

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу
САВИЦЬКОГО Андрія Володимировича
«НЕЛІНІЙНІ ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОКОНТАКТІВ
В УМОВАХ ЗОВНІШНЬОГО ВПЛИВУ»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Актуальність і практичне значення.

Сучасний нанотехнологічний прогрес стимулює стрімкий розвиток нових методів досліджень, які дозволяють вивчати природу явищ на атомарному рівні. Такі методи здатні стати основою передових технологій майбутнього. До них, безумовно, належить мікроконтактна спектроскопія Янсона. Відкрита у 1974 році видатним науковцем Ігорем Кіндратовичем Янсоном, вона дозволяє отримувати інформацію про електрон-фононну взаємодію у металах, вивчаючи похідні вольт-амперних характеристик точкових контактів. На цей час за допомогою цього метода успішно вивчається значна кількість фізичних явищ у різноманітних матеріалах та наноструктурних зразках. У цьому контексті може виявитись дуже плідним комплексний характер даної дисертаційної роботи та наробок, який напрацьований при дослідженні електрон-фононної взаємодії в точкових контактах дихалькогенідів перехідних металів, сенсорних властивостей точкових контактів на основі вуглецевих нанотрубок, а також при створенні нових функціональних об'єктів, що базуються на доступних технологіях і матеріалах. Тому, безумовно, як показано автором дисертаційної роботи, точкові контакти є перспективним об'єктом для виявлення нових сенсорних ефектів і явищ, які не спостерігаються в зразках однорідних провідників.

Оригінальні фундаментальні властивості точкових контактів, такі, наприклад, як розподіл потенціалу й надвисока густина струму, що реалізується без руйнування точково-контактної структури, визначають оригінальність мікроконтактного газочутливого ефекту й створюють передумови для прояву унікальних параметрів точково-контактних чутливих елементів. Іншою унікальною особливістю точкових контактів, яка впливає із зазначених вище властивостей, є перетворення точкового контакту в рідкому середовищі у новий тип електрохімічної системи, яку автор назвав безщільною електродною системою. Нетривіальні струмові стани точково-контактного наноструктурного протяжного елемента створюють підстави для розробки широкого спектра новітніх сенсорних технологій.

Вищезазначене дає підстави засвідчити актуальність теми роботи Савицького А.В. серед сучасних напрямків фізики твердого тіла.

Актуальність проведеної роботи також підтверджується тим, що вона виконана в рамках наступних державних тем наукових досліджень, що виконувались за попередній період та виконуються на даний час: «Квантові

електронні явища у нових провідних системах» (термін виконання 2007-2011 рр.), «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (термін виконання 2012-2016 рр.), «Функціональні властивості новітніх надпровідникових сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (термін виконання 2017-2021 рр.). Крім цього дослідження проводились в рамках: Науково-дослідного проекту Українського науково-дослідного центру «Розробка нових сенсорів для моніторингу газових середовищ»; спільного українсько-французького проекту «Точково-контактні газочутливі наносенсори»; наукового проекту «Термодинамічні, оптичні, транспортні та електронні властивості модифікованих молекулярних нано-структурованих систем та композитів».

Метою дисертаційної роботи було виявлення нелінійних струмових станів точкових контактів в умовах зовнішнього впливу, що здатні забезпечити високі характеристики сенсорних пристроїв, які можуть бути створені на основі наноструктурних зразків. Для досягнення поставленої мети було поставлено такі завдання:

- експериментально вивчити електропровідність різноманітних зразків точково-контактних структур в умовах надвисокої густини струму;
- дослідити вплив газових середовищ на електропровідність точкових гетероконтактів з вуглецевими нанотрубками;
- виявити нелінійні ефекти електропровідності точкових контактів у рідкому середовищі.

Щоб встановити відповідності між зазначеною метою та одержаними результатами, для надання оцінки виконанню поставлених завдань, розглянемо структуру дисертації та її стислий зміст. Особливу увагу приділимо новизні та достовірності отриманих результатів, а також їхньому значенню для фізики твердого тіла.

Дисертаційна робота Савицького А.В. «Нелінійні електричні властивості мікроконтактів в умовах зовнішнього впливу» має загальноприйнятну структуру та містить наступні елементи: анотація, вступ, літературний огляд, опис методики експерименту та експериментального обладнання, три оригінальні розділи результатів роботи, висновки та список використаних джерел.

У **першому розділі** йдеться про фундаментальні основи мікроконтактною спектроскопії Янсона та властивості матеріалів і структур, що використані при проведенні досліджень даної дисертаційної роботи. Наведено теоретичні відомості про співвідношення між параметрами точкових контактів. Описано режими протікання струму та фундаментальні характеристики точково-контактних структур. Також цей розділ знайомить з особливими властивостями гетероконтактних структур між електродами з різних матеріалів, з принципами детектування газових середовищ та з феноменологією безщільної електродної

системи. Наведено деякі особливості будови вуглецевих нанотрубок, їх різновиди і властивості.

Другий розділ розкриває ряд особливостей технологічного процесу створення точкових контактів та методи дослідження їхніх характеристик. Наведено переваги та недоліки різних способів створення контактів відносно поставленого завдання. Докладно описане лабораторне устаткування, об'єднане в комплекс мікроконтактного спектрометра. Описано будову та технічні можливості обладнання, розробленого автором для сенсорних досліджень. Приведено методику обробки мікроконтактних спектрів.

Третій розділ присвячений експериментальним дослідженням нелінійних електричних властивостей мікроконтактів в умовах впливу низьких температур. Безпосередньо визначено спектр електрон-фононої взаємодії в шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді $2Na-TaSe_2$ за допомогою методу мікроконтактної спектроскопії Янсона. Вимірювання виконані на гетероконтактах між шаруватим кристалом $2Na-TaSe_2$ та мідною призмою, створених за методом зсуву Чубова при температурі 4,2 К в середовищі рідкого гелію.

При спектральному режимі протікання струму через контакт електрони, проходячи через отвір мікроконтакту, набувають надлишкової енергії в області порядку його діаметра. Коли ця енергія стає порівнянною з характерною енергією фононів – коливальних мод вузлів кристалічної ґратки, електрони розсіюються, і спостерігається яскраво виражений пік на другій похідній вольт-амперної характеристики досліджуваного контакту. Таким чином, автор реєструє мікроконтактні спектри Янсона, які відображають ефекти електрон-фононої взаємодії та делокалізації електронних станів в області точкових контактів при малих імпульсних довжинах вільного пробігу електронів. Автор відзначає, що можливість спостереження особливостей на мікроконтактних спектрах можлива лише при низькій температурі. З її збільшенням зростає теплове уширення спектральних ліній і спектроскопія фононів ускладнюється.

Четвертий розділ дисертаційної роботи пов'язаний з виконанням досліджень в умовах кімнатних температур. Вивчався вплив зовнішніх факторів на електронну підсистему гетероконтактів між золотом та одностінними вуглецевими нанотрубками. Ці дослідження були спрямовані на вивчення електропровідних сенсорних властивостей мікроконтактів. Було виявлено зміну провідності точкових контактів при імпульсному впливі надмалих концентрацій аміаку. Причиною впливу було визначено фізичну адсорбцію молекул NH_3 на поверхню каналу провідності гетероконтакту. Вуглецеві нанотрубки являють собою напівпровідник p -типу з переважною більшістю діркових носіїв заряду. При взаємодії з донорним газом відбувається компенсація дірок і, як наслідок, завдяки розподілу потенціалу у точковому

контакті, відбувалось зменшення провідності усєї системи. Завдяки появі молекул газу на поверхні каналу провідності з'являються додаткові центри розсіювання, що призводить до зменшення довжини вільного пробігу електронів. В результаті носії заряду не в змозі переносити енергію за межі контакту і розсіюються в каналі провідності, передаючи свою енергію молекулам газу, що призводить до швидкої їх десорбції і повернення опору контакту у початковий стан. Автором було спостережено рекордну чутливість точкових гетероконтактів на основі вуглецевих нанотрубок до низьких концентрацій аміаку. Зафіксовано зміну електропровідності зразків більш ніж на два порядки величини.

У **п'ятому розділі** йдеться про перспективність дослідження струмових станів мідних точкових контактів у рідкому середовищі. Запропоновано оригінальний феноменологічний підхід до формалізації «безщільної електродної системи», який підтверджено модельним експериментом на однорідному провіднику, зануреному в електроліт. Дійсно, отримані значення поляризації поверхні протяжного провідника дають підстави розцінювати протилежні його краї, як різнойменні електроди (катод та анод).

У другій частині цього розділу автором вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в середовищі бідистильованої води. Виявлено струмові стани каналу провідності, у результаті чого вдалося ідентифікувати області напруг зсуву, що відповідають оборотному, необоротному й перехідному режимам переносу заряду в точковому контакті. В області оборотного режиму спостерігається лінійна залежність вольт-амперної характеристики, що відповідає закону Ома. Починаючи з певного значення напруги спостерігається відхилення від лінійної залежності. Це стадія перехідного режиму початку електрохімічної реакції розчинення каналу провідності. Показано, що регулювання струму через контакт дозволяє реалізувати умови, за яких запускається електрохімічний процес і визначити напругу розкладання електрохімічної електродної системи. При подальшому розгортанні струму через контакт вольт-амперна характеристика демонструє значне збільшення напруги зсуву на контакті й перехід до стадії циклічної зміни сигналу напруги. У цій необоротній області напруг зсуву на контакті спостерігається циклічний ефект електрохімічної комутації, що керує ростом і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка.

Якщо при досягненні початку перехідного режиму зупинити розгортання струму, то через нетривалий час точковий контакт переходив до необоротного режиму переносу заряду, який характеризувався циклічними змінами електропровідності досліджуваного зразка внаслідок почергового розчинення та відновлення каналу провідності дендритного точкового контакту. Залежність опору точкового контакту в часі демонструє східчасту структуру,

на якій відтворюються метастабільні стани зі збільшеним часом життя. Їх повторення на зростаючих та спадаючих частинах залежності свідчить на користь квантового характеру зміни провідності досліджуваного точкового контакту. З використанням цього ефекту автор побудував гістограму провідності мідних точкових контактів, що довільно формуються в електричному полі. Ця залежність показує ймовірність появи певних квантових станів каналу провідності.

Найбільш важливими результатами дисертації, що складають її **наукову новизну**, є наступні:

- вперше отримано мікроконтактний спектр шаруватого квазідвовимірною дихалькогеніду $2Na-TaSe_2$ і визначена раніше невідома для цього матеріалу мікроконтактна функція електрон-фононої взаємодії;

- вперше отримано дані про вольт-амперну характеристику та ефект газової чутливості точкових гетероконтактів між золотом та одностінними вуглецевими нанотрубками у широкому діапазоні опорів і спостережено тенденцію росту амплітуди зміни провідності під дією аміаку при зростанні початкового опору точкових контактів;

- вперше виявлено надвисоку чутливість гетероконтактів золото/вуглецеві нанотрубки, близько 11000%, до дії слідових концентрацій аміаку, що перевищує на два порядки величини відповідний параметр еталонного сенсора на основі поодинокій нанотрубки;

- вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі, завдяки чому виявлено та вивчено струмові стани каналу провідності, які відповідають оборотному, перехідному та необоротному режимам переносу заряду в точковому контакті;

- вперше показана можливість визначення енергії початку електрохімічної реакції на атомарному рівні шляхом вимірювання напруги розкладання безщільної електродної системи, яка виникає в електричному полі на каналі провідності точкового контакту в рідкому середовищі.

Достовірність та обґрунтованість

Не зважаючи на те, що серед отриманих автором результатів є чимало досить незвичайних і неочікуваних, сумнівів в їх достовірності не виникає. Вони забезпечуються аргументованою постановкою експериментальних завдань і розрахунків із використанням відповідних методик та моделей. Що стосується дисертаційної роботи Савицького А.В., усі експериментальні результати в ній отримано із використанням загальноновизнаного методу мікроконтактної спектроскопії Янсона. Згідно з описом процесу експериментальних досліджень, кожен етап вимірювань супроводжувався ретельним аналізом. Для виконання поставлених завдань використано ретельно описаний у другому розділі дисертаційної роботи комплекс лабораторного

обладнання для вимірювання вольт-амперних характеристик точкових контактів та її перших і других похідних та подальшого дослідження нелінійностей електричної провідності точкових контактів в умовах різноманітного зовнішнього впливу. Проведення модельних експериментів свідчить про комплексний підхід до інтерпретації нових ефектів та явищ.

Таким чином, **достовірність отриманих результатів** не підлягає сумніву.

Характеризуючи дисертаційну роботу Савицького А.В. в цілому, можна підсумувати, що вона є завершеною науковою працею, логічною за викладенням одержаних результатів, а отримані результати та висновки мають **вагому наукову цінність**.

Практичне значення одержаних результатів

Результати досліджень дихалькогенідів перехідних металів і сполук на їхній основі дозволяють поглибити уявлення про явище виникнення хвилі зарядової густини у даних сполуках. Крім того, експерименти проведені в дисертаційній роботі відкривають нові інноваційні напрямки розвитку сенсорної техніки для селективного детектування газових та рідких середовищ. Це, безумовно, являє собою вагомий внесок у фізику твердого тіла.

За результатами проведених досліджень автором **опубліковано** 19 робіт, з яких 5 – це статті у спеціалізованих фахових журналах та 14 – тези доповідей у матеріалах міжнародних конференцій. Зазначені роботи та автореферат, де визначено **особистий внесок здобувача**, повністю відображають зміст та результати дисертаційної роботи.

Разом із тим до змісту дисертації є наступні **зауваження**:

занадто багато уваги приділено опису дрібних деталей експериментального устаткування, завдяки чому викладення цього питання видається дуже затягнутим;

не достатньо детально викладено механізм розчинення безщільної електродної системи;

чому при дослідженні газової чутливості гетероконтактів використовувався лише донорний газ? Видається цікавою реакція системи на акцепторні гази також;

поряд з великою кількістю яскравих кольорових ілюстрацій трапляються чорно білі схеми, які дисонують на їх фоні.

Даючи **загальну оцінку дисертації**, вважаю, що за актуальністю, новизною, високим науковим рівнем, обсягом виконаних експериментальних досліджень та одержаних результатів дисертаційна робота Савицького А.В. “Нелінійні електричні властивості мікроконтактів в умовах зовнішнього впливу” повністю відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів»,

затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, а її автор Савицький Андрій Володимирович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач відділу наноструктурних матеріалів
Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України

Ю.В. Малюкін

Підпис Ю.В. Малюкіна засвідчую:
Вчений секретар ІСМА НАН України
К.Т.Н.



Ю.М. Дацько