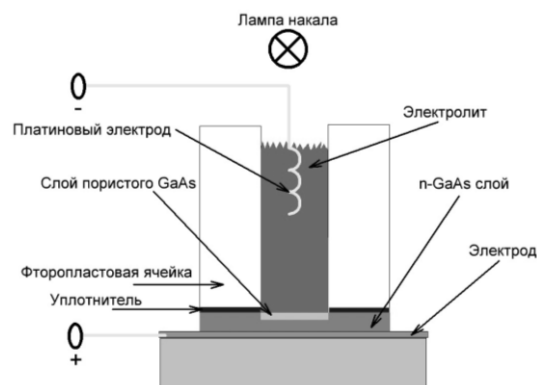


Рисунок 1 – Схема электролитической ячейки для получения тонких пленок пористого GaAs

Зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения была практически линейной. Микро-структура области свечения была достаточно однородной, а интенсивность излучения – стабильной во времени. Для всех слоев, наблюдается сдвиг ИК максимума в коротковолновую область спектра ФЛ. Все образцы p-n-GaAs обладают ФЛ в видимой области спектра. Интенсивность и форма полосы зависят от условий получения пористых слоев (рис. 2).

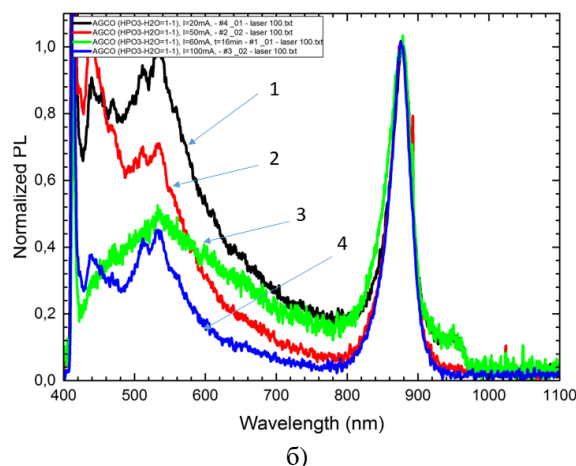
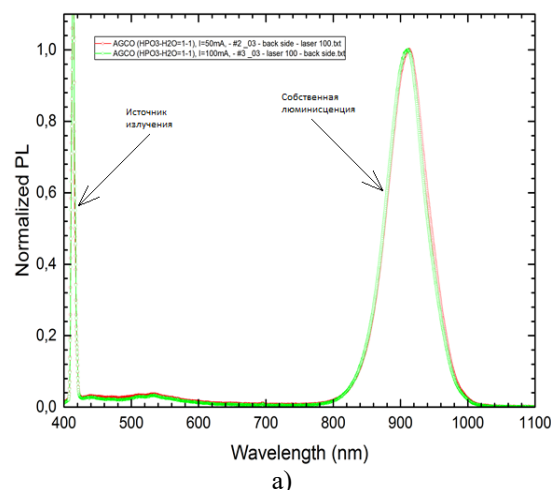


Рисунок 2 – Фотолюминесценция образцов GaAs: а) – фотолюминесценция исходного образца GaAs; б) – фотолюминесценция образцов p-n-GaAs полученных при токах травления 20-100 мА

Конструктивно предложенные сенсоры изготавливались следующим образом (рис. 3). До начала процесса получения пористого слоя арсенида галлия на обратной стороне пластины осаждался слой AuGe/Ni/Au (100 нм / 30 нм / 200 нм) для получения омического контакта. Далее пластина отжигалась при температуре 350 °С в газообразном азоте в течение 3 мин.

Палладий осаждали на катодном участке с использованием метода химического осаждения, чтобы получить контакт Шоттки диаметром 1 мм с толщиной около 100 нм. Это было сделано как на пористых, так и на непористых пластинах арсенида галлия. Для осаждения Pd использовался следующий раствор PdCl₂: H₂O (1,2 г: 1,0 л) в HCl (40%) при температуре 70 °С. Химически осажденные пленки палладия не подвергались процедуре отжига.

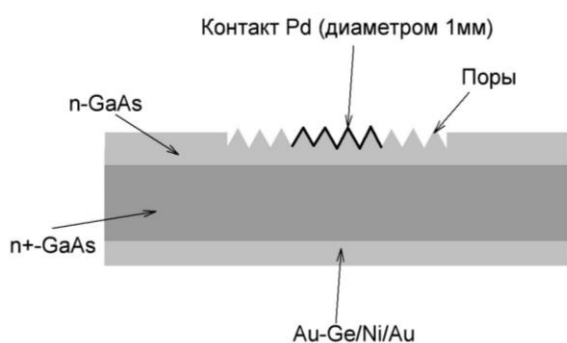


Рисунок 3 – Схема сенсора Pd/por-GaAs

Для калибровки и проведения испытаний использовался стенд, который позволяет подавать как один газ, так и смесь газов, контролировать концентрацию газа и строить вольтамперные характеристики, для калибровки сенсора внутри колбы создается вакуум до 10⁻³ (рис. 4). Скорость потока газа поддерживалась постоянной 0,3 л/мин. Для воздействия газом на сенсор он помещался на встроенный в колбу диск нагревателя, его электроды соединялись с внешними контактами платиновыми стяжками. После впрыскивания газа в колбу через расходомер, измерялись вольтамперные характеристики, чувствительность и время отклика сенсора при разных температурах, а затем сравнивались с результатами, полученными при вакууме.

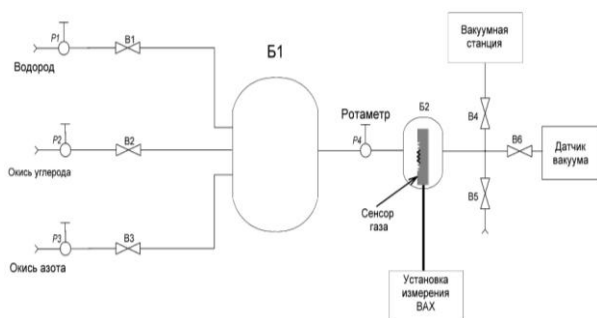


Рисунок 4 – Стенд для исследования работы сенсоров газов на пористых полупроводниках

Эксперименты проводились для 4 сенсоров при воздействии на них газообразного водорода, на рис. 5 показаны результаты для одного образца полученного с помощью первого метода поскольку данный образец имел наилучшие характеристики.

Чувствительность была рассчитана по формуле

$$S = I_{sg} / I_{sa}, \quad (1)$$

где I_{sg} – значение тока насыщения образца в окружающей среде водорода, а I_{sa} – значение тока насыщения датчика в отсутствие водорода.

Реакция датчика диода Шоттки была исследована при различных температурах до 250 °С с использованием встроенного в нагреватель диска внутри камеры газовой колбы.

Графики (рис. 5, а и б) демонстрируют результаты вольт-амперных характеристик для контактов Pd/GaAs и Pd/por-GaAs сенсоров в вакууме, при комнатной температуре. Сравнивая эти результаты, видно, что ток насыщения сенсора выполненный на Pd/por-GaAs имеет значительное увеличение тока, чем при контакте Pd/GaAs. На остальных графиках показано вольтамперные характеристики для контакта Pd/por-GaAs в присутствии газообразного водорода плотностью 500 ppm, при комнатной температуре и для температур в 50 и 100 °С, соответственно. Для ясности результаты вольтамперных характеристик измерений контакта Pd/por-GaAs в отсутствие газообразного водорода, работающего при более высоких температурах, не показаны.

Из графика (рис. 5, с), видно, что сенсор на Pd/por-GaAs проявляет чувствительность уже при 500 ppm водородного газа даже при комнатной температуре. Для контакта Pd/por-GaAs в отсутствие газообразного водорода наблюдались значения тока насыщения $6,0 \times 10^{-7}$ А (рис. 5, б) и $9,0 \times 10^{-6}$ А (рис. 5, с) оба работали при комнатной температуре.

Время отклика сенсора составляло менее 1 с при комнатной температуре. Однако время восстановления наблюдалось в течение длительного времени около 4-5 мин. Далее, из рис. 5 видно, что при увеличении окружающей температуры возрастала и чувствительность сенсора. Следует отметить, что для Pd/GaAs наблюдались низкие изменения вольт амперных характеристик, и поэтому они не показаны на графике. Кроме того, на рис. 5 видно, что сдвиг порогового напряжения наблюдается при комнатной температуре вольтамперных характеристик для диода Pd/por-GaAs, с постоянным значением тока, когда он подвергается воздействию водорода.

Конструктивное исполнение сенсора газа на пористом арсениде галлия представлено на рис 6. Для реализации селективности сенсора в конструкции используется селективная мембрана.

Основные характеристики для полученного сенсора представлено в табл. 2. Основным преимуществом полученного сенсора является возможность его работы при комнатной температуре.

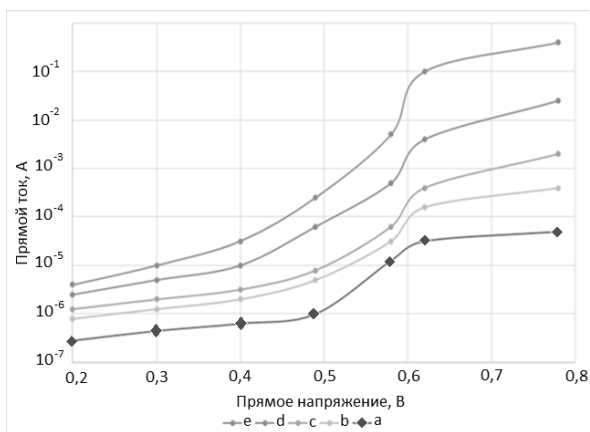


Рисунок 5 – Вольтамперные характеристики для сенсора Pd/GaAs и Pd/por-GaAs на базе диода Шоттки

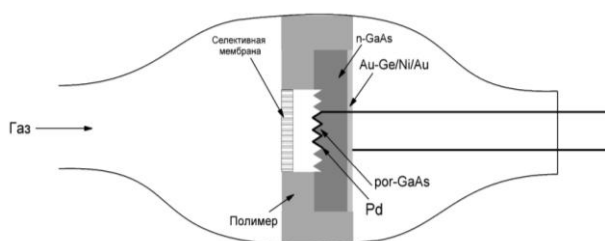


Рисунок 6 – Конструкция сенсора газа из por-GaAs на базе диода Шоттки

Таблица 2 – Характеристики сенсора газа из por-GaAs на базе диода Шоттки

Параметры	Значения
Диапазон концентраций водорода, ppm	500-10000
Время срабатывания, с	менее 1
Рабочий диапазон, °C	+20...+50
Рабочая влажность, %	20%~90%
Относительная погрешность измерения, %	12

ВЫВОДЫ. Были изготовлены два типа датчиков водорода на базе диода Шоттки. Pd был осажден на две различные структуры GaAs, которые использовались в качестве датчиков водорода Pd/GaAs и Pd/por-GaAs.

Было обнаружено, что пористость чувствительного к водороду контакта Pd/por-GaAs диода Шоттки влияет на скорость и чувствительность датчика. Поры в датчике Pd/por-GaAs увеличивают скорость проникновения водорода по сравнению с контактом Pd/GaAs. Даже при комнатной температуре и относительно низкой концентрации водорода (500 ppm)

наблюдалось увеличение чувствительности датчика Pd/por-GaAs. Было установлено время отклика менее 1с и чувствительность 93,5% к относительной концентрации водорода 25% для образца Pd/por-GaAs, работающего при комнатной температуре. По результатам SEM и ФЛ высокая эффективность датчика Pd/por-GaAs зависит от пористости GaAs. Результаты ВА характеристик образца Pd/por-GaAs подтвердили увеличение чувствительности при комнатной температуре с $6,0 \times 10^{-7}$ А до $9,0 \times 10^{-6}$ А. Кроме того, время реакции Pd/por-GaAs показало перспективность применения в качестве микросенсоров. Показано, что пористый GaAs подходит для измерения концентрации водорода и может быть легко интегрирован на чип в качестве интеллектуального датчика.

ЛІТЕРАТУРА

1. Salehi A., Nikfarjam A., Kalantari D.J. Pd/porous-GaAs Schottky contact for hydrogen sensing application. *Sensors Actuators B*. 2006. V. 113. P. 419–427.
2. Sabataityte J., Simkiene I., Bendorius R.A., Grigoros K., Jasutis V., Pacebutas V., Tvardauskas H., Naudzius, K. Morphology and strongly enhanced photoluminescence of porous GaAs layers made by anodic etching. *Mater. Sci. Eng.* 2002. V. 19. Iss. 1–2. P. 155–159.
3. Kumino E., Amiotto M., Takizawa T., Arai S. Anisotropic Refractive Index of Porous InP Fabricated by Anodization of (111)A Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 1 (34). P. 177–178.
4. Belogrokhov A.I., Karavanskii V.A., Obraztsov A.N., Timoshenko V.Y. Intense photoluminescence in porous gallium phosphide. *JETP Lett.* 1994. V. 60. P. 274–275.
5. Phillips M. *Breath Tests in Medicine*. Sci. Amer. 1992. Vol. 267, No. 1. P. 74–79.
6. *Breath Tests and Gastroenterology* / Ed. by Dr. L.H. Hamilton. QuinTron Instrument Co. Milwaukee, WI, USA. 1998. 123 p.
7. Stone R.T., Stevenson D.K., Vreman H.J. An automated end-tidal carbon monoxide (ETCOc) analyzer for infant breath analysis. *Pediatr. Res.* 1993. Vol. 33. P. 239–245.
8. Persson M.G., Wilkund N.P., Gustafsson L.E. Endogenous nitric oxide in single exhalations and the change during exercise. *Amer. Rev. Respir. Dis.* 1993. Vol. 148. P. 1210–1214.
9. Guilluy R., Billion-Rey F., Pachiardi C. On-line purification and carbon-13 isotopic analysis of carbon dioxide in breath: evaluation of on-line gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 1992. Vol. 259. P. 193–202.

DEVELOPMENT OF HIGH-SENSITIVE HYDROGEN SENSORS OF SCHOTTKY DIODES BASED ON n-GaAs NANO LAYERS

A. Oksanich, M. Kogdas, O. Holod, M. Maschenko

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University

vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: kogdasMax@gmail.com

Purpose. To research porous semiconductor materials which have unique chemical and physical properties due to their extremely small size and large surface-to-volume ratio, so they open up alternative possibilities for their various potential applications in optoelectronics, chemical and biochemical probing. Areas of use of porous gallium arsenide include the definition of biomarkers in medicine for early non-invasive diagnosis of diseases. **Methodology.** The sensitivity depends on the microstructure of the porous GaAs. The authors produced two types of hydrogen sensors based on the Schottky diode. Pd was deposited into two different GaAs structures, which were used as Pd / GaAs and Pd / porous-GaAs hydrogen sensors. **Results.** It was found that the porosity of the hydrogen-sensitive Pd / porous-GaAs contact of the Schottky diode affects the speed and sensitivity of the sensor. Pores in the Pd / porous-GaAs sensor increase the rate of hydrogen penetration compared to the Pd / GaAs co-pact. Even at room temperature and a relatively low hydrogen concentration (500 ppm), an increase in sensitivity of the Pd / porous-GaAs sensor was observed. The response time was less than 1 s and the sensitivity of the sensor was about 93.5% to the relative concentration of 25% hydrogen for the Pd / porous-GaAs sample, which works at room temperature. However, the recovery time has been observed for a long time for about 4-5 minutes. As a result of the growth of electron microscopy and photoluminescence, the high efficiency of the Pd / porous-GaAs sensor depends on the GaAs porosity. **Originality.** The results of the volt-ampere characteristics of the sample Pd / porous-GaAs confirmed the increase in sensitivity at room temperature from 6.0×10^{-7} A to 9.0×10^{-6} A. In addition, the reaction time Pd / porous-GaAs, which showed the perspective of the application of this material as a hydrogen microsensor. **The practical value.** The main advantage of the sensor obtained is the ability to operate at a temperature of the temperature. It is shown that porous GaAs are suitable for measuring the concentration of hydrogen, which can be easily integrated into the chip as an intelligent sensor of hydrogen.

Key words: semiconductor, porous, GaAs, diode, Schottky.

REFERENCES

1. Salehi, A., Nikfarjam, A., Kalantari, D.J. (2006), "Pd/porous-GaAs Schottky contact for hydrogen sensing application", *Sensors Actuators B*, Vol. 113, pp. 419–427.
2. Sabataityte, J., Simkiene, I., Bendorius, R.A., Grigoras, K., Jasutis, V., Pacebutas, V., Tvardauskas, H., Naudzius, K. (2002), "Morphology and strongly enhanced photoluminescence of porous GaAs layers made by anodic etching", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 19, Iss. 1–2, pp. 155–159.
3. Kumino, E., Amiotto, M., Takizawa, T., Arai, S. (1995), "Anisotropic Refractive Index of Porous InP Fabricated by Anodization of (111)A Surface", *Jpn. J. Appl. Phys. Appl. Phys.*, Vol. 1 (34), pp. 177–178.
4. Belogrokhov, A.I., Karavanskii, V.A., Obraztsov, A.N., Timoshenko, V.Y. (1994), "Intense photoluminescence in porous gallium phosphide", *JETP Lett.*, Vol. 60, pp. 274–275.
5. Phillips, M. (1992) "Breath Tests in Medicine", *Sci. Amer.*, Vol. 267, No. 1, pp. 74–79.
6. Hamilton, L.H. (1998) "Breath Tests and Gastroenterology", *QuinTron Instrument Co. Milwau-kee. WI. USA.*, 123 p.
7. Stone, R.T., Stevenson, D.K., Vreman, H.J. (1993) "An automated end-tidal carbon monoxide (ETCOc) ana-lyzer for infant breath analysis", *Pediatr. Res.*, Vol. 33, pp. 239–245.
8. Persson, M.G., Wilkund, N.P., Gustafsson, L.E. (1993), "Endogenous nitric oxide in single exhalations and the change during exercise", *Amer. Rev. Respir. Dis.*, Vol. 148, pp. 1210–1214.
9. Guilluy, R., Billion-Rey, F., Pachiaudi, C. (1992), "On-line purification and carbon-13 isotopic analysis of carbon dioxide in breath: evaluation of on-line gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 259, pp. 193–202.

Стаття надійшла 05.03.2018.