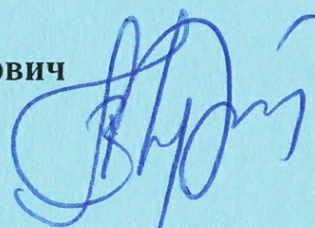


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б. І. Веркіна**

**ГУДИМЕНКО Василь Олександрович**



УДК 539.21

**ОСОБЛИВОСТІ НЕЛІНІЙНОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТОЧКОВИХ  
КОНТАКТІВ ЯНСОНА НА ОСНОВІ ШАРУВАТИХ СПОЛУК**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник  
**Камарчук Геннадій Васильович,**  
Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, завідувач відділу спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук,  
професор **Пашкевич Юрій Георгійович,**  
Донецький фізико-технічний інститут ім.  
О.О. Галкіна НАН України, зав. відділу теорії динамічних властивостей складних систем;


кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Хаджай Георгій Ярославович,**  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна МОН України,  
провідний науковий співробітник кафедри низьких температур.

Захист відбудеться «26» січня 2021 року о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «24» грудня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03,  
кандидат фізико-математичних наук



Юзефович О. І.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Природа електричної провідності шаруватих сполук привертає велику увагу дослідників та розробників технологій протягом останніх десятиліть. Ця проблема містить в собі багато напрямків для наукових досліджень, інтерес до двох з яких і було проявлено у даній роботі.

Одним з таких напрямків є дослідження електричних властивостей матеріалів, які мають перспективу застосування в сенсорних дослідженнях та технологіях. Основною передумовою започаткування таких робіт є висока анізотропія електропровідності шаруватих сполук. Вона зумовлює сильну залежність електропровідності від розподілу електронної щільності станів, яка, у свою чергу, суттєво змінюється завдяки адсорбції газів поверхнею матеріалу. Ця особливість є однією з основних причин досліджень, що спрямовані на створення сенсорів на базі подібних сполук.

Іншим актуальним напрямком є дослідження електропровідності високотемпературних надпровідних (ВТНП) сполук. Ці надпровідні шаруваті матеріали завдяки своїм унікальним властивостям не спричиняти опір струму мають великі потенційні перспективи щодо застосування їх у розвитку високих новітніх технологій. Не менш важливим є і розвиток фундаментальних досліджень цих об'єктів для вивчення природи та механізмів утворення надпровідності.

Унікальність властивостей шаруватих сполук в значній мірі може виявити себе у нанорозмірних системах. Класичним представником подібних систем є точкові контакти Янсона. Завдяки своїм оригінальним фізичним властивостям вони водночас можуть бути як достатньо ефективним інструментом дослідження фундаментальних властивостей матеріалів, так і самим об'єктом досліджень. В свою чергу, ідеологічною основою щодо використання та дослідження точкових контактів є мікроконтактна спектроскопія (МКС) Янсона.

МКС Янсона є всесвітньо відомим методом, який активно використовується для досліджень широкого кола явищ у твердих тілах. Перш за все це стосується вивчення електрон-фононної взаємодії у нормальних металах та надпровідниках при низьких температурах. При цьому у багатьох випадках цей метод є єдиним експериментальним засобом для отримання достатньо повної та достовірної інформації про фононну систему провідних матеріалів. Іншим прикладом активного застосування МКС Янсона є дослідження спектру квазічастинкових збуджень у сучасних надпровідниках, а також енергетичної щільності та її фізичних особливостей, які притаманні новим нетрадиційним надпровідним матеріалам. Останнім часом було відкрито низку нових ефектів, які значно розширили можливості та діапазон застосувань МКС Янсона. Одним із них є мікроконтактний газочутливий ефект, що спостерігається при кімнатних температурах. Ефект полягає в зміні електропровідності точкових контактів на 2-3 порядки під дією малих (порядку одиниць ppm і менше) концентрацій газів, які проявляють в умовах експериментів донорні, або акцепторні властивості. На базі мікроконтактного

газочутливого ефекту вже створені надчутливі наносенсори, які перевершують за своїми параметрами аналоги, що існують на цей час.

Використання точкових контактів Янсона дозволяє отримати унікальну інформацію стосовно фундаментальних властивостей шаруватих матеріалів, яка вкрай необхідна для розробки надсучасніших нанотехнологій. В якості прикладу важливості таких робіт можна відзначити розробку точково-контактних наносенсорів на основі сполук 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), які дозволили вперше у світі детектувати канцерогенні штами бактерії *Helicobacter pylori* і створити передумови для розробки та застосування на практиці нових неінвазивних скринінгових діагностичних технологій.

Таким чином, дослідження електропровідності шаруватих сполук та точкових контактів Янсона, що утворені на їх основі, привертають до себе велику увагу з боку наукових дослідників і мають значну актуальність як для розвитку фундаментальних досліджень, так і для розробки новітніх нанотехнологій.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконані у Фізико-технічному інституті низьких температур (ФТІНТ) імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України (НАНУ). Дисертаційні дослідження проводилися у відділах «Мікроконтактної спектроскопії» та «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» у рамках:

1. Науково-дослідних робіт ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАНУ за темами:
  - «Фізика квантових електронних явищ в провідних системах» (державний реєстраційний номер роботи – 0104U003036). Автор дисертаційної роботи приймав участь у цій темі в якості виконавця.
  - «Квантові електронні явища у нових провідних системах» (державний реєстраційний номер роботи – 0107U000945). Автор дисертаційної роботи приймав участь у цій темі в якості виконавця.
  - «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (державний реєстраційний номер роботи – 0112U002635) Автор дисертаційної роботи приймав участь у цій темі в якості виконавця.
2. Наукового проекту «Термодинамічні, оптичні, транспортні та електронні властивості модифікованих молекулярних нано-структурованих систем та композитів» (номер держреєстрації 0115U001397). Керівник проекту чл.-корр. НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор М.О. Стржемечний. Автор дисертаційної роботи брав участь у даному проекті в якості виконавця.

**Мета і завдання дослідження.** Метою досліджень даної роботи було виявлення фізичних ефектів у провідності низьковимірних сполук (в органічних провідниках на основі солей TCNQ; в мезоскопічній шаруватій сполуці  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  та в ВТНП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), застосування яких може сприяти розвитку новітніх технологій у галузі розробки сенсорних газочутливих пристроїв. Для досягнення поставленої мети було поставлено такі **завдання**:

- дослідити нелінійності електропровідності точкових контактів Янсона з мезоскопічної шаруватої сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ ;
- дослідити нелінійності електропровідності точкових контактів Янсона з ВТНП шаруватої сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ;
- у межах прояву мікроконтактного газочутливого ефекту дослідити нелінійності електропровідності точкових контактів Янсона органічного шаруватого провідника  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  під впливом газу, що видихується людиною; з метою виявлення критеріїв для відбору уніфікованих партій зразків сенсорів провести дослідження за методом кластерного аналізу партії зразків мультиточкових сенсорів на основі сполуки  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$ .

**Об'єктом дослідження** є нелінійності вольт-амперних характеристик (ВАХ) точкових контактів Янсона на основі шаруватих сполук, що було досліджено в дисертаційній роботі (ВТНП-сполука  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , мезоскопічна сполука  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  та органічний провідник  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$ ).

**Предметом дослідження** є механізми електронних процесів, які пов'язані з нелінійністю електропровідності точкових контактів речовин, що було досліджено, при протіканні в них струму.

**Методи дослідження:** для дослідження нелінійної електропровідності та надпровідних характеристик у шаруватій сполуці  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  та у ВТНП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  було використано методи мікроконтактної спектроскопії Янсона та спектроскопії андреєвського відбиття (АВ). Мікроконтактний газочутливий ефект, нелінійна електропровідність та сенсорні властивості точково-контактних зразків  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  вивчалися з використанням сенсорних матриць, що містили низку точкових контактів Янсона, які були ідентичні до контактів, що утворюються за методом зсуву Чубова. Для аналізу параметрів кривих відгуку точково-контактних мультиточкових сенсорних матриць використовувався метод кластерного аналізу. Електропровідність точкових контактів і масивних зразків вивчалася за чотиризондовою методикою.

**Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному:**

1. В кристалах нового шаруватого мезоскопічного надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  вперше визначена величина і температурна залежність надпровідної енергетичної щільності основної речовини. Вперше виявлено нанокластери вихідних речовин  $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  у надмалій концентрації, яка недосяжна для реєстрації за допомогою існуючих стандартних засобів.
2. Вперше виявлено спектри андреєвського відбиття для зразків сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO), сильно допованої цинком, які свідчать про можливість прояву механізму  $s$ -хвильового спарювання у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  за умов, коли  $d$ -хвильове спарювання пригнічене.

3. Вперше виявлено тунельні спектри джозефсонівських розламних контактів надпровідної сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , що свідчать про наявність змішаної симетрії  $d_{x^2-y^2} \pm is$  параметра порядку поблизу поверхні (110).
4. Вперше виявлено, що точково-контактна мультиструктура на основі шаруватої сполуки  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  під впливом складної газової суміші, якою є газ, що видихається людиною, демонструє спектральний відгук, який істотно відрізняється від характеристик сенсорних аналогів.
5. Вперше запропоновано науковомий критерій для відбору зразків точково-контактних сенсорів з уніфікованими характеристиками.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати, отримані при виконанні дисертаційної роботи, можуть знайти широке практичне застосування при розробці та створенні сенсорів нового покоління, здатних вирішувати складні завдання в різних сферах народного господарства, зокрема, в медицині. Передумовою для успішного впровадження результатів дисертаційної роботи у розробку новітніх приладів і технологій є виявлені за участю автора раніше невідомі сенсорні властивості точково-контактної мультиструктури на основі шаруватої сполуки  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$ . Вони дозволяють отримувати унікальну, раніше недосяжну інформацію у порівнянні з традиційними сенсорними аналогами. У якості прикладу можна навести результати першого в світі детектування канцерогенних штамів бактерії *Helicobacter pylori* у режимі реального часу за допомогою точково-контактних сенсорних матриць на основі сполуки  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$ , які були створені з використанням результатів автора. Дані зразки сенсорів вже активно використовуються у науково-дослідній роботі вчених Інституту охорони здоров'я дітей та підлітків Академії медичних наук України по створенню нових методів неінвазивної діагностики стану організму людини шляхом аналізу газу, що видихається. Науковомий критерій відбору зразків сенсорів з відгуками, що відтворюються, розроблений автором, уже апробований як елемент нової технології створення великих партій точково-контактних сенсорів нового типу.

Практичне значення отриманих результатів має також і фундаментальний аспект, оскільки знання щодо нових особливостей нелінійної електропровідності точкових контактів Янсона на основі шаруватих сполук, що отримані в рамках дисертаційної роботи, відкриває шлях до постановки нових завдань по вивченню оригінальних фундаментальних властивостей шаруватих провідників та надпровідників в умовах надвисоких щільностей струму та взаємодії твердого тіла з зовнішніми агентами різної природи.

**Особистий внесок здобувача.** У всіх роботах [1-6], що увійшли в дисертацію і які було виконано в співавторстві, автор брав активну участь на всіх етапах наукових досліджень: при постановці завдання, при виготовленні зразків, при проведенні вимірювальних робіт, при виконанні розрахунків, при трактуванні і обговоренні отриманих результатів. Здобувачем особисто

створені зразки та виконані експерименти з вивчення електричної провідності точкових контактів на основі шаруватої сполуки  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$  у середовищі газу, що видихається людиною. Автором було зроблено значний внесок у розробку математичного апарату та самостійно проведено розрахунки характеристичних електричних параметрів сенсорних матриць на основі точкових контактів з  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$  за методом кластерного аналізу, що дало змогу вперше запропонувати для великих партій сенсорів критерій відбору зразків з відгуками, що відтворюються. Дисертантом була розроблена оригінальна технологія створення точкових контактів Янсона на основі надпровідних шаруватих сполук, що вивчалися. Ним самостійно виконано всі експерименти з дослідження нелінійної електропровідності точкових контактів ВТНП. Здобувач створив оригінальне програмне забезпечення для обробки експериментальних даних, а також займався модернізацією програмних комплексів для вирішення поставлених завдань. Дисертант брав активну участь у написанні всіх статей, матеріали яких представлені до захисту, та підготовці їх до друку у фахових наукових виданнях. Автором самостійно сформульовані висновки по відповідним розділам дисертації, зроблені підсумкові висновки та узагальнення. Таким чином, внесок здобувача в результати дисертаційної роботи є **визначальним**.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, були представлені на наступних міжнародних наукових конференціях:

- NATO Advanced Research Workshop «Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials: Recent Advances towards New Technologies» (Sudak (Crimea), Ukraine, September 14-18, 2003);
- 5-th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-5) (Kyiv, Ukraine, 24-29 May, 2004);
- X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 6-9 грудня, 2011);
- «Critical Phenomena under Extreme Impact» (CPUEI-2012). Special Meeting celebrating the 80-th Birthday of Victor V. Eremenko (Kharkov, Ukraine, September 10-13, 2012);
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2013» (Львів, Україна, 15-17 травня, 2013);
- Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів «ІЕФ'2013» (Ужгород, Україна, 20-23 травня, 2013);
- 4th International Conference for Young Scientists «Low Temperatures Physics» (Kharkiv, Ukraine, June 3-7, 2013);
- Third International Conference NBP-2013. Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects. (Kharkov, Ukraine, October 7-10, 2013);
- XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 3-6 грудня, 2013);

- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014» (Львів, Україна, 15-17 травня, 2014);
- V International Conference for Young Scientists «Low Temperatures Physics» (Kharkiv, Ukraine, June 2-6, 2014);
- International Conference «Condensed Matter in Paris 2014» (CMD25-JMS14) (Paris, France, August 24-29, 2014);
- III International workshop on point-contact spectroscopy «PCS-2014» (Kharkiv, Ukraine, September 8-11, 2014);
- VI International Conference for Young Scientists «Low Temperatures Physics» (Kharkiv, Ukraine, June 2-5, 2015);
- International Young Scientists Forum on Applied Physics «YSF-2015» (Dnipropetrovsk, Ukraine September 29 – October 2, 2015);
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 1-4 грудня, 2015).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 24 наукових працях: 6 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-6], що індексуються у науко-метричній базі даних Scopus, та 18 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [7-24].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотацій, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти оригінальних розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та двох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 154 сторінки, вона містить 35 рисунків, список використаних джерел зі 186 найменувань на 10 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В **анотації** представлено основні результати досліджень, зазначено їх наукову новизну, наведено ключові слова та список публікацій здобувача за темою дисертації.

У **вступі** коротко обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та основні завдання, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок дисертанта та апробацію роботи і публікацій за темою дисертації, а також подано інформацію про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

**Перший розділ «Мікроконтактна спектроскопія Янсона: базові положення під кутом зору на сучасний стан проблеми»** присвячено огляду літератури за темою дисертаційної роботи. В межах цього огляду розглянуто фундаментальні основи мікроконтактної спектроскопії Янсона, принципи та умови, за яких здійснюються мікроконтактні (МК) вимірювання, а також представлено математичний апарат для обробки та інтерпретації МК спектрів; також розглянуто основи та базові положення мікроконтактного газочутливого ефекту з позиції принципів МКС Янсона. Окреме місце у



даному розділі надано опису статистичного методу кластерного аналізу, який було використано при дослідженні сенсорних матриць на основі солей TCNQ.

У другому розділі «Експериментальне обладнання та методика проведення досліджень» розглянуто апаратно-технологічний аспект щодо МКС Янсона: описано методи створення точкових контактів Янсона, які були використані в дисертаційній роботі (метод зсуву Чубова та метод розламних контактів «break-junction»); розглянуто пристрій, що реалізує дані методи створення точкових контактів на практиці; детально представлено методологію проведення самих МК досліджень; докладно описано мікроконтактний спектрометр (електронну та криогенну його частини); приділено увагу специфічним аспектам щодо проведення досліджень у різних газових середовищах та обладнанню для цих дослідів; окреме місце виділене для опису портативного пристрою, що забезпечує неінвазивне дослідження станів організму людини за допомогою мультиструктурних сенсорів на основі солей TCNQ.

У третьому розділі «Мікроконтактна спектроскопія надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ » представлені результати досліджень провідних властивостей та енергетичної щільності у точкових гетероконтактах нового шаруватого мезоскопічного надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  з благородними металами (Ag та Cu) при низьких температурах.

За результатами досліджень вперше було визначено температурну залежність надпровідної енергетичної щільності  $\Delta$  для сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  (Рис. 1).

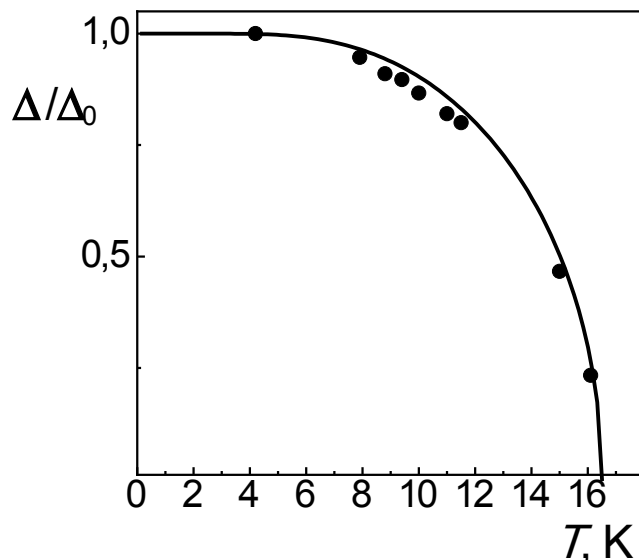


Рис. 1. Температурна залежність надпровідної енергетичної щільності для сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ .

У ході досліджень вперше виявлено точкові контакти, в об'ємі яких знаходяться кластери вихідних речовин, які було використано для синтезу  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ . Наявність таких утворень було визначено за характерними для цих сполук критичними температурами надпровідного переходу. Як видно з температурної залежності перших похідних вольт-амперної характеристики (ВАХ) точкового контакту (Рис. 2), що містить в собі кластери обох речовин ( $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ), частина особливостей, що пов'язані з надпровідністю, на залежностях першої похідної ВАХ такого контакту зникає при  $T > 7,2$  К,

решта – при  $T \geq 18,3$  К. Це доводить точно корелює з загальновідомими  $T_C$  для цих речовин: 7,0 К для  $NbSe_2$  та 18,3 К для  $Nb_3Sn$ .

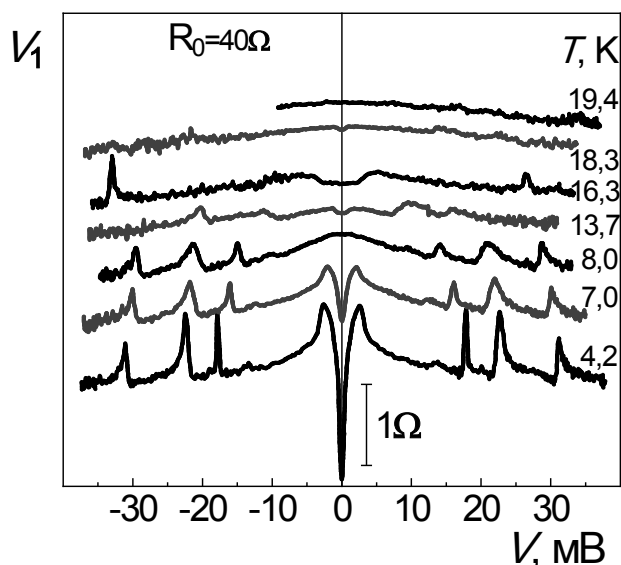


Рис. 2. Температурна залежність  $V_1(V)$  для точкового контакту  $Ag/SnNb_5Se_9$ , що ілюструє випадок одночасної наявності в контактній області кластерів обох вихідних речовин:  $NbSe_2$  та  $Nb_3Sn$ .

Результати даних досліджень свідчать про ефективність застосування методу мікроконтактної спектроскопії Янсона для пошуку і виявлення надмалих за розмірами нанокластерів в матриці основної речовини.

В роботі також було оцінено відносну об'ємну концентрацію таких нанокластерів: вона склала величину меншу за  $10^{-7}$  до об'єму основної речовини.

**Четвертий розділ « $d_{x^2-y^2}$ -хвильове спарювання у  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : виявлення ознак наявності “ $is$ ” додаткового ПП»** присвячено дослідженню механізмів спарювання у ВТНП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

У даному розділі детально розглянуто результати вимірювання спектрів андреєвського відбиття, які були отримані для точкових контактів з  $YBCO$ , сильно допованого  $Zn$  (7,5% заміщення атомів  $Cu$  на  $Zn$ ), та тунельних спектрів джозефсонівських переходів з  $YBCO$ .

Як показали результати досліджень на зразках  $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0,075$ ), які було розглянуто в **підрозділі 4.2**, частина отриманих спектрів андреєвського відбиття демонструє доволі значну чутливість до слабких магнітних полів (до 3 Т), що є характерним для надпровідників з  $s$ -хвильовим типом спарювання. Така картина спостерігається як для випадків наявності в спектрах АВ щільної особливості, так і для випадку реалізації безщільної надпровідності (Рис. 3).

В межах модифікованої теорії БТК було проведено обчислення спектрів, характер яких є подібним за своєю поведінкою до спектрів  $s$ -хвильових надпровідників. Результати такого обчислення показали доволі якісне співпадіння експериментальних кривих з розрахованими за даною теорією. При цьому отримані внаслідок розрахунків значення параметру  $\Gamma$  (Рис. 4) знаходилися в цілком «фізичних межах», що також свідчить на користь прояву у даному випадку  $s$ -хвильового спарювання.

Таким чином, реєстрація МК спектрів з низькими критичними параметрами та однаковими значеннями щілини для різних точкових контактів є додатковим свідченням на користь  $s$ -хвильового типу спарювання в зразках, які було нами досліджено.

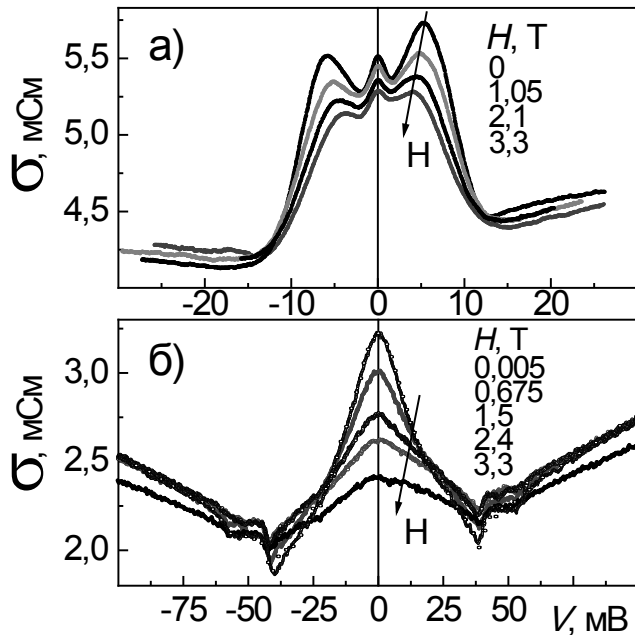


Рис. 3. Залежність спектрів андреєвського відбиття від магнітного поля для  $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0,075$ ).

а) випадок наявності щілинної особливості (при  $V \approx \pm 6$  мВ для  $H = 0$ ).

б) випадок безщілинної надпровідності.

Температура  $T = 4,2$  К.

Підсумовуючи можна зазначити, що в даній роботі вперше виявлено спектри андреєвського відбиття для зразків сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , сильно допованої цинком, які за формою, за здатністю відтворювати те саме значення щілини, та за властивістю демонструвати чутливість до слабких магнітних полів, є подібними до спектрів для звичайних  $s$ -хвильових надпровідників. Дана обставина дозволяє говорити про можливість прояву механізму  $s$ -хвильового спарювання у  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  за умов, коли  $d$ -хвильове спарювання пригнічене.

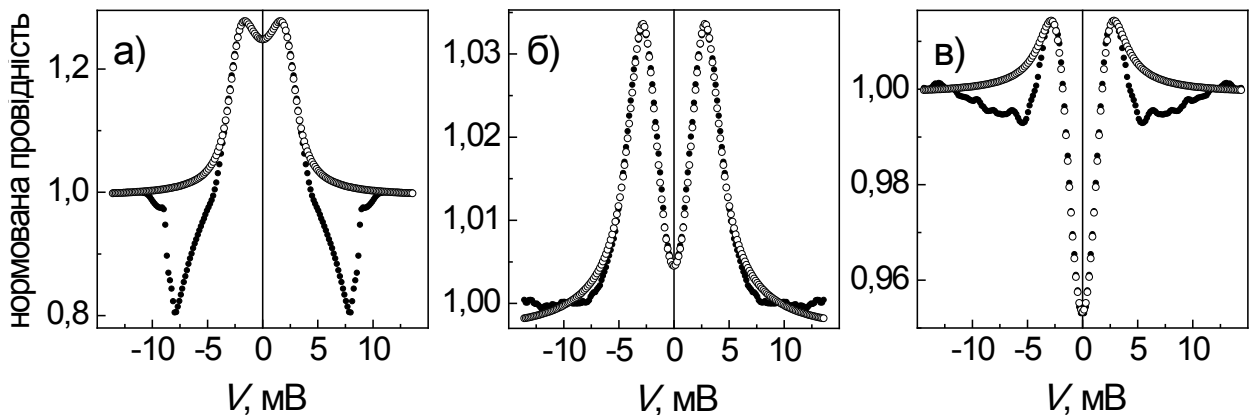


Рис. 4. Порівняння експериментальних кривих подібних до  $s$ -хвильових спектрів (темні кружечки) з розрахунком за теорією БТК (світлі кружечки).

При розрахунку використовувалися наступні параметри для підгонки:

а)  $\Delta = 2,35$  меВ;  $\Gamma = 0,2$  меВ;  $Z = 0,30$ ;

б)  $\Delta = 3,00$  меВ;  $\Gamma = 0,4$  меВ;  $Z = 0,55$ ;

в)  $\Delta = 2,40$  меВ;  $\Gamma = 0,4$  меВ;  $Z = 1,15$ .

Отримані результати можуть служити для розвитку нового підходу до вирішення питання про наявність додаткового ("is" або "id<sub>xy</sub>") ПП поблизу

поверхні (110), заснованого на тому, що ПП може бути змінений внаслідок допування ВТНП.

В підрозділі 4.3 розглянуто результати досліджень тунельних спектрів, що було отримано на джозефсонівських тунельних контактах надпровідник-ізолятор-надпровідник (S-I-S) з ВТНП YBCO.

Тунельні контакти створювалися шляхом розламної технології, що була застосована до високоякісних біепітоксіальних тонких плівок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з товщиною  $\approx 200$  нм, які мали орієнтацію вздовж напрямку  $c$  та були напилені на площину (001) сполуки  $\text{SrTiO}_3$ , яка була використана в якості підкладки. Вимірювання питомого опору показали, що критичні температури цих плівок  $T_C(\rho = 0) > 91$  К, а  $\Delta T_C < 1$  К. Граткову відповідність між плівкою та підкладкою було проконтрольовано за допомогою рентгенівського аналізу. Процедура підготовки зразка для створення розламних контактів включала кріплення плівки з підкладкою на гнучку металеву пластину за допомогою епоксидного клею. При цьому довгу частину плівки було зорієнтовано вздовж напрямку [110].

Внаслідок проведених досліджень було виявлено тунельні спектри, на яких чітко спостерігається розщеплення ZBCP (Рис. 5) таке, як це передбачено теорією, що розглядає наявність додаткового ПП у ВТНП-купратах.

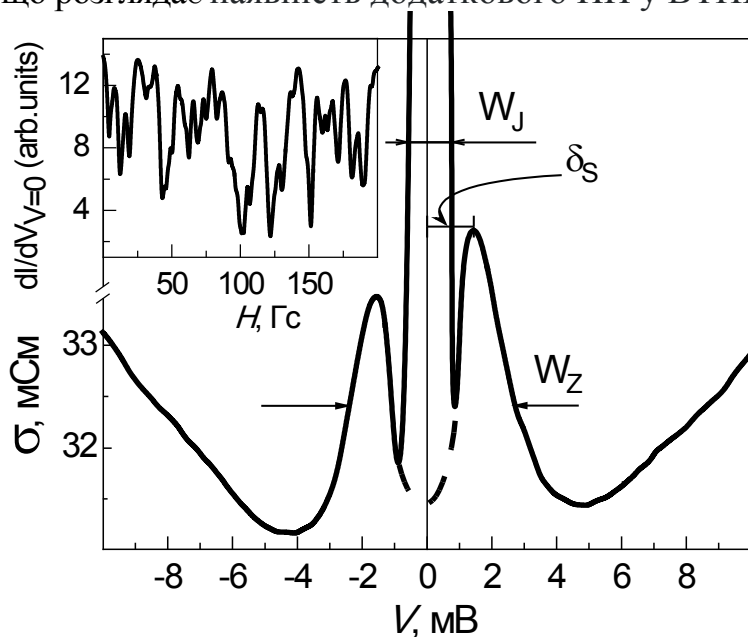


Рис. 5. Тунельний спектр ( $dI/dV$  від  $V$ ) розривного контакту сполуки YBCO при  $T = 10$  К.

Тунельні спектри – суцільна лінія; пунктирна лінія поблизу  $V = 0$  проведена «від руки».  $\delta_S$  показує позицію піку (відносно  $V = 0$ ) у двохпіковій структурі.

Для таких спектрів спостерігається одночасна присутність двох пікових структур. Добре розвинений вузький джозефсонівський пік (з шириною  $W_J \approx \pm 1$  мВ), що є центрованим відносно нульової енергії, виглядає накладеним на менш яскраво виражену широкую двохпікову структуру ( $W_Z \approx \pm 2,5$  мВ). Вирішальним аргументом на користь джозефсонівського тунелювання є осцилююча поведінка провідності у магнітному полі при  $V = 0$ : приклад подібної залежності показано на вставці рисунку 5. Двохпікова структура з шириною  $W_Z$ , яка спостерігається на таких спектрах, є подібною до тої, що очікується для випадку, який відповідає андреєвським зв'язаним станам при наявності додаткового ПП. Причому, характер розщеплення

ZBCP, що демонструє наявність глибокого мінімуму, було передбачено теорією лише для  $d_{x^2-y^2} \pm is$  ПП.

Характер температурної залежності для розщепленого ZBCP також говорить на користь “ $is$ ” додаткового ПП (Рис. 6).

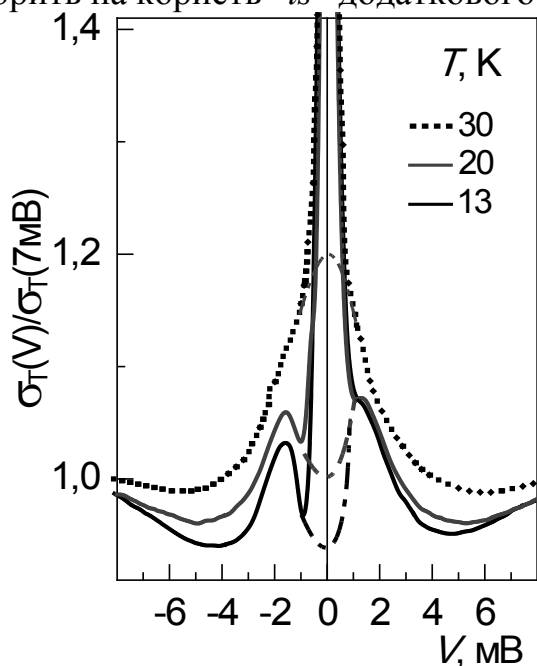


Рис. 6. Температурна залежність нормованої тунельної провідності  $\sigma_T(V)$  при низькій температурі  $T$ . Нормування провідності  $\sigma_T(eV/\Delta_0)$  здійснено для  $T = 13$  К в точці  $V = 7$  мВ; пунктирна лінія – ймовірна форма спектру під джозефсонівським піком.

На додаток до того, що було вже сказано, слід зауважити, що теорія передбачає появу насичення максимуму джозефсонівського струму при  $T < T_S$  внаслідок зменшення щільності андреєвських зв'язаних станів на рівні Фермі, які обумовлюють наявність джозефсонівського струму при реалізації додаткового механізму спарювання –  $is$ -хвильового (або  $id_{xy}$ -хвильового). Подібна поведінка спостерігалася і в розглянутих в даній роботі експериментах, що демонструється на рисунку 7.

Таким чином, для розламних тунельних контактів з ВТНП YBCO спостерігаються і специфічна форма тунельних спектрів з глибоким розщепленням ZBCP, і температурна поведінка розщепленого ZBCP та джозефсонівського струму такі, як їх було передбачено теорією. Це свідчить на користь змішаної симетрії параметра порядку  $d_{x^2-y^2} \pm is$  поблизу поверхні (110) на відміну від ПП  $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ . Отримана інтенсивність “ $is$ ” додаткового ПП є досить високою для того, щоб призвести до переходу до стану  $d_{x^2-y^2} \pm is$  при  $20 < T_S < 30$ .

Узагальнюючи результати двох досліджень точкових контактів ВТНП сполуки YBCO, які представлено в **4-му розділі** даної дисертації, можна сформулювати наступні висновки:

- 1) вперше виявлено спектри андреєвського відбиття для зразків сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , сильно допованої цинком, які свідчать про можливість прояву механізму  $s$ -хвильового спарювання у  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  за умов, коли  $d$ -хвильове спарювання пригнічене.

- 2) Вперше виявлені тунельні спектри джозефсонівських розламних контактів надпровідної сполуки YBCO, що свідчать про наявність змішаної симетрії  $d_{x^2-y^2} \pm is$  ПП поблизу поверхні (110).

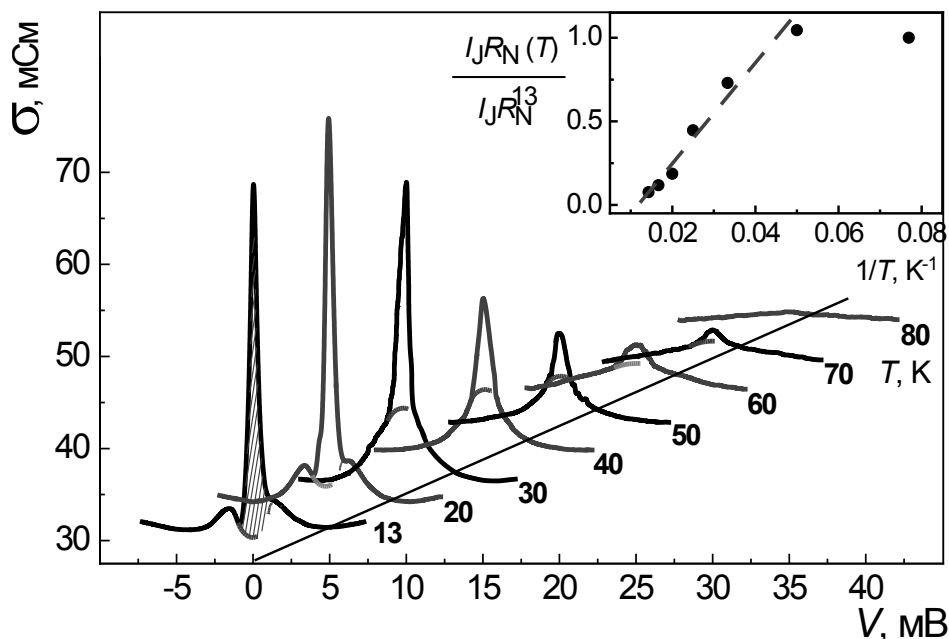


Рис. 7. Температурна залежність тунельних спектрів  $dI/dV$  від напруги  $V$ . Криві для  $T > 13$  К були послідовно зміщені щодо осей координат (уздовж осі напруги зміщення дорівнює 5 мВ) та розміщені вздовж тонкої суцільної лінії для зручності сприйняття.

Пунктирна лінія – ймовірний вигляд мінімуму двошхільної структури.

Вставка: температурна залежність джозефсонівського струму  $I_J R_N$ , що було пронормовано на значення при  $T = 13$  К, де  $R_N$  – опір у нормальному стані при  $V = 100$  мВ. Струм відповідає площі заштрихованої області, як це показано на кривій для  $T = 13$  К.

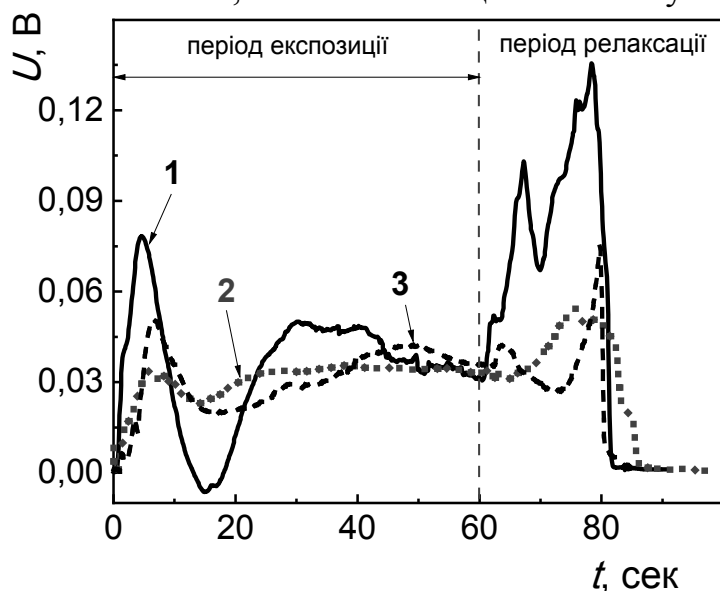
**П'ятий розділ «Дослідження газової чутливості сенсорних матриць на основі солей TCNQ»** містить результати досліджень, що було зроблено у межах мікроконтактного газочутливого ефекту. Досліди було виконано на зразках мультиструктурних точково-контактних сенсорів, які створено на основі органічного провідника з аніон-радикальної солі  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$ . Цей органічний провідник було синтезовано в лабораторії хімічного факультету Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Самі сенсори представляють собою конгломерат із сотень точкових контактів Янсона, подібних до тих, що утворюються за методом зсуву Чубова, між якими існують паралельні та послідовні, відносно до джерела струму, електричні зв'язки з унікальною для кожного сенсору топологією, що є наслідком технологічного процесу їх створення.

Зразки було виготовлено на підкладці з діелектричної склотканини на основі ламінату, площа якої складала  $5 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Підкладка була вкрита мідною фольгою, яка служила в якості струмопідводячих електродів. З

метою створення міжелектродного проміжку під час виготовлення зразків частину фольги було видалено з підкладки на ділянці з розмірами  $0,15 \times 5 \text{ мм}^2$ . У цьому проміжку створювалася плоска мезоструктура з мікроконтактів на основі сполуки TCNQ.

У даній роботі для таких сенсорів було досліджено електричну провідність у рівноважному стані та під впливом газу, що видихається людиною. А також здійснено пошук критеріїв відбору таких сенсорів з залученням методів кластерного аналізу з метою досягнення уніфікації їх властивостей для однієї партії. Було досліджено і протестовано 49 зразків сенсорів.

Проведені дослідження показали, що амплітуди сигналів відгуку на видихуваний газ, більш ніж на 2 порядки перевищують найбільші рівні сигналів відгуків для інших газоподібних речовин. При цьому швидкодія сенсорів у середовищі видихуваного газу також істотно вища і перевершує швидкодію цих же зразків у досліджених газових середовищах у 50-100 разів. Це свідчить про домінуючий вплив компонентів газу, видихуваного людиною, на матеріал чутливого шару зразків і високу селективність досліджених сполук TCNQ до даного біологічного середовища. Виходячи з отриманих раніше даних та аналізуючи складні криві відгуку, які представлено на рисунку 8, можна зробити висновок, що мікроконтактна мультиструктура демонструє інтегральний спектроподібний відгук на дію видихуваного газу з урахуванням вкладів як окремих компонентів цієї складної газової суміші, так і певних взаємодій поміж окремими компонентами, які мають місце в газовому середовищі після експозиції.



*Рис. 8. Приклад зміни електропровідності сенсорів з плином часу у залежності від складу видихуваного газу різних волонтерів.*

*1-3 – результати вимірювань для трьох волонтерів.  $U$  – падіння напруги на сенсорі,  $t$  – час.*

Така властивість мікроконтактної мультиструктури солі TCNQ є важливою передумовою для продовження досліджень та розробки оригінальних сенсорів, які здатні працювати в умовах оточуючого середовища та використовуватись для розробки методів неінвазивної діагностики станів організму людини.

Для підвищення достовірності результатів, що отримано за допомогою таких сенсорів, та ефективності їх інтерпретації було поставлено та успішно

вирішено завдання щодо пошуку критеріїв відбору таких сенсорів з метою формування з них уніфікованих за технічними характеристиками комплектів. Завдання було виконано з застосуванням методу кластерного аналізу. Результати такого підходу приведено на рисунках 9-10.

Рисунок 9 демонструє кластер з 11 зразків сенсорів (з партії із 49 зразків, що було досліджено в роботі), які є доволі близькими за своїми технічними характеристиками.

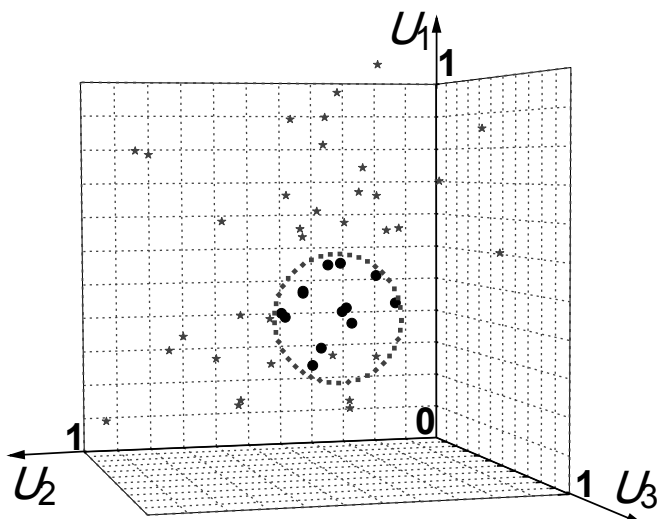


Рис. 9. Розподіл зразків сенсорів в тривимірному просторі, який сформовано в наведених координатах  $U$ :

$U_1$  – для максимуму експозиції ( $Max_1$ );  
 $U_2$  – для максимуму релаксації ( $Max_2$ );  
та  $U_3$  – для часу релаксації ( $t_2$ ).

На наступному рисунку (Рис. 10) показано відгуки двох довільних сенсорів зі сформованої партії з уніфікованими властивостями, яка була сформована за критеріями відбору, що їх було сформульовано в межах даної роботи.

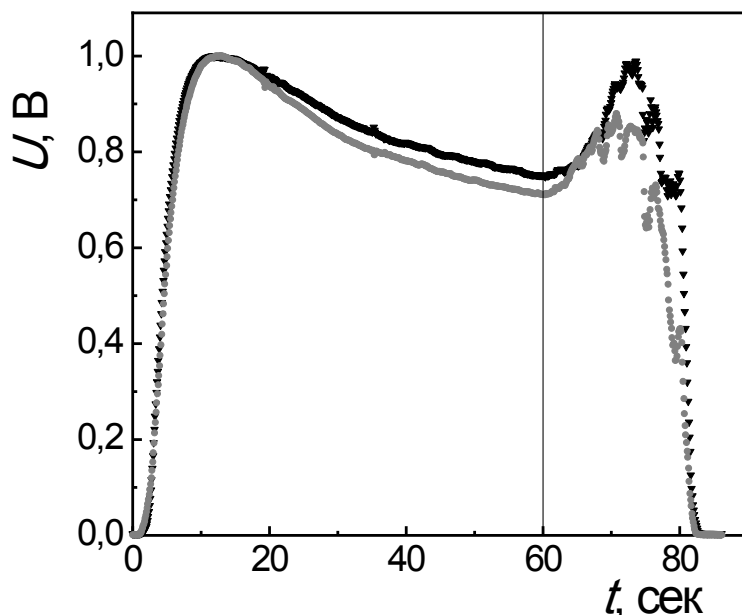


Рис. 10. Сигнали відгуку двох сенсорів, що було взято з кластера (який показано на рисунку 9) на дію видихуваного газу однакового складу.

Як видно з рисунку, сингали відгуку на ідентичне газове оточення з боку обох зразків сенсорів демонструють доволі схожі за своїми основними параметрами залежності, що гарантує достовірність результату незалежно від того на якому сенсорі його було отримано.



Таким чином, в даній роботі було вперше запропоновано критерій відбору однорідних сенсорів в партіях зразків на основі сенсорних матриць, кожна з яких містить понад 300 точкових контактів Янсона на одному  $\text{мм}^2$  поверхні. Вивчено електропровідність точково-контактних сенсорів в складному багатокомпонентному середовищі газу, що видихається людиною. З урахуванням великої кількості параметрів, які характеризують криві відгуку точково-контактних сенсорів, було обґрунтовано можливість реалізації статистичної процедури для оцінки відтворюваності роботи сенсорів. Для відбору близьких за параметрами зразків в партії сенсорів, що досліджувалась, застосований метод кластерного аналізу. На базі трьох основних характеристик сигналу відгуку точково-контактних сенсорів, які використовуються в даний час для розробки методів неінвазивної медичної діагностики, а саме, максимуму експозиції, максимуму релаксації і часу релаксації, було визначено евклідові відстані між усіма парами вибірки та був сформований кластер з 11 зразків, який мав граничну евклідову відстань, що дорівнює 0,27. Показана ефективність використаного підходу при відборі однорідних сенсорів для експериментів в середовищі газу, що видихається волонтером. В цьому випадку пари довільних елементів з сформованого кластера показали хорошу відтворюваність їх сенсорних образів. В результаті було підтверджено, що вибрані елементи є однорідними зразками і можуть бути використані для дослідження складних газових сумішей, зокрема, в клінічній практиці при розробці методів неінвазивної діагностики на основі аналізу газу, що видихається людиною.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі в межах мікроконтактної спектроскопії Янсона та мікроконтактного газочутливого ефекту було досліджено електропровідність точкових контактів Янсона для низьковимірних шаруватих провідних сполук: для органічного провідника на основі солей TCNQ, для мезоскопічної сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  та для ВТНП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Достовірність результатів забезпечувалась шляхом використання апробованих для фізики твердого тіла експериментальних методів. Обробка експериментального матеріалу здійснювалась у межах загальновідомих сучасних теоретичних моделей, з коректним урахуванням похибок вимірювань, та з урахуванням відповідності до результатів інших авторів.

Узагальнюючи положення і проміжні висновки, представлені в кінці кожного розділу, сформулюємо ті з них, які відповідають актуальності теми та були вперше отримані в даній роботі:

1. В кристалах нового шаруватого мезоскопічного надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  вперше визначена величина і температурна залежність надпровідної енергетичної щільності основної речовини. Вперше виявлено нанокластери вихідних речовин  $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  у надмалій концентрації, яка недосяжна для реєстрації за допомогою існуючих стандартних засобів.
2. Вперше виявлено спектри андреевського відбиття для зразків сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , сильно допованої цинком, які свідчать про можливість прояву

механізму  $s$ -хвильового спарювання у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  за умов, коли  $d$ -хвильове спарювання пригнічене.

3. Вперше виявлено тунельні спектри джозефсонівських розламних контактів надпровідної сполуки  $\text{YBCO}$ , що свідчать про наявність змішаної симетрії  $d_{x^2-y^2} \pm is$  ПП поблизу поверхні (110).
4. Вперше виявлено, що точково-контактна мультиструктура на основі шаруватої сполуки  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  під впливом складної газової суміші, якою є газ, що видихається людиною, демонструє відгук спектрального типу, який істотно відрізняється від характеристик сенсорних аналогів.
5. Вперше запропоновано наукоємний критерій для відбору зразків точково-контактних сенсорів з уніфікованими характеристиками.

Разом з тим, в дисертаційній роботі спрогнозовано нові напрямки досліджень оточуючого середовища та створені інноваційні наносенсори, які будуть використовуватись для розробки методів неінвазивної діагностики станів організму людини. Дані дослідження є актуальними, а дисертаційна робота та розробки оригінальних сенсорів, які здатні працювати в реальних умовах, започатковують новий цикл експериментів щодо розвитку сенсорних технологій.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Modern approaches in point-contact spectroscopy and their application to probe nanoclusters in mesoscopic materials, in Spectroscopy of Emerging Materials / G.V. Kamarchuk, P.N. Chubov, **V.A. Gudimenko**, P. Molinie, A. Leblanc-Soreau, E.C. Faulques // E.C. Faulques, D.L. Perry, and A.V. Yeremenko, Editor, Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series: Boston/Dordrecht/London. – 2004. – P. 289-298.
2. Possibility of a  $s$ -wave pairing in heavily Zn-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  based on magnetic field effect on Andreev reflection spectra / A.I. Akimenko and **V.A. Gudimenko** // Фізика низьких температур/Low Temperature Physics. – 2008. – Т. 34, № 11 – С. 1122-1126.
3. Evidence of a  $s$ -wave subdominant order parameter in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  from break-junction tunneling spectra / A.I. Akimenko, F. Bobba, F. Giubileo, **V.A. Gudimenko**, S. Piano, A.M. Cucolo // Фізика низьких температур/Low Temperature Physics. – 2010. – Т. 36, № 2 – С. 212-216.
4. Електричні та газочутливі властивості точково-контактних сенсорів на основі органічних провідників / С.А. Головко, **В.О. Гудименко**, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук // Науковий вісник Ужгородського університету: Серія Фізика. – 2014. – № 35 – С. 95-102.
5. Development of Criteria for Analysis of Point-Contact Sensor Characteristics in Complex Gas Media / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.S. Klimkin, A.M. Pletnev, V.L. Vakula, A.S. Zaika, L.V. Kamarchuk, I.G. Kushch, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk // Universal Journal of Materials Science. – 2016. – V. 4, № 2 – P. 32-39.

6. Selection of point-contact sensors for analysis of complex gas media / **V.A. Gudimenko**, D.A. Harbuz, A.S. Klimkin, V.L. Vakula, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk // Вісник харківського національного університету: №1019, Серія «Фізика». – 2017. – Випуск 27. – С. 26-30.
7. Modern approaches in point-contact spectroscopy and their application to probe nanoclusters in mesoscopic materials / G.V. Kamarchuk, P.N. Chubov, **V.A. Gudimenko**, P. Molinie, A. Leblanc-Soreau, E.C. Faulques // NATO Advanced Research Workshop “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials: Recent Advances towards New Technologies”, September 14 – 18, 2003: book of abstracts. – Ukraine, Sudak (Crimea), 2003. – P.46.
8. Voltammetry of BEDT-TTF-polyoxoanion system / N. Sakhnenko, M. Ved, V. Shtefan, Yu. Alexandrov, A. Kravchenko, **V. Gudimenko**, G. Kamarchuk // 5-th International conference “Electronic Processes in Organic Materials” «ICEPOM-5», May 24 – 29, 2004: book of abstracts. – Naukoviy svit, Kyiv, ed. by Ya. Vertsimakha, 2004. – P. 82-83.
9. Обнаружение дополнительного  $s$ -волнового параметра порядка в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  методом туннельной МК-спектроскопии / **В.А. Гудименко**, А.И. Акименко // X Міжнародна конференція “Фізичні явища в твердих тілах”, December 6 – 9, 2011: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P.22.
10. Спектры андреевского отражения и возможность существования  $s$ -волнового спаривания в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , допированного Zn / **В.А. Гудименко**, А.И. Акименко // X Міжнародна конференція “Фізичні явища в твердих тілах”, December 6 – 9, 2011: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P.24.
11. Point-Contact Gas-Sensitive Effect – a New Prospective Trend in Point-Contact Spectroscopy and Sensor Engineering / G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, A.V. Savitsky, **V.A. Gudimenko**, E. Faulques // “Critical Phenomena under Extreme Impact (CPUEI - 2012)”, Special Meeting celebrating the 80-th Birthday of Victor V. Eremenko, September 10-13, 2012: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P.21.
12. Дослідження електропровідності точково-контактних наносенсорів в середовищі газу, що видихається / С. Головка, **В. Гудименко**, О. Поспелов, Г. Камарчук // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA - 2013», May 15-17, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P. A8.
13. Властивості точково-контактних сенсорів на основі органічних провідників / С.А. Головка, **В.О. Гудименко**, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук // International Conference of Young Scientists and Post-Graduates «IEP-2013» (Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.), May 20-23, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Uzhhorod, 2013. – P. 118-119.
14. Electronic conductivity of point-contact sensors under action of composite gas media / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.S. Klimkin, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk // IV International Conference for Young Scientists “Low

- Temperature Physics”, June 3-7, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 30.
15. Point-contact sensors based on the organic conductor / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, L.V. Kamarchuk, I.G. Kushch, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk // Third International Conference “Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects” «NBP-2013», October 7-10, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkov, 2013. – P. 72.
  16. Микроконтактные газочувствительные наносенсоры / С.А. Головки, **В.А. Гудименко**, Л.В. Камарчук, Е.Г. Куш, А.П. Поспелов, А.В. Кравченко, Г.В. Камарчук // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», December 3-6, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 18.
  17. Новый метод застосування мікроконтактів для комплексного аналізу складних газових середовищ / С. Головки, А. Клімкін, **В. Гудименко**, О. Поспелов, В. Фісун, Г. Камарчук // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA - 2014», May 15-17, 2014: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2014. – P. 95.
  18. New method of complex gas media detection using point-contact nanosensors / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.S. Klimkin, A.P. Pospelov, V.V. Fisun, G.V. Kamarchuk // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2-6, 2014: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 175.
  19. Novel Approach to Gas Media Analysis Based on Yanson Point-Contact Spectroscopy / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk // Condensed Matter in Paris 2014 «CMD25-JMS14», August 24-29, 2014: book of abstracts. – France, Paris, 2014. – P. 74/1644-75/1644.
  20. New method for sensor analysis of gas media based on Yanson point-contact spectroscopy / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk // III International workshop on point-contact spectroscopy «PCS-2014», September 8-11, 2014: book of abstracts. – Kharkiv, Ukraine, 2014.
  21. Point-contact gas-sensitive effect: fundamentals and medical applications for breath analysis / G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, **V.A. Gudimenko**, S.A. Golovko, L.V. Kamarchuk, and I.G. Kushch // III International workshop on point-contact spectroscopy «PCS-2014», September 8-11, 2014: book of abstracts. – Kharkiv, Ukraine, 2014.
  22. The criteria definition of the point-contact nanosensors selection / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, A.M. Pletnev, G.V. Kamarchuk // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2-5, 2015: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 124.
  23. Selection of point-contact sensors for breath gas analysis / S.A. Golovko, **V.A. Gudimenko**, A.M. Pletnev, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk // International Young Scientists Forum on Applied Physics,

«YSF-2015», September 29 – October 2, 2015: book of abstracts. – Ukraine, Dnipropetrovsk, 2015. – PMSNT-15 (2 pp).

24. Выбор критериев отбора микроконтактных сенсоров / С.А. Головки, А.С. Клишкин, **В.А. Гудименко**, А.П. Поспелов, А.В. Кравченко, Г.В. Камарчук // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», December 1-4, 2015: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 140.

## АНОТАЦІЯ

**Гудименко В.О. Особливості нелінійної електропровідності точкових контактів Янсона на основі шаруватих сполук. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І.Веркіна НАН України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню методом мікроконтактної спектроскопії (МКС) Янсона провідності в низьковимірних провідних сполуках, та пошуку фізичних ефектів, застосування яких може сприяти розвитку новітніх технологій у галузі розробки сенсорних газочутливих пристроїв.

В дисертаційній роботі за методом МКС Янсона вивчено струмові стани точкових контактів для ряду шаруватих сполук за різних умов оточуючого середовища, внаслідок чого отримано інформацію про їх фундаментальні властивості, а саме: досліджено провідні та надпровідні властивості точкових гетероконтактів  $\text{Ag}(\text{Cu})/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , внаслідок чого вперше визначено значення і температурну залежність енергетичної щільності, а також виявлено нанокластери вихідних речовин ( $\text{NbSe}_2$  і  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) і оцінено порядок величини їх відносної об'ємної концентрації (менш ніж  $10^{-7}$ ) в матриці основної речовини; досліджено тунельні спектри розламних контактів з високотемпературної надпровідної сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  та спектри андреевського відбиття для точкових контактів  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0,075$ ), в результаті виявлено ознаки наявності  $s$ -хвильового спарювання за умов, коли  $d$ -хвильове спарювання пригнічено, та наявність змішаної симетрії  $d_{x^2-y^2} \pm is$  параметру порядку поблизу поверхні (110); досліджено зміну провідності точкових контактів Янсона на основі органічного провідника з аніон-радикальної солі  $[\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  під впливом газу, що видихається людиною, в результаті виявлено, що мультиструктурні матриці на основі таких точкових контактів демонструють інтегральний відгук спектрального типу на дію видихуваного газу.

**Ключові слова:** мікроконтактна спектроскопія Янсона, точковий контакт Янсона, вольт-амперна характеристика, струмові стани, надпровідник, високотемпературна надпровідність, енергетична щільність, параметр порядку, мікроконтактний газочутливий ефект, сенсор.

## АННОТАЦИЯ

**Гудименко В.А. Особенности нелинейной электропроводности точечных контактов Янсона на основе слоистых соединений. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2020.

Диссертационная работа посвящена исследованию методом микроконтактной спектроскопии (МКС) Янсона проводимости в низкоразмерных проводящих соединениях и поиску физических эффектов, применение которых может способствовать развитию новейших технологий в области разработки сенсорных газочувствительных устройств.

В диссертационной работе методом микроконтактной спектроскопии Янсона изучены токовые состояния точечных контактов ряда слоистых соединений при различных условиях окружающей среды, в результате чего получена информация об их фундаментальных свойствах.

Изучены проводящие свойства нового слоистого мезоскопического сверхпроводника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ . Исследовались гетероконтакты  $\text{Ag}(\text{Cu})/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , температурная зависимость производных вольт-амперной характеристики которых позволила впервые определить значение и температурную зависимость энергетической щели для данного соединения. В ходе исследований были обнаружены нанокластеры исходных веществ ( $\text{NbSe}_2$  и  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) и оценен порядок величины их относительной объемной концентрации (менее  $10^{-7}$ ) в матрице основного вещества.

Исследованы туннельные спектры разломных контактов ВТСП-соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  для направления туннелирования близкого к узловому. Изучалось поведение пика проводимости при нулевом смещении (ZBCP) и джозефсоновского тока при воздействии температуры и магнитного поля: для  $T_S < 20\text{--}30\text{K}$  наблюдается глубокое расщепление ZBCP, что находится в соответствии с теорией Y. Tanuma, Y. Tanaka, S. Kashiwaya для случая смешанной симметрии параметра порядка  $d_{x^2-y^2} \pm is$ .

Продемонстрировано значительное подавление расщепления ZBCP в малых магнитных полях  $\sim 0,04\text{T}$ , а также показано, что температурная зависимость максимума джозефсоновского тока в координатах  $1/T$  насыщается для  $T < T_S$ .

Исследованы спектры андреевского отражения точечных контактов  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-8}$  ( $x = 0,075$ ). Установлено, что в случае допирования Zn часть спектров андреевского отражения аналогичны спектрам обычных  $s$ -волновых сверхпроводников, что является признаком наличия  $s$ -волнового спаривания в условиях, когда  $d$ -волновое спаривание подавлено.

Исследовано изменение проводимости точечных контактов Янсона для органического проводника на основе анион-радикальной соли  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  под воздействием выдыхаемого человеком газа.

Обнаружено, что мультиструктурные матрицы на основе таких точечных контактов демонстрируют интегральный отклик спектрального типа на действие выдыхаемого газа и, тем самым, являются перспективной основой для создания медицинских сенсоров для неинвазивной экспресс-диагностики состояний человеческого организма. На основе метода кластерного анализа разработаны критерии отбора унифицированных партий таких сенсоров.

**Ключевые слова:** микроконтактная спектроскопия Янсона, точечный контакт Янсона, вольт-амперная характеристика, токовые состояния, сверхпроводник, высокотемпературная сверхпроводимость, энергетическая щель, параметр порядка, микроконтактный газочувствительный эффект, сенсор.

### ABSTRACT

**Gudimenko V.O. Peculiarities of nonlinear electrical conductivity of Yanson point contacts based on layered compounds. – Manuscript.**

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The thesis is devoted to the study of conductivity in low-dimensional conductive compounds by Yanson point-contact spectroscopy method as well as to the search for physical effects, the use of which can contribute to the creation of new technologies in the field of development of gas-sensitive devices.

In the thesis current states of Yanson point contacts of a set of layered compounds under various environmental conditions were studied by Yanson point-contact spectroscopy. As the result, the information about their fundamental parameters was obtained. The conducting and superconducting properties of point heterocontacts  $\text{Ag}(\text{Cu})/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  were investigated, as a result of the study the value and temperature dependence of the energy gap were determined for the first time. Nanoclusters of the initial substances ( $\text{NbSe}_2$  and  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) were discovered and their relative volumetric concentration (less than  $10^{-7}$ ) in the host matrix was estimated. The tunneling spectra of break-junction contacts of the high-temperature superconducting compound  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  were investigated as well as the Andreev reflection spectra of the point contacts  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.075$ ). As a result, signs of the presence of  $s$ -wave pairing under conditions when  $d$ -wave pairing is suppressed were found, and the presence of mixed symmetry of the  $d_{x^2-y^2} \pm is$  order parameter near the (110) surface were revealed as well. The conductivity changes of Yanson point contacts based on organic conductor  $[\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  under the influence of the human breath were investigated. It was found that multistructural matrices based on such point contacts demonstrate an integral spectroscopic-type response to the action of the human breath.

**Keywords:** Yanson point-contact spectroscopy, Yanson point contact, current-voltage characteristics, electric current states, superconductor, high-temperature superconductivity, energy gap, order parameter, point-contact gas-sensitive effect, sensor.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 396-20.  
Підписано до друку 18.12.2020. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.  
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

---



**СТИЛЬ-ИЗДАТ**<sup>®</sup>  
ТИПОГРАФИЯ  
[www.stil-izdat.com](http://www.stil-izdat.com)