

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

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГУДИМЕНКО Василь Олександрович**

УДК 539.21

**ДИСЕРТАЦІЯ**

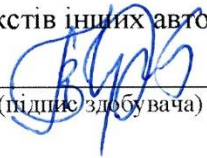
**«ОСОБЛИВОСТІ НЕЛІНІЙНОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТОЧКОВИХ  
КОНТАКТІВ ЯНСОНА НА ОСНОВІ ШАРУВАТИХ СПОЛУК»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

  
\_\_\_\_\_  
(підпис здобувача) В. О. Гудименко

Науковий керівник: **Камарчук Геннадій Васильович**,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

Харків - 2021

## АНОТАЦІЯ

**Гудименко В.О. Особливості нелінійної електропровідності точкових контактів Янсона на основі шаруватих сполук.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «фізика твердого тіла». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2021.

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 мікроконтактної спектроскопії 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 (ВТНП) сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  та спектри андреєвського відбиття (АВ) 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 (ПП) поблизу поверхні (110); досліджено зміну провідності точкових контактів Янсона на основі органічного провідника з аніон-радикальної солі  $[\text{N-C}_4\text{H}_9\text{-iso-Qn}](\text{TCNQ})_2$  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.

У **вступі** міститься стисле обґрунтування актуальності теми дисертації, та окреслено її зв'язок з науковими програмами, до яких було залучено дисертанта. Сформульовано мету та поставлені завдання, а також визначено об'єкт, предмет та методи дослідження щодо даної дисертаційної роботи. Визначена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів. Окреслено особистий внесок здобувача з наведенням переліку статей та доповідей на конференціях, що стосуються даної роботи і до яких дисертант мав відношення на підставі соавторства. Надано інформацію щодо апробації отриманих результатів. Показана структура та обсяг дисертації.

**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 різні методи створення точкових контактів, та пристрій, що реалізує їх на практиці; розглянуто методологію проведення самих МК досліджень; докладно описано мікроконтактний спектрометр (електронну та криогенну його частини); докладно розглянуто специфіку проведення досліджень у різних газових середовищах та обладнання для цих дослідів; окреме місце виділене для опису портативного пристрою, що

забезпечує неінвазивне дослідження станів людини за допомогою мультиструктурних сенсорів на основі солей TCNQ.

**Третій розділ «Мікроконтактна спектроскопія надпровідника SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub>»** присвячено дослідженням провідних властивостей та енергетичної щільності у точкових гетероконтактах нового шаруватого мезоскопічного надпровідника SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub> з благородними металами (Ag та Cu) при низьких температурах. Як результат, в даній роботі вперше було виміряно величину і температурну залежність енергетичної щільності для SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub>; виявлено нанокластери вихідних речовин NbSe<sub>2</sub> та Nb<sub>3</sub>Sn та визначено порядок величини їх відносної об'ємної концентрації (менш ніж 10<sup>-7</sup>) в матриці основної речовини.

**У четвертому розділі дисертаційної роботи « $d_{x^2-y^2}$ -хвильове спарювання у YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: виявлення ознак наявності “*is*” додаткового ПП»** представлено результати експериментів, що пов'язані з пошуком ознак додаткового ПП у ВТНП-купраті YBCO. З цією метою було проведено дослідження спектрів андреєвського відбиття у точкових контактах YBCO допованого цинком – YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x = 0,075$ ), та тунельних спектрів розламних контактів YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. За результатами досліджень виявлено, що спектри андреєвського відбиття вказують на появу у YBCO *s*-хвильового спарювання в разі, коли *d*-хвильове спарювання пригнічено; аналіз тунельних спектрів джозефсонівських переходів YBCO дозволяє стверджувати про наявність змішаної симетрії  $d_{x^2-y^2} \pm is$  ПП поблизу поверхні (110).

**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<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-iso-Qn](TCNQ)<sub>2</sub>. У даній роботі для таких сенсорів було досліджено електричну провідність у рівноважному стані та під впливом газу, що

видихається людиною, та виявлено, що їх точково-контактна мультиструктура демонструє інтегральний відгук на дію цієї складної газової суміші. Також було проведено дослідження великої кількості сенсорів даного зразка с залученням апарату кластерного аналізу, внаслідок чого вперше запропоновано науковоємний критерій відбору однорідних сенсорів в партіях зразків на основі сенсорних матриць.

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

## ABSTRACT

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

Thesis for the degree of Candidate of Physico-Mathematical Sciences (PhD) in speciality 01.04.07 “solid state physics”. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the study of the conductivity in low - dimensional conductive compounds using Yanson point-contact spectroscopy (PCS) method, and to the search of physical effects, which application can contribute to the development of new technologies in the sensor devices area.

In this thesis, electrical current states of point contacts of a number of layered compounds were studied under various environmental conditions using the method of Yanson point-contact spectroscopy, which made it possible to obtain information about their fundamental properties. Investigation of the conducting and superconducting properties of point heterocontact Ag(Cu)/SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub> made it possible to determine for the first time the value and temperature dependence of the energy gap. Nanoclusters of the initial substances (NbSe<sub>2</sub> and Nb<sub>3</sub>Sn) were found and the order of magnitude of their relative volume concentration in the matrix of the host substance was estimated (less than 10<sup>-7</sup>). Tunneling spectra of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> break-junction contacts and Andreev reflection spectra of YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x = 0.075$ ) point contacts were studied. Indications of *s*-wave pairing under conditions at which *d*-wave pairing is suppressed and mixed symmetry of the order parameter near the surface (110) were found. Changes in the conductivity of Yanson point contacts based on organic conductor [N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-iso-Qn](TCNQ)<sub>2</sub> which take place under the action of human breath were studied – it was found that multistructural matrices based on such point contacts display an integral spectral type response to the breath.

**Introduction** contains a brief justification of the relevance of the topic of the thesis and outlines its relationship with the research programs in which the

author of the dissertation was involved. It explains the purpose and tasks as well as defines the object, subject, and methods of the research presented in the dissertation. The scientific novelty and practical value of the obtained results are explained. The personal contribution of the author of the dissertation to the research presented in his thesis is specified and the relevant papers and conference reports in which he was a co-author are listed. Information on the approbation of the obtained results is provided. The structure and volume of the dissertation are shown.

**The first section “Yanson point-contact spectroscopy: the basic provisions from the viewpoint of the current state of the problem”** offers a review of the scientific literature related to the topic of the dissertation. It reports the fundamentals of Yanson point-contact spectroscopy, the principles and conditions under which point-contact measurements are performed, and presents the mathematical apparatus for processing and interpretation of point-contact spectra. The fundamentals and the main characteristics of the point-contact gas-sensitive effect are presented from the viewpoint of the principles of Yanson point-contact spectroscopy. A special place in this section is given to the description of the statistical method of cluster analysis, which was used to study sensory matrices based on TCNQ salts.

**The second section “Experimental equipment and research methods”** considers the equipment and technologies used in Yanson point-contact spectroscopy. It describes the various methods of creating point contacts and the device which implements them in practice, presents the methodology of conducting point-contact research, provides a detailed description of the point-contact spectrometer (its electronic and cryogenic parts), explains the specificity of the research in different gaseous media and the experimental equipment; a special emphasis is given to the description of a portable device which allows non-invasive study of human conditions using multistructural sensors based on TCNQ salts.

**The third section “Point-contact spectroscopy of the superconductor SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub>”** is devoted to the study of the conductive properties and energy gap in point heterocontacts of the new layered mesoscopic superconductor SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub> and precious metals (Ag and Cu) at low temperatures. The magnitude and temperature dependence of the energy gap for SnNb<sub>5</sub>Se<sub>9</sub> were measured for the first time, nanoclusters of the initial materials NbSe<sub>2</sub> and Nb<sub>3</sub>Sn were found and the order of magnitude of their relative volume concentration in the matrix of the basic substance was determined (less than 10<sup>-7</sup>).

**The fourth section of the thesis “The  $d_{x^2-y^2}$ -wave pairing in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: revealing the signs of the presence of «*is*» of an additional order parameter”** presents the results of experiments related to the search for signs of additional order parameter in high-temperature superconducting cuprate YBCO. For this purpose, Andreev reflection spectra of point contacts of YBCO doped with zinc - YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (x = 0.075) and tunneling spectra of break-junction contacts of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> were studied. It was shown that the Andreev reflection spectra are indicative of the appearance of *s*-wave pairing in YBCO when *d*-wave pairing is suppressed. Analysis of the tunneling spectra of Josephson YBCO junctions suggests the presence of mixed symmetry of the order parameter near the surface (110).

**The fifth section “Investigation of the gas sensitivity of sensor matrices based on TCNQ salts”** contains the results of the studies made in the framework of research of the point-contact gas-sensitive effect. The experiments were performed with samples of multistructured point-contact sensors created on the basis of the organic conducting anion-radical salt [N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-iso-Qn](TCNQ)<sub>2</sub>. In this work, the electrical conductivity of such sensors was studied at equilibrium and under the action of human breath. It was found that their point-contact multistructure displays an integral response to the action of this complex gas mixture. A large number of sensors of this type were also studied using the mathematical apparatus of cluster analysis, which made it possible for the first time



to offer a scientific criterion of selection of uniform sensors from batches of samples based on sensor matrices.

**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.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

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. Головка, **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. Головка, 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. Головкин, 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. – Kharkiv, 2015. – P. 140.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	17
ВСТУП .....	19
РОЗДІЛ 1. МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯНСОНА: БАЗОВІ ПОЛОЖЕННЯ ПІД КУТОМ ЗОРУ НА СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) .....	28
1.1. Вступ .....	28
1.2. Моделі точкових контактів Янсона .....	29
1.3. Режими протікання струму через точковий контакт Янсона .....	31
1.4. Розподіл електричного потенціалу в точковому контакті Янсона ...	34
1.5. Нерівноважна функція розподілу електронів в точковому контакті Янсона .....	35
1.6. ВАХ точкових контактів Янсона у нормальному та надпровідному станах .....	38
1.6.1. ВАХ у нормальному стані .....	38
1.6.2. ВАХ у надпровідному стані .....	42
1.6.3. Спектроскопія енергетичної щілини .....	46
1.6.4. Надпровідність у ВТНП-купратах: <i>d</i> -хвильове спарювання.	48
1.7. Гетероконтакти .....	52
1.8. Мікроконтактний газочутливий ефект .....	54
1.8.1. Чутливість точкових контактів Янсона до оточуючого газового середовища .....	55
1.8.2. Застосування кластерного аналізу до процедури уніфікації сенсорних матриць .....	57
Постановка завдань дисертаційної роботи .....	61
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	62

2.1. Вступ .....	62
2.2. Методи створення точкових контактів .....	63
2.2.1. Метод зсуву Чубова .....	63
2.2.2. Розривний метод (break junction) .....	66
2.3. Пристрій для створення точкових контактів (система мікропереміщень) .....	69
2.4. МК спектрометр .....	72
2.5. Дослідження в умовах низьких температур .....	79
2.6. Дослідження в газових середовищах .....	82
2.6.1. Загальні положення .....	83
2.6.2. Вимірювальна схема та пристрій для роботи з мультиструктурними сенсорами .....	83
Висновки до розділу 2 .....	86
<b>РОЗДІЛ 3. МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ НАДПРОВІДНИКА <math>\text{SnNb}_5\text{Se}_9</math> .....</b>	
3.1. Вступ .....	87
3.2. Постановка задачі .....	89
3.3. Методика проведення експериментів .....	89
3.4. Експериментальні результати та їх обговорення .....	90
Висновки до розділу 3 .....	97
<b>РОЗДІЛ 4. <math>d_{x^2-y^2}</math>-ХВИЛЬОВЕ СПАРЮВАННЯ У <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math>: ВИЯВЛЕННЯ ОЗНАК НАЯВНОСТІ “<math>is</math>” ДОДАТКОВОГО ПП .....</b>	
4.1. Вступ .....	98
4.2. Прояв $s$ -хвильового спарювання в спектрах андреєвського відбиття для $\text{YBCO}$ допованого $\text{Zn}$ .....	99
4.2.1. Постановка задачі .....	99
4.2.2. Експериментальні результати та їх обговорення .....	100
4.3. Прояв наявності змішаної симетрії ПП $d_{x^2-y^2} \pm is$ в тунельних спектрах розламних кантактів $\text{YBCO}$ .....	107

	16
4.3.1. Постановка задачі .....	107
4.3.2. Експериментальні результати та їх обговорення .....	107
Висновки до розділу 4 .....	114
<b>РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЗОВОЇ ЧУТЛИВОСТІ СЕНСОРНИХ МАТРИЦЬ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ TCNQ .....</b>	<b>115</b>
5.1. Вступ .....	115
5.2. Постановка задачі .....	118
5.3. Методика проведення експериментів .....	119
5.4. Експериментальні результати та їх обговорення .....	123
5.5. Розробка критеріїв відбору сенсорів з відтворюваними характеристиками .....	128
Висновки до розділу 5 .....	135
ВИСНОВКИ .....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	139
ДОДАТОК А .....	149
ДОДАТОК Б .....	153



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

123	– (синонім YBCO) хімічна надпровідна сполука $YBa_2Cu_3O_7$
A15	– тип кристалічної структури надпровідників (аналогічно до $\beta$ -W)
AB	– андреевське відбиття
БКШ	– теорія Бардіна-Купера-Шріффера (Bardeen-Cooper-Schrieffer)
БТК	– модель Блондера-Тінкхама-Клапвійка (Blonder-Tinkham-Klapwijk)
ВАХ	– вольт-амперна характеристика
ВТНП	– високотемпературний надпровідник
ЕРС	– електрорушійна сила
ЕФВ	– електрон-фононна взаємодія
КЧ	– критеріальний чинник технологічної досконалості
МК	– мікроконтакт/мікроконтактний
МКС	– мікроконтактна спектроскопія
НАНУ	– Національна академія наук України
ПК	– персональний комп'ютер
ПП	– параметр порядку
ПФ	– поверхня Фермі
УНТЦ	– Український науково-технологічний центр
ФТІНТ	– Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна
N-I-S	– тунельний контакт нормальний метал-ізолятор-надпровідник
N-S	– контакт типу нормальний метал-надпровідник
RPA	– модель «Random Phase Approximation»
S-c-N	– контакт типу: надпровідник-звуження-нормальний метал
S-I-S	– тунельний контакт надпровідник-ізолятор-надпровідник
SQUID	– ( <i>Superconducting Quantum Interference Device</i> ) надпровідний квантовий інтерферометр
TCNQ	– ( <i>7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane</i> ) тетраціанохінодіметан
YBCO	– хімічна надпровідна сполука $YBa_2Cu_3O_7$

ZBCP	– ( <i>Zero Bias Conductance Peak</i> ) пік провідності при $V = 0$
$2\Delta$	– надпровідна щілина
$d$	– діаметр контакту
$e$	– заряд електрону
$f_0(E)$	– функція розподілу електронів
$g_{pc}(\omega)$	– мікроконтактна функція ЕФВ
$\hbar$	– стала Планка
$k_B$	– стала Больцмана
$l$	– середня довжина вільного пробігу носіїв заряду
$l_i, l_\epsilon$	– пружна та непружна довжини вільного пробігу електрону
$N(0)$	– щільність станів на поверхні Фермі
$n$	– щільність носіїв заряду
$R_0$	– опір контакту при напрузі, що дорівнює 0
$T_C$	– критична температура переходу в надпровідний стан
$Z$	– величина бар'єру
$\Gamma$	– параметр розмиття
$\Delta_0$	– параметр порядку в надпровідному стані при $T = 0$ К
$\mathcal{E}_F$	– енергія Фермі
$\tilde{\theta}$	– функція Хевісайда
$\Lambda$	– дифузійна довжина енергетичної релаксації
$\lambda$	– константа електрон-фононної взаємодії
$\mu$	– хімічний потенціал
$\xi_0$	– довжина когерентності у надпровіднику
$\rho$	– питомий опір
$\rho_0$	– залишковий питомий опір контакту
$\Omega_{eff}$	– ефективний об'єм генерації фононів
$\omega_D$	– дебаївська частота коливань квазічастинок

## ВСТУП

**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 спричиняють 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 значною мірою 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 Янсона.

МКС Янсона є всесвітньо відомим методом, який активно використовується для досліджень широкого кола явищ у твердих тілах [1]. Перш за все це стосується вивчення електрон-фононої взаємодії у нормальних металах та надпровідниках при низьких температурах [2]. 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 [3]. 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 [4]. 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 [5].

Використання точкових контактів 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 [5] на основі сполук 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) [6], 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 [7].

Таким чином, дослідження електропровідності шаруватих сполук та точкових контактів, 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.** Робота виконана в Фізико-технічному інституті низьких температур (ФТІНТ) ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України (НАНУ). Дисертаційні дослідження було проведено у відділах «Мікроконтактної спектроскопії» та «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» в межах:

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 мультиконтактних 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 андрєєвського 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 мультиструктурних сенсорних матриць використовувався метод кластерного аналізу. Електропровідність точкових контактів і масивних зразків вивчалася за чотиризондовою методикою.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Як наслідок виконання даної дисертаційної роботи, дисертантом були отримані наступні нові результати, що виносяться на захист та мають фундаментальний характер:

1. В кристалах нового шаруватого мезоскопічного надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  **вперше визначена** величина і температурна залежність надпровідної енергетичної щілини 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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 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  $d_{x^2-y^2} \pm is$  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 відгук спектрального типу, який істотно відрізняється від характеристик сенсорних аналогів.
5. **Вперше запропоновано науковосмний** 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  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$ . 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  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$  [8], які були створені з використанням результатів автора [9, 10]. 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. Наукоємний 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, 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  $[N-C_4H_9-iso-Qn](TCNQ)_2$  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  $[N-C_4H_9-iso-Qn](TCNQ)_2$  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 роботи.** Матеріали, що містять основні результати дисертації, пройшли апробацію 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)

Результати, викладені в дисертації, доповідалися та обговорювалися на наукових семінарах ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи було опубліковано в 6 статтях у провідних спеціалізованих наукових виданнях [9, 11-15], що індексуються у науко-метричній базі даних Scopus, та в тезах 18 доповідей, які було представлено на 16 міжнародних наукових конференціях [16-33].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, 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.

# РОЗДІЛ 1

## МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯНСОНА: БАЗОВІ ПОЛОЖЕННЯ ПІД КУТОМ ЗОРУ НА СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

У цьому розділі розглянуто основні положення теорії МКС Янсона як базового методу досліджень, що було використано в даній дисертаційній роботі; розглянуто базові принципи та методи, що їх застосовано у межах мікроконтактного газочутливого ефекту; а також надана ключова інформація з актуальних наукових джерел про особливості фізичних властивостей матеріалів і зразків, що є необхідним для пояснення результатів досліджень, які представлено у даній дисертації.

### 1.1. Вступ

З електричними контактами фізики знайомі з початку перших дослідів з електрикою та перших кроків розвитку електротехніки, як галузі промисловості. В багатьох випадках класичний електричний контакт виникає внаслідок механічного дотику між двома провідними поверхнями, що призводить до утворення відносно малої локальної зони, яка характеризується електропровідними властивостями і забезпечує протікання струму між цими двома поверхнями. В цій моделі такий електричний контакт хоча і забезпечує передачу струму, але є «вузьким місцем» кожної системи, де він існує. Завдяки своїй природі він є джерелом резистивних втрат в струмовій мережі, коли розсіює частину потужності струму у вигляді теплової енергії, що, в свою чергу, призводить до перегріву обладнання. З приводу цього протягом довгого часу вивчення електричних контактів фізики та електротехніки основну увагу приділяли не стільки вивченню властивостей таких утворень з фундаментальної точки зору, скільки пошуку можливостей та засобів максимально привести їх електричні властивості до таких, що є у масивного матеріалу (у напрямку зменшення їх резистивних параметрів).

Однак, ситуація з вивченням цих унікальних нанооб'єктів докорінно змінилась у 1974 році, коли досліди, що їх проводив на той час кандидат фіз.-мат. наук І.К. Янсон [34], згодом призвели до появи нового напрямку у фізиці твердого тіла – МКС Янсона [1, 2]. Його дослідження показали, що точкові контакти завдяки своїй унікальній природі можуть бути інструментом дослідження і водночас джерелом інформації щодо фундаментальних властивостей матеріалу, з якого вони саме складаються. В своїй роботі проф. І.К. Янсон звернув увагу на те, що вольт-амперна характеристика цих нанооб'єктів має нелінійну складову, яка несе в собі інформацію про електронну та фононну системи: як з'ясувалось, її друга похідна є прямо пропорційною до функції електрон-фононної взаємодії даного матеріалу. Таким чином, об'єктом дослідження та інструментом водночас у МКС Янсона є саме точковий контакт (що його раніше називали мікроконтактом), який являє собою мікро-закоротку між масивними провідними електродами («берегами»).

## **1.2. Моделі точкових контактів Янсона**

З точки зору геометрії та фізичних властивостей точкові контакти Янсона відрізняє від звичайних електро-технічних аналогів те, що завдяки фундаментальній природі та налагодженим методам формування таких нанооб'єктів, їм притаманні унікальні властивості щодо передачі струму, що, в свою чергу, надає можливість використовувати їх в якості спектроскопічного інструменту. Основним критерієм, що регламентує ці унікальні умови проходження струму, є співвідношення між геометричними розмірами контакту  $d$  та середньою довжиною вільного пробігу електронів  $l$  [35]. Цей критерій, з одного боку, відокремлює точкові контакти Янсона від електро-технічних, а з іншого, поділяє їх на три типи відносно їх спектроскопічної спроможності в межах мікроконтактної спектроскопії Янсона [36, 37].

Теоретичний опис мікроконтактної спектроскопії Янсона надає нам декілька моделей контактів, які з одного боку достатньо точно моделюють

реальні наноструктури, а з іншого є досить спрощеними з геометричної точки зору, що зводить опис їх геометрії до одного-двох параметрів. Найбільш поширеними є дві моделі, що розглядають крайні випадки відносно наявності в цій структурі протяжного каналу. Перша модель представлена на рисунку 1.1 а, це – так звана модель круглого отвору у непрозорому екрані  $\Sigma$

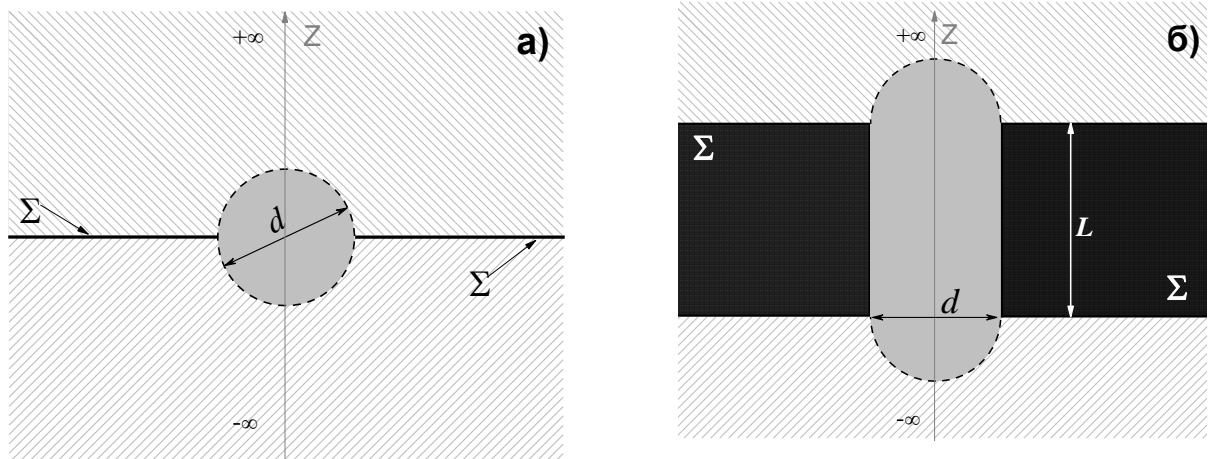


Рис. 1.1. Теоретичні моделі точкового контакту Янсона.

а) «модель круглого отвору у непрозорому екрані»:  $d$  – діаметр отвору (сірим кольором виділено область контакту);

б) «модель протяжного каналу»: розвиток моделі (а), коли перетинка має кінцеву товщину  $L$ .

$\Sigma$  – непрозора перетинка що знаходиться в площині  $[001]$ ; струм розповсюджується уздовж вісі  $Z$ .

[35, 38]. В межах даної моделі єдиним геометричним параметром є діаметр  $d$  цього отвору. Теоретичні розрахунки [35, 39] показують, що форма самого отвору в даній моделі не має принципового значення, бо опір точкового контакту  $R_0$  визначається тільки площею отвору та не залежить від його форми, тому зазвичай використовують найбільш спрощений її варіант – коло. Друга модель враховує випадки, коли контакт створюється в умовах наявності достатньо великого шару діелектричного матеріалу на поверхні електродів, що призводить до формування контактної закоротки у вигляді протяжного каналу [40]. Цей випадок наведено на рисунку 1.1 б. Для опису таких точкових контактів використовують модель циліндричного каналу, в

межах якої додається ще один геометричний параметр –  $L$  (довжина цього каналу).

### 1.3. Режими протікання струму через точковий контакт Янсона

Розглянемо детальніше умови, за яких реалізується можливість здійснити МКС Янсона в реальних точкових контактах.

Як було зазначено раніше, ключовим критерієм, що регламентує дані умови, є співвідношення між геометричними параметрами контакту та термодинамічними характеристиками його електронної підсистеми – пружною  $l_i$  (імпульсною) та непружною  $l_\varepsilon$  (енергетичною) довжинами вільного пробігу електронів [35]. Це співвідношення поділяє весь загальний простір точкових контактів, що непідконтрольно формуються під час експерименту, на три категорії відносно режиму прольоту електронів, які складають струм, з позиції типу їх траєкторій в області контактного звуження.

Перший і найбільш сприятливий щодо МКС Янсона режим є так званий «балістичний режим» прольоту, коли, як показано на рисунку 1.2 а,

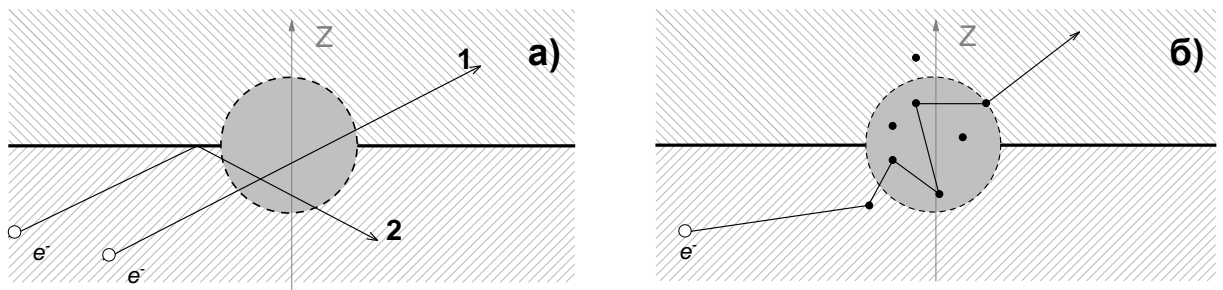


Рис. 1.2. Траєкторії носіїв заряду у балістичному та дифузійному режимах прольоту через точковий контакт.

а) «балістичний режим»: траєкторія є прямою лінією, що йде з одного півпростору до іншого; показані випадки прольотної (1) та не прольотної (2) траєкторій.

б) «дифузійний режим»: траєкторія має вигляд ламаної лінії, кожен сегмент якої знаходиться між двома центрами розсіювання (•).

траєкторії носіїв заряду являють собою прямі лінії, що починаються в одному півпросторі та йдуть через контактний отвір до іншого [2, 36, 40]. Така картина прольоту електронів характерна для найбільш ідеальних, з точки

зору їхньої кристалічної структури, зразків точкових контактів: їх характерною рисою є відсутність дефектів структури, таких як дислокації, різноманітні за своєю природою домішки, тощо, що в першу чергу і забезпечує реалізацію умов наявності достатньо високих значень для параметрів  $l_i$  та  $l_\varepsilon$ . Для таких контактів характерним є те, що середня довжина вільного пробігу носіїв заряду  $l$  (де  $1/l = 1/l_i + 1/l_\varepsilon$ ) є значно більшою за геометричні розміри самого контакту:  $d \ll l$ , при цьому співвідношення між  $l_i$  та  $l_\varepsilon$  не має значення.

Отже, для балістичного режиму характерним є те, що траєкторії руху носіїв заряду в області контакту – це прямі лінії в умовах, коли енергія носіїв заряду, що складають струм,  $^1eV$  є значно меншою за енергію Фермі  $\varepsilon_F$ , а співвідношення між геометричними та термодинамічними характеристиками такого точкового контакту є  $d \ll l$ . Кінетика такого стану описується теоретичною моделлю «балістичного режиму».

На практиці, навіть для монокристалічних зразків, доволі часто утворюються контакти, в яких в наявності є ті чи інші дефекти їх кристалічної структури, що в більшому ступені обумовлено з одного боку надмірним тиском контрелектроду під час формування точкового контакту, а з іншого боку, неідеальною топологією поверхонь самих електродів, бо саме з цих областей і формується точковий контакт. При дослідженнях систем з розупорядкуванням наявність великої кількості структурних дефектів взагалі стає типовою. Траєкторії руху носіїв заряду в такому контакті подібні до ламаної лінії, кожен сегмент якої знаходиться між двома дефектами структури, на яких пружно розсіюються носії заряду під час перетину простору, що належить точковому контакту (Рис. 1.2 б) [37, 41].

Присутність дефектів у кристалічній структурі точкового контакту призводить до ефективного зменшення імпульсної довжини вільного пробігу електронів  $l_i$  і може звести її до значень значно менших за характерні розміри самого контакту:  $l_i \ll d$ . В таких випадках співвідношення між пружною та

---

<sup>1</sup>  $e$  – заряд електрону,  $V$  – різниця потенціалів, що прикладена до контакту



непружною довжинами вільного пробігу набуває значення і стає суттєвим щодо спроможності контакту реалізувати спектроскопічний режим. При цьому роздільна здатність МКС Янсона може бути такою, як у випадку балістичного режиму, лише за умов, коли дифузійна довжина енергетичної релаксації  $\Lambda = \sqrt{l_i l_e} / 3$  залишається значно більшою як за геометричні розміри такого контакту, так і за пружну довжину вільного пробігу електронів у ньому:  $l_i \ll d \ll \Lambda$  [37, 41].

Такий режим проходження струму носить назву «дифузійного режиму», бо траєкторії носіїв струму подібні до таких, що мають броунівські частинки. Він також, як і балістичний, є спектроскопічним режимом, але характеризується меншою інтенсивністю самих спектрів та незначним розширенням спектральних ліній.

При подальшому погіршенні умов, за яких запроваджується МКС Янсона, як то значне збільшення розмірів самого контакту, або значне погіршення структури кристалічної решітки в його об'ємі внаслідок, наприклад, наклепу, що має місце на голці при багаторазовому її використанні (за методом створення точкових контактів «голка-ковадло»), співвідношення між геометричними та термодинамічними характеристиками контакту переходить до нової якості. Відносно малі значення енергетичної довжини вільного пробігу електронів призводять до стану сильної нерівноваги фононої підсистеми самого контакту, що, в свою чергу, за умов досить малої непружної довжини вільного пробігу фононів, веде до значного підвищення температури безпосередньо самого контакту з ростом різниці потенціалів на ньому за рахунок виділення в його об'ємі джоулевого тепла.

Цей режим прольоту електронів має назву «тепловий режим» і є найменш інформативним для МКС Янсона. Для нього є характерним що:  $d \gg l_i$  та  $d \gg \Lambda$ . І хоча спектроскопічні можливості такого режиму незначні, але і в його умовах можна вилучити деяку корисну інформацію щодо розподілу квазічастинкових станів від енергії [42, 43].

### 1.4. Розподіл електричного потенціалу в точковому контакті Янсона

Однією з важливих фундаментальних властивостей точкового контакту є топологія розподілу електричного потенціалу в його межах, що обумовлює можливість здійснення спектроскопії квазічастинкових збуджень в його просторі.

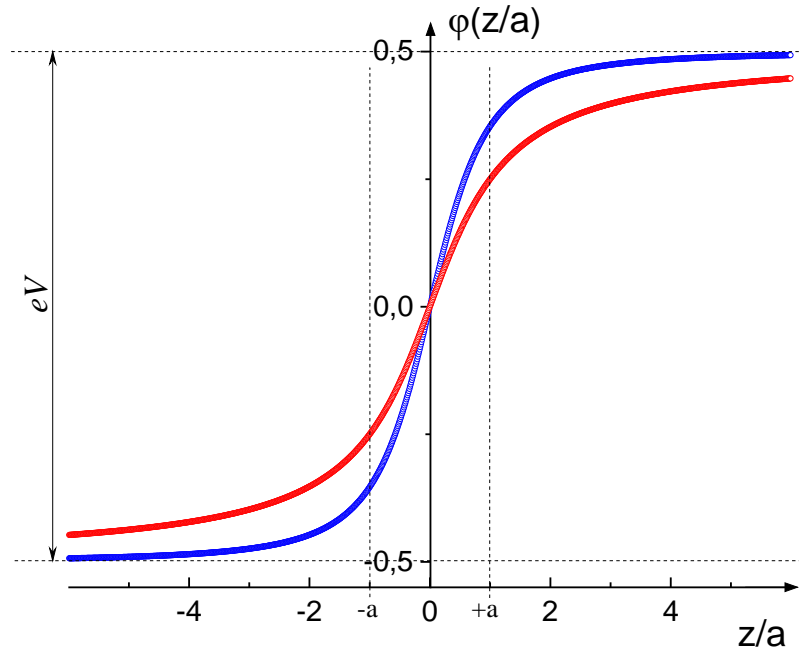


Рис. 1.3. Розподіл електричного потенціалу в контакті типу «отвір». Синя крива – «балістичний режим»; червона крива – «дифузійний режим».

Для здійснення спектроскопії квазічастинкових збуджень потрібно забезпечити умови, за яких носіям струму додається надлишкова енергія порядку енергії коливань квазічастинок, що їх досліджують (наприклад, коливань решітки при дослідженні електрон-фононної взаємодії). Ця умова описується співвідношенням  $eV \leq \hbar\omega_D$  (де  $\hbar$  – стала Планка,  $\omega_D$  – дебаївська частота коливань квазічастинок, зокрема фононів): тобто надлишкова енергія, що обумовлена зміщенням на контакті  $V$ , є набагато меншою за енергію Фермі  $\varepsilon_F$ .

Як показано в роботах [35, 44], у межах моделі «балістичного режиму» в малих полях  $eV \ll \varepsilon_F$ , траєкторії носіїв струму є прямі лінії, а геометрія

розподілу електростатичного потенціалу описується формулою:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{V}{2} \left( 1 - \frac{1}{2\pi} \Omega_0(\mathbf{r}) \right) \text{sign}(z) \quad (1.1)$$

де  $\Omega_0(\mathbf{r})$  – тілесний кут, під яким видно контактний отвір з точки простору, яка описується радіус-вектором  $\mathbf{r}$  відносно центра контактної отвору;  $V$  – різниця потенціалів між берегами контакту. На рисунку 1.3 видно, що в даній геометрії розподілу потенціалу останній набирає своє постійне значення  $\pm V/2$  на відстанях порядку радіуса контакту  $a$  від центра контакту.

Таким чином, важливою властивістю точкового контакту, що, зокрема, забезпечує передумови можливості спектроскопії Янсона, є те, що електричне поле сконцентровано в області самого контактної звуження і охоплює об'єм з характерним розміром  $d$  (діаметр контакту). Завдяки цьому носії струму мають можливість набрати необхідну для спектроскопії надлишкову енергію саме при проходженні через простір контакту.

Залежність електростатичного потенціалу від координати  $z$  (що її відраховують від центра контакту уздовж вісі симетрії) у моделі «балістичного режиму» описується формулою, як показано на рисунку 1.3:

$$\varphi(z) = \frac{V}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{a^2}{z^2}} \right)^{-1} \text{sign}(z); \quad (1.2)$$

для «дифузійного режиму» це співвідношення має інший вигляд:

$$\varphi(z) = \frac{V}{\pi} \left( \text{arctg} \frac{z}{a} \right). \quad (1.3)$$

### **1.5. Нерівноважна функція розподілу електронів в точковому контакті Янсона**

Розглянемо струмовий стан в точковому контакті в рамках моделі «балістичного режиму», що було згадано в попередньому параграфі.

Якщо до такого точкового контакту було прикладено напругу  $V$ , то основне її падіння буде спостерігатись лише в обмеженій (порядку  $d$ ) області простору контактної звуження (Рис. 1.3). Внаслідок цього носії заряду, що

складають струм, будуть прискорюватись полем та набирати додаткову енергію  $eV$  саме при перетинанні контактного отвору, що в свою чергу призведе до утворення в області контактного звуження електронних станів з нерівноважною функцією розподілу. Для точок простору, що знаходяться в площині контактного отвору, ця функція є:

$$f(\mathbf{p}) = f_0\left(\varepsilon_{\mathbf{p}} + \frac{eV}{2} \text{sign}(v_z)\right), \quad (1.4)$$

де  $f_0$  – рівноважна функція розподілу електронів, що є функцією Фермі-Дірака з енергією  $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ :

$$f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}}) = \frac{1}{e^{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_B T}\right)} + 1}, \quad (1.5)$$

тут  $\mu$  – хімічний потенціал, а  $k_B$  – стала Больцмана.

Вигляд нерівноважної функції розподілу (1.4) у імпульсному просторі для точок, що знаходяться в середині контактного отвору та в довільному місці відносно отвору, показано на рисунку 1.4. Поверхня, що розмежовує зайняті та вільні стани в імпульсному просторі при температурі  $T = 0$  є поверхнею Фермі (ПФ). На рисунку вона показана пунктиром. З наведеної картинки видно, що для нерівноважної функції розподілу ця поверхня трансформується таким чином, що вона набуває два чітко виділені сегменти, по межі яких спостерігається зсув завбільшки  $\pm eV/2$  відносно рівноважної ПФ для станів з  $v_z > 0$  та  $v_z < 0$  відповідно. Ці сегменти є такими, що їх доля в загальному об'ємі простору, що знаходиться під ПФ, складає частку, що є пропорційною до тілесного кута  $\Omega_0(\mathbf{r})$ , під яким спостерігається контактний отвір з даної точки. Таким чином, у випадку нерівноважної функції розподілу ПФ має зсув уздовж межі між протилежних станів (з  $v_z > 0$  та  $v_z < 0$ ), що дорівнює  $eV$ . Ця різниця енергій ( $eV$ ) і забезпечує можливість здійснення мікроконтактної спектроскопії Янсона.

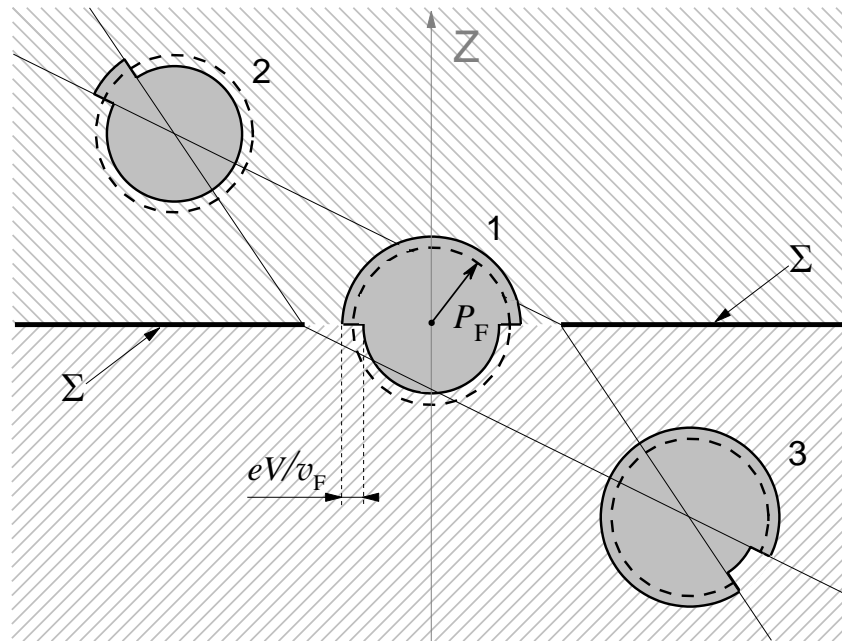


Рис. 1.4. Вигляд нерівноважної функції розподілу електронів по імпульсам у струмовому стані для балістичного режиму.

1) для точки простору, що знаходиться у центрі контакту;

2, 3) для точок простору, що знаходяться на віддалі від його центру.

Штриховою лінією показана рівноважна функція розподілу електронів.

$\Sigma$  – непрозора перетинка в площині [001].

У випадку наявності пружних факторів розсіювання в контактному просторі спостерігається перерозподіл станів, завдяки якому деякі зайняті стани стають вільними, а вільні – зайнятими. Це призводить до того, що в граничному випадку («дифузійний режим») розподіл електронів в імпульсному просторі стає майже ізотропним, але мікроконтактна спектроскопія все ще можлива завдяки тому, що і в даному випадку зберігається зсув в розмірі  $eV$  між поверхнями – тою, що відокремлює повністю зайняті стани від частково зайнятих, і тою, що з іншого боку, відокремлює частково зайняті стани від вільних (Рис. 1.5).

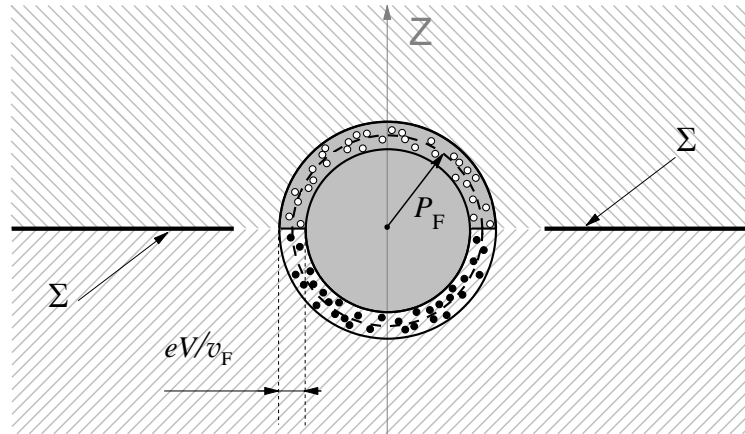


Рис. 1.5. Вигляд нерівноважної функції розподілу електронів по імпульсам у струмовому стані для дифузійного режиму. Темними кружечками показано зайняті стани, світлими – вільні стани. Штриховою лінією показана рівноважна функція розподілу електронів.  $\Sigma$  – непрозора перетинка в площині [001].

## 1.6. ВАХ точкових контактів Янсона для нормального та надпровідного станів

### 1.6.1. ВАХ у нормальному стані

В нульовому наближенні ВАХ точкового контакту описується законом Ома:  $I = V/R_0$  (тут  $R_0$  – це опір контакту при напрузі, що дорівнює 0). Як показано в роботі [35] для балістичного режиму,  $R_0$  залежить тільки від розміру контактної звуження  $d$  і взагалі не залежить від довжини вільного пробігу електронів (1.6). Це обумовлено тим, що у балістичному режимі завдяки швидкому розтіканню струму після перетину ним контактної звуження, контактний опір формується тільки в межах саме звуження і тому не залежить від стану «берегів»:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{e^2 S S_F}{(2\pi\hbar)^3} \langle \cos \alpha \rangle, \quad (1.6)$$

тут  $S$  – площа отвору довільної форми,  $S_F$  – площа ПФ,  $\alpha$  – кут між віссю контакту та вектором швидкості електрона (усереднення проводиться на половині ПФ, що належить носіям заряду з  $v_z > 0$ ).

Шарвін у своїй роботі [38] вперше розглянув спрощену модель (для круглого отвору та сферичної ПФ), в межах якої формула (1.6) набуває наступного вигляду (та носить ім'я автора):

$$R_0 = \frac{16}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2}, \quad (1.7)$$

тут  $\rho$  – питомий електричний опір матеріалу,  $l$  – середня довжина вільного пробігу електронів. З формули (1.7) видно, що для балістичного режиму можна безпосередньо визначати діаметр контакту в процесі вимірювання ВАХ.

У випадку наявності розсіювачів (при переході до дифузійного режиму) опір контакту описується формулою Максвела [45]:

$$R_0 = \frac{\rho}{d} \quad (1.8)$$

В розвиток теоретичної моделі Векслер поєднав обидва граничні випадки розглянувши проміжні стани (від випадку наявності незначної кількості центрів розсіювання, до граничного випадку дифузійного стану прольоту електронів). Це співвідношення описується формулою, яка носить його ім'я:

$$R_0 = \frac{16}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2} + \beta \frac{\rho}{d}, \quad (1.9)$$

тут  $\beta$  – функція, що приблизно дорівнює 1 для  $l_i \ll d$ ;  $\rho$  є питомим електричним опором матеріалу, що обумовлений розсіюванням носіїв заряду на структурних дефектах. З вигляду формули випливає, що в загальному випадку електричний опір контакту адитивно залежить від обох складових (від шарвіновської та від максвеловської), що є присутніми в співвідношенні, яке обумовлено функцією  $\beta$ .

Якщо до теоретичної моделі, що описує струмовий стан точкового контакту, додати урахування процесів непружного зіткнення носіїв заряду з розсіювачами, це призведе до появи нелінійної компоненти струму, яка проявить себе таким чином, що друга похідна ВАХ точкового контакту буде

пропорційною так званій мікроконтактній функції електрон-фононої взаємодії (ЕФВ):  $d^2I / dV^2(V) \sim g_{pc}(\omega)$ .

Мікроконтактна функція ЕФВ  $g_{pc}(\omega)$  (1.10) є спектральною функцією, яка надає детальну характеристику електрон-фононої взаємодії, і яка є анізотропним варіантом функції Еліашберга, що не збігається з нею тільки за форм-фактором  $K$  (1.11) [35]:

$$g_{pc}(\omega) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \oint_{\text{ПФ}} dS_{\mathbf{p}} / v \oint_{\text{ПФ}} \frac{dS_{\mathbf{p}'} dS_{\mathbf{p}''}}{vv'} \sum_S |M_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',S}|^2 K(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',S}) \quad (1.10)$$

$$K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') = \frac{|v'_z| |v_z|}{|v_z \mathbf{v}' - v'_z \mathbf{v}|} \tilde{\theta}(-v_z v'_z), \quad (1.11)$$

тут  $\mathbf{v}$  та  $\mathbf{v}'$  – вектори швидкості носіїв заряду до та після розсіювання відповідно;  $v_z$  та  $v'_z$  – їх проекції на вісь контакту;  $\tilde{\theta}$  – функція Хевісайда. З формули (1.11) видно, що внесок в ВАХ є тільки з боку тих процесів розсіювання, які призводять до зміни знаку  $z$ -компонент швидкості носіїв заряду, оскільки функція  $\tilde{\theta}$  відмінна від 0 саме для випадків, коли  $v_z v'_z < 0$ .

Таким чином, остаточний вигляд другої похідної ВАХ при  $T = 0$  в межах згаданої теоретичної моделі [35] буде таким:

$$\frac{d^2I}{dV^2}(V) = -\frac{4\pi e^3}{\hbar} \langle K \rangle \Omega_{eff} N(0) g_{pc}(\omega) \Big|_{\hbar\omega=eV}, \quad (1.12)$$

тут  $\langle K \rangle$  – геометричний форм-фактор, який було усереднено по поверхні Фермі;  $\Omega_{eff}$  – ефективний об'єм генерації фононів (в моделі круглого отвору він дорівнює  $d^3/3$ );  $N(0)$  – щільність електронних станів на ПФ для одного напрямку спіну.

Оскільки, як було згадано раніше, друга похідна ВАХ пропорційна спектральній функції  $g_{pc}(\omega)$ , вона також є спектральною функцією та в межах мікроконтактної спектроскопії носить назву «мікроконтактний спектр». Це ключова залежність, яку отримують в процесі досліджень за методом МКС Янсона. До речі, як видно з формули (1.12), реєстрація



$d^2I/dV^2(V)$  є практично прямим засобом (неопосередкованим іншими фізичними явищами) спостереження  $g_{pc}(\omega)$  на відносно простому експериментальному устаткуванні, що робить сам метод доволі простим, ефективним та достовірним в галузі вивчення електронних властивостей металів.

Роздільна здатність мікронтактної спектроскопії Янсона, як було показано в роботах [1, 2], залежить від двох факторів, які призводять до розмиття спектральних ліній – від температури  $T$  та від величини модуляційного сигналу. Природа температурного розширення спектральної лінії полягає в тому, що для  $T \neq 0$  відбувається відповідне розмиття рівня Фермі на величину порядку  $k_B T$ , внаслідок чого ми маємо вже не сходинку, що різко відокремлює дві області на ПФ (Рис. 1.4), а плавний перехід між ними. Як було показано в роботі [46], друга похідна ВАХ з урахуванням температурного розмиття набуває вигляду:

$$\frac{d^2I}{dV^2}(V) = -\frac{\pi e^3}{\hbar} \Omega_{eff} N(0) \int_0^\infty g_{pc}(\omega) \chi\left(\frac{\hbar\omega - eV}{k_B T}\right) d\omega, \quad (1.13)$$

тут функція  $\chi(x)$  є той компонент, що описує температурне розмиття (1.14) і вона ідентична до відповідної функції з теорії непружної тунельної спектроскопії [47].

$$\chi(x) = \frac{1}{k_B T} \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{x}{e^x - 1} \right) \quad (1.14)$$

Наявність цього компоненту призводить до того, що нескінченно вузький  $\delta$ -пік спектральної лінії перетворюється у дзвіноподібну криву, яка на половині своєї висоти має ширину, що дорівнює  $5,44k_B T$ , а її висота буде складати  $1/6k_B T$  відносно до нормованої інтегральної інтенсивності  $\delta$ -піку при  $T = 0$ .

У свою чергу, наявність у вимірювальному струмі модуляційної складової призводить до аналогічних наслідків, що впливають з формули (1.13) – до уширення спектральної лінії, яке обумовлене у данному випадку

саме модуляційним розмиттям. При цьому роль функції температурного уширення  $\chi(x)$  бере на себе функція модуляційного уширення  $\Phi(v)$  [48]:

$$\Phi(v) = \frac{8}{3\pi} \frac{\sqrt{(v_1^2 - v^2)^3}}{v_1^4}, \quad (1.15)$$

тут  $v_1$  – модуляційна напруга. Розмитий таким чином  $\delta$ -пік має ширину, що дорівнює  $1,22 v_1$  на половині своєї висоти, та висоту, яка складає  $8/3\pi v_1$ .

Узагальнюючи висновки щодо обох факторів, що призводять до уширення спектральних ліній і, тим самим, знижують роздільну здатність МКС Янсона, є доцільним ввести узагальнену характеристику щодо роздільної здатності даного метода відносно енергії. Такою характеристикою є величина  $\delta(eV)$  (1.16), що дорівнює ширині на рівні половини висоти піку дзвіноподібної кривої, в яку перетворюється нескінченно вузька лінія  $\delta$ -піку на МК спектрі внаслідок впливу на неї обох розмиваючих факторів: температури  $T$  та модуляційної напруги  $v_1$ .

$$\delta(eV) = \sqrt{(5,44k_B T)^2 + (1,22\sqrt{2}eV_1)^2}, \quad (1.16)$$

тут  $V_1$  – величина модуляційної напруги.

### 1.6.2. ВАХ у надпровідному стані

Для опису ВАХ у надпровідному стані розглянемо точковий контакт з безпосередньою провідністю надпровідник-звуження-нормальний метал (так званий S-c-N контакт) у моделі чистого отвору в тонкій перетинці.

У випадку чистої межі протікання струму, діаметр контакту буде задовільнювати умовам:

$$d \ll l_i, l_e, \quad d \ll \xi, \quad (1.17)$$

тут  $1/\xi = 1/l + 1/\xi_0$  ( $\xi_0$  – довжина когерентності надпровідника).

Слід зазначити, що основні співвідношення теорії електрон-фононої взаємодії в надпровідних точкових контактах [49, 50] отримано за умов спрощення: електронні властивості обох металів, що контактують, повинні бути однакові (щільність станів  $N(0)$  на поверхні Фермі; ферміївські швидкість  $v_F$  та імпульс  $p_F$  тощо).

Однією з ключових характеристик надпровідного стану є енергетична щільність ( $2\Delta$ ), яка на ВАХ надпровідних контактів проявляє себе, коли поділяє її на два сегменти:  $|eV| < 2\Delta$  та  $|eV| > 2\Delta$ . Початковий сегмент ВАХ ( $|eV| < 2\Delta$ ) в основному описується енергетичною залежністю енергетичної щільності і містить інформацію щодо спектру квазічастинкових збуджень надпровідника. Другий сегмент ВАХ (для  $|eV| > 2\Delta$ ) є пов'язаним з додатками від надлишкового струму та від впливу ЕФВ і нерівноважних фононів на електропровідність контакту.

Виходячи з цього, можна констатувати, що точкові контакти S-c-N, які задовольняють співвідношенню (1.17), мають ВАХ таку, що не збігається з законом Ома, і що для великих напруг має ще три додатки до залежності  $I^{(0)} = V/R_0$  (яка відповідає закону Ома):

$$I(V) = \frac{V}{R_0} + I_{exc}^{(0)} + I_{ph}^N(V) + I_{ph}^S(V). \quad (1.18)$$

Розглянемо ці додатки докладніше. Перший з них описує наявність у таких контактах надлишкового струму –  $I_{exc}^{(0)}$ , що є наслідком існування у них процесів андреєвського відбиття [51] і за своєю природою не залежить від напруги для  $V > 2\Delta/e$  [52, 53]. Надлишковий струм, в свою чергу, складається з двох компонент: з пружної –  $I_{exc}$ , та непружної –  $I_{ph}^S(V)$ , що є малою поправкою, яка пов'язана з процесами ЕФВ при електрон-діркових переходах [49, 50]:

$$I_{exc}(V) = I_{exc} + I_{ph}^S. \quad (1.19)$$

Другий додаток рівняння (1.18)  $I_{ph}^N(V)$  описує непружне електрон-фононне розсіювання у контактах в нормальному стані: його наявність обумовлена тим, що значна частина струму, що проходить через контакт у надпровідному стані, супроводжується тими ж процесами розсіювання, які притаманні нормальному стану [49, 50].

У свою чергу, останній доданок  $I_{ph}^S(V)$  відповідає за надпровідну компоненту непружного струму. Мікроконтактна функція ЕФВ  $g_{pc}(\omega)$  для  $I_{ph}^S(V)$  відрізняється від такої для  $I_{ph}^N(V)$  тільки форм-фактором  $K$ . Якщо для нормального стану (1.11) в ньому є присутньою функція Хевісайда  $\tilde{\theta}(-v_z v'_z)$ , що свідчить про те, що в зміну струму за рахунок непружної електрон-фононної взаємодії додають внесок тільки процеси розсіювання назад (зі зміною знака швидкості електрона), то в разі  $I_{ph}^S(V)$  замість функції Хевісайда у рівнянні для  $K$  міститься  $\text{sgn}(v_z)\text{sgn}(v'_z)$ . Така відмінність свідчить про те, що для надпровідного контакту внесок у струм також дають і процеси електрон-фононної взаємодії, що відбуваються без зміни знака швидкості електрону. Дана обставина напряму пов'язана з процесами андреєвського відбиття в області контакту, де можливе перетворення квазічастинкових збуджень у квазідіркові. Таким чином внесок, що описує дана компонента, є винятково надпровідним [49].

У роботах [52-54] Артеменка, Волкова, Зайцева вперше було розглянуто механізми, що призводять до появи надлишкового струму у S-c-N контактах.

Як відомо з теорії надпровідності, для надпровідника в спектрі його електронних станів існує енергетична щілина  $2\Delta$ , яка описує заборонені стани для електронів і відповідає зоні існування куперівських пар, що обумовлюють надпровідність даного класу речовин. Якщо контакт утворено таким надпровідним металом з одного боку та металом, що знаходиться у нормальному стані, з іншого боку, то електрони, що знаходяться поблизу рівня Фермі, не можуть перейти границю, яка розмежовує такі два метали. Це обумовлено наявністю заборонених станів з боку надпровідника. Але електрон, що має енергію менше за  $\Delta$ , може подлати таке обмеження завдяки андреєвському відбиттю (Рис. 1.6): коли такий електрон рухається з боку нормального металу в напрямку границі, то при спробі її подання,

внаслідок АВ, він перетворюється на дірку, що продовжує рух по його траєкторії (у нормальному металі) в протилежному напрямку, а з боку надпровідної сполуки утворюється куперівська пара, тому струм залишається безперервним. Ці процеси протікають зі збереженням заряду та імпульсу.

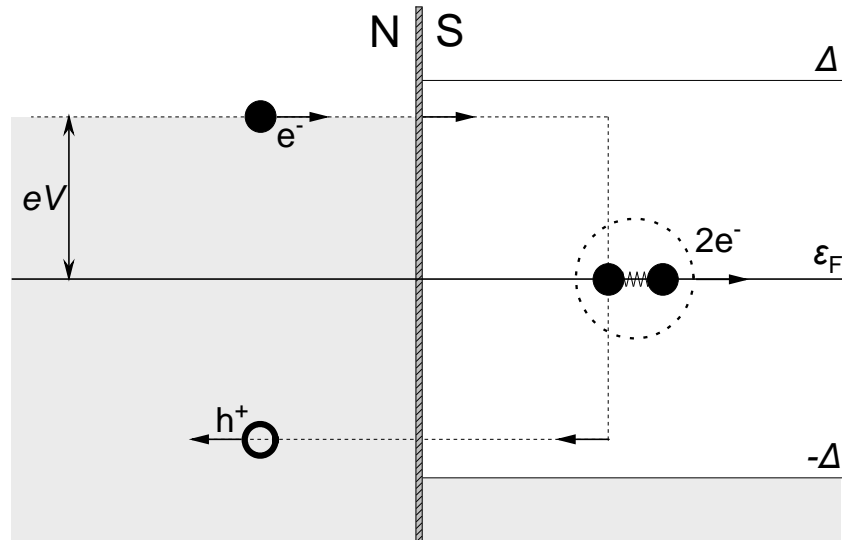


Рис. 1.6. Схема процесу андреєвського відбиття на границі надпровідника (S) та нормального металу (N).

На схемі електрон зображено у вигляді чорного кола ( $e^-$ ), дірка має вигляд світлого кола ( $h^+$ ), куперівська пара позначена символом ( $2e^-$ ).

Розглянуто механізм, коли рух поодинокого електрону з боку нормального металу призводить до появи куперівської пари у надпровідному металі і обумовлює появу надлишкового струму завдяки тому, що струм такої системи в 2 рази більший, ніж в нормальному стані. Такий стан має місце для енергій  $|\epsilon| < \Delta$ . У разі, коли енергія квазічастинок перевищує  $\Delta$ , вони можуть перетинати N-S границю, і тому транспортний струм буде формуватись вже одночастинковими збудженнями. Тому для енергій близько  $\Delta$  надлишковий струм набуває насичення. Як показано в згаданій моделі [52, 53] для  $eV \gg \Delta$  надлишковий струм у контактах S-c-S добігає наступних значень (для «чистого» та «брудного» контактів) :

$$I_{exc}^{(0)} = \begin{cases} \frac{8}{3} \frac{\Delta}{eR_0}, & d \ll l \\ \left(\frac{\pi}{4} - 1\right) \frac{\Delta}{eR_0}, & d \gg l \end{cases} \quad (1.20)$$

Для випадку контактів S-c-N це значення буде в 2 рази меншим за те, що наведено у формулі (1.20).

### 1.6.3. Спектроскопія енергетичної щілини

Для опису поведінки ВАХ та її похідних для точкових контактів Янсона N-S (нормальний метал-надпровідник) добре підходить узагальнена модель андреєвського відбиття [55], що описує поведінку таких контактів з бар'єром  $Z$  довільної величини на N-S границі. Ця модель була розроблена Блондером, Тінкхамом та Клапвійком (модель БТК), і вона показала можливість спектроскопії енергетичної щілини надпровідників за допомогою

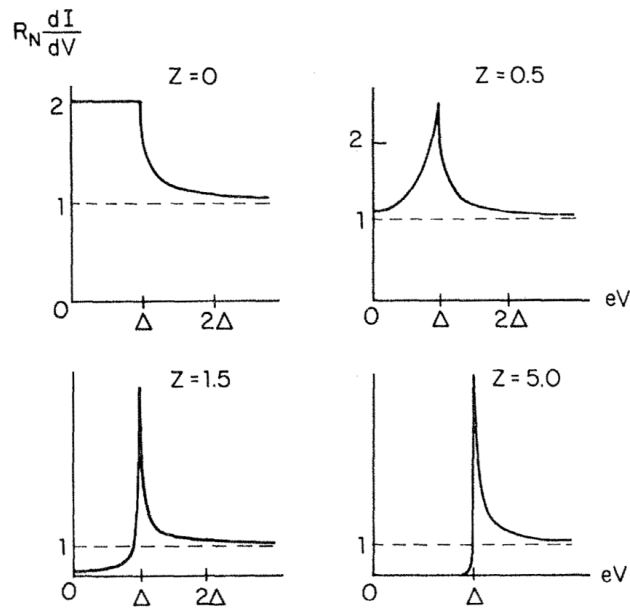


Рис. 1.7. Криві диференціальної провідності точкових контактів, що було розраховано для різних значень бар'єру  $Z$  в роботі [55] для андреєвського відбиття у точкових контактах Янсона.

точкових контактів Янсона. У межах даної моделі для опису процесів, які супроводжують переміщення електрона в напрямку до N-S границі з боку нормального металу, авторами було розраховано як ймовірність

проходження електрона через границю, так і ймовірності його відбиття від останньої (нормального, чи андреєвського). Для опису міжфазного розсіювання в даній моделі розглядається відштовхуючий потенціал на N-S границі, який є вираженим через параметр  $Z$  – величину бар'єру, а зазначені ймовірності проходження та відбиття є представленими у вигляді функцій від енергії та величини самого бар'єру  $Z$ .

Природа бар'єру може бути різною: від деформацій самої решітки до наявності забруднень на поверхні електрода, з якого утворюється точковий контакт [1].

На рисунку 1.7 представлено криві диференціальної провідності для андреєвського відбиття у точкових контактах, які було розраховано для різних значень бар'єру  $Z$  в роботі [55]. З цього рисунку добре видно, що в разі відмінного від нуля бар'єру на N-S границі, спектри АВ мають вигляд симетричної відносно нуля енергії структури «подвійних максимумів» (або мінімумів, якщо вимірюється диференціальний опір – перша похідна ВАХ).

Для спектрального режиму, коли розмір контакту  $d$  є набагато меншим за довжину когерентності  $\zeta$ , ВАХ має такий вигляд [1, 55, 56]:

$$I(V) = \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f(E - eV) - f(E)] dE,$$

$$T(E) = \begin{cases} \frac{2\Delta^2}{E + (\Delta^2 - E^2)(2Z^2 + 1^2)^2}, & |E| < \Delta \\ \frac{2|E|}{|E| + \sqrt{E^2 - \Delta^2}(2Z^2 + 1^2)}, & |E| > \Delta \end{cases} \quad (1.21)$$

де  $f_0(E)$  – функція розподілу електронів,  $\Delta$  – надпровідний ПП.

Подальший розвиток цієї моделі, який дозволяє подолати помітні розбіжності, що іноді виникають між експериментальними та обчисленими кривими, було зроблено в роботі [57]. Автори запропонували ввести ще один параметр –  $\Gamma = \hbar/\tau$  (де  $\tau$  – час життя квазічастинок між зіткненнями). Цей параметр відповідає за додаткове розмиття спектрів, яке пов'язане з урахуванням непружного розсіювання поблизу N-S границі, що обумовлене

процесами деградації у поверхневому шарі. З урахуванням цього параметру аналітичний вираз для щільності станів приймає наступний вигляд:

$$N(E, \Gamma) = \operatorname{Re} \left( \frac{E + i\Gamma}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right). \quad (1.22)$$

#### 1.6.4. Надпровідність у ВТНП-купратах: *d*-хвильове спарювання

Хоча високотемпературна надпровідність і була відкрита більше ніж 30 років тому (у 1986 році [58]), мікроскопічної теорії, що повністю описує всі пов'язані з цим явищем ефекти, досі не існує.

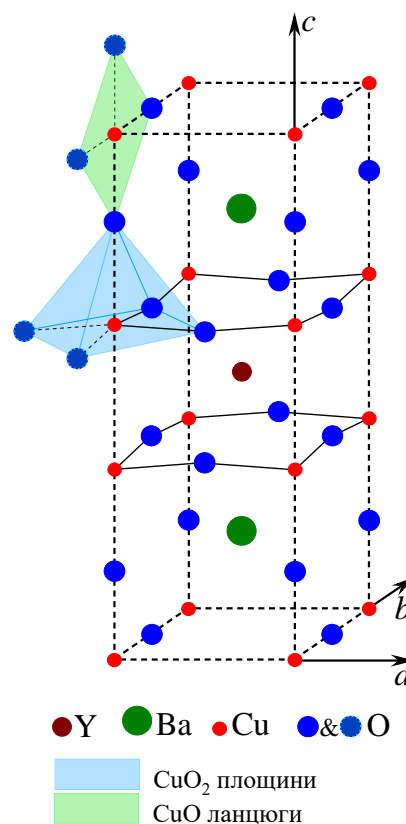


Рис. 1.8. Елементарна комірка ВТНП-сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

На рисунку коричневим кружечком показано атом Y; зеленими кружечками – атоми Ba; червоними – атоми Cu; синіми та блакитними – атоми кисню (блакитним кольором виділено атоми кисню, що не належать наведеній на рисунку елементарній комірці).

Одним з представників сімейства ВТНП-сполук є купрати різних металів (кераміка на основі оксидів міді), що мають температуру надпровідного переходу  $T_C$  вище азотної:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_C \approx 92 \text{ K}$ );



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $T_C \approx 110 \text{ K}$ );  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11-\delta}$  ( $T_C \approx 128 \text{ K}$ );  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ( $T_C \approx 133 \text{ K}$ ).

Дослідження структури ВТНП-купратів показало, що це є шаруваті сполуки, прототипом кристалічної решітки яких є перовскіт [59]. Ці ВТНП-сполуки мають тетрагональну або орторомбічну структуру з просторовими групами симетрії кристала  $D_{4h}$  та  $D_{2h}$ . Атоми міді в них утворюють квадратну ґратку з групою симетрії  $C_{4v}$  або прямокутну з групою симетрії  $C_{2v}$  відповідно [60]. На рисунку 1.8 показана елементарна комірка сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO або 123), що є одним з представників даного класу ВТНП. Як видно з рисунку, іони міді в такій структурі є оточеними атомами кисню: мідь-кисневі шари уздовж вісі  $c$  чергуються з шарами, які містять Y або Ba. При цьому існує 2 типи шарів, що містять мідь: шари, які складено з ланцюжків  $\text{CuO}$  та шари, що є площинами  $\text{CuO}_2$ . За існуючим на даний момент уявленням (експериментальні дані та теоретичні моделі), саме площини  $\text{CuO}_2$ , яким притаманна квазідвовимірна провідність, є відповідальними за наявність в цих системах високотемпературної надпровідності [61]. У шарі  $\text{CuO}_2$  атоми міді утворюють квадратну сітку та є розташованими в її вузлах. У свою чергу атоми кисню знаходяться на лініях, що з'єднують ці вузли. Електрони, які утворюють зв'язок у такому шарі, ( $3d_{x^2-y^2}$ -електрони атомів міді та  $2p_{x,y}$ -електрони атомів кисню) є делокалізованими (тобто, вони не належать якомусь окремому атому цього шару) [62-64]. Завдяки цьому сполуки, що структурно містять шари  $\text{CuO}_2$ , можуть мати металевий тип провідності. Надпровідність, в свою чергу, виникає при допуванні шарів  $\text{CuO}_2$  оптимальною кількістю носіїв заряду [61]. При цьому фазова діаграма купратів є досить складною [65] (Рис. 1.9): якщо в чистому вигляді (без допування) така речовина є ізолятором з наявністю антиферромагнетизму, то при допуванні її киснем, останній збільшує в ній концентрацію носіїв заряду, що і призводить до появи надпровідного стану з  $d$ -хвильовою симетрією.

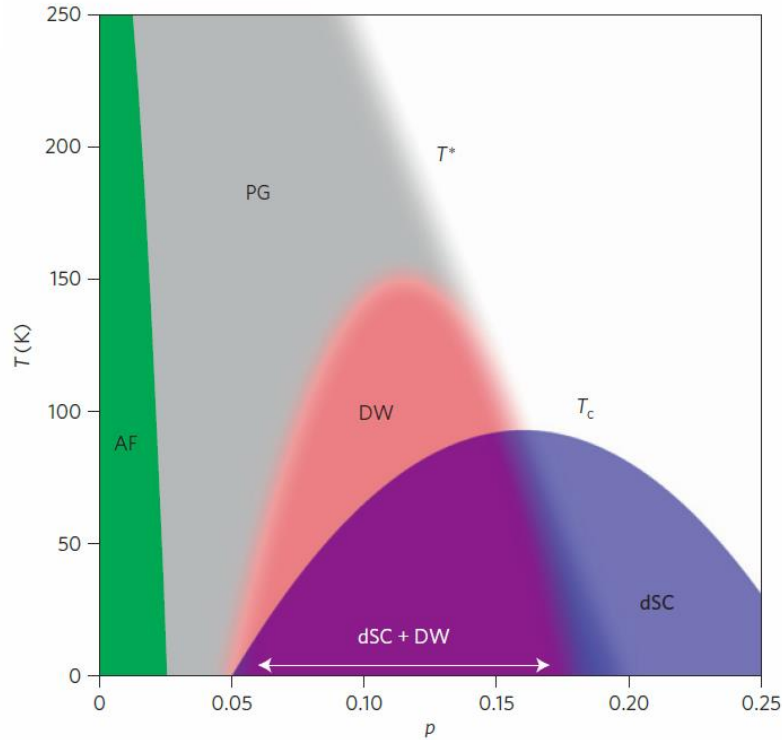


Рис. 1.9. Фазова діаграма з роботи [65] стану ВТНП-купрата в залежності від його температури  $T$  та рівня допування  $p$  (щільності дірок). AF – область існування антиферромагнітного стану (ізолятор); PG – область псевдо щілинного стану; dSC – область існування надпровідного стану з  $d$ -хвильовою симетрією.

Крім квазідвовимірної провідності, наявність якої призводить до анізотропії електронних властивостей, до характерних особливостей, що відрізняє даний клас надпровідників від «класичних» (з  $s$ -хвильовим спарюванням), слід віднести наявність у них сильної електронної кореляції, а також малу щільність носіїв заряду [61], яка навіть у випадку оптимального допування є на порядок нижчою, ніж у  $s$ -хвильових надпровідників.

Внаслідок описаних вище особливостей даних систем, загальноприйнятим вважається те, що у ВТСП-купратах здійснюється  $d$ -хвильове спарювання [61], а надпровідний параметр порядку має  $d_{x^2-y^2}$ -симетрію [66]. Подібна симетрія знаходить природне пояснення в рамках концепції про спин-флуктуаційний механізм електронного спарювання (це вперше було показано в роботі [67]). Механізм, за яким потенціал, що відповідає за спарювання, поблизу нестабільності хвилі спінової щільності

призводить саме до появи  $d_{x^2-y^2}$ -спарювання. Детально його було розглянуто в роботі [68] в межах наближення хаотичних фаз в моделі Хаббарда (в англійській літературі – RPA: Random Phase Approximation).

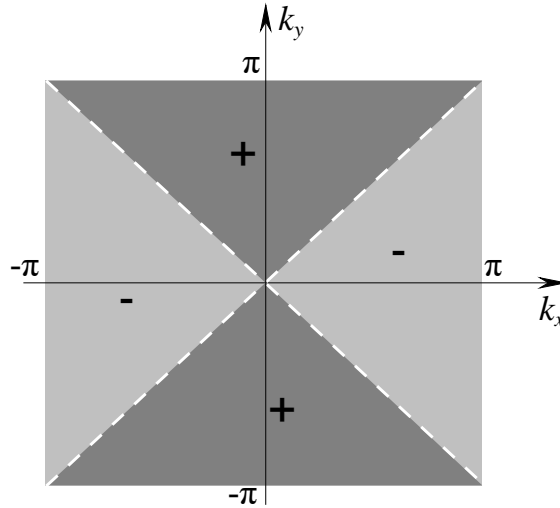


Рис. 1.10. Розподіл знаків щілинної функції куперівського спарювання у межах I зони Брілюена для випадку  $d_{x^2-y^2}$ -симетрії ПП.

Нулі щілинної функції  $\Delta_k = 0$  при  $k_y = \pm k_x$  показано пунктирною лінією.

Проте, для більш повного опису всіх властивостей, які спостерігаються в експериментах, теоретики вдаються до розвитку більш складних моделей спарювання, розглядаючи випадки появи додаткового ПП (“*is*” або “*id<sub>xy</sub>*”), що, в свою чергу, може призводити до наявності існування змішаного ПП ( $d_{x^2-y^2} \pm is$  або  $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ ) [69-71].

На відміну від *s*-хвильових надпровідників, ПП яких не залежить від напрямку ( $\Delta_k = \Delta_0$ ), для надпровідників з *d*-хвильовим спарюванням він є анізотропним, і в разі  $d_{x^2-y^2}$ -симетрії описується співвідношенням:

$$\Delta_k = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y). \quad (1.23)$$

При цьому, як показано на рисунку 1.10, щілинна функція  $\Delta_k$  буде мати нулі ( $\Delta_k = 0$ ) на діагоналях першої зони Брілюена (при  $k_y = \pm k_x$ ).

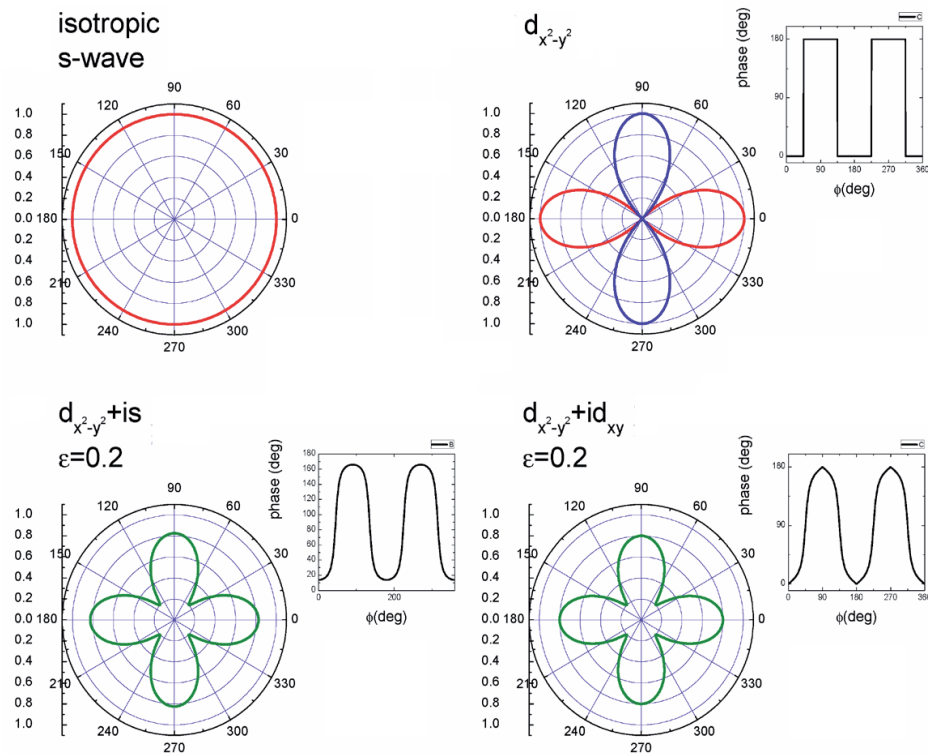


Рис. 1.11. Графіки амплітуди ПП у полярних координатах для різних симетрій з роботи [72].

Червоним кольором показано ділянки з амплітудою, що  $\epsilon > 0$ ; синім – з амплітудою, що  $\epsilon < 0$ ; зеленим кольором подано абсолютні значення ПП для змішаних симетрій з уявною складовою.

На вставках показано графіки фази як функції кута  $\varphi$  (для  $s$ -хвильової симетрії фаза  $\epsilon$  постійною та дорівнює 0, тому графік відсутній).

Кількісну поведінку амплітуди та фази для ПП у випадку різних його симетрій докладно розглянуто в роботі [72]: на рисунку 1.11 наведено тільки приклади для симетрій ПП, що розглянуті в межах даної дисертаційної роботи. Оскільки в спарюванні участь беруть електрони поблизу ПФ, як зазначено в згаданій роботі, різні симетрії ПП можуть бути легко представлені за допомогою кутової змінної  $\varphi$  [73]:  $\Delta(\varphi) = \Delta_0 f(E, \varphi)$ ;  $k = k_F(\cos\varphi, \sin\varphi)$ .

### 1.7. Гетероконтакти

Точковий контакт, що було створено між електродами різної природи називається гетероконтактом: мається на увазі, що такий електричний контакт було утворено між кристалами з різними електронними властивостями. Виходячи з цього виникає питання про внесок до МК

спектрів з боку кожного з матеріалів, що утворили подібний точковий контакт. Опір такої структури формується з адитивних внесків обох з цих речовин і для максимально спрощеного випадку (коли маємо геометрично симетричне утворення з одного боку, та матеріали такі, що мають близьки ферміївські швидкості, з іншого) його можна представити як [1] :

$$R(T) = \frac{16}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2} + \frac{\rho_1(T) + \rho_2(T)}{2d}. \quad (1.24)$$

З теоретичної моделі ЕФВ, що було розроблено для гетероконтактів Шехтером та Куліком [74], витікає, що другі похідні ВАХ симетричних контактів мають адитивні внески від мікроконтактних спектрів обох металів, що утворюють точковий гетерокontakt (для  $eV \ll \varepsilon_F^j$  і  $T \neq 0$ ):

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dV} = \frac{32}{3} \frac{ed}{\hbar} \sum_{j=1}^2 \frac{\langle K_j \rangle}{v_F^j} \int_0^\infty \frac{d\omega}{k_B T} g_{pc}^j(\omega) \chi\left(\frac{\hbar\omega - eV}{k_B T}\right), \quad (1.25)$$

тут  $g_{pc}^j$  – мікроконтактна функція для металу  $j$ , яка має вигляд:

$$g_{pc}^j(\omega) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \oint_{\Pi\Phi} \frac{dS_p dS_{p'}}{v v'} \sum_{\mathbf{Q}, s} |M_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{Q}, s}|^2 \frac{K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\langle K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \rangle} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{Q}, s}^j). \quad (1.26)$$

На відміну від мікроконтактної функції, що наведено в §1.6.1 (1.10),  $g_{pc}^j$  має інший форм-фактор –  $K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ . Для чистого гетероконтакту, коли на границі є потенціальний бар'єр, що має вигляд  $\delta$ -функції, форм-фактор дорівнює:

$$K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{D(\mathbf{p}_j = \mathbf{p}) D(\mathbf{p}_j = \mathbf{p}')}{4 \langle |n_z| D \rangle_j} K_{0j}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'). \quad (1.27)$$

тут  $D$  – ймовірність проходження електроном бар'єру;  $K_{0j}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  – форм-фактор для чистого гомоконтакту з матеріалу, що відповідає  $j$ , і у випадку круглого отвору він збігається з виразом (1.11) §1.6.1.

Як зазначено в [75], для спектроскопії фононів у гетероконтактах є характерним:

- симетрія МК спектрів відносно полярності напруги, що прикладена до точкового контакту;

- відмінність у довжинах пружного розсіювання  $l_i$  для двох електродів не призводить до зміни відношення інтенсивностей їх МК спектрів, але забрудненість одного з металів буде знижувати інтенсивність внеску також і другого, навіть якщо він є чистим;
- якщо має місце геометрична асиметрія контакту, коли доля контактного об'єму, що займає кожен з обох металів, не є однаковою, це призводить до відмінностей у парціальній інтенсивності їх мікроконтактних спектрів;
- парціальний внесок металу з більшими значеннями  $\rho_F$  та  $v_F$  буде меншим.

Наступна відмінність, яку проявляють гетероконтакти в порівнянні з гомоконтактами, пов'язана з ферміївськими імпульсами: завдяки тому, що вони різняться для обох металів, важливу роль починають грати процеси відбиття та заломлення на їх границі. Різниця у ширині зони провідності для таких металів веде до появи у гетероконтакті потенціального бар'єру, внаслідок чого електрони позбуваються можливості вільного переходу з одного металу до іншого, що призводить до того, що у гетероконтакті мають місце тільки ті процеси розсіювання, які відбуваються під кутами, що є більшими за деякий мінімальний  $\theta_{\min} = 2 \arcsin \left[ (v_{F1}^2 - v_{F2}^2)^{1/2} / v_{F1} \right]$ . При цьому певна частина фононів може бути незадіяною у процесах ЕФВ, що може призвести до відмінності спектру ЕФВ для даного гетероконтакту від суми спектрів для кожного з металів [76].

### **1.8. Мікроконтактний газочутливий ефект**

Як було зазначено у Вступі, МКС Янсона є доволі багатогранний метод фундаментальних досліджень, тому, не зважаючи на свою більш ніж 50-річну історію розвитку, вона ще далеко не вичерпала усіх потенційних можливостей щодо свого розвитку. Одним з яскравих прикладів тому є якісний прорив у напрямку дослідження властивостей точкових контактів у різних оточуючих середовищах при кімнатних температурах (як то в оточенні рідини, або різноманітних газів). Як наслідок даної тенденції, у 2006 було вперше заявлено про відкриття мікроконтактного газочутливого ефекту [4]. Він полягає в прояві чутливості точкових контактів Янсона до газів, що

адсорбуються їх поверхнею, внаслідок чого електропровідність точкових контактів змінюється на 2-3 порядки. В свою чергу, цей ефект започаткував розвиток нової галузі у сенсорній техніці – розробки сенсорів на основі точкових контактів Янсона з різних матеріалів [5], які є доволі чутливими до значно малих (порядку одиниць ppm і менше) концентрацій речовини, що детектується.

### **1.8.1. Чутливість точкових контактів Янсона до оточуючого газового середовища**

Стрімкий розвиток науково-технічного прогресу пред'являє все нові й нові вимоги до супутніх технологій. Так, у багатьох сферах виробництва, особливо пов'язаних з різними технологічними загрозами, а також з моніторингом навколишнього середовища, неодмінною умовою є використання сенсорних пристроїв, які контролюють технологічні процеси та навколишній простір. Цим, зокрема, обумовлено інтерес різних дослідницьких груп до сенсорних властивостей новітніх матеріалів.

Існує велика кількість різноманітних сенсорних пристроїв, що використовують фізичні та хімічні принципи, які є основою їх чутливості до різного зовнішнього впливу. Однією з найбільш поширених груп є група електрохімічних сенсорів, принцип дії яких заснован на перерозподілі електронної щільності внаслідок впливу на чутливий елемент речовини, що досліджується [77]. До цієї категорії відносяться і резистивні сенсори, які працюють за принципом зміни свого електричного опору під час впливу на них зовнішнього фактора, що досліджується.

У роботах [78, 79] було використано та досліджено резистивні газові сенсори, механізм чутливості яких заснован на процесах адсорбції, що призводять до зміни концентрації носіїв заряду в об'ємі чутливої речовини сенсору. Традиційні зразки таких сенсорів є полікристалами напівпровідникових оксидів металів таких, як  $WO_3$ ,  $WTiO$ ,  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CuO$ ,  $SrO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  тощо. Об'ємна зміна електропровідності таких зразків внаслідок адсорбції газу, що детектується, призводить до зміни

електричного опору, реєстрація якого і формує відгук сенсора подібного типу. Висока адсорбційна здатність поверхні зразків на основі таких оксидів обумовлена наявністю вільних електронів в зоні провідності, наявністю поверхневих та об'ємних кисневих вакансій, а також активністю хемосорбованого кисню [80, 81].

З усього розмаїття матеріалів, які є чутливими до впливу газового середовища, що досліджується, найбільший інтерес представляють ті, які проявляють оборотню зміну електропровідності по відношенню до нього, тобто показують повну релаксацію після припинення впливу газу: таке можливе тільки в умовах прояву фізичної адсорбції при повній відсутності хімічної. При цьому спостерігається дві групи процесів, що обумовлені подібним впливом: процеси, які протікають на самій поверхні і призводять до зміни її електронного стану, та процеси, які пов'язані зі зміною концентрації вільних носіїв заряду у приповерхневому шарі внаслідок електронного обміну з поверхнею.

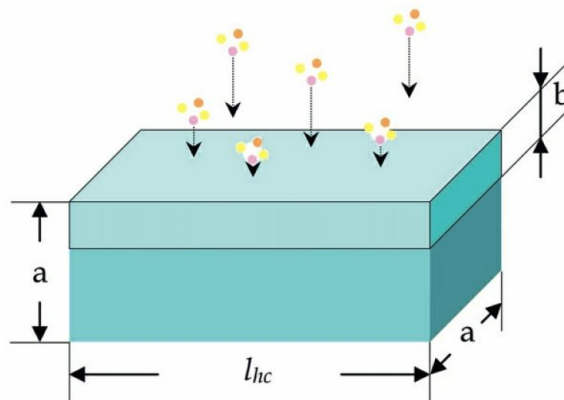


Рис. 1.12. Принцип роботи резистивного газового сенсору (з роботи [82]).  $l_{hc}$  – довжина однорідного провідника (hc);  $S = a^2$  – площа поперечного перерізу;  $b$  – глибина дії газу.

У наших дослідях, на відміну від класичних сенсорів, геометрія яких обумовлена використанням в якості чутливого елемента масивних моно- чи полікристалічних зразків речовини, що тестується, в якості сенсорів було використано точкові контакти Янсона на основі такої речовини.

Фізичні принципи, що покладено в основу таких нанооб'єктів і які значною мірою обумовлюють їх унікальні технічні показники (щодо



чутливості та швидкостей відгуку і релаксації), що значно перевищують такі для аналогів, докладно описано у роботах [82, 83] (Рис. 1.12).

Як видно з рисунка 1.12, електричний опір  $R$  такого сенсору формується в об'ємі  $a^2 \times l_{hc}$  і реєструється приладами, як поточний стан сенсору. При дії газу на матеріал такого сенсору в об'ємі, що є пропорційним до глибини дії газу  $b$ , змінюється провідність. Така зміна буде зареєстрована як сигнал відгуку сенсора на дію газу. Цілком зрозуміло, що чим меншим буде такий об'єм ( $a \times b \times l_{hc}$ ) відносно до загального ( $a^2 \times l_{hc}$ ) – тим меншим буде його внесок в загальну зміну електричного опору самого сенсору, що безпосередньо впливає на такий важливий технічний показник, як чутливість. Це доволі характерна ситуація для класичних масивних сенсорів. На відміну від них, сенсори на основі точкових контактів Янсона мають розміри починаючи від одного атому, і тому ефективно змінюють це співвідношення в бік корисного сигналу з максимально можливими за природою значеннями.

У досліджах, результати яких детально розглянуто в главі 5, було досліджено відгуки сенсорних мультиструктурних матриць, які за своєю конструкцією є конгломератом багатьох тисяч точкових контактів Янсона, які можуть мати електричні зв'язки з сусідами, та утворювати неповторну структуру з послідовними та паралельними електричними зв'язками відносно один до одного (Рис. 5.1).

У роботі [84] детально розібрано фізику динамічних адсорбційно-десорбційних процесів, які призводять до формування складного спектроподібного відгуку у таких сенсорних системах, що їх було спостережено в межах досліджень, які обговорюються в главі 5 даної дисертації, але це питання виходить за межі завдання, що було поставлено.

### **1.8.2. Застосування кластерного аналізу до процедури уніфікації сенсорних матриць**

Кластерний аналіз [85-88] – це один з математичних методів структурування складних сукупностей даних, які складаються з окремих

елементів. В межах даної концепції однорідні параметри, що характеризують кожен елемент, зіставляються один з одним за певною математичною процедурою: на основі кількісного вираження такого зіставлення робиться висновок про ступінь «близькості» розглянутих елементів. Максимальна «близькість» в рамках досліджуваної вибірки дає підставу для об'єднання елементів в групи – так звані кластери. У середині цих кластерів спостерігається певним чином регламентована «близькість» елементів між собою. У той же час самі кластери є відмінними один від одного. Природно, що процедура кластеризації носить умовний характер та базується на певних умовах і допущеннях, що передбачені математичною моделлю. Так, зміна кількісної інтерпретації категорії «близькість» істотно впливає на обсяги кластерних структур вибірки елементів, що досліджується. Якщо розглянути крайні випадки, то, коли обирається максимально груба оцінка «близькості» – вся вибірка може бути представлена як один кластер, а у випадку максимально тонкої оцінки, кластери можуть бути не виявлені зовсім. Окрім ступеня «близькості», кластерну структуру вибірки визначає також міра однорідності самих кількісних показників в ряду досліджуваних елементів щодо самого ступеня «близькості». Роль такого заходу може виконувати оцінка дисперсії кількісних показників «близькості». Якщо математична модель розглядає дисперсію як одну з умов кластеризації, то структури можуть бути виділені навіть за відсутності достатньої близькості елементів.

На цей час кластерний аналіз є одним з найбільш ефективних інструментів обробки великих обсягів даних і використовується всюди, де застосовується обчислювальна техніка. У даній роботі для кількісного визначення ступеня близькості елементів, останні розглядалися в багатовимірному евклідовому просторі власних властивостей, коли кожному характеристическому параметру сенсорного образу метаболічного профілю відповідає певний вимір даного простору.

Розглянемо процедуру розрахунку, що застосовується в кластерному аналізі в спрощеному вигляді на прикладі двох зразків сенсорів, які можуть бути охарактеризовані двома ( $n = 2$ ) параметрами –  $P_1$  та  $P_2$ . Для зручності сприйняття інформації у верхньому регістрі обраних нами параметрів будемо вказувати № зразка (від 1 до  $i$ , в нашому випадку  $i = 2$ ):  $P_1^{(i)}$  та  $P_2^{(i)}$ .

Як впливає з висновків математичної статистики [85], для проведення такого аналізу слід перейти від різномасштабних випадкових величин  $X$ , якими спочатку є відібрані нами параметри сенсорів, до стандартизованих величин – таким чином ми приводимо весь набір вихідних даних до одного масштабу. З цією метою необхідно перейти від всіх випадкових величин ( $P_1$  та  $P_2$ ) до їх так званих наведених аналогів –  $U$ , які характеризуються тим, що математичне очікування у них дорівнює нулю, а дисперсія – одиниці:  $M(U) = 0$ ;  $D(U) = 1$ .

За визначенням, наведена випадкова величина обчислюється за формулою:

$$U = \frac{X - M(X)}{\sigma(X)}, \quad (1.28)$$

де  $M(X)$  – математичне очікування випадкової величини  $X$ , а  $\sigma(X)$  – її дисперсія.

Таким чином, всі наші побудови для кластерного аналізу будуть здійснюватися в двовимірному евклідовому просторі наведених випадкових величин  $U_1$  та  $U_2$ , які є пов'язаними з відібраними нами параметрами ( $P_1$  та  $P_2$ ) наступними співвідношеннями:

$$U_1^{(i)} = \frac{(P_1^{(i)} - \bar{P}_1)}{\sigma_1} \quad \text{та} \quad U_2^{(i)} = \frac{(P_2^{(i)} - \bar{P}_2)}{\sigma_2}, \quad (1.29)$$

де:

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{(P_j^{(1)} - \bar{P}_j)^2 + (P_j^{(2)} - \bar{P}_j)^2}{(n-1)}}, \quad j = 1 \text{ та } 2; \quad (1.30)$$

а  $\bar{P}_j = \frac{P_j^{(1)} + P_j^{(2)}}{2}$  – середнє значення для  $j$ -ого параметру.

На завершальному етапі такої побудови, нам залишається тільки розрахувати евклідову відстань у даному двовимірному просторі між цими

двома елементами (за відомою формулою розрахунку відстаней в евклідових просторах):

$$d = \sqrt{(U_1^{(1)} - U_1^{(2)})^2 + (U_2^{(1)} - U_2^{(2)})^2}. \quad (1.31)$$

У загальному випадку цей підхід дозволяє визначати узагальнену відстань між кожною парою елементів вибірки як корінь квадратний із суми квадратів різниць однорідних параметрів:

$$d^{(ij)} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (U_k^{(i)} - U_k^{(j)})^2}. \quad (1.32)$$

де  $d^{(ij)}$  – евклідова відстань між  $i$ -м та  $j$ -м елементами,  $U_k^{(i)}$  та  $U_k^{(j)}$  – значення  $k$ -ї наведеної випадкової змінної для  $i$ -го та  $j$ -го елементів розглянутої вибірки.

У нашому випадку елементами вибірки, для якої здійснюється кластерний аналіз, є сенсорні образи метаболічних профілів людини. При цьому передбачається, що фактор часового дрейфу складу видихуваного газу є <sup>2</sup>незначним.

Обсяг масиву таких відстаней ( $N$ ) буде дорівнювати повній кількості усіх можливих пар між елементами масиву даних, і буде визначатись наступним співвідношенням:

$$N = n(n - 1)/2 \quad (1.33)$$

На останньому етапі кластерного аналізу на підставі отриманих даних будується проекція дерева мінімальної протяжності на двовимірну площину, яке представлено найбільш істотними характеристичними параметрами. Потужність кластерів, що було одержано, яка визначається як відносна кількість елементів в структурі, дає кількісну оцінку рівня технології, що була використана. Зрозуміло, що чим потужнішим є кластер, який вдається виділити в розглянутому масиві елементів, тим ближчі один до одного за параметрами є сенсорні елементи, а тому і тим вище є рівень технологічної досконалості процесу їх виготовлення.

---

<sup>2</sup> загально відомо, що хімічний склад газу, який видихується людиною, безперервно змінюється як внаслідок хімічної активності самих його складових, так і під впливом кисню атмосфери, що його оточує.

## Постановка завдань дисертаційної роботи

Як було показано в попередніх параграфах, точкові контакти Янсона є унікальними нанооб'єктами завдяки фізичним процесам, що можуть проявляти себе тільки у таких структурних утвореннях. В свою чергу, провідні шаруваті сполуки завдяки наявності у них сильної анізотропії провідних властивостей є перспективними з точки зору розвитку новітніх технологій. У зв'язку з цим, метою дисертаційної роботи стало встановлення фізичних ефектів у точкових контактах на основі низьковимірних провідних сполук (в органічних провідниках на основі солей TCNQ; в мезоскопічній шаруватій сполуці  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  та в ВТНП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), за допомогою яких можна отримати інформацію про фізичні характеристики таких структур. Зазначені дані необхідні для розробки нових технологій та пристроїв з застосуванням таких об'єктів. Для досягнення зазначеної мети в даній роботі було поставлено задачу щодо дослідження нелінійної електропровідності точкових контактів з цих низьковимірних речовин в умовах надвисокої щільності струму та при впливі на них різних газових середовищ, для чого було сформульовано наступні завдання:

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

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

У даному розділі докладно розглянуто науково-технологічні методи та обладнання, що було використано в дисертаційній роботі з метою вирішення комплексу завдань, які було поставлено в її межах.

#### **2.1. Вступ**

Дана експериментальна робота проведена в рамках і за методами мікроконтактної спектроскопії Янсона. Методологічно вона складається з двох частин – з класичної МКС Янсона (при дослідженні надпровідних сполук), та «розширеної» методики, яка є адаптацією МКС Янсона до специфічних умов проведення експериментів в змінних газових середовищах при кімнатних температурах у дослідженні газочутливого ефекту. Це накладає певні умови на організацію проведення експериментів та вибір підходів щодо їх реалізації на практиці – при створенні самих мікроконтактів та застосування певної установки для проведення реєстрації МК спектрів.

Щодо методів виготовлення точкових контактів слід зазначити, що на цей час практичного розвитку МКС Янсона їх існує вже певна кількість, що обумовлено як природою та геометрією самих зразків, які досліджуються, так і специфікою методів проведення експериментів з МКС Янсона. При цьому кожен з цих методів має як переваги, так і певні вади, на що слід зважати перед вибором конкретної методики створення контактів у певних експериментах. Серед палітри методів створення точкових контактів слід виділити такі, що стали базовими, як то метод «голка-ковадло», «метод зсуву» Чубова, «метод зкрутки» Фісуна, «розривний метод» (“break junction” – англійською) [1, 2].

Експериментальна установка для проведення досліджень складається з двох частин – з апаратно-реєстраційного комплексу, та з механічного устаткування, що забезпечує саме створення точкового контакту та утримання його за певних контрольованих фізичних умов щодо проведення

експерименту. В цілому елементи зазначеного устаткування є складовими оригінального багатоканального мікроконтактного дослідницького комплексу, який часто просто називають мікроконтактним спектрометром.

До апаратно-реєстраційного комплексу входять електронні прилади управління процесом спектроскопічних досліджень, також прилади для налаштування і контролю певних фізичних умов проведення експерименту (температура, магнітне поле, тиск, тощо), та реєстраційний блок (наразі це програмно-апаратний комплекс на базі сучасного ПК). Механічна частина мікроконтактного спектрометра, в свою чергу, або є кріостатом, до якого занурено систему мікропереміщень з електродами-зразками (для проведення класичних МК досліджень), або є специфічними розробками, що виникли у зв'язку з винаходом мікроконтактного газочутливого ефекту, які забезпечують проведення експериментів в умовах контрольованого газового середовища. Докладніше по це буде сказано далі у даному розділі.

## **2.2. Методи створення точкових контактів**

В даній роботі для створення точкових контактів було використано два зі згаданих у вступі методів: метод зсуву, що його було запропоновано П.М. Чубовим, та метод break junction. Далі розглянемо їх докладніше.

### **2.2.1. Метод зсуву Чубова**

Метод зсуву Чубова є одним з основних методів, що застосовуються в МКС Янсона для створення якісних та доволі стабільних точкових контактів. Він виник, як практичний розвиток методу «голка-ковадло» [1, 2, 89] і дав можливість позбутись суттєвого недоліку свого «попередника», коли експериментатор був вимушений створювати контакти на тій самій ділянці електродів, що призводило до швидкого накопичення деформації приповерхневих шарів під час декількох спроб створити точковий контакт в умовах одного експерименту. Зазвичай голка швидко деформується: на поверхні утворюється так званий наклеп, що надалі не дає змоги створити структурно-якісний точковий контакт і, як наслідок, експеримент слід

припиняти на час відтворення електродів та знову повторювати той самий цикл спроб утворити якісний контакт для подальшої роботи з ним.

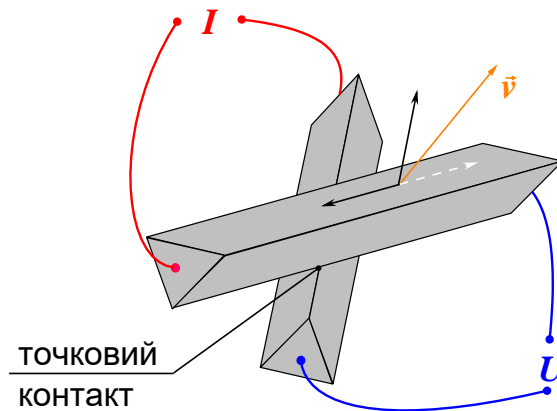


Рис. 2.1. Створення точкового контакту за методом Чубова.

Зміщення рухомого електроду (верхній) уздовж вектора  $v$  призводить до зміщення місця утворення точкового контакту уздовж обох електродів, як показано на векторній діаграмі для вектору швидкості руху  $v$  чорними стрілками.

Метод зсуву вперше було застосовано у 1979, і докладно описано в роботі [90] та патенті [91]. Полягає він в тому, що на відміну від згаданого вище методу «голка-ковадло» після зближення електродів і притиску їх один до одного застосовується ще й зсув електродів один відносно одного (Рис. 2.1.). При цьому кожний новий контакт утворюється на іншій ділянці електродів, що позбавляє його від залучення до свого складу ділянок, які були деформовані попередніми спробами. Такий підхід забезпечує більш високу продуктивність самого експерименту (бо немає потреби час від часу відволікатись на відтворення електродів), та гарантує високу структурну якість контактів, що були створені за ним. Також, як виявилось на практиці, цей метод створює більш стійкі у часі точкові контакти, що забезпечує новий рівень проведення експериментів, які потребують тривалих вимірювань.

Геометрію та конфігурацію розташування електродів для створення точкових контактів за даним методом наведено на рисунку 2.1. Як правило, один з електродів є нерухомим (на рисунку він знизу), а другим електродом



керує система мікропереміщень, до якої його приєднали. З рисунку видно, що для впровадження цього методу необхідно створити обидва електроди у вигляді призм, бо точковий контакт утворюється саме в місцях дотику електродів їх ребрами. Зазначимо, що електроди у вигляді циліндричних дротів також відмінно працюють. Після того, як електроди було зведено (притиснуто один до одного) за допомогою системи мікропереміщень, змінюється положення рухомого електроду (він є верхнім на рисунку) в напрямку вектору  $v$ . При цьому місце утворення точкового контакту, що є точкою перетину ребер електродів, якими вони торкаються один одного, раз за разом (при кожній наступній спробі створення нового контакту) зміщується на нову, недеформовану ділянку поверхні уздовж кожного з електродів. Окрім цього при зміщенні електродів виникає зрізання їх поверхневих шарів і видалення дефектної структури, що призводить до створення контакту в області чистого недеформованого матеріалу. Додаткова користь такого методу полягає в тому, що завдяки йому точковий контакт набирає достатньо великий шар оксидної плівки навколо себе, яка виконує роль демпфера до вібраційних та інших сторонніх механічних чинників (в тому числі і термоударів), які можуть призвести до руйнації точкового контакту впродовж проведення експерименту.

Така методика гарантує структурну якість точкових контактів Янсона, їх додаткову стабільність, та підвищує ефективність проведення експерименту.

Однак у зв'язку з необхідністю підготовки електродів певної геометрії (у вигляді призми) вона може бути застосована не до всіх об'єктів дослідження зважаючи на природу речовини, що їх складає.

На завершення слід додати ще одне зауваження, яке стосується так чи інакше всіх способів створення точкових контактів Янсона. З детального опису методу видно, що оскільки точковий контакт є чутливим до стану поверхні електродів, що його утворюють, тому, що формується він як раз з поверхневих шарів останніх, то величезна роль в процесі створення

точкового контакту за тим чи іншим способом припадає на початкову підготовку поверхні електродів. Проводиться вона з двох причин: по-перше, слід позбавитись наклепаного поверхневого шару, якщо електроди не є новими (вже були задіяні в експериментах) і, по-друге, для створення стабільних точково-контактних утворень потрібна наявність на поверхні певного шару оксиду (в першу чергу це стосується благородних металів). З цього приводу перед кожним експериментом електроди потрібно обробити електро-хімічними засобами. Для кожного матеріалу хімічний склад електроліту для цієї мети є, в загальному випадку, унікальним і шукається емпіричним шляхом. Особисто це стосується новітніх матеріалів. При цьому для цілого ряду “класичних” речовин це є вже відомі розчини, які можна знайти у відповідних довідникових джерелах [92, 93]).

### **2.2.2. Розривний метод (break junction)**

В умовах, коли необхідно створити точкові контакти з більш контрольованою геометрією та надмалими розмірами слід віддати перевагу розривній методиці (англійською – «break junction») [94] замість тих, в основі яких закладено процес притискання (примір таких методів було детально розглянуто в попередньому параграфі).

Як і всі інші методи, метод break junction має як свої переваги, так і вади, а тому застосовується там, де це є доцільним. Серед ускладнень, що його супроводжують, слід зазначити, що на підготовку зразків за цим методом потрібно витратити значно більше часу та зусиль і він потребує додаткового обладнання (для попередньої обробки зразка перед його застосуванням). Але безумовною перевагою порівняно з притискним класом методів утворення точкових контактів є те, що завдяки даному методу експериментатор отримує доволі стабільні контактні структури, які дозволяють працювати з собою впродовж декількох діб і витримують в окремих випадках декілька термоциклів (охолодження-відігріву), що напряму пов'язано зі способом створення контакту за даною методикою.

На рисунку 2.2 приведено схему створення точкового контакту за методом «break junction». Як видно з рисунку, для створення точкового контакту необхідно на підкладинці 1 жорстко зафіксувати епоксидною смолою 2 зразок матеріалу 3, що досліджується. При цьому, зафіксований таким чином зразок має бути обробленим належним чином.

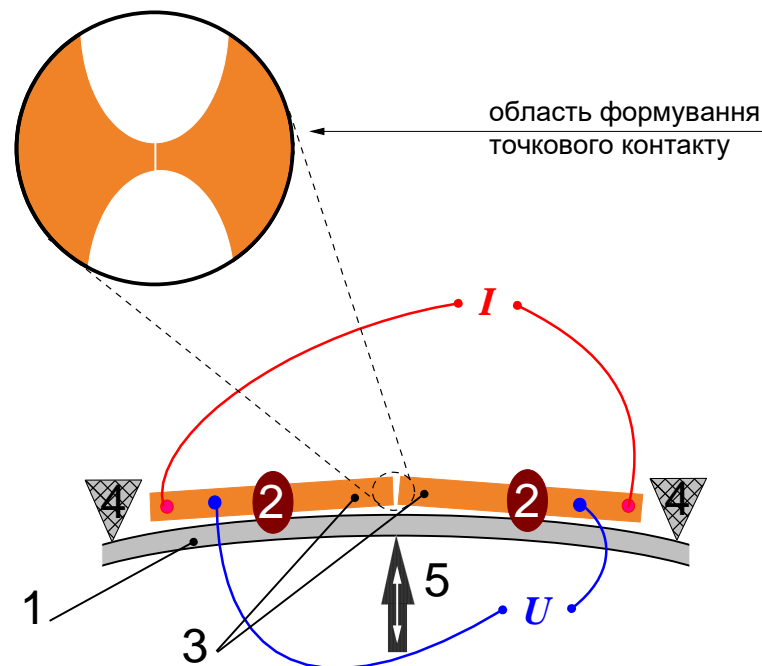


Рис. 2.2. Схематичне представлення створення розривного контакту.

1 – гнучка пластина підкладинки; 2 – епоксидна смола, що жорстко з'єднує зразок з підкладинкою; 3 – зразок для створення точкового контакту; 4 – утримувачі пластини підкладинки (не дають змоги рухатись за вектором тиску, що утворюється пристрієм 5); 5 – пристрій для вигинання пластини підкладинки.

У колі наведена збільшена область формування точкового контакту.

Для того, щоб в процесі розтяжки зразка, розрив створювався в належному місці та мав контрольовану геометрію (в тому числі проходив в запланованому кристалографічному напрямку у монокристалічних зразках), на поверхні електроду формують надріз, уздовж якого і відбувається розрив. Способи утворення цього надрізу залежать від самого об'єкту досліджень і вибираються окремо для кожних конкретних дослідів. У разі металевих зразків (що вже стало класикою даного методу) найчастіше використовують

дріт з цього матеріалу, надріз на поверхні якого створюється скальпелем, що притиснутий до неї, під час обертання дроту навколо своєї вісі. Все це – дозовані операції, що потребують контролю та утримання певних умов і геометричних співвідношень між надрізом та вихідним діаметром дроту. Негативним наслідком таких механічних навантажень є те, що зразок набуває під час цієї формовки певних деформацій, яких потім потрібно позбутись для чого такий зразок потрібно піддати до процедури відпалу. Умови обробки відпалом (температура, час процесу, тощо) є специфічними для кожного окремого матеріалу. На останньому етапі підготовки зразка його хімічно обробляють задля очищення поверхні після термічних навантажень та закріплюють у приладі, що реалізує схему, яка представлена на рисунку 2.2.

Пристрій розроблено таким чином, щоб елемент його конструкції 5, як показано на рисунку 2.2, забезпечив плавну деформацію підкладинки 1, що, в свою чергу, призведе спочатку до розтяжки зразка в районі надрізу, який було підготовлено раніше, а згодом і до повного розриву в цьому місці (дивись збільшену геометрію зони формування точкового контакту, яка показана в окремому колі на рисунку 2.2). Внаслідок описаних процедур перешийок, що утворюється завдяки процедурам попередньої формовки, доволі плавно змінює свою геометрію та опір струму аж до моменту розриву включно. При зворотному русі здійснюється контрольоване зближення берегів обох частин розірваного зразка, що нарешті призводить до утворення точкового контакту доволі малих розмірів (аж до одноатомних контактів). Можливість створення таких надмалих контактних структур відкриває нові перспективи для дослідження фізичних процесів у твердих тілах. Однак слід зауважити, що і цьому методу притаманна така сама вада, що і методу «голка ковадло» – утворення наклепу на поверхнях, які торкаються одна до одної, при декількох циклах зведення/розведення електродів, що регламентує кількість можливих спроб до отримання якісного точкового контакту для подальшої роботи з ним.

### **2.3. Пристрій для створення точкових контактів (система мікропереміщень)**

Мікроконтактні дослідження мають цілу низку специфічних підходів при вирішенні питань, що постають на шляху від вибору об'єкта дослідження до реалізації експериментальної частини завдання.

Одним з таких моментів є саме процес створення точкового контакту Янсона. Річ у тім, що не можна створити його у штучних умовах, а потім перенести у фізичне оточення, що регламентовано умовами експерименту. Зазвичай, такий точковий контакт по-перше буде забруднено хімічними речовинами, що можуть безконтрольно знаходитись в оточуючому середовищі, по-друге, скоріш за все, він не витримає термо-механічних навантажень, які виникають під час процесу охолодження, тощо. При цьому, основна проблема полягає ще і в тому, що створений за таких штучних умов точковий контакт може виявитись непридатним за критеріями МКС Янсона для подальших досліджень (якщо він не забезпечує спектроскопічного режиму). Тому ще на початку виникнення МКС Янсона, як методу фізичних досліджень, було запроваджено підхід, який забезпечує створення точкових контактів Янсона безпосередньо у фізичному просторі з характеристиками, що обумовлені параметрами експерименту (тобто у самому кріостаті в оточенні рідкого гелію). Це підхід, при якому контакт утворюється під час самого експерименту, що на додаток ще й підвищує ефективність останнього.

Реалізація такого рішення знаходиться в інженерній площині. В кожній окремій лабораторії світу, де провадяться МКС-дослідження, є своє унікальне рішення для цього. Але так чи інакше такий пристрій повинен відповідати низці умов, що їх об'єднує. Пристрій повинен забезпечити:

- утримання електродів у фіксованому положенні;
- електричний зв'язок з ними;
- можливість їх руху один відносно одного;
- можливість регуляції притискної сили між електродами;
- демпфування зовнішніх вібрацій;

- механічну стабільність до зміни температур (вирішується виготовленням всього блоку, від гвинта до пружини, з одного матеріалу);
- можливість доволі малих відносних рухів для електродів, тощо.

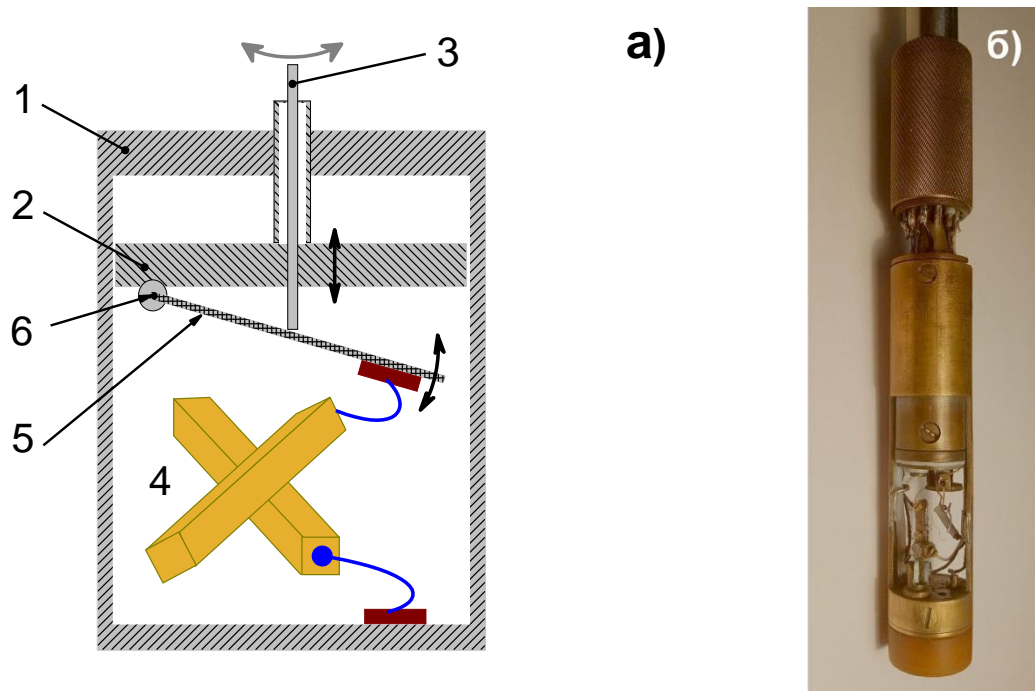


Рис. 2.3. Система мікропереміщень для створення точкових контактів Янсона.

а) схематичне представлення системи мікропереміщень:

1 – корпус; 2 – рухома платформа; 3 – шток для регуляції сили притискання; 4 – електроди; 5 – пластина для фіксації «рухомого електроду»; 6 – вісь, де закріплюється пластина 5 на платформі 2.

б) світлина системи мікропереміщень, що було використано в роботі.

В даній роботі мікроконтактні дослідження в умовах низьких температур, було проведено з застосуванням системи мікрозміщень, яка була розроблена колективом авторів (М.Л. Бобров, та ін.) [95] і виготовлена в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАНУ. Схема цього пристрою представлена на рисунку 2.3 а.

В основу цього пристрою покладено декілька принципів, два з яких розглянемо детальніше.

Базовий принцип, що покладено в дану систему полягає в перетворенні обертального руху в поступовий. На даному принципі базується уся рухома система керування положенням електродів та сили притиску їх один до

одного. Такий підхід надав можливість мінімізувати систему передачі моменту руху від приводу керування до саме електродів, звівши її до компактної співвісної системи циліндрів, що можуть обертатися навколо своєї вісі незалежно один від одного. Ця конструктивна особливість дозволяє реалізацію передачі моменту руху через штатні малі отвори, що їх використовують у сучасних кріостатах. В данному випадку йдеться про діаметр отвору 18 мм.

Ще одна конструктивна особливість забезпечує доволі малі кроки переміщення на один оберт, і заснована вона в застосуванні у цьому пристрої так званого диференційного гвинта. Принцип його роботи полягає в тому, що це конструктивно є система, яка складається з двох співвісних гвинтів (один вкручується в інший), що мають зовнішні нарізки з протилежною хіральною та з різним кроком. При обертанні такої конструкції абсолютне просування в оточуючому середовищі другого гвинта (що вгвинчується в перший) на один оберт першого дорівнює різниці кроків кожної з нарізок і може бути доволі малим. У нашому випадку це становить 0,05 мм на оберт.

З наведеної на рисунку 2.3 а схеми видно, що рухомими в даній системі є дві пластини, які позначені на рисунку маркерами 2 та 5. Платформа 2 передає поступовий рух уздовж робочого об'єму системи мікропереміщень (з гори до низу, та в зворотньому напрямку), що забезпечує переміщення електродів один відносно другого для реалізації методу зсуву Чубова. Вона є базовою, бо на ній розташована площа 5 до якої монтується один з двох електродів (так званий «рухомий»). Ця площа закріплюється таким чином, що має змогу обертатись навколо вісі 6, коли на неї тисне шток 3. Завдяки такому конструктивному рішенню забезпечується зведення та контрольоване притискання електродів один до одного. Електроди 4 у такій конструкції слід монтувати таким чином, щоб їх просторове розташування забезпечило рухи в системі так, як було описано вище (Рис. 2.1).

## 2.4. МК спектрометр

Мікроконтактний спектрометр представляє собою сукупність електронних пристроїв (генеруючих, керуючих та реєструючих електричні сигнали), що об'єднані за єдиною електричною схемою, яка забезпечує реалізацію проведення дослідів за методикою МКС Янсона. Він є невід'ємною частиною багатоканального мікроконтактного дослідницького комплексу.

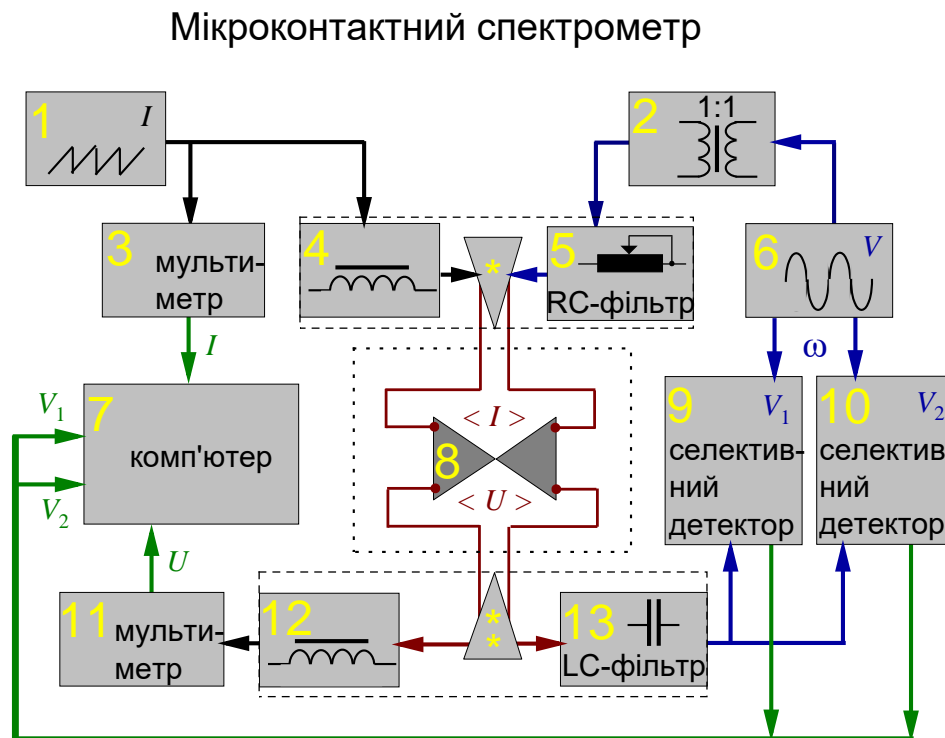


Рис. 2.4. Принципова блок-схема вимірювальної частини експериментальної установки.

1 – генератор пилоподібного сигналу; 2 – гальванічна розв'язка; 3,11 – цифрові мультиметри; 4,12 – дроселі розв'язки ланцюгів постійного та змінного струму; 5 – RC-фільтр; 6 – генератор модуляційного сигналу; 7 – комп'ютер, що керує експериментом, та збирає дані; 8 – точковий контакт; 9,10 – селективні детектори; 13 – резонансний LC-фільтр.

Чорними стрілками показано ділянки ланцюгів постійного струму; синіми – змінного; коричневі лінії окреслюють струмовий  $\langle I \rangle$  та потенціальний  $\langle U \rangle$  ланцюги зони точкового контакту, по яких до контакту подається напруга  $U$ , до якої додано модуляційний сигнал  $V$ , та звідки знімаються значення гармонік  $V_1$  і  $V_2$ ; зеленими стрілками показано потік цифрових даних.

Пунктиром та зірочками виділено зони, де відбувається поєднання «\*» або розділення «\*\*» постійної та змінної (модуляційної) частин струму.



На рисунку 2.4 показана принципова блок-схема вимірювальної частини мікроконтактного спектрометра, що є адаптованою до умов використання сучасних цифрових приладів та комп'ютерного обладнання у якості автоматичного керування процесом реєстрації даних. На даній схемі показано принципові блоки та вузли, що їх має установка для здійснення спектрометрії за методом МКС Янсона.

В кожній окремій лабораторії реалізація схеми, що наведена на рисунку 2.4 є унікальною і відповідає комплексу завдань, які вирішуються в даній лабораторії, а також складу матеріально-технічної бази цієї лабораторії (комплекту електронних приладів та пристроїв, що використовується при її розробці) та окремих «know how»-рішень, що закладені до неї. Але, так чи інакше, основні принципи спектрометра докладно відбиваються в рамках наведеної блок-схеми.

Як видно з рисунку 2.4, за функціональним призначенням її можна умовно розбити на декілька зон: “I” зона – зона формування (і реєстрації) постійного струму, що подається на точковий контакт для формування на ньому зміщення  $U$  (на схемі вона описана чорними стрілками); “II” зона – зона формування модулюючого сигналу  $V$  (і реєстрації:  $V_1$  та  $V_2$ ), що забезпечує змінну складову струму (на схемі вона описана синіми стрілками); і “III” зона – зона самого точкового контакту, де саме розтошовано струмовий та потенціальний ланцюги, до яких залучено точковий контакт за чотиризондовою методикою і через які саме тече вимірюваний струм, що має постійну та модулюючу складову (на схемі ця зона показана коричневими лініями і залучена до прямокутника, що утворений крапками). Зелені стрілки вказують на канали потоку цифрових даних від реєструючих приладів до комп'ютера.

Мікроконтактний спектрометр, на якому була виконана дана робота, було створено у відділі «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна. Він має у своєму складі ряд конструктивних особливостей, ключовою з котрих є те, що завдяки

наявності у комплексі комп'ютера та оригінальної програми, цей МК спектрометр дозволяє робити дослідження в багатоканальному режимі (міряти паралельно у часі декілька характеристик точкового контакту, скажімо ВАХ та її похідні –  $V_1$  і  $V_2$ ). Такий підхід вирішує два завдання: гарантує 100% достовірність даних (відповідність кривих ВАХ та її похідних один до одного), а також підвищує ефективність проведення самого експерименту завдяки скороченню в рази (пропорційно до кількості залучених каналів) витрат часу на досліди. В свою чергу це скорочення загального часу експерименту гарантує його якість, тому що, як відомо, час існування точкового контакту є обмеженим.

В якості приладів, що реєструють постійні струм та напругу на контакті ( $I$  та  $U$ ) в даному спектрометрі було використано цифрові мультиметри моделі «2000» виробництва Keythley (на рисунку 2.4 позначено цифрами 3 та 11); а в якості селективних детекторів – селективні посилювачі моделі «SR830» виробництва Stanford Research Systems (позначено як 9 та 10). Використання зазначеного селективного посилювача надало ще й можливість вилучити зі схеми, як окремий прилад, низькочастотний генератор (що на рисунку 2.4 позначено як 6), бо такий самий блок конструктивно входить до складу самої моделі «SR830», що спростило конструкцію спектрометру.

Як наслідок свого конструктивного рішення, описаний тут мікроконтактний спектрометр має чутливість  $\sim 10^{-9}$  В та гарантовано працює в діапазоні 0,5 Гц - 100 кГц, що в свою чергу окреслює коло його застосування. Зважаючи на те, що сама установка дозволяє проводити дослідження в діапазоні температур від 1,3 К до кімнатних, та створювати точкові контакти порядку 1 Å, слід зазначити, що такий комплекс може вирішувати сучасні завдання по вивченню фундаментальних фізичних властивостей матеріалів на нанорозмірному рівні.

Далі розглянемо більш детально фізико-технічні аспекти, пов'язані з реалізацією процесу вимірювання ВАХ та її похідних ( $V_1$  та  $V_2$ ), які

покладено до основи роботи спектрометра. Процес вимірювання буде описано у межах блок-схеми, яка представлена на рисунку 2.4.

Під час вимірювання ВАХ, що є функцією  $I(V)$ , та її похідних  $V_1 = dV/dI(V)$  і  $V_2 = d^2V/dI^2(V)$ , на зразок, який досліджується, подається постійний струм, що генерується «блоком розгортки» 1. Цей блок зазвичай є одним з елементів схеми, які не є промисловими зразками, а розробляються і виготовляються у стінах лабораторій як унікальні рішення. Втім, так чи інакше він представляє собою джерело «пилоподібного сигналу» на своєму виході (тобто сигналу, що лінійно нарощується з керованою швидкістю і розгортається в обох напрямках). При цьому під час розгортки по струму, значення самого струму  $I$  в ланцюзі точкового контакту 8 та величина падіння напруги  $U$  на контакті реєструються мультиметрами (3 та 11 відповідно). Дані накопичуються на комп'ютері 7 та в режимі реального часу відображаються на моніторі у вигляді залежності  $I(V)$ .

З метою реєстрації значень похідних ВАХ контакту та відтворення їх кривих у спектрометрі реалізовано метод детектування гармонік сигналу змінного струму [96, 97]. Даний метод полягає в тому, що якщо через нелінійний елемент пропустити струм  $I$  такий, що має дві складові (постійну  $I_0$  та модулюючу змінну складову з малою і постійною амплітудою  $i$  та частотою  $f$ ), то напруга, що при цьому буде виникати на такому елементі, матиме вищі гармоніки частоти модуляції  $f$ . Якщо розкласти функцію такої напруги у ряд Тейлора – матимемо наступне співвідношення для неї:

$$V(I) = V_0 + \sum_{j=1}^{\infty} v_j \cos(2j\pi ft) = V_0 + v_1 \cos(2\pi ft) + v_2 \cos(4\pi ft) \dots, \quad (2.1)$$

тут перша та друга гармоніки сигналу модуляції є пропорційними до відповідних похідних ВАХ:

$$v_1 \approx i \frac{dV}{dI}; \quad v_2 \approx \frac{i^2 d^2V}{4dI^2}, \quad (2.2)$$

а струм можна описати наступною функцією:

$$I = I_0 + i \cos(2\pi ft). \quad (2.3)$$

В даному ряду Тейлора для малих значень модулюючого сигналу  $i$  складові, що вище за другий порядок, можна відкинути. Зважаючи на те, що в експерименті реєструються ефективні значення змінного сигналу, слід прийняти, що перша та друга гармоніки змінної напруги є пропорційними до відповідних похідних ВАХ [2]:

$$V_1(V) = \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{dV}{dI}(V) ; \quad V_2(V) = \frac{i^2}{4\sqrt{2}} \frac{d^2V}{dI^2}(V) , \quad (2.4)$$

тут  $V_1$  і  $V_2$  є ефективними значеннями напруги для першої та другої гармоніки відповідно.

При практичному застосуванні описаних принципів, розробник мікроконтактного спектрометра стикається з тим, що сигнали на частотах  $f$  та  $2f$  є доволі слабкими. Як рішення цієї проблеми, у спектрометрі застасовано схему фазочутливого детектування. За цією схемою до спектрометра входять два прилади, що виконують функції селективного підсилювача («SR830» виробництва Stanford Research Systems) для кожного з обох каналів детектування –  $V_1$  та  $V_2$  (на блок-схемі це блоки 9 та 10 відповідно).

Вимірювальний струм  $I = I_0 + i \cos(2\pi ft)$  формується наступним чином: до ділянки, що на схемі позначено «\*», від блоку розгортки 1 подається постійний струм. На тій самій ділянці розташовано RC-фільтр 5, що виконує роль перетворювача «напруга-струм» і завдяки якому додається змінний струм модулюючого сигналу з блоку генерації 6 через гальванічну роз'язку 2. До складу RC-фільтру 5 залучено змінний резистор, який забезпечує співвідношення 1000:1 між собою та опором точкового контакту  $R_0$ . Такий підхід гарантує роботу джерела модуляційного сигналу в режимі «джерела струму» (коли варіації  $R_0$  під час експерименту не призводять до суттєвої зміни величини струму, що подається, та модуляційного сигналу).

Оскільки точкові контакти Янсона для багатьох металів мають електричний опір  $R_0$  в інтервалі 0,5-5 Ом, для максимально точного його вимірювання слід виключити з урахування опір струму з боку струмопідвідних дротів. З цією метою в МК спектрометрі зазвичай

здійснюється так званий чотириконтактний метод вимірювання (його показано на рисунку 2.4 у прямокутнику з крапок). Природа цього методу полягає у тому, що в процедурі вимірювання  $R_0$  є задіяними два незалежні електричні ланцюги: струмовий  $\langle I \rangle$  та потенціальний  $\langle U \rangle$ , як це показано на схемі. При цьому  $R_0$  не вимірюється безпосередньо, а розраховується з закону Ома:  $R_0 = U/I$ , де  $I$  – це величина струму у струмовому ланцюзі, а  $U$  є різницю потенціалів, що вимірюється за допомогою потенціального ланцюга. В такій геометрії точки, між якими вимірюється різниця потенціалів  $U$ , знаходяться безпосередньо на електродах, з яких сформовано контакт. Це повністю виключає з ділянки, на якій формується  $U$ , струмопідвідні дроти струмового ланцюга та місця їх з'єднання з електродами (в яких, до речі, формуються ще і так звані перехідні опори, що можуть бути навіть більшими за опори самих дротів).

Вимірювання першої гармоніки  $V_1$  здійснюється селективним підсилювачем 9, сигнал до якого надходить з потенціального ланцюга точкового контакту (на ділянці, що позначена «\*\*»).

Для вимірювання вкрай низького за амплітудою сигналу другої гармоніки  $V_2$  (що є пропорційним до другої похідної ВАХ), у спектрометрі використовується LC-фільтр, принцип дії якого докладно розглянуто в роботі [98]. Детектування сигналу  $V_2$  здійснюється за допомогою селективного підсилювача 10, сигнал до якого подається з LC-фільтру 13, що розташований на тій самій ділянці «\*\*» вимірювальної схеми.

LC-фільтр налаштовано на резонанс на частоті другої гармоніки ( $2f$ ), що забезпечує ефективне зростання співвідношення сигнал/шум на користь сигналу  $V_2$ . Величина цього зростання лежить у межах 60-100 разів, що дорівнює значенню добротності  $Q$  для даного фільтру.

При розробці МК спектрометра слід враховувати деякі обмеження, що накладаються як загальними принципами розробки електричних пристроїв, так і конкретними фізичними параметрами самих об'єктів дослідження (точкових контактів Янсона). В першу чергу це стосується самого сигналу

модуляції: діапазону вибору для робочої частоти модуляційного сигналу ( $f$ ) та його амплітуди. З одного боку, чим більшими вони будуть – тим меншим стане внесок від струмового шуму до загального сигналу (бо відомо, що фліккер-шум ефективно падає з ростом частоти за законом  $1/f$ ). Але стосовно частоти для доволі великих її значень (більше ніж 10 кГц), на виході такого фільтру сигнал може мати нелінійні викривлення. Для значення амплітуди модулюючого сигналу існують ще жорсткіші обмеження, що є наслідком того, що наявність його у струмовому ланцюзі взагалі додає внесок у розширення спектральних ліній: це докладніше було розглянуто у §1.6.1 – дивись формули (1.15 - 1.16). Як видно з (1.16), цей додаток є пропорційним до  $1,22\sqrt{2}eV_1$  (тут  $V_1$  – амплітуда модуляційного сигналу), а тому, як і у випадку з температурою точкового контакту, амплітуду модуляційного сигналу треба максимально знизити.

До нестабільності у часі для сигналу, що пройшов LC-фільтр, можуть призводити і інші невідконтрольні фізичні параметри його оточення, як то навколишня температура, чи то самий контакт, якщо за своєю природою він набуває таких фізичних властивостей, які притаманні електричному конденсатору, і тим самим може вплинути на значення резонансної частоти LC-фільтру, що є до нього під'єднаним. Суттєво зменшити вплив цих негативних факторів дозволяє зниження робочої частоти у бік 1 кГц та застосування термостатів для безпосереднього розташування у них цього фільтру. Зменшення добротності фільтру також призведе до пом'якшення цього негативного впливу завдяки тому, що для добротності, що знаходиться у межах 60-100, доволі вузький резонансний пік, який є характерним для більш високих її значень, перетворюється на «широке плато». Наслідком такого якісного перетворення є те, що кути його спаду зменшуються, і це робить невеликі відхилення по резонансній частоті (в той чи інший бік) неефективними щодо суттєвих змін амплітуди вихідного сигналу.

Наступне обмеження стосується електромагнітного забруднення оточуючого простору. Річ у тім, що зі всього загалу різноманітних

паразитних сигналів, що можуть навестися на чутливі елементи та ділянки електричної схеми спектрометра, найбільш неприємними в плані боротьби з ними є ті, що пов'язані з наявністю в лабораторії силової мережі з частотою 50 Гц. Як показує багаторічна практика найбільш ефективними, надійними і водночас найменш затратними є такі методи «боротьби» з таким типом наведеного сигналу, коли він просто знаходиться за межами смуги пропускання реєструючого пристрою. Зрозуміло, що таке рішення можливе тільки там, де йдеться про вимірювання сигналу у вузькій смузі. Оскільки при вимірюванні  $V_2$  саме так і є – стає доцільним рекомендувати при виборі робочої частоти  $f$  уникати значень, що є кратними до 50.

У підсумку, виходячи з положень і принципів, які було розглянуто вище, слід зазначити, що мікроконтактний спектрометр, на якому зроблена дана робота, має наступні фізико-технічні характеристики:

- багатоканальний режим реєстрації цифрових даних;
- чутливість:  $\sim 10^{-9}$  В;
- діапазон частот, що підтримуються: 0,5 Гц - 100 кГц;
- робоча частота  $f$  модулюючого сигналу: 1733 Гц.

## **2.5. Дослідження в умовах низьких температур**

Якщо не йдеться про температурні вимірювання як такі (вивчення температурних залежностей тих чи інших параметрів об'єкту дослідження), вимірювання МК спектрів проводяться за умов низьких температур *a priori*, бо, як було розглянуто у §1.6 попереднього розділу, завдяки температурному фактору лінії МК спектру розмиваються (уширюються) на величину  $5,44kT$ . Як наслідок цього, для отримання якісних спектрів з великою роздільною здатністю слід максимально знизити температуру точкового контакту, для чого МКС-комплекси мають у собі кріогенну підсистему, як невід'ємну частину.

До складу кріогенної підсистеми входять: кріостати; газгольдерна мережа, через яку відпрацьований газоподібний холодоагент (у нашому випадку це є  $^4\text{He}$ ) повертається назад до установки, що зріджує газ; та

система відкачки, яка завдяки примусовому зменшенню пружності пару над поверхнею рідкого холодоагенту ( $^4\text{He}$ ) спонукає його до інтенсивного випаровування, що ефективно знижує температуру рідини і саму температуру її кипіння.

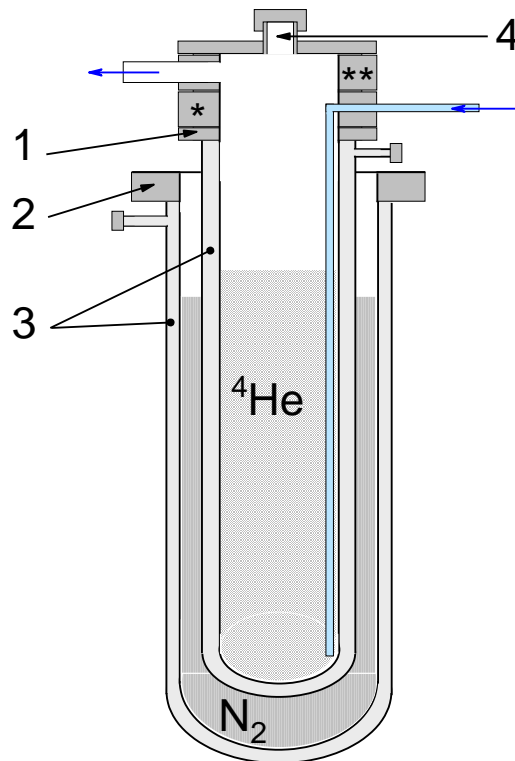


Рис. 2.5. Система кріостатів для охолодження точкових контактів.

1 – гелієвий кріостат; 2 – азотний кріостат; 3 – вакуумний прошарок; 4 – отвір у фланці ( $\varnothing 18$  мм) для занурення вставки з електродами та системою мікропереміщень.

При використанні в якості холодоагенту  $^4\text{He}$  базовою температурою, до якої можна знизити цей параметр для ванни, де розташовано точковий контакт, є його температурна температура кипіння за умов атмосферного тиску, що дорівнює 4,2 К. При застосуванні системи відкачки, тиск у системі знижується до значень, при яких температура кипіння знижується до величини  $\sim 1,5$  К. Мінімальні значення, до яких можна знизити температуру точкового контакту, зазвичай регламентуються продуктивністю системи відкачки і залежать від можливостей насоса, що використано в установці, та від можливих додаткових «know how»-елементів, що залучені до кріогенної системи. У нашому випадку це є насос моделі «2НВР-5Д».



Як видно з рисунку 2.5, криогенна система складається з двох криостатів. Зовнішній криостат 2 виконує допоміжну роль, первинно охолоджуючи робочий об'єм гелієвого криостату 1 до температури рідкого азоту, що зменшує витрати основної криогенної рідини (рідкого гелію) впродовж початкового охолодження криостату 1 до температури 4,2 К. Далі його роль полягає в ефективному зменшенні теплопритоку до криостату 1 впродовж всього експерименту.

Через отвір 4 до робочого об'єму занурюється вставка, на якій змонтовано систему мікропереміщень електродів (що описана в §2.3); самі електроди; та деякі допоміжні елементи моніторингу та управління ходом експерименту, як то датчики фізичних параметрів середовища (датчик температури), піч (що дозволяє в певних межах швидко підвищувати температуру ванни), тощо.

Представлена на рисунку 2.5 конструкція в певних межах гнучка і дозволяє модифікувати умови експерименту в рамках завдання. Наприклад, при потребі використання магнітного поля на фланець криостату 1 нарощується ще одне кільце, до якого приєднано вставку з соленоїдом. До речі, за таким же принципом зроблено систему подачі рідкого гелію «\*» до робочого об'єму криостату 1 та систему відведення випарованого газу «\*\*», що йде до газгольдерної лінії. Це є ще два кільця з фланцями, що нарощуються зверху до криостату 1 і до яких вмонтовано патрубков системи подачі рідкого гелію та труба колектору газоподібного гелію відповідно.

З допоміжних елементів, що залучено в конструкцію криогенної частини, слід зазначити наявність класичного ртутного манометру. Цей прилад дозволяє не тільки слідкувати за тиском в системі, а й оцінювати температуру рідкого гелію під час його відкачки. Незважаючи на те, що даний прилад не є сучасним і його не можна інтегрувати у автоматичну систему реєстрації даних на базі ПК (він не має електронного інтерфейсу збору та оцифрування даних), слід віддати належне достовірності даних, що отримуються за його допомогою: це пов'язано з тим, що в даному приладі

реалізовано пряме використання фізичного закону для візуалізації значення фізичної величини, що їм описується, не опосередковане нічим іншим. Тому, незважаючи на те, що за своєю конструктивною природою він може бути додатковим джерелом небезпеки при його використанні (має в своєму складі певну кількість Hg), манометр має широке застосування, бо його наявність гарантує 100% контроль за адекватністю даних, що збираються сучасними складними приладами для вимірювання тиску.

## **2.6. Дослідження в газових середовищах**

Одним з наслідків інтересу до методу МКС Янсона та природнім його розвитком стало відкриття мікроконтактного газочутливого ефекту у 2006 році. Базові принципи щодо створення самих точкових контактів Янсона (методики їх створення та принципи роботи з ними на практиці) залишились тими самими за винятком деяких модифікацій та вимог до умов проведення досліджень. Але разом з тим виник окремий розділ технології, що вирішує цілу низку проблем, питань, та методик, які пов'язані з новими умовами проведення МК експериментів у зв'язку з роботою в контрольованому газовому середовищі.

В рамках нового розділу технології МКС Янсона вирішуються такі важливі питання, як:

- джерела отримання газу для досліджень (промисловий та лабораторний);
- збереження газу;
- обладнання для контрольованої подачі газу до комірки з точковим контактом;
- створення самої комірки для експерименту (яка, по-перше, забезпечує герметичність відносно оточуючого середовища і, по-друге, здійснює підвод як механічної системи для створення контактів, так і газоносних комунікацій та реєструючих дротів, тощо);
- утилізація відпрацьованого газу;
- розв'язка питань щодо індивідуального захисту від агресивних газових середовищ.

### **2.6.1. Загальні положення**

Виходячи з положень, які окреслено в попередньому параграфі, додатковими ключовими завданнями, що вирішуються при вивченні мікроконтактного газочутливого ефекту, є створення спеціальної комірки для фіксації об'єму з контрольованим газовим середовищем та з певними технічними властивостями, а також системи формування та подачі до неї газу, дія якого на точковий контакт вивчається в експерименті.

Що стосується газів та їх сумішей, то для впровадження експериментів з мікроконтактного газочутливого ефекту потрібні калібровані суміші газів. Виготовлення таких сумішей є науково-технічним завданням, вирішенню якого присвячено багато наукових праць [99-101].

В кожному окремому випадку при плануванні експериментів з вивчення дії газових сумішей на провідність точкових контактів Янсона слід обрати певний метод створення робочого газового середовища, що задежить від багатьох обставин, серед яких є хімічна природа газів суміші, їх хімічна активність, їх концентрації, тощо. Виходячи з цього, маємо широкий спектр прийомів від дозування рідких та стиснених газів промислового походження до використання генераторів мікропотоків газу, що використовують хімічні або електро-хімічні реакції для добування газу в лабораторних умовах з похідних хімічних агентів.

### **2.6.2. Вимірювальна схема та пристрій для роботи з мультиструктурними сенсорами**

Специфікою даної роботи є те, що об'єктом дослідження в ній були сенсорні матриці на основі солей тетраціанохінодіметану (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, або TCNQ): такі сенсори показали значну перспективність для використання в медицині при вивченні складної газової суміші, якою є газ, що видихається людиною. За цих обставин на обладнання для роботи з ними накладаються додаткові умови і обмеження, що впливають з приводу забезпечення стерильності взагалі та безпеки відносно можливої передачі хворобоутворюючих агентів від однієї людини до іншої.

Щонайменше це стосується тих елементів, що безпосередньо контактують з людиною, яка проходить тестування.

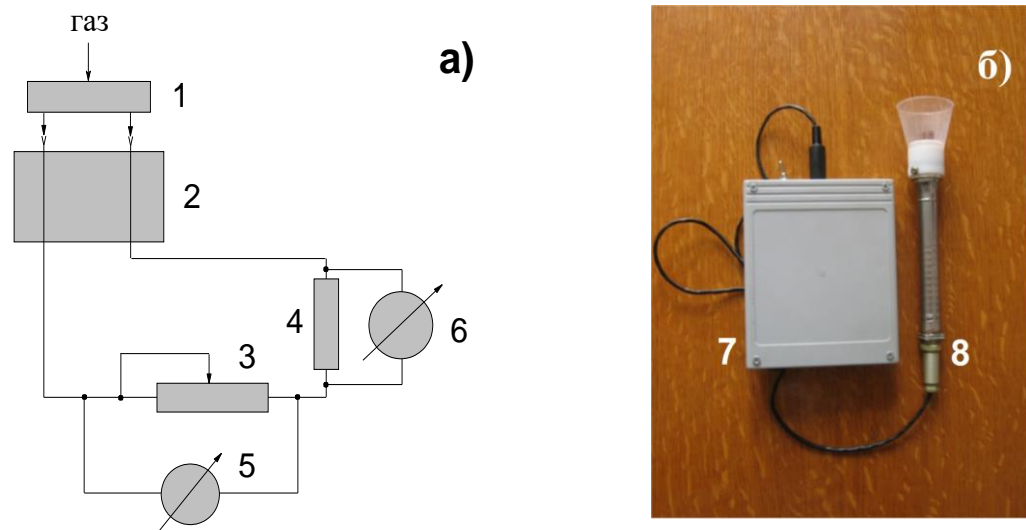


Рис. 2.6. Пристрій для роботи з мультиструктурними сенсорами.

а) Загальна схема для вимірювання електропровідності мікроконтактних сенсорів на основі сполуки TCNQ. 1 – сенсор, 2 – тримач сенсору, 3, 4 – зразкові резистори, 5, 6 – мультиметри.

б) Переносний електронний пристрій (7) з тримачем сенсору (8), що використовується для реєстрації сигналу відгуку мікроконтактних сенсорів.

Друга особливість, що безпосередньо пов'язана з цими сенсорами (з їх природою) полягає в тому, що вони є представниками групи активних сенсорів, тобто таких, що мають у своєму складі джерело електрорушійної сили (ЕРС) і тому не потребують зовнішнього джерела струму. З одного боку це значно зпрощує реєстраційно-вимірювальний комплекс, виключаючи з нього цей елемент, але з іншого – додає свої ускладнення, що пов'язані з реєстрацією малих сигналів: опір струму таких структур є порядку МОм, що призводить до необхідності реєстрації вкрай малих струмів у вимірювальному ланцюзі. Тому вирішення даної проблеми знаходиться в електро-технічній площині і базується на залученні до реєстраційної ділянки блоку попереднього підсилення сигналу. Ще одне ускладнення, що є наслідком необхідності роботи з малими сигналами – потреба забезпечення екранування чутливої частини установки від зовнішніх джерел електро-

магнітних випромінювань, що можуть додати паразитні сигнали до вимірювального ланцюга.

Зважаючи на всі означені обставини і враховуючи те, що в перспективі йдеться про компактну та мобільну установку для використання в медицині, в ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна було розроблено та виготовлено портативну установку для реєстрації профілей газу, що видихається людиною, світлина якої представлена на рисунку 2.6 б. Її характеристики та окремі блоки повністю відповідають описаним вище умовам експлуатації. Єдине, що вона потребує та чого не має в своєму складі – це комп'ютер для реєстрації даних.

У комплексі з сучасним ноутбуком та унікальним програмним забезпеченням, яке було створено програмістами у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна, ми маємо програмно-апаратний мобільний комплекс для неінвазивного діагностування станів людини. Прототипом до нього була схема, яка представлена на рисунку 2.6 а. Вимірювальна схема портативного пристрою також містить високоточний зразковий резистор, який працює аналогічно зразковим резисторам, представленим на рисунку 2.6 а. Для реєстрації сигналу відгуку сенсора  $U(t)$  (тут  $U$  – напруга,  $t$  – час) мультиструктурний зразок розміщується у тримачі 8 (Рис. 2.6 б), що підключається до пристрою реєстрації сигналу (до ноутбуку). Однією з основних частин тримача є змінний одноразовий мундштук, що забезпечує гігієнічні умови використання, і який служить осередком, де здійснюється взаємодія мікроконтактної матриці з газом, що видихується людиною.

До складу вимірювальної схеми входять мультиметри моделі «2000» та «2100» (виробництва Keithley, США), а також високоточні зразкові резистори типу С2-29В-0.125-1М номіналом 1 МОм (НВО «ЕРКОН», Росія), які поєднуються з робочим зразком послідовно (Рис. 2.6 а). Вплив газу на мікроконтактні сенсори викликає збільшення або зменшення їх провідності і, відповідно, веде до зростання або падіння струму в ланцюзі зразка, що, в свою чергу, призводить до зміни напруги зміщення на зразковому резисторі. Провідність зразка та його опір розраховується за зареєстрованими

значеннями падіння напруги і струму, який протікає через зразок, з використанням високоточного резистора. Процедура реєстрації та обробки даних описана в роботі [102]. За умов досить високих значень питомого електричного опору зразків сенсора, які були на межі порогу чутливості стандартних мультиметрів, вимірювання провідності доводиться здійснювати непрямым чином шляхом окремого вимірювання струму, що є в ланцюзі, та падіння напруги на зразковому резисторі.

### **Висновки до розділу 2**

Під час підготовки досліджень, що становлять предмет даної дисертаційної роботи, було виконано низку робіт та створено ряд розробок, які забезпечили якість, ефективність та достовірність результатів, що розглянуто у наступних розділах (3 - 5).

Серед основних результатів слід зазначити, що:

- було розроблено та виготовлено оригінальні пристрої для отримання точкових контактів для досліджень провідності в газових середовищах;
- було створено мікроконтактний комплекс для вивчення електронних властивостей точкових контактів у різних фізичних умовах: під впливом магнітного поля; в умовах впливу контрольованого газового середовища; та у широкому інтервалі температур (від температури рідкого гелію до кімнатних температур);
- було розроблено методики створення мультиструктурних сенсорних матриць на основі солей TCNQ;
- було створено програмний інтерфейс у середовищі LabVIEW, що забезпечує роботу мікроконтактного спектрометра у багатоканальному режимі обробки даних, та який має механізм, що робить його доволі гнучким відносно модифікацій самого спектрометра, як апаратного комплексу, що, в свою чергу, дозволяє з мінімальними витратами часу змінювати палітру реєструючих пристроїв під потреби експерименту (бо не потребує модифікації самої програми).

## РОЗДІЛ 3

### МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ НАДПРОВІДНИКА $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$

У даному розділі представлено результати дослідження методом МКС Янсона надпровідної сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  з метою вивчення її провідних властивостей та енергетичної щільності, а також зроблена спроба виявлення в її структурі наявності нанокластерів вихідних речовин ( $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ).

#### 3.1. Вступ

Сучасні напрямки досліджень, що пов'язані з розробкою мезоскопічних матеріалів, які містять нанорозмірні кластери вихідних сполук і фаз в матриці основної речовини, є однією з найбільш перспективних галузей для подальшого їх технологічного впровадження. Використання халькогенідів металів для синтезу нових матеріалів показало високу перспективність на прикладі створення нового класу надпровідників з високими критичними параметрами [3, 103-107]. Фізичні характеристики нанооб'єктів в таких матеріалах можуть істотно відрізнятися від аналогічних властивостей в масивних зразках. У зв'язку з цим виникає необхідність щодо дослідження як властивостей окремих нанооб'єктів, так і модифікацій їх параметрів при взаємодії з навколишнім середовищем.

Прикладом таких матеріалів може служити сімейство потрійних сполук  $\text{BM}_5\text{Se}_9$  ( $\text{B} = \text{Sn, Ga}$  та  $\text{M} = \text{Nb, V}$ ), що синтезуються шляхом розчинення надпровідників  $\text{A15}$  [108] в діхалькогенідах металів [109] (Рис. 3.1 а). Такі сполуки при низьких температурах проявляють надпровідні та феромагнітні властивості. Через складність та можливу неоднорідність їх структури в них можуть утворюватись нові локальні мезоскопічні фазові стани. У зв'язку з цими обставинами є необхідним досліджувати фізичні параметри нових сполук як на мікрорівні [110, 111], так і на нанорозмірному рівні.

У даній роботі, в межах МКС Янсона, було проведено вивчення провідних властивостей кристалів  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  (Рис. 3.1 б), які є одним з представників даної групи потрійних сполук.

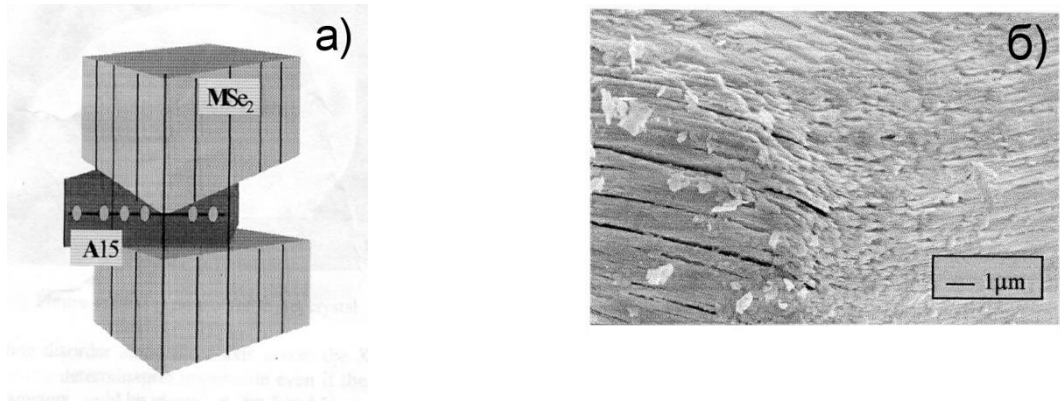


Рис. 3.1. Ілюстрація структури шаруватої сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ .

а) схематичне зображення проникнення ланцюжків  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в  $2\text{H-NbSe}_2$ .

б) зображення ділянки кристалу  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , яке демонструє відсутність порядку уздовж вісі  $c$ , (отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа).

Слід зазначити, що крім досліджень фізичних властивостей і явищ, які обговорювались в розділі 1, МКС Янсона дозволяє також вирішувати і специфічні завдання, які пов'язані з фізикою кластерів. Для проведення подібних експериментів найкращим є використання методу зсуву Чубова [90], який було детально розглянуто §2.2.1. Опис пристрою, що дозволяє використовувати цей метод, представлено в роботі [112] та детально розглянуто у §2.3. Однією з найбільш важливих його властивостей є можливість отримувати протягом одного експерименту послідовно (один за одним) декілька точкових контактів на поверхні зразка з лінійними розмірами більш ніж 30 мм. Таким чином, метод зсуву дає можливість протягом одного циклу досліджень створювати багато контактів, що відповідають критеріям МКС Янсона і, таким чином, забезпечити ретельне вивчення поверхні об'єкта, що досліджується. Точкові контакти, що було отримано даним методом, мають діаметр кілька нанометрів або менше і можуть служити в якості нано-зонду, що виявляє та реєструє нанооб'єкти, фізичні властивості котрих відрізняються від властивостей матеріалу матриці. Наприклад, за допомогою цієї методики було виявлено крихітні



надпровідні кластери, які не можуть бути досліджені за іншими методами [113].

### **3.2. Постановка задачі**

В роботі було поставлено за мету дослідити провідні та надпровідні властивості  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  шляхом зондування поверхні кристалів за методом МКС Янсона. В межах завдання, що його було поставлено, передбачалося за допомогою гетероконтактів  $\text{Ag}(\text{Cu})/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  вивчити провідні властивості нового шаруватого мезоскопічного надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ : отримати температурні залежності першої похідної їх вольт-амперної характеристики, визначити величину надпровідної енергетичної щільності для цього мезоскопічного матеріалу, а також провести дослідження за наявності в ньому можливих нанокластерів та ідентифікувати їх за природою. Серед нанокластерних включень можна було очікувати наявності нанокластерів вихідних речовин.

### **3.3. Методика проведення експериментів.**

Кристали  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  було синтезовано в Institut des Matériaux Jean Rouxel (Франція) шляхом розчинення надпровідника  $\text{A15 Nb}_3\text{Sn}$  у діхалькогеніді  $2\text{H-NbSe}_2$  (Рис. 3.1 а) за методикою, що описана в роботі [109]. Розміри кристалів були в межах від  $1 \times 1 \times 0,5$  до  $3 \times 3 \times 1$   $\text{mm}^3$ .

Попередні дослідження даної сполуки з застосуванням SQUID продемонстрували наявність надпровідного переходу при температурі  $T=17,5\text{K}$  [109-111].

В межах МКС Янсона вивчалися гетероконтакти, що були утворені між електродами з шаруватої сполуки з одного боку та з благородних металів ( $\text{Ag}$  та  $\text{Cu}$ ) – з іншого. Мідні та срібні електроди було піддано хімічній та електрохімічній обробці за стандартною методикою, що описано в монографії [2]. Щоб уникнути будь-якого селективного травлення та руйнування поверхневого шару, до кристалів  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  не застосовувалось жодної хімічної обробки.

З метою створення точкових контактів зі зразків, що вивчалися, та дослідження їх провідних властивостей було використано метод Чубова та спеціальний пристрій, що описано в роботі [112]. Експерименти проводилися на оригінальному МК спектрометрі, який було розроблено у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна (дивись §2.4). Кріогенне обладнання вимірювальної установки дозволило провести дослідження при температурах 0,8-300 К і магнітних полях в діапазоні 0-5 Т. В ході експериментів було вивчено залежності ВАХ  $I(V)$  гетероконтактів та їх першу похідну  $dV/dI(V)$ . Похідна ВАХ вимірювалася за стандартною схемою (дивись §2.4) шляхом реєстрації гармонік змінного сигналу при роботі спектрометра в режимі джерела струму [2]. В цьому випадку гармоніки змінної напруги, що виникає на контакті, є пропорційними до похідних  $I(V)$  контакту і можуть бути записані з високою точністю.

### 3.4. Результати та їх обговорення

В межах даного дослідження було проведено аналіз результатів та зроблено узагальнення даних для більш ніж 200 мікроконтактів, що було отримано для сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ .

З метою отримання інформації про довжину вільного пробігу електронів і про режим протікання струму в досліджуваних кристалах було виміряно електричний опір зразків при кімнатній температурі і температурі рідкого гелію, а потім розрахована величина відношення цих опорів  $R_{300}/R_{4,2}$ . Відомо, що відношення опорів при кімнатній температурі і при температурі рідкого гелію є критерієм для оцінки якості зразків з метою відбору кристалів, які ідеально підходили би для майбутніх досліджень. Для всіх досліджених зразків відношення  $R_{300}/R_{4,2}$  виявилось не вище 1,5: така його величина вказує на досить коротку довжину вільного пробігу носіїв заряду в цих об'єктах. Беручи до уваги той факт, що високоякісна кристалічна фаза в даній сполуці спостерігалася в роботах [110, 111] в масштабі мікрометрів, можна було припустити, що короткі довжини вільного пробігу електронів, що є відповідними до малих значень відношення  $R_{300}/R_{4,2}$ , можуть бути

пов'язані, зокрема, з розсіюванням носіїв на нанорозмірних кластерах включень, які присутні в матриці основної речовини. Таким чином, перед проведенням досліджень за методом МКС Янсона, існувала лише невелика ймовірність того, що в процесі створення контактів буде можливим отримати такі точкові контакти Янсона, для яких виконується співвідношення, що є характерним для спектрального режиму протікання струму:  $d \ll l$ . Це не виключало, хоча і сильно обмежувало, можливості знайти області, де можна було б отримати контакти, що є придатними для досліджень. Надалі даний висновок підтвердився. Для створення більш якісних точкових контактів в роботі було використано чисті благородні метали (срібло і мідь). Як показано в роботах [114, 115], благородні метали практично не додають істотного внеску до спектрів точкових контактів діхалькогенідів. Тому, в даному випадку, нелінійність ВАХ з великою ймовірністю визначалася електродом, який було виготовлено з досліджуваної шаруватої сполуки.

У ході досліджень було виявлено, що внаслідок створення точкових контактів на поверхні кристалу  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  можуть виникнути різні їх типи, серед яких слід відзначити наступні типи контактів: нормальний метал-нормальний метал (N-c-N), нормальний метал-надпровідник (N-c-S) та декілька видів контактів з надпровідними кластерами різних фаз. Ця різноманітність типів контактів демонструє широкий спектр провідних властивостей на поверхні досліджуваних об'єктів. Дана обставина обумовлена тим, що, як правило, поверхня кристалу має підвищену концентрацію дефектів решітки. Різні мікрочастинки, сходинки та інші дефекти дуже часто виявляються в поверхневих шарах зразка, що створює більш високу щільність дислокацій. Пружні поля, що захоплюються цими дефектами, сприяють утворенню метастабільних фаз [116]. Крім того, не можна виключити утворення метастабільних надпровідних кластерів в присутності сил деформації, що виникають в точці дотику електродів [117]. В матриці сполуки можуть брати участь включення вихідних речовин, що не провзаємодіяли, та включення вихідних фаз. В умовах проведення

вимірювань за методом МКС Янсона досліджуються поверхні зразків, де може бути присутнім найвища концентрація кластерів (ймовірно, утворених зі сполук, що використовуються в синтезі). Таким чином, ймовірність виявлення таких об'єктів є досить високою. Цей метод, крім того, добре адаптований для зразків, що містять низьку концентрацію включень неспорідненої природи. Пристрій, що було використано в даному дослідженні, є аналогом пристрою, який описано в роботі [112]. Він надавав можливість створювати контакти з кроком в 25 нанометрів по всій поверхні зразка.

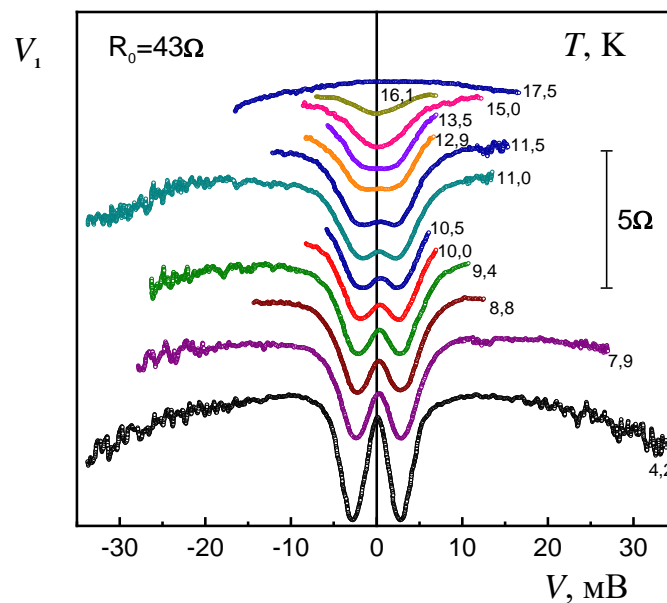


Рис. 3.2. Температурна залежність  $V_1(V)$  точкового контакту  $\text{Ag}/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , який демонструє надпровідну фазу з  $T_C = 17,5$  К.

Розглянемо контакти типу N-c-S. Температурні залежності похідних ВАХ від напруги для гетероконтактів, що було сформовано на гранях досліджуваного кристалу  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , дають можливість впевненого виявлення надпровідності навіть в локальній області. Якщо ми розглянемо криві для контакту  $\text{Ag}/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , які представлені на рисунку 3.2, то побачимо, що дана серія кривих відповідає першим похідним ВАХ контактів з добре вираженими щільними особливостями [118]. Такий тип кривих зазвичай спостерігається для точкових контактів високої якості, що відповідають умові  $d \ll l, \xi$ , де  $\xi$  – довжина когерентності. Кількість контактів, що мають

характеристики подібні до тих, що представлені на рисунку 3.2, має бути невеликою. Цей висновок впливає зі значень відношення  $R_{300}/R_{4,2}$ , які було отримано для кристалів  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ . В даному дослідженні таких контактів було виявлено менш ніж 5%.

У контактах N-c-S спостерігається надлишковий струм  $I_{\text{exc}}$  [52], який є наслідком вкладу квазічастинок з енергією  $eV < 2\Delta$  ( $\Delta$  – напівширина енергетичної щілини у надпровіднику). Поява  $I_{\text{exc}}$  відбувається внаслідок андреєвського відбиття електронів на границі нормальний метал-надпровідник. ВАХ таких контактів відхиляється від омичного закону і може бути описана за допомогою співвідношення  $I = V/R_N + I_{\text{exc}}$ . Слід зазначити, що надлишковий струм змінюється нелінійно в залежності від напруги зсуву на контакті і досягає постійного рівня в області енергій порядку  $\Delta$ . Це дозволяє визначити величину енергетичної щілини в матеріалі і вивчити її температурну залежність. У досліджених в даній роботі контактах спостерігалися більш низькі значення  $I_{\text{exc}}$ , ніж в контактах, які відповідали випадку «брудної границі» [52]. Зменшення надлишкового струму можна пояснити наявністю напівпрозорого бар'єру в області контакту, що виникає через недосконалість структури матеріалу контакту в присутності домішок та дефектів. Такий бар'єр призводить до появи тунельної складової струму в контакті і до зменшення  $I_{\text{exc}}$ .

Перші похідні ВАХ (Рис. 3.2) мають максимуми при нульовому зміщенні і щілинні мінімуми, які відповідають виходу надлишкового струму на насичення [52]. При підвищенні температури амплітуда цих особливостей зменшується, а положення мінімумів переміщується в область більш низьких енергій, поки вони не зникнуть при досягненні  $T$  надпровідного переходу матеріалу, з якого утворений точковий контакт. Як видно з рисунку 3.2, даний точковий контакт досягає нормального стану при температурі близько 17,5 К, що добре узгоджується з величиною критичної температури  $T_c$ , що було визначено для сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  в роботі [109].

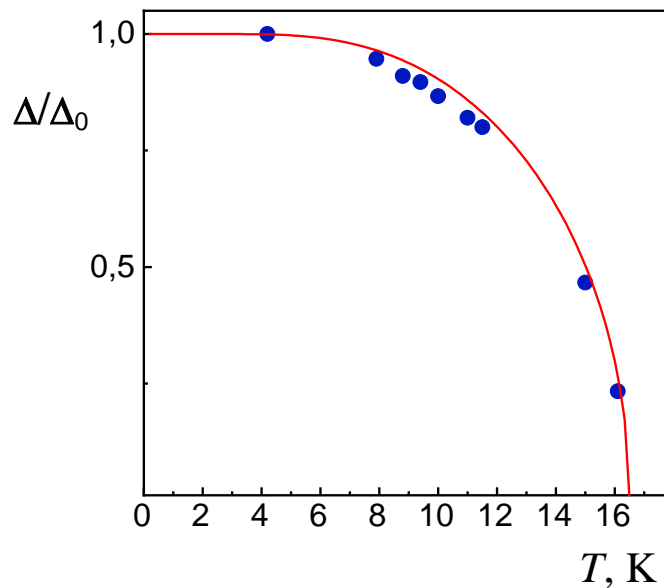


Рис. 3.3. Температурна залежність надпровідної енергетичної щілини для сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ .

Сукупність експериментальних кривих, що представлено на рисунку 3.2, була використана для визначення величини енергетичної щілини та її температурної залежності згідно з модифікованою моделлю Блондера, Тінкхама і Клапвійка [57], яка враховує кінцевий час життя квазічастинок в результаті процесів непружного розсіювання. В ході описаних вимірювань було отримано значення  $\Delta_0 = 3$  меВ, яке є близьким до значення 3,45 меВ, що було знайдено для  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [96]. Як показано на рисунку 3.3, модель БКШ досить добре описує залежність  $\Delta(T)$ , що була отримана з експериментальних результатів.

Серед багатьох контактів, що містять різні надпровідні фази, розглянемо лише ті, для яких температурна залежність передбачає наявність крихітних включень вихідних речовин, що використовуються для синтезу потрібної сполуки. Можливість ідентифікації кластерів за допомогою методу МКС Янсона залежить від характеру мікроконтактної провідності. Оскільки опір точкового контакту визначається областю порядку  $d^3$ , внесок в його значення з боку надпровідної області, що знаходиться за його межами, досить малий, що обумовлено швидким розтіканням струму на відстанях  $> d$  [2]. І навпаки, якщо надпровідна область знаходиться близько до контактного

центру (в межах відстаней  $\leq d$ ), то навіть мінімальні зміни її провідності, що викликаються руйнуванням надпровідних станів, призведуть до появи особливостей на похідних ВАХ контакту. Через цю обставину, характеристики точкових контактів будуть різко відрізнятися одна від одної в залежності від природи присутніх в них включень. На підставі викладених вище міркувань можна стверджувати про можливість ефективного виявлення кластерів, які вбудовано в матрицю речовини масиву. Крім того, з'являється можливість провести якісну оцінку розміру виявлених включень завдяки тому, що діаметр точкового контакту може бути оцінений в ході вимірювань [113].

Нелінійності на кривих, що представлено на рисунку 3.4, можна пояснити протіканням струму через надпровідну область, яка знаходиться безпосередньо в області контакту. Поведінка кривих відповідає поведінці надпровідних включень в «брудних контактах», коли система досягає критичної щільності струму при підвищенні температури [113].

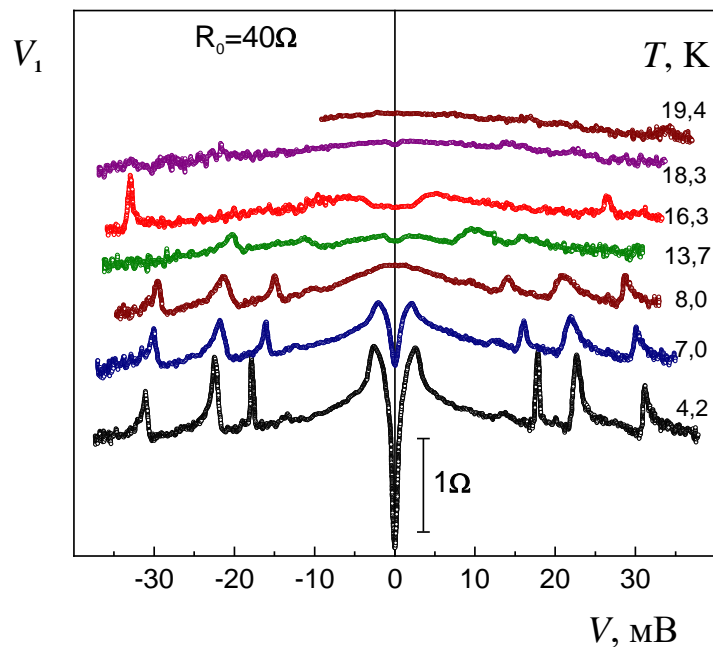


Рис. 3.4. Температурна залежність  $V_1(V)$  для точкового контакту  $\text{Ag}/\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ , що ілюструє випадок одночасної наявності в контактній області кластерів обох вихідних речовин:  $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

Розглянемо мінімум диференційного опору при  $V = 0$  на кривій 1 ( $T = 4,2$  К). Інтенсивність цього мінімуму зменшується при збільшенні температури, в результаті чого ця особливість повністю зникає при  $T > 7,2$  К. Відомо, що  $\text{NbSe}_2$  має температуру надпровідного переходу, яка практично збігається з температурою зникнення цього мінімуму. Тому буде логічним пов'язати нелінійність, що тут спостерігається, з кластерами  $\text{NbSe}_2$ . Інтенсивність максимумів при більш високих енергіях на даних кривих також зменшується з ростом температури. Крім того, їх положення зміщуються в бік більш низьких енергій, оскільки критичний струм зменшується з ростом температури. У свою чергу, одночасне спостереження більш, ніж однієї з подібних особливостей на цих кривих можна пояснити внеском інших кластерів, що знаходяться в області контакту. Повний перехід контакту в нормальний стан відбувається при  $T \geq 18,3$  К, яка є вищою за критичну температуру надпровідника  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Таким чином, криві, які представлені на рисунку 3.4, свідчать про те, що для даної серії в області контакту повинні одночасно існувати кластери обох вихідних речовин ( $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ). Розрахунок діаметру досліджуваних контактів дає змогу оцінити розмір кластерів, що спостерігаються у досліджах, в діапазоні 5-200 нм.

Якщо взяти до уваги високу статистику спостережень подібних особливостей на кривих  $V_1(V)$  для різних контактів, можна з упевненістю стверджувати, що в матриці основної речовини спостерігаються кластери вихідних речовин, які було використано для синтезу сполуки  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ . Слід також зазначити, що загальний обсяг таких включень є досить малим, оскільки їх наявність не було виявлено в дослідженнях за допомогою SQUID [109-111].

Виходячи з того, що чутливість вимірювань магнітної сприйнятливості нам відома [113], можна зробити висновок, що в нашому випадку відносна концентрація нанокластерів становить менш ніж  $10^{-7}$  від об'єму матриці основної речовини.



Таким чином, за результатами даної роботи можна сказати, що методика МКС Янсона показала високу чутливість та ефективність при дослідженні провідних властивостей шаруватого надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ . Дана обставина дозволяє стверджувати, що МКС Янсона є унікальним інструментом для виявлення нанокластерів, які в нашому випадку, ймовірно, було утворено невеликою часткою вихідних речовин що не прореагували ( $\text{Al}_5$  і діхалькогеніду, що їх було використано для синтезу даної потрібної сполуки). В ході циклу вимірювань, що було проведено, вперше були визначені значення і температурна залежність енергетичної щільності в фазі  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ .

### **Висновки до розділу 3**

У даній роботі:

- вперше визначено значення і температурну залежність енергетичної щільності в фазі  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$ ;
- показано, що МКС Янсона є ефективним інструментом для виявлення нанокластерів в матрицях матеріалів, що досліджуються. Виявлено нанокластери вихідних речовин  $\text{NbSe}_2$  та  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , а також визначено порядок величини їх відносної об'ємної концентрації (менш ніж  $10^{-7}$ ) в матриці основної речовини.

## РОЗДІЛ 4

### $d_{x^2-y^2}$ -ХВИЛЬОВЕ СПАРЮВАННЯ У $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ :

#### ВИЯВЛЕННЯ ОЗНАК НАЯВНОСТІ “*is*” ДОДАТКОВОГО ПП

Розділ містить результати досліджень тунельних спектрів розламних контактів сполуки  $\text{YBCO}$  та спектрів андреевського відбиття сполуки  $\text{YBCO}$  допованої  $\text{Zn}$  щодо виявлення ознак наявності  $s$ -хвильового спарювання у даній ВТНП-сполуці.

#### 4.1. Вступ

В останні роки для вирішення фундаментальних завдань, пов'язаних з природою і фізичними властивостями ВТНП, активно використовується метод допування цих матеріалів різними атомами. Зокрема, допування надпровідників  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  атомами цинку призводить до пригнічення надпровідності в областях, в яких присутні атоми цинку. Дану обставину можна використовувати для отримання даних щодо доцільності застосування моделей, що описують процеси спарювання електронів в цих сполуках, для дослідження реальних об'єктів.

Як вже було зазначено в §1.6.4, спарювання  $d_{x^2-y^2}$ -типу широко відомо, як основний механізм надпровідності в ВТНП [66]. Однак, в окремих випадках виникає необхідність в залученні додаткового параметра порядку, врахування якого дозволяє краще описувати експериментальні результати [119-122]. Теорія передбачає появу “*is*” або “*id<sub>xy</sub>*” додаткового ПП поблизу поверхні (110), де  $d_{x^2-y^2}$ -хвильовий ПП є істотно пригніченим внаслідок зміни знаку ПП уздовж траєкторії квазічастинки [69-71]. Експериментальні результати, що було отримано в різних лабораторіях (спектри андреевського відбиття [122] та, зокрема, наші тунельні дані, про які піде мова в §4.3.2) знаходяться у добрій відповідності до наявності “*is*” додаткового ПП в  $\text{YBCO}$ . Оскільки для вирішення даної проблеми необхідна всеосяжна інформація, яка може бути отримана шляхом використання різних методів

досліджень, ми запропонували застосувати з цією метою МКС Янсона до зразків YBCO, допованих Zn.

Для  $d$ -хвильових надпровідників теорія передбачає наявність специфічних квазічастинкових зв'язаних станів (андрєєвські зв'язані стани) поблизу структур, що розсіюють. До останніх можна віднести поверхні, границі розмежування та інші дефекти [123]. У цих областях ПП може значно змінюватися. Поява додаткового ПП, в свою чергу, може призводити до так званого змішаного ПП – такого, як  $d_{x^2-y^2} \pm is$  або  $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ , зі спонтанним порушенням Т-симетрії (що в англійській літературі відоме як «broken timereversal symmetry – BTRS») [69, 71, 124, 125].

Андрєєвські зв'язані стани проявляють себе в тунельних спектрах у вигляді піку провідності при нульовому зміщенні (ZBCP), що добре узгоджується з передбаченнями теорії для випадку  $d_{x^2-y^2}$ -хвильового спарювання [123]. Раніше було передбачено [70, 71, 126] появу розщеплення ZBCP для випадку порушення Т-симетрії через вплив магнітного поля, або внаслідок появи додаткового ПП. Цей ефект спостерігався і в деяких експериментах [127-131]. Теорія показує, що для випадків “ $is$ ” та “ $id_{xy}$ ” додаткових ПП, розщеплення матиме різний вигляд [71, 132]. На момент проведення даного дослідження це питання не було експериментально вивчено. Для вирішення цієї проблеми в даній роботі в якості об'єкта дослідження були використані джозефсонівські переходи S-I-S (надпровідник-ізолятор-надпровідник), на яких було отримано та досліджено методом МКС Янсона тунельні спектри, характер яких свідчить про наявність змішаної симетрії параметра порядку  $d_{x^2-y^2} \pm is$  поблизу поверхні (110).

## **4.2. Прояв $s$ -хвильового спарювання в спектрах андрєєвського відбиття для YBCO допованого Zn**

### **4.2.1. Постановка задачі**

З робіт, які присвячені дослідженню сполуки  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , відомо, що

спектри андреєвського відбиття в даному матеріалі ілюструють можливість переходу від  $d_{x^2-y^2}$  - до  $s$ - або  $d\pm is$ -хвильового спарювання. Цей перехід є результатом змін, що викликані допуванням киснем сполуки  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [133, 134]. Добре відомо, що допування YBCO цинком зменшує критичну температуру  $T_C$  та величину енергетичної щілини [135, 136]. Критична температура в  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  падає від значень близько 90 К до величини близько 25 К зі зміною  $x$  від нуля до 0,075 [137]. Внаслідок цього допована цинком сполука YBCO з низьким значенням  $T_C$  є перспективним об'єктом для пошуку інших типів спарювання в сполуках «123». Дана обставина і стала підставою для вибору таких зразків в якості об'єкта дослідження.

#### 4.2.2. Експериментальні результати та їх обговорення

У даній роботі було проведено МК дослідження полікристалічних зразків  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  з 7,5% заміщенням Cu на Zn ( $x = 0,075$ ). Вимірювання електричного опору в даних об'єктах продемонструвало наявність широкого резистивного переходу в надпровідний стан (від 10 К до 40 К). Це добре узгоджується з величиною  $T_C \approx 25$  К для  $x = 0,075$ , що була отримана в роботі [135] на зразках з більш вузьким переходом в надпровідний стан. Висока неоднорідність у розподілі Zn в наших зразках дозволила отримати велику різноманітність спектрів андреєвського відбиття в одному і тому ж експерименті при вивченні впливу магнітного поля.

Вимірювання диференціальної провідності  $dI/dV = \sigma$  від напруги  $V$  було проведено за стандартною модуляційною методикою [138]. На рисунку 4.1 представлено два типи спектрів андреєвського відбиття (з малим  $Z$ ), що є типовими для YBCO з сильним допуванням цинком (при концентраціях  $x \geq 0,05$ ). Перший тип спектрів (Рис. 4.1 а) має щілинну особливість при  $V \approx \pm 6$  мВ та відносно вузький ZBCP, другий тип (Рис. 4.1 б) має широкий максимум поблизу  $V = 0$ . Теорія передбачає приблизно такі ж форми спектрів для щілинної та безщілинної надпровідностей відповідно [139, 140].

Відносно мале магнітне поле, що має величину близько 3 Т, істотно впливає на обидва піки, що спостерігаються на рисунку 4.1, в той час, як для недопованої цинком сполуки  $YBCO$  не спостерігається якого-небудь заведено помітного впливу такого ж за величиною магнітного поля на їх спектри [141] (за винятком ZBCP). Вплив магнітного поля у випадку (а) призводить до зсуву щілинної особливості при  $V \approx \pm 6$  мВ до менших енергій подібно до того, як це спостерігалось раніше у випадку звичайного  $s$ -хвильового надпровідника з надпровідною щілиною [142, 143].

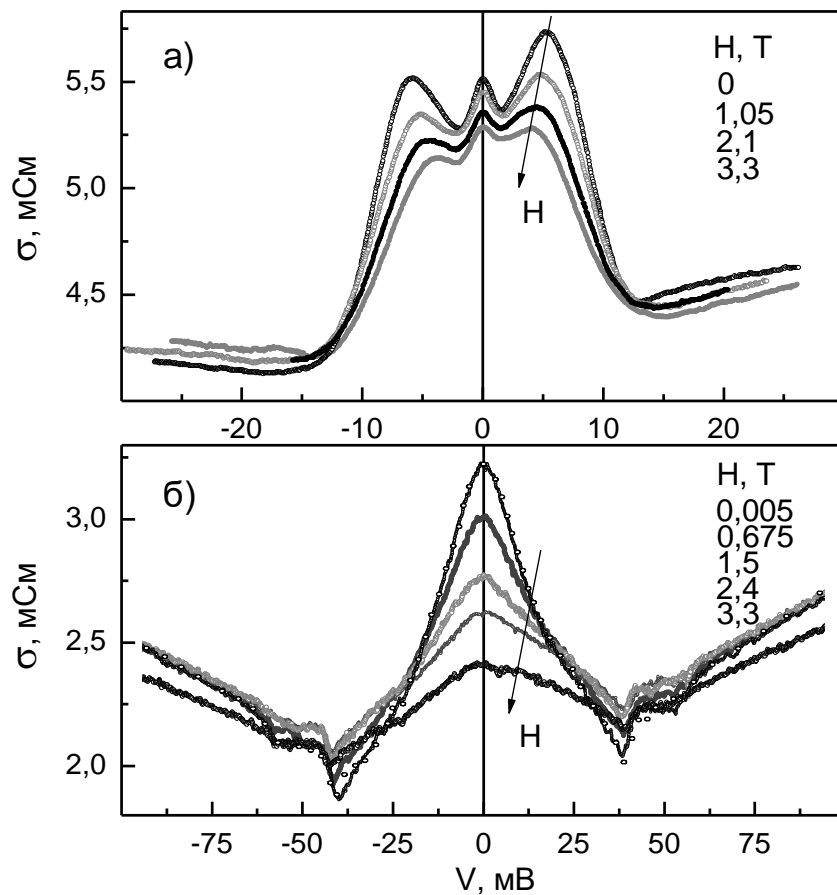


Рис. 4.1. Залежність  $d_{x^2-y^2}$ -хвильових спектрів андреєвського відбиття від магнітного поля для  $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$  для  $x = 0,075$ .

а) випадок наявності щілинної особливості (при  $V \approx \pm 6$  мВ для  $H = 0$ ): її позиція в нульовому полі може відрізнитись для різних контактів [135].

б) випадок безщілинної надпровідності.

Температура  $T = 4,2$  К.

Як зазначалося раніше у §4.1, в разі  $d_{x^2-y^2}$ -хвильового спарювання магнітне поле може призводити до порушення T-симетрії, що проявляється у вигляді розщеплення ZBCP на спектрах точкових контактів. Але на наших спектрах таке розщеплення відсутнє. Відсутність розщеплення ZBCP у полі, що передбачено теорією [70, 144], також спостерігалася раніше в тунельних та мікроконтактних експериментах [134, 145, 146]. У нашому випадку однією з можливих тому причин може бути спрямованість магнітного поля паралельно N/S границі. Точкові контакти було створено між електродами у вигляді брусків прямокутного перерізу (аналогічно до роботи [90]), а магнітне поле геометрично було прикладено паралельно до N/S границі. Однак на практиці ситуація є важко контрольованою, оскільки поверхня електродів не є ідеально гладкою.

У разі спектрів другого типу (Рис. 4.1 б) магнітне поле пригнічує пік при  $V = 0$  без істотних змін його форми та положення. Така поведінка добре відома з тунельних експериментів для звичайних безщілинних  $s$ -хвильових надпровідників [147].

Таким чином, з огляду на те, що не спостерігається як завгодно помітних відмінностей в ефектах, що пов'язані з впливом магнітного поля на допований цинком  $d_{x^2-y^2}$ -хвильовий надпровідник YBCO та звичайний  $s$ -хвильовий (за винятком величини самого поля), можна зробити висновок про те, що допування YBCO цинком призводить до зміни механізму спарювання в цій ВТНП-сполуці.

Слід зауважити, що при постановці завдання в даному форматі виникає ряд труднощів, що пов'язані з однозначною інтерпретацією результатів. Одним із свідчень наявності  $d$ -хвильового спарювання є присутність в тунельних спектрах ZBCP (крім випадків тунелювання в певних напрямках та безщілинних надпровідників [123, 148, 149]). У випадку точкових контактів з прямою провідністю ZBCP повинен бути відсутнім, якщо бар'єр  $Z$  на N/S-границі дорівнює нулю. Однак, через відмінності швидкостей Фермі в електродах, що утворюють точковий контакт (нормальний метал і високотемпературний надпровідник), величина  $Z$  завжди відмінна від нуля [150], внаслідок чого ZBCP

спостерігається в більшості експериментів [135, 136, 151-153]. При цьому, шорсткість N/S границі, дефекти та домішки можуть істотно зменшити його інтенсивність [123, 148, 149].

Для звичайних *s*-хвильових надпровідників модифікована теорія БТК (§1.6.3) досить добре описує експериментальні МК спектри, використовуючи з цією метою три параметри підгонки: величину щілини  $\Delta$ , величину бар'єру  $Z$  та відносно невеликий фактор розмиття  $\Gamma$  ( $\Gamma/\Delta \ll 1$ ). У разі ж *d*-хвильових надпровідників, як правило, не представляється можливим здійснити прийнятну підгонку для будь-якого розумного значення параметру  $\Gamma$ . Причиною тому є наявність сильної анізотропії щілини при низькій кутовій роздільній здатності даного методу для контактів типу «отвір» [35] ( $\approx 90^\circ$ ). У той же час, точкові контакти типу «канал» з шорсткими стінками можуть мати кутову роздільну здатність, яка є близькою до тої, що притамана тунельним контактам. Таким чином, не виключається можливість реєстрації МК спектрів, які є подібними до

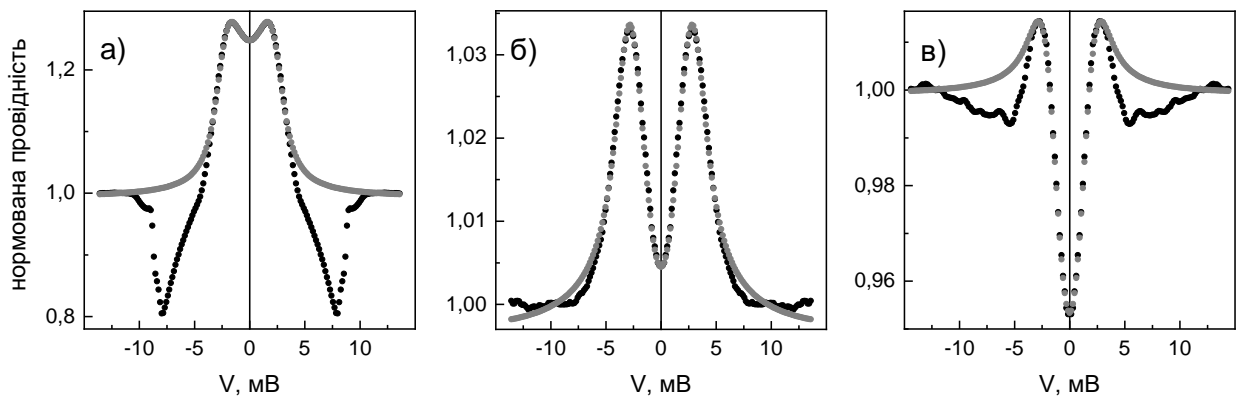


Рис. 4.2. Порівняння експериментальних кривих подібних до *s*-хвильових спектрів (темні кружечки) з розрахунком за теорією БТК (сірі кружечки).

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;  $Z = 1,15$ .

спектрів з *s*-хвильовим спарюванням навіть для *d*-хвильового надпровідника, особливо за умови, що в експерименті утворився контакт типу «канал» в напрямку [100] або [010]. Як правило, при переході від одного мікроконтакта до іншого основний напрямок струму в них буде варіюватися і, внаслідок цього, значення щілини, що отримано для серії таких контактів, будуть істотно

відрізнятися одне від одного для тої ж самої  $T_C$  в мікроконтактній області. Слід зауважити, що аналіз однієї тільки форми МК спектру не буде достатньо надійним методом для визначення типу ПП, якщо взяти до уваги можливість складної конфігурації реального мікроконтакта (наявність декількох провідних ділянок різної форми).

З огляду на зазначені вище обставини, ми додатково залучили до вже розглянутих даних ряд інших мікроконтактних спектрів, що було зареєстровано нами, поведінка яких відповідає характеру кривих, що спостерігаються в численних дослідженнях традиційних  $s$ -хвильових надпровідників. На підтримку зробленого нами висновку було проведено порівняння отриманих експериментальних кривих з результатами розрахунків за теорією БТК. Результати порівняння представлені на рисунку 4.2. Порівняння проведено для мікроконтактних спектрів, які отримано під час відсутності магнітного поля ( $H \approx 0$ ). Експериментальні криві було попередньо симетризовано та нормалізовано на значення для напруги  $V = \pm 15$  мВ. Для кожної кривої було отримано теоретичні залежності, що засновані на розрахунках за теорією БТК. Спектри андреевського відбиття, що представлені на рисунку 4.2, мають чітку щільну особливість в районі низьких енергій без будь-яких ознак ZBCP. Спостерігається гарна відповідність між експериментальними і теоретичними кривими в області щільної особливості (інтервал напруг  $\pm 5$  мВ). Немонотонна структура в районі  $\approx 5-10$  мВ, яку можна бачити на кривих (а) та (в) спостерігалася досить часто, однак її природа поки ще не ясна [154-156]. Процедура «модифікованої БТК-підгонки» [157, 158] дає схожі значення щілини  $\Delta = 2,35-3,0$  меВ для різних мікроконтактів з досить малим значенням фактора розмиття  $\Gamma/\Delta < 0,2$ . Однак потрібно зазначити, що величина щілини, що була отримана з мікроконтактних вимірювань, в ряді випадків може відрізнятися від цих значень, оскільки величина щілини масивного зразка залежить від тиску. Тиск, який виникає при механічному торканні електродів в процесі створення точкових контактів, може сильно відрізнятися від випадку до випадку, що



призводить до варіації значень величини щілини, що вимірюється для цих контактів.

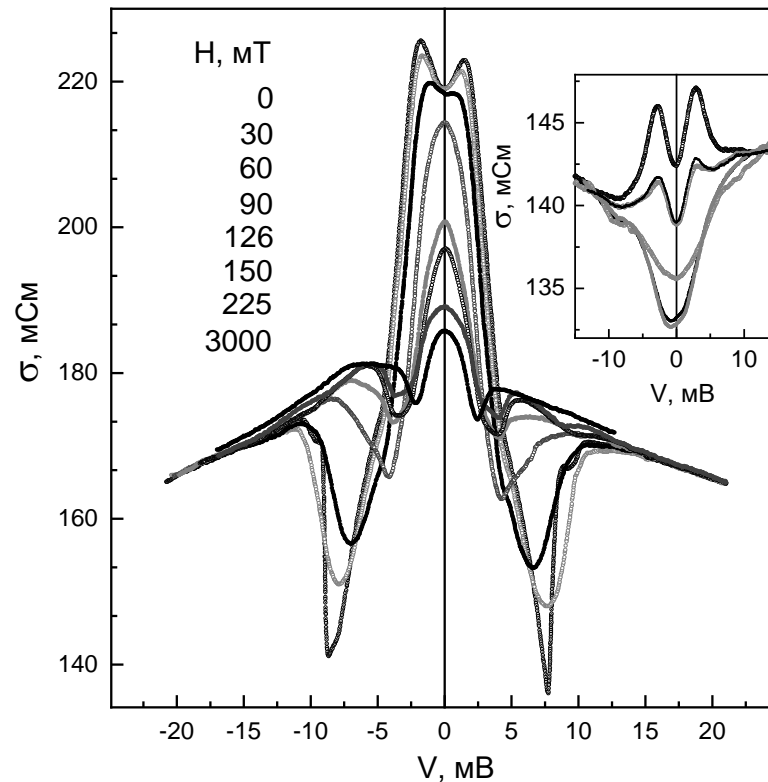


Рис. 4.3. Зміна спектрів андреєвського відбиття  $s$ -хвильового типу під впливом магнітного поля для  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0,075$ ).  $T = 4,2$  К.  $H_C^{PC} \approx 225$  мТ. На вставці показано випадок з іншим характером поведінки фонові складової при  $H \geq H_C^{PC} \approx 120$  мТ.  $H = 0; 30; 60; 120; 225; 450; 600$  мТ (зверху вниз).

Спектри андреєвського відбиття, що було використано для порівняння з результатами теоретичних розрахунків, показують надзвичайну чутливість до малих магнітних полів (Рис. 4.3). Інтенсивність щілинної особливості прагне до нуля таким же чином, як це відбувається для звичайних  $s$ -хвильових надпровідників [142, 143]. Критичне магнітне поле для мікроконтактної області ( $H_C^{PC}$ ) відповідає випадку, коли спектр андреєвського відбиття повністю пригнічений; для МК спектрів  $s$ -хвильового типу, що було нами зареєстровано, воно дорівнює 120-270 мТ. При збільшенні магнітного поля подвійний низькоенергетичний пік трансформується в високий ZBCP, який, в свою чергу, пригнічується в досить великих магнітних полях аналогічно до того, як це представлено на рисунку 4.1 б (безщілинний режим). Ці спостереження вказують

на те, що поблизу N/S-границі даного точкового контакту існують різні надпровідні фази. Їх різна реакція на прикладені магнітні поля швидше за все і є причиною такої незвичної поведінки.

Звертає на себе увагу і та обставина, що в одній серії контактів, отриманих за зсувною методикою Чубова, спектри *s*-типу зазвичай реєструються після спектрів з наявністю піків резонансного розсіювання подібно до тих, що представлені в роботах [119, 159]. З огляду на те, що точкові контакти було утворено шляхом торкання електродів з наступним зсувом їх один відносно одного [90], можна вважати, що надпровідність *s*-типу локалізована поблизу домішок (або кластерів) цинку.

Причиною появи *s*-хвильового спарювання [160] в нормальному електроді може бути ефект близькості, викликаний  $d_{x^2-y^2}$ -надпровідником, однак в ефекті АВ максимум кондактанса є пов'язаним тільки з максимальною щільною уздовж траєкторії квазічастинок [55].

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

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.

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.

### 4.3. Прояв наявності змішаної симетрії ПП $d_{x^2-y^2} \pm is$ в тунельних спектрах розламних контактів YBCO

#### 4.3.1. Постановка задачі

У параграфі §4.2 було детально розглянуто проблему щодо можливості існування та прояву  $s$ -хвильового типу спарювання в зразках ВТНП YBCO та запропоновано метод її дослідження в межах МКС Янсона: було обговорено результати вимірювань, що проведено на зразках ВТНП кераміки «123», яку було доповано цинком. Слід зазначити, що деякі теорії передбачають наявність розщеплення ZBCP і без участі будь-якого додаткового ПП (та навіть під час відсутності ВTRS) [161]. Тому логічним виглядає необхідність отримання відповідних експериментальних даних, які будуть здатні підтвердити або спростувати отримані результати.

Інформацію подібного роду, яка необхідна для дослідження проблеми про наявність додаткового ПП, може також надати дослідження джозефсонівського струму. Раніше було передбачено, що його температурна залежність насичується для температур  $T < T_s$  ( $T_s$  – критична температура для додаткового ПП) [162]. МКС Янсона дозволяє проводити дослідження джозефсонівського струму, використовуючи розламні точкові контакти. Ми провели відповідні вимірювання з застосуванням цієї техніки для випадку ВТНП на основі сполуки YBCO.

#### 4.3.2. Експериментальні результати та їх обговорення.

У даній роботі було досліджено джозефсонівські переходи S-I-S. Тунельні контакти створювалися шляхом розламної технології [163, 164], що була застосована до високоякісних біепітоксціальних 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 як підкладка [165]. 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, як у роботі [166]. 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].

Для досягнення стабільності конструкції протягом часу та впродовж термоциклів перед проведенням операції надрізу плівкового електроду зверху всього зразка наносилось спеціальне епоксидне покриття за технологією, що була запропонована в роботі [163, 164, 166]. Завдяки цьому забезпечувалася хороша стабільність електричного опору розривного контакту протягом досить тривалого інтервалу часу, що дозволяло протягом тижня досліджувати один і той самий розривний контакт у температурному інтервалі 4,2-120 К [167]. Для отримання однорідних тунельних контактів з переважним протіканням струму вздовж напрямку [110] на сформованому покритті виконувався рівний надріз перпендикулярно напрямку [110] в центральній частині зразка, яка піддавалася найбільшому вигину в процесі здійснення розриву. Операція створення контакту при низьких температурах включала вигин зразка за допомогою диференційного гвинта. Вигин зразка в центральній його частині призводив до розриву підкладки разом з плівкою уздовж лінії надрізу. Мікрометричний гвинт пристрою для створення розривних контактів дозволяв здійснювати тонке регулювання проміжку між електродами, що забезпечувало таке ж тонке регулювання опору самого тунельного контакту.

Дослідження за допомогою оптичного мікроскопу показали, що лінія розлому отриманих таким чином контактів може відхилятися від прямої в межах не більше  $10^\circ$ . Таким чином, використання даного методу створення розламних структур, який дозволяв отримувати плоскі поверхні розлому, гарантувало створення високоякісних тунельних контактів джозефсонівського типу.

Під час досліджень джозефсонівських переходів, що було створено за описаним методом, були зареєстровані тунельні спектри з сильним розщепленням ЗВСП при температурах нижче 20-30 К. Аналіз

температурних і польових залежностей цих спектрів свідчить на користь наявності “*is*” додаткового ПП. При цьому також спостерігається насичення максимуму джозефсонівського струму для температур  $T < T_s$ .

На рисунку 4.4 представлено тунельний спектр (залежність  $dI/dV$  від  $V$ ) розламного контакту YBCO при малих напругах і температурі  $T = 10$  К, який було виміряно за стандартною модуляційною методикою. На ньому спостерігається одночасна присутність двох пікових структур. Добре розвинений вузький 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).

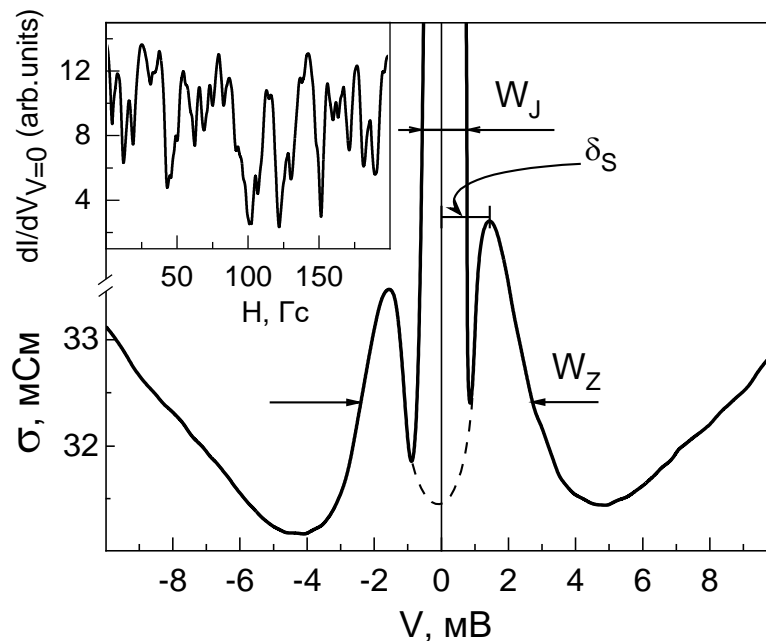


Рис. 4.4. Тунельні спектри ( $dI/dV$  от  $V$ ) розривних контактів сполуки YBCO при  $T = 10$  К.

Тунельні спектри – суцільна лінія; пунктирна лінія поблизу  $V = 0$  проведена «від руки». Джозефсонівський пік шириною  $W_J \approx \pm 1$  мВ проявляється у вигляді суперпозиції з двопіковою структурою ( $W_Z \approx \pm 2,5$  мВ).  $\delta_S$  показує позицію піку (відносно  $V = 0$ ) у двопіковій структурі. Відносна інтенсивність піків представлена на рисунку 4.7.

Вставка: залежності провідності при нульовій нарузі в магнітному полі. Зовнішнє поле докладено паралельно напрямку вісі  $c$ . Залежність має такий самий вигляд, як і у випадку протилежно спрямованого поля.

Вузкий пік на залежності  $dI/dV$ , що розташований при  $V = 0$ , головним чином є обумовленим наявністю джозефсонівського струму, хоча він відповідає розмитій сходинці (стрижку) струму при  $V = 0$ . Чим більшим є опір контакту, тим меншою буде відносна інтенсивність цього піку. Однак вирішальним аргументом на користь джозефсонівського тунелювання є поведінка провідності у магнітному полі при  $V = 0$ : приклад подібної залежності показано на вставці рисунку 4.4. Подібну осцилюючу поведінку було виявлено також і для джозефсонівського струму у переходах з неоднорідним розподілом щільності струму [168]. У нашому випадку неоднорідність струму також може мати місце через наявність деяких відхилень конфігурації переходу від ідеальної площини. Необхідно відзначити, що подібний стрибок струму при кінцевій провідності та  $V = 0$  раніше вже спостерігався як у тунельних переходах між границями зерен в YBCO [169], так і в розламних контактах на основі YBCO та Nb [166, 170]. Температурні і зовнішні флуктуації поблизу  $T_C$  можуть призводити до появи ненульового опору, бо енергія джозефсонівського спарювання  $E_J = hI_C / 2e$  є порівняною з тепловою енергією  $k_B T$ . Однак, принаймні для наших тунельних переходів з низьким опором ( $R_N = 20\text{-}100$  Ом) при температурі рідкого гелію,  $E_J$  була разів у 20 вищою за  $k_B T$ .

Двопікова структура з шириною  $W_Z$ , яка спостерігається на спектрах, є подібною до тої, що очікується для випадку, який відповідає андреевським зв'язаним станам при наявності додаткового ПП [123]. Під джозефсонівським піком пунктирною лінією зображено форму такої структури, якою вона може бути. На рисунку 4.5 а можна спостерігати зміни подібних структур під впливом температури. Добре видно, що з ростом температури  $T$ , структура, яка існує при низьких температурах, трансформується в одиничний джозефсонівський пік при температурі між 20 та 30 К. Розщеплення ZBCP з глибоким мінімумом, що є подібним до того, яке спостерігалось у наших експериментах, було передбачене лише для  $d_{x^2-y^2} \pm is$  ПП (Рис. 4.5 б) [71, 132].

В свою чергу, експериментальні температурні залежності є подібними до

тих, що було розраховано в роботі [71] (Рис. 4.5 в). Слід зазначити, що відносна інтенсивність екстремумів контактів S-I-S, які було досліджено в даній роботі, повинна бути більша за ту, що розрахована в роботі [71] для контактів N-I-S [96]. Однак альтернативний  $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$  ПП все одно не буде давати настільки ж глибокий мінімум, який спостерігається в наших експериментах.

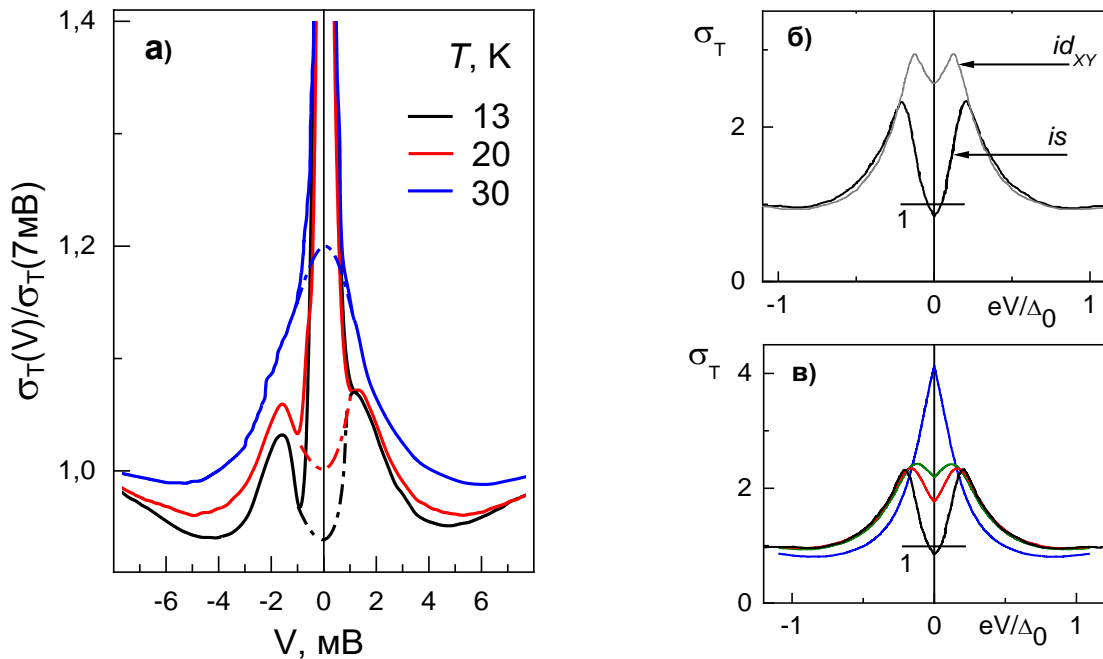


Рис. 4.5. Температурна залежність нормованої тунельної провідності  $\sigma_T(V)$  при низькій температурі  $T$ .

а) нормування провідності  $\sigma_T(eV/\Delta_0)$  здійснено для  $T = 13$  К в точці  $V = 7$  мВ; пунктирна лінія – ймовірна форма спектра під джозефсонівським піком.

б) з роботи [71]: порівняння розрахованої тунельної провідності  $\sigma_T(eV/\Delta_0)$  контактів N-I-S у вузловому напрямку тунелювання для ПП  $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$  (сіра крива) та  $d_{x^2-y^2} \pm is$  (чорна крива).  $T$  ванни:  $T/T_C = 0,05$ ;  $T_S/T_C = 0,2$ .

в) з роботи [71]: розрахована провідність  $\sigma_T(eV/\Delta_0)$  контактів N-I-S для стану  $d_{x^2-y^2} \pm is$  при вузловому напрямку тунелювання.  $T$  ванни:  $T/T_C = 0,05$ ; 0,10; 0,12; 0,13 – знизу до гори при  $eV = 0$ .

При дослідженні впливу магнітного поля було виявлено, що дещо слабке магнітне поле  $H \approx 0,04$  Т істотно зменшує глибину мінімуму і відстань між піками  $2\delta_S$  (Рис. 4.6). Це цілком резонно, оскільки подібне магнітне поле може впливати на  $s$ -хвильове спарювання, як сильний розпарюючий фактор. З іншого боку, магнітне поле також може впливати і на андрєєвські граничні

стани: завдяки ефекту Допплера воно здатне змістити їх енергії до більш високих значень (з відповідним збільшенням  $\delta_S$ ) [127]. Цей ефект спостерігався і раніше. На перший погляд здається складним розрізнити ці два протилежних ефекти у випадку, якщо мінімум при  $V = 0$  є малим (для випадку [123] розмиття обумовлено нерівністю поверхні переходу). Однак, при ретельному розгляді результатів, які представлено в роботі [130], звертає на себе увагу, що в слабких магнітних полях також спостерігається систематичне зменшення  $\delta_S$  при наростанні поля.

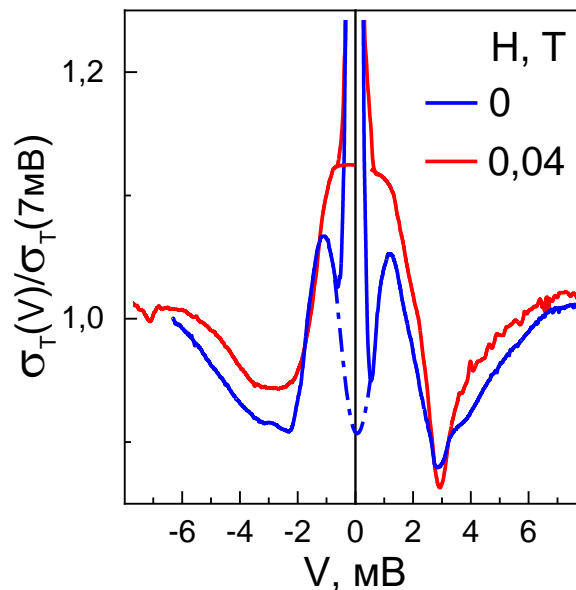


Рис. 4.6. Вплив магнітного поля  $H = 0,04$  Т на тунельну провідність.

Таким чином, порівняння температурних і магнітних польових залежностей провідності джозефсонівських тунельних контактів, які спостерігалися в наших експериментах, з теоретичними даними свідчить на користь додаткового “*is*” ПП. Подібний, але не настільки очевидний, на нашу думку, висновок також було зроблено в роботі [122], як наслідок проведеного в ній аналізу спектрів андрєєвського відбиття.

Максимальна інтенсивність додаткового *s*-хвильового спарювання, яка була отримана з наших вимірювань, становить  $T_S / T_C \approx 0,24$ , що є значно більшим за раніше заявлене в роботі [127] значення:  $T_S / T_C \approx 0,10$ . В свою чергу теорія [125] передбачає значення  $T_S / T_C \approx 0,16$ .



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 андреевських зв'язаних станів на рівні Фермі, які обумовлюють наявність джозефсонівського струму при реалізації додаткового механізму спарювання –  $is$ -хвильового (або  $id_{xy}$ -хвильового) [162]. Подібна поведінка спостерігалася і в розглянутих в даній роботі експериментах, що демонструється на рисунку 4.7. Для отримання даних по джозефсонівському струму було проведено інтегрування піку джозефсонівсь-

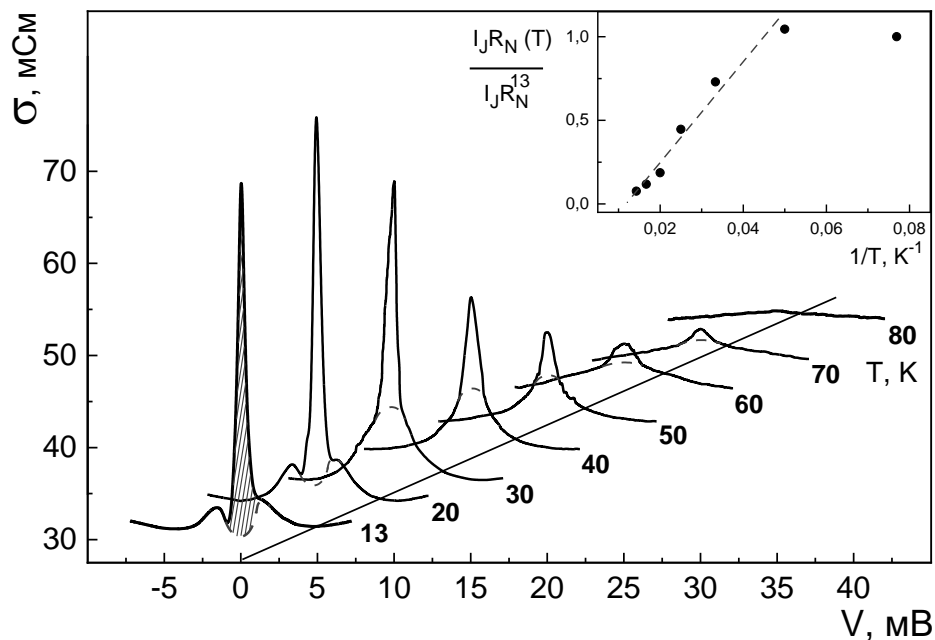


Рис. 4.7. Температурна залежність тунельних спектрів  $dI/dV$  від напруги  $V$ . Криві для  $T > 13$  К було послідовно зміщено щодо осей координат (уздовж вісі напруги зрушення дорівнює 5 мВ) та розміщено вздовж тонкої суцільної лінії для зручності сприйняття.

Пунктирна лінія – ймовірний вигляд мінімуму двоцілінної 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.

кої провідності (дивись криву при  $T = 13$  К). Температурна залежність такого струму чітко демонструє наявність насичення при  $T < 20$ -30 К. Також спостерігалася і близька до  $1/T$  залежність в широкому інтервалі температур (Рис. 4.7), що знаходиться у добрій відповідності до експериментальних

результатів, які було отримано для інтенсивності ZBCP для переходів S-I-S в роботах [146, 171], а також до теорії для тунелювання у вузловому напрямку для переходів з однаковою для обох електродів орієнтацією ПП [172]. Доречно припустити, що саме такі переходи і було реалізовано в наших експериментах.

На завершення слід зазначити, що в розламних тунельних контактах YBCO спостерігається специфічна форма тунельних спектрів з глибоким розщепленням, а також температурна поведінка розщепленого ZBCP та джозефсонівського струму, 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  $20 < T_s < 30$ .

#### **Висновки до розділу 4**

Результати досліджень, що було проведено в межах даної роботи на контактах надпровідної сполуки YBCO, дозволяють сформулювати наступні висновки:

- вперше виявлено спектри андреєвського 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.
- 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).

## РОЗДІЛ 5

### ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЗОВОЇ ЧУТЛИВОСТІ СЕНСОРНИХ МАТРИЦЬ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ TCNQ

Розділ присвячено отриманню фундаментальних даних для розвитку технології створення мультиструктурних точково-контактних сенсорів на основі сполук TCNQ: проведено дослідження нелінійної електропровідності точкових контактів з  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$  в середовищі газу, що видихається людиною; здійснено пошук критеріїв відбору таких сенсорів з залученням методів кластерного аналізу з метою досягнення уніфікації їх властивостей для однієї партії.

#### 5.1. Вступ

Як було розглянуто у розділі 1, МК спектроскопія Янсона є всесвітньо відомим методом, який активно використовується для досліджень широкого кола явищ у твердих тілах [1]. 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 [4] і 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 по відношенню до переносу електронів від газових молекул до газочутливого матеріалу точкового контакту. На цей час на основі мікроконтактного газочутливого ефекту вже створено надчутливі наносенсори, які перевершують за своїми параметрами світові аналоги, що існують на цей час [173].

Одним зі шляхів отримання найкращих параметрів точково-контактних сенсорних приладів є створення дослідних зразків на основі новітніх технологічних матеріалів. Поєднання переваг фундаментальних газочутливих властивостей точкових контактів з передовими функціональними матеріалами надає реальних можливостей для створення сенсорних зразків з безпрецедентними характеристиками [173]. Низьковимірні шаруваті

органічні провідники (чи синтетичні метали) знаходяться серед перспективних матеріалів, вартих використання у нових високочутливих сенсорних пристроях. До представників цього класу сполук належать похідні TCNQ [6].

Типовою особливістю кристалічної структури цих матеріалів є пакування молекул у стопки. Відстані між молекулами TCNQ у межах однієї стопки є суттєво меншими за відстані між різними стопками. Тобто, структурні особливості комплексів TCNQ добре відображаються лінійними ланцюжками, пакованими у тривимірному кристалі. Електрична провідність кристалів забезпечується завдяки перекриттю хвильових функцій  $\pi$ -електронів сусідніх молекул у стопці. Внаслідок цього, транспортні властивості таких сполук визначаються, головним чином, квазіодновимірним характером руху носіїв електричного заряду вздовж згаданих молекулярних стопок. Ймовірність перестрибування носіїв заряду в інших напрямках (між різними стопками молекул) є значно меншою. Така електрична анізотропія зумовлює сильну залежність електропровідності від розподілу електронної щільності станів, яка, у свою чергу, суттєво змінюється завдяки адсорбції газів на поверхню матеріалу. Ця особливість є однією з основних причин досліджень, які направлені на створення сенсорів з використанням похідних TCNQ. Сполуки на основі TCNQ обіцяють стати важливими матеріалами для перспективних сенсорних технологій [174, 175] завдяки високій чутливості та селективності до впливу зовнішніх агентів різного походження [5, 176].

Виходячи з цього, в даній роботі було поставлено за мету дослідження нелінійної електропровідності точкових контактів на основі сполук TCNQ в газовому середовищі з подальшою розробкою сенсорних пристроїв з використанням точково-контактних сенсорних матриць.

Друга складова роботи пов'язана з необхідністю уніфікації сенсорних пристроїв. У МКС Янсона обов'язковою частиною процесу створення зразків є застосування розроблених критеріїв якості при їх відборі [2] для подальшого використання. Мікроконтакти з відтворюваними параметрами

можуть бути отримані з використанням відповідних усталених і опробованих на практиці процедур. Такі зразки є придатними як для дослідження їх власних властивостей, так і для вивчення різних фізичних явищ [1]. Цей підхід до відбору мікроконтактів виявився досить ефективним в умовах проведення експериментів при низьких температурах (при температурах рідкого гелію). У свою чергу, відкриття мікроконтактного газочутливого ефекту [4] виявило ряд нових проблем, які необхідно вирішувати, щоб забезпечити подальший розвиток методу МКС Янсона. Однією з них є розробка нових критеріїв та процедур формування точкових контактів Янсона, які мають бути достатньо ефективними в застосуванні до мікроконтактних сенсорів в умовах кімнатних температур, оскільки при цих температурах набір класичних критеріїв і процедур [2] стає малоефективним. У зв'язку з цим виникає потреба в подальшому розвитку процедури відбору точкових контактів Янсона, орієнтованої на використання її при дослідженнях в галузі мікроконтактного газочутливого ефекту в умовах кімнатних температур.

Ще одне ускладнення, яке виникає при сенсорних дослідженнях складних газових середовищ, пов'язане з досить високою ймовірністю зміни стану подібних газових сумішей з плином часу внаслідок можливої взаємодії їх складових один з одним [82]. Дана проблема набуває особливої актуальності при дослідженні газу, що видихається людиною. Цей газ є багатокомпонентною сумішшю, яка містить більше 600 летючих органічних сполук з низькою концентрацією активних речовин (кілька частин на мільйон і менше). При цьому багато компонентів цієї складної суміші є маркерами певних станів організму людини. Це визначає важливість дослідження видихуваного газу для медичної діагностики [7, 177]. Однак, взаємодія компонентів видихуваного газу один з одним може призводити до динамічних змін складу газової суміші з плином часу, і, як наслідок, до змін «профілю видихуваного газу» (у нашому випадку – форми кривої сигналу відгуку сенсора на вплив газового середовища). Нові сполуки, що

утворюються в результаті взаємодії компонентів такої суміші, можуть, в свою чергу, стати каталізатором подальших хімічних реакцій всередині самої суміші, що породжує каскад трансформацій складу і надає тим самим додатковий вплив на «профіль видихуваного газу».

Таким чином, треба мати на увазі, що в даному випадку ми маємо справу з об'єктом дослідження з характеристиками, що динамічно змінюються в процесі дослідження в експерименті, а це, в свою чергу, відкладає певний відбиток на відтворюваність результатів.

Ще одну невизначеність в даних експериментах привносить і мікроконтакт особисто в точково-контактних мезоскопічних матрицях. Дана обставина може бути обумовлена цілою низкою чинників. Це може бути наслідком недосконалості технології на початковому етапі розробки чутливих елементів на основі точково-контактних мезоскопічних матриць; наслідком варіації параметрів структури при переході від одного мікроконтакта до іншого, а також варіації чистоти матеріалу в області контакту і т.ін.

Виходячи з вищезгаданого, слід зауважити, що застосовуючи сенсорну техніку для вивчення газу, що видихається людиною, необхідно упевнитися, що отримані в ході експерименту зміни «профілю видихуваного газу» або зміни електропровідності зразка є обумовленими саме метаболічними процесами в організмі людини, а не деякими (що описані раніш) особливостями поведінки даного сенсорного пристрою.

## **5.2. Постановка задачі**

Метою даної роботи було:

- дослідження нелінійної електропровідності точкових контактів на основі сполук TCNQ в середовищі газу, який видихається людиною;
- технологічна розробка оригінальних точково-контактів сенсорів на основі сполук TCNQ;
- створення експериментальних зразків на базі цієї технології;

- дослідження їх метрологічних характеристик в складних газових середовищах шляхом вимірювання електричної провідності цих сенсорів у рівноважному стані та під впливом складної газової суміші, якою є газ, що видихається людиною;
- проведення статистичного аналізу отриманих результатів для пошуку критеріїв відбору сенсорів з характеристиками, що відтворюються.

### 5.3. Методика проведення експериментів

Створення надчутливих мікроконтактних сенсорів для аналізу складних газових середовищ має велике значення для розвитку технологій в новій області досліджень наносенсорів [5, 178]. У даній роботі були розроблені лабораторні зразки мікроконтактних наносенсорів на основі органічного провідника. Для отримання газочутливих елементів використовувалася сполука, що утворюється внаслідок хімічної реакції між відомим органічним провідником 7,7,8,8-тетраціанохінодіметаном (TCNQ) та катіоном N-алкілхінолінія (N-Alk-iso-Qn). Органічний провідник [N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-iso-Qn](TCNQ)<sub>2</sub> був синтезований в лабораторії хімічного факультету Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Процедура синтезу докладно описана в роботі [179]. Слід зазначити, що чистота вихідних речовин грає важливу роль в процесі синтезу і суттєво впливає на параметри кінцевої сполуки. Наявність домішок може призвести до невідтворюваності складу і параметрів синтезованої сполуки. Крім того, в більшості випадків органічні речовини розкладаються при зберіганні в лабораторних умовах. Тому їх необхідно очищувати задля отримання сполуки з прогнозованими характеристиками. Очищення вихідної речовини TCNQ проводилася з використанням обладнання, яке було розроблено у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна (технологія процесу описана в роботі [180]).

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

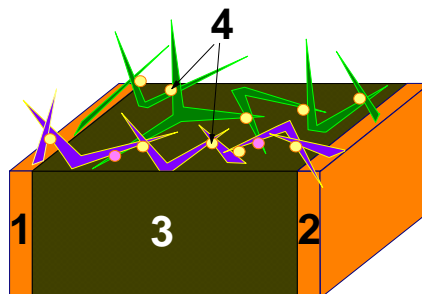


Рис. 5.1. Загальний вигляд мікроконтактного газочутливого елемента на основі мезоскопічної мультиструктури сполуки TCNQ. 1,2 – струмопідвідні електроди; 3 – діелектрична підкладка; кружечками (4) показано точкові контакти Янсона між голчастими кристалами сполуки TCNQ.

Для отримання газочутливої речовини використовувався насичений розчин солі  $[N-C_4H_9-iso-Qn](TCNQ)_2$  в органічному розчиннику з високою пружністю пару. Це забезпечувало швидке випаровування розчинника при нормальних умовах (в умовах кімнатних температур). Чутливі елементи було виготовлено з використанням оригінальної електрохімічної технології, яка дозволила сформувати мезоскопічну мікроконтактну мультиструктуру, що складається зі стійких мікроконтактних елементів (точкових контактів Янсона), які утворилися між краями або бічними поверхнями голчастих кристалів сполуки TCNQ в процесі їх зростання (Рис. 5.1). Такий процес отримання мікроконтактної мультиструктури можна вважати прямою аналогією до методу зсуву Чубова у МКС Янсона [1, 2]. Кожен з елементів даної мультиструктури є одним мікроконтактним сенсором, а створена таким чином мультиструктура являє собою унікальну мікроконтактну матрицю, яка реалізує мікроконтактний газочутливий ефект [4, 173] на практиці. Мікроконтактна сенсорна матриця може включати понад 300 точкових контактів Янсона на одному  $\text{мм}^2$  поверхні.

Використовуючи оригінальні препаративні і технологічні підходи, в роботі вдалося створити мультиструктурні зразки сенсорів активного типу.



Ці зразки містять джерело енергії, яке дозволяє без використання зовнішнього джерела струму реєструвати зміни електричної провідності сенсора при впливі газу. Джерело енергії сенсора формується на границі контакту міді з органічним провідником при електрохімічному синтезі даної мультиструктури.

Передумовою для створення сенсорів активного типу стала загальноприйнята концепція електрохімічних процесів на міжфазній границі. Найпростіша двохелектродна електрохімічна схема включає до себе дві міжфазні границі, що виникають в області контакту електроліту з твердою фазою кожного з електродів. Природа носіїв заряду змінюється на границі розділу фаз при протіканні струму в ланцюзі. Цей процес є пов'язаним з генерацією продуктів електрохімічних реакцій, які супроводжуються низкою супутніх ефектів, що пов'язані з гальмуванням транспортних процесів в зоні реакції, а також фазових перетворень. Ці перетворення забезпечуються енергією зовнішнього електричного поля. Поляризація електрода, тобто зміщення потенціалу електрода, є якісним вираженням споживання енергії. За певних обставин речовини, що синтезовані в процесі електролізу, можуть бути зафіксовані на поверхні твердої фази електрода. В цьому випадку природа електрода трансформується. Цю зміну можна виявити шляхом порівняння стаціонарних потенціалів електрода без струму до та після електролізу. Будь-яке розходження в значеннях буде вказувати на те, що на міжфазній границі відбуваються нові обмінні процеси, тобто створюється новий електрод. Різниця потенціалів електрода, яка є стабільною в часі без протікання струму, вказує на наявність накопиченої електричної енергії. Зразки мікроконтактних сенсорів активного типу, що було сконструйовано таким чином, здатні працювати автономно без зовнішнього джерела струму. Дана обставина буде сприяти мініатюризації сенсорних пристроїв, розроблених на основі мікроконтактних сенсорів.

У якості багатокомпонентної газової суміші в цих дослідженнях було використано газ, що видихається людиною. Як було згадано вище, цей газ є

складною сумішшю газів, що мають різне ендогенне походження та виділяються в дихальних шляхах, шлунково-стравохідному тракті та в порожнині рота [181]. На цей час було ідентифіковано і описано в науковій літературі аж до 6 сотень різноманітних летючих органічних компонентів, що є її складовими, а загалом газ, що видихається людиною, вміщує понад 2000 компонентів [181]. Останнім часом проблема аналізу видихуваного газу привернула до себе велику увагу, оскільки наявність і концентрація тих чи інших її компонентів залежать від метаболічного стану людини. Дана обставина дозволяє використовувати газ, що видихається людиною, для пошуку маркерів певних станів його організму і, таким чином, розробляти неінвазивні методи діагностики різних захворювань, що робить дуже важливими і перспективними подібні дослідження. Отримані результати будуть мати велике значення для розробки портативних діагностичних приладів.

У даній роботі досліджено і протестовано 49 зразків точково-контактних сенсорів, що створено на основі провідної сполуки  $[N-C_4H_9\text{-iso-Qn}](TCNQ)_2$ . В дослідях вивчалася зміна їх електропровідності під впливом складної газової суміші (газу, що видихається людиною). Вимірювальна схема <sup>3</sup>пристрою для реєстрації наведена в § 2.6.2. Однією з ключових його особливостей є те, що він може працювати і в двоканальному режимі: у цьому випадку використовується тримач з двома гніздами для фіксації сенсорів, що дозволяє одночасно вивчати в однакових умовах відгуки двох сенсорних матриць.

Процес реєстрації відповідного сигналу складався з декількох етапів: за командою дослідника волонтер розміщує в роті одноразовий мундштук тримача з вбудованим датчиком; тримає його там протягом однієї хвилини; а потім, за командою дослідника, вилучає його з рота. Сигнал, який був

---

<sup>3</sup> цей пристрій може бути використано в майбутньому в якості моделі для розробки персонального портативного інструменту для технологій неінвазивної діагностики

вимірний пристроєм таким чином, автоматично передавався на комп'ютер. Реєстрація та обробка результатів проводилися з використанням оригінального програмного забезпечення, яке створено у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна. Обидва зазначені підходи до вимірювань дозволяли отримувати відтворювані результати.

#### **5.4. Експериментальні результати та їх обговорення**

Дослідження сенсорних мікроконтактних матриць [82] виявило істотну відмінність їх властивостей від аналогічних параметрів звичайних хімічних плівкових та наноструктурних сенсорів. Звичайні хімічні сенсори демонструють криву відгуку на вплив газу, яка складається з одного монотонного екстремуму. Така залежність містить тільки інформацію про наявність чи відсутність досліджуваної речовини і в деяких випадках дозволяє судити про її концентрацію. Таким чином, звичайні датчики працюють тільки в режимі сигналізації по типу «так/ні».

Мікроконтактна мультиструктура забезпечує отримання істотно більшого обсягу даних про досліджувану газову суміш. Електропровідність досліджених зразків проявляє суттєвий немонотонний характер під впливом видихуваного газу людини. Внаслідок цього мікроконтактні наносенсори мають складну криву відгуку на дію газової суміші: вона містить спектральну інформацію як про склад досліджуваного середовища, так і про взаємодію її компонентів [8]. Тим самим мікроконтактні сенсори дозволяють проводити ефективний аналіз видихуваного газу і служать інструментом для розробки методів неінвазивної діагностики станів організму людини [5, 182].

Дія газів на сенсорні елементи активного типу на основі аніон-радикальної солі  $[N-C_4H_9-iso-Qn](TCNQ)_2$  призводить до зменшення опору газочутливого шару, що викликає зміну струму в ланцюзі сенсору. Це дозволяє вивчати реакцію сенсорів шляхом електричних вимірювань. В результаті дослідів було встановлено, що в рівноважному стані (до контакту з видихуваним газом) опір більшості зразків сенсорів перевищує 200 МОм. Отримані дані наводять на твердження, що електропровідність сенсорів

активного типу в рівноважному стані дуже мала і можливо припустити, що будь-який струм в сенсорі при цьому відсутній. В момент видиху опір сенсора різко падає на 2-3 порядки до величини нижче 0,5 МОм, а потім після припинення впливу знову повертається до початкового значення.

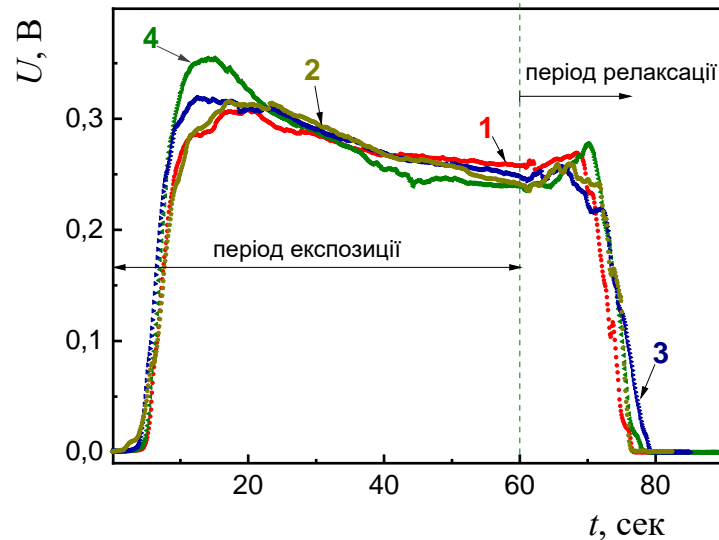


Рис. 5.2. Характерний вигляд кривої відгуку сенсорів на основі точково-контактної мультиструктури органічного провідника на дію газу, що видихається людиною.

1-4 – результати чотирьох послідовних вимірювань.

$U$  – падіння напруги на сенсорі,  $t$  – час.

Типові залежності падіння напруги на сенсорі в часі під впливом газу, що видихається людиною, представлені на рисунку 5.2. Ці залежності називаються також криві відгуку сенсора на дію газу. Спостерігається значна зміна електропровідності точково-контактного сенсора, яка має немонотонний характер. Завдяки високій швидкодії точково-контактних сенсорних зразків та забезпеченню стабільних умов проведення експериментів спостерігається висока відтворюваність результатів. Газ, що видихається людиною, може змінюватись в часі при виділенні різних продуктів метаболізму людини. Він також вміщує багату кількість компонентів з різномінітними хімічними властивостями, які можуть взаємодіяти один з одним. Тому при дослідженнях у складних газових середовищах вкрай важливо забезпечити проведення послідовних

вимірювань за короткий проміжок часу. Точково-контактні сенсори дозволяють виконувати один цикл вимірювань їх електропровідності під впливом газу, що видихається людиною, за 2-3 хвилини, що забезпечує таким чином практичну незмінність умов експерименту при послідовних вимірюваннях.

Зміна падіння напруги на сенсорі в часі обумовлена тим, що протягом дії видихуваного газу певні компоненти газової суміші, що видихається людиною, адсорбуються мікроконтактною газочутливою матрицею, завдяки чому значно покращуються її провідні властивості, тобто цей процес супроводжується зростанням струму в ланцюзі сенсора. Це легко бачити на частині кривої  $U(t)$  (Рис. 5.2), яка відповідає періоду експозиції зразка в газовому середовищі. В результаті дії видихуваного газу на поверхні сенсора виникає зсув адсорбційно-десорбційної рівноваги, яка має місце в умовах контактування газочутливої речовини з атмосферним повітрям [183]. Швидкість адсорбції прямо пропорційна до концентрації молекул газу, що адсорбуються, та до поверхневої концентрації вакантних активних центрів [183]. При подальшому контакті сенсора з видихуваним газом швидкість адсорбції поступово знижується з-за зменшення концентрації активних центрів. Після припинення дії видихуваного газу починається десорбція молекул газової суміші в умовах контакту з атмосферою та відновлення початкового поверхневого стану газочутливої речовини, що веде до збільшення опору сенсора. Різкий, практично безінерційний перехід електропровідності зразка у фазу релаксації після припинення безпосереднього контакту його поверхні з видихуваним газом може свідчити про переважний внесок низькоенергетичної фізичної адсорбції зовнішніх шарів адсорбованих молекул.

Швидка зміна електропровідності зразків, що досліджувались, після припинення впливу газу, тобто під час релаксації сенсора, обумовлена оригінальними властивостями точкових контактів Янсона. Як вже зазначалося, у струмовому стані в точкових контактах Янсона виникає

ситуація, коли електрони прискорюються електричним полем в області точкового контакту та набувають надлишкової енергії. В результаті формується нерівноважна функція розподілу електронів, яка може релаксувати при розсіюванні електронів на інших квазічастинках або різноманітних дефектах. Атоми або молекули газу, що адсорбуються на поверхні каналу провідності точкового контакту, викликають появу викривлень кристалічної структури, або інших типів дефектів, що призводить до скорочення довжини вільного пробігу електронів поблизу сайтів адсорбатів. Завдяки цьому електрони ефективно взаємодіють з адсорбованими атомами та молекулами газу та спроможні передати їм свою надлишкову енергію. Додаючи до цього надвисоку щільність струму, яка в точкових контактах Янсона при кімнатних температурах досягає  $10^7$  А/см<sup>2</sup> [4], ефективність взаємодії нерівноважних електронів з адсорбованими атомами та молекулами газу значно помножується у порівнянні з ситуацією в однорідних зразках. Як наслідок, електрони швидко передають свою надлишкову енергію в процесі взаємодії. Це спричиняє швидку десорбцію атомів та молекул газу та очищення поверхні каналу провідності точкового контакту з подальшим вивільненням енергії поза його межами. У свою чергу це веде до швидкої зміни електропровідності та релаксації точково-контактного сенсора.

В попередніх роботах було доведено, що солі TCNQ можуть виявляти особливу чутливість до дії газу, який видихається людиною [183]. Також встановлено, що при контакті з газом, що видихає людина, плівкові зразки цих матеріалів змінюють свої провідні властивості. І показово, що винайдений газочутливий ефект спостерігається як у вакуумі, так і при знаходженні зразка в умовах атмосфери. Було також доведено, що особливості електронного спектру квазіодновимірних органічних провідників обумовлюють сенсорні властивості цих сполук [180]. При експозиції аніон-радикальної солі  $[N-C_4H_9-iso-Qn](TCNQ)_2$  в середовищах

низки широко розповсюджених газів з концентрацією до  $10^4$  ppm значного впливу на електропровідність зразків не було виявлено [184].

Експериментально доведено, 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 вище 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 5.2, можна зробити висновок, що мікроконтактна мультиструктура демонструє інтегральний 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.

Слід особливо зауважити добру відтворюваність результатів для одного і того ж зразка сенсору під впливом видихуваного газу приблизно однакового складу (Рис. 5.2). Оскільки відомо [7], що видихуваний газ людини – це середовище, склад якого змінюється в часі, то для демонстрації відтворюваності результатів проводилось декілька послідовних вимірювань відгуку сенсорів з залученням добровольця до досліджень натщесерце. У той же час сенсори на основі мікроконтактної мультиструктури солі TCNQ відображають особливості «профілю видихуваного газу» різних волонтерів (Рис. 5.3). Після проведення вимірювань сигналу на дію видихуваного газу різного складу спостерігалася повна релаксація зразків сенсорів до первинного стану в умовах атмосферного повітря. Така властивість мікроконтактної мультиструктури солі TCNQ є важливою передумовою для продовження досліджень та розробки оригінальних сенсорів, які здатні

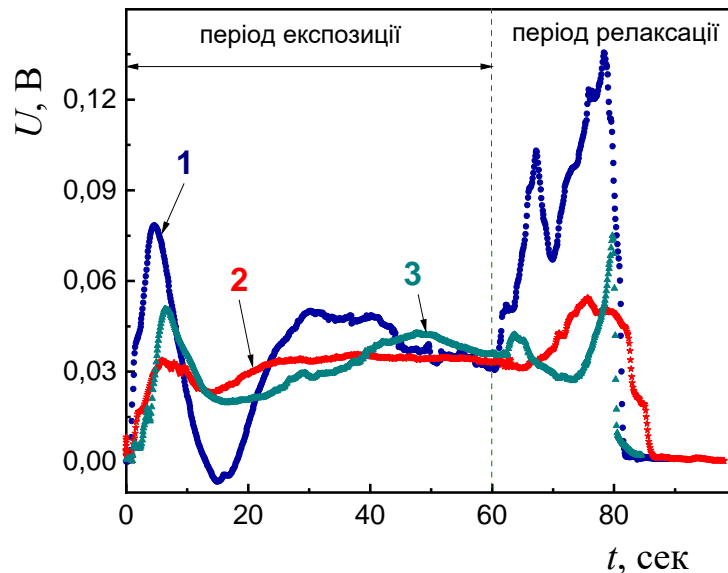


Рис. 5.3. Приклад зміни електропровідності сенсорів з плином часу у залежності від складу видихуваного газу різних добровольців. 1-3 – результати вимірювань для трьох добровольців.  $U$  – падіння напруги на сенсорі,  $t$  – час.

працювати в умовах оточуючого середовища та використовуватись для розробки методів неінвазивної діагностики станів організму людини [82].

### 5.5. Розробка критеріїв відбору сенсорів з відтворюваними характеристиками

З метою виявлення критеріїв для відбору уніфікованих партій зразків сенсорів було проведено дослідження з залученням пар сенсорів в одному експерименті (для однотипного газового середовища).

На рисунку 5.4 показано залежності падіння напруги на мікроконтактних сенсорах мультиструктурного типу в часі, що були отримані в результаті їх взаємодії з газовим середовищем. Ці криві було зареєстровано за допомогою двох різних сенсорів, які було використано для аналізу видихуваного газу двох різних добровольців. Ліва частина кривих відгуку в діапазоні 0-60 сек характеризує період експозиції ( $t_1$ ) сенсора в середовищі видихуваного газу людини. Права частина кривих відгуку описує стан сенсора після припинення впливу на нього з боку видихуваного газу (після переміщення чутливого елемента в навколишнє повітряне середовище). При цьому сенсори релаксують до первісного



рівноважного стану (період релаксації  $t_2$ ).

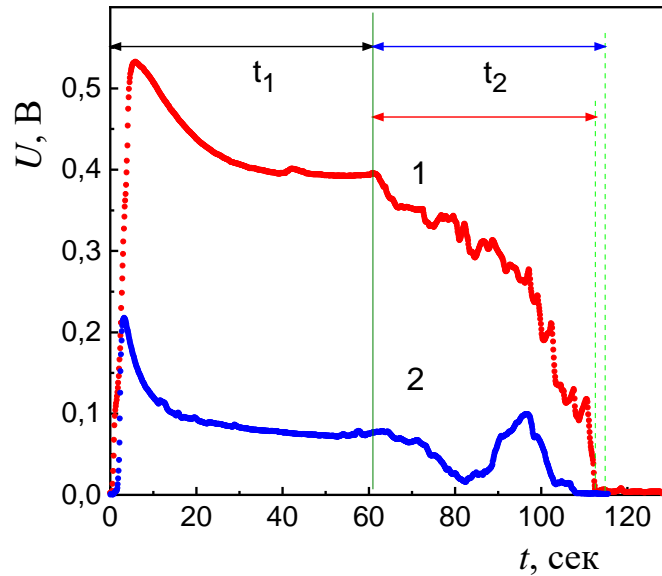


Рис. 5.4. Криві відгуку мікроконтактних наносенсорів на основі сполук TCNQ на вплив видихуваного газу двох добровольців.  $U$  – напруга,  $t$  – час,  $t_1$  – час впливу,  $t_2$  – час релаксації.

Як можна бачити з представлених залежностей, криві відгуку мають немонотонну структуру, яка відображає індивідуальний «профіль газової суміші», що видихається людиною (див. також [8, 82]). Криві відгуку мікроконтактних сенсорів характеризуються набором параметрів, які можуть бути використані не тільки для аналізу видихуваного газу, а також служити критерієм для оцінки відтворюваності роботи самих сенсорів. З цією метою можна розглянути наступні параметри кривої відгуку сенсора [185]: абсолютне значення максимуму експозиції; абсолютне значення максимуму релаксації; ордината кінцевого сегмента фази впливу (значення сигналу в кінці впливу); відношення висоти частини максимуму релаксації, що вимірюється від значення сигналу на початку релаксації, до абсолютної висоти максимуму релаксації; нахил початкової ділянки фази впливу; нахил початкового відрізка фази релаксації; нахил останнього відрізка фази релаксації; час експозиції; час релаксації.

На прикладі залежностей, які представлені на рисунку 5.4, можна бачити, що криві відгуку мають ряд явно виражених відмінностей. До них

можна віднести, зокрема, різну інтенсивність мікроконтактного спектрального «профілю видихуваного газу», специфічний характер особливостей на кожній кривій і різні тривалості часу релаксації. При розробці нового методу діагностики станів організму людини одним з головних завдань дослідника є забезпечення відтворюваності властивостей і параметрів створюваних сенсорних зразків. Вирішення цього завдання дозволить бути впевненим, що всі зазначені відмінності на кривих відгуку (як показано на рисунку 5.4) є пов'язаними винятково з характеристиками газу, що видихається людиною, і не мають відношення до можливих варіацій властивостей самого сенсорного пристрою. В цьому випадку параметри кривих відгуку будуть з високою точністю відображати винятково індивідуальний «профіль видихуваного газу» конкретної людини і не мати жодного відношення до особливостей конкретного сенсору. Такий підхід має забезпечити високу селективність і специфічність при діагностиці станів організму.

Для відбору близьких за параметрами зразків в партії сенсорів, що досліджувались, був застосований метод кластерного аналізу [186]. Для того, щоб мінімізувати вплив можливої зміни складу видихуваного газу на параметри сенсорів, вимірювання кривих відгуку сенсорів були проведені за короткий період з дотриманням методики вимірювань, яка розроблена нашою науковою групою та застосовується при розробці методів медичної діагностики [185]. Реакція сенсорів на вплив видихуваного газу реєструвалася вранці натщесерце в режимі впливу протягом однієї хвилини. Відтворюваність результатів контролювалася шляхом реєстрації декількох послідовних реакцій сенсора на дію видихуваного газу.

Кластерний аналіз (докладний опис методу представлено в §1.8.2) є одним з ефективних прийомів системного наукового пошуку [186]. Оскільки предмет дослідження в даній роботі (складний сенсорний образ метаболічного профілю людини) має явно виражений кількісний

багатопараметричний характер, вибір такого аналітичного прийому можна вважати цілком доцільним.

Слід зазначити, що навіть для того ж самого сенсора, зміна у часі стану та складу газу, що видихається людиною, може призводити до зміни параметрів сигналу відгуку в різних циклах проведення експериментів. У разі ж значної кількості зразків вказаний фактор чинить ще більший вплив. Це призводить до додаткових складнощів при відборі близьких за характеристиками зразків з використанням всього обсягу зазначених вище параметрів, тобто при проведенні кластерного аналізу в багатовимірному евклідовому просторі з максимальним урахуванням всіх властивостей сенсорних елементів. В цьому випадку в результаті мінливості умов проведення різних експериментів є можливість отримання заниженої оцінки при формуванні кластерів та відборі близьких за параметрами зразків. З метою спростити завдання, було уніфіковано умови проведення експериментів згідно із зазначеною вище методикою вимірювань [185], яка застосовується при розробці методів медичної діагностики. З тією ж метою кількість відібраних для розрахунків характеристичних параметрів було обмежено лише тільки тими, які вже показали себе [5, 8], як важливі маркери певних станів організму людини.

На рисунку 5.5 показано розподіл зразків сенсорів в тривимірному просторі, сформованому в наведених координатах  $U$  (дивись §1.8.2), що співствлені максимуму експозиції, максимуму релаксації і часу релаксації за формулою (1.29). Як видно з представлених результатів, спостерігається досить висока «купчастість» точок в розглянутому просторі. З огляду на природний дрейф параметрів, що визначають умови експерименту, можна зробити висновок про достатньо високий технологічний рівень процесу створення мікроконтактних сенсорів. У той же час подальше вдосконалення технології обумовлює необхідність кількісної оцінки ступеня технологічної досконалості. До того ж високі вимоги, що пред'являються до якості методів діагностики, припускають наявність додаткових критеріїв відбору сенсорних

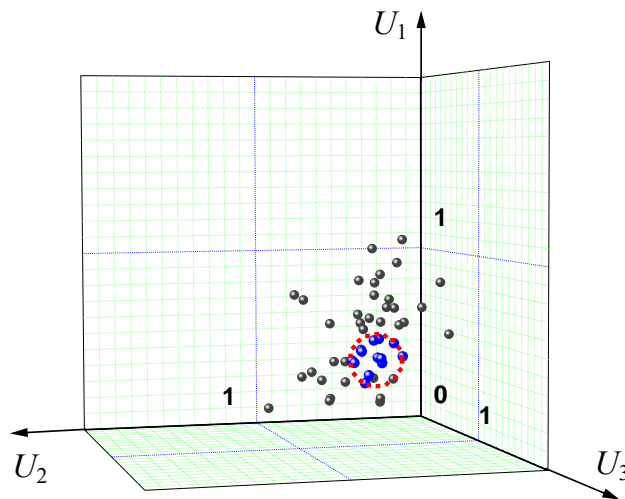


Рис. 5.5. Розподіл зразків сенсорів в тривимірному просторі, який сформовано в наведених координатах  $U$ :  $U_1$  – для максимуму експозиції ( $Max_1$ );  $U_2$  – для максимуму релаксації ( $Max_2$ ); та  $U_3$  – для часу релаксації ( $t_2$ ).

зразків з найбільш близькими параметрами. Саме ці можливості в повній мірі надає кластерний аналіз. На базі трьох основних характеристик: максимуму експозиції, максимуму релаксації і часу релаксації було визначено евклідові відстані між усіма парами вибірки, що необхідно для вибору найбільш близьких зразків. Зразки сенсорів, що зображені на рисунку 5.5 синіми кулями, формують кластер з граничною евклідовою відстанню 0,27, до складу якого належать 11 зразків.

Розрахунки показують, що результати кластерного аналізу добре корелюють з розподілом створених зразків в просторі реальних параметрів. При цьому кількісною оцінкою ступеня технологічної досконалості (т.зв. критеріальний чинник технологічної досконалості – КЧ) може бути співвідношення між потужністю максимального кластера та обсягом аналізованої вибірки для даної граничної евклідової відстані. Очевидно, у граничному випадку партія виготовлених сенсорних елементів може являти собою монокластерну вибірку зі співвідношенням КЧ, яке дорівнює одиниці, при нульовій граничній евклідовій відстані. Природно, що така сингулярна локалізація в просторі характеристичних параметрів практично недосяжна. Для нашого об'єкта у вигляді партії сенсорних елементів  $КЧ_{0,27}=0,225$ .

Щоб оцінити ефективність використаного підходу, було відібрано два довільних зразка зі сформованого кластера і проведено експеримент по реєстрації характеристик цих сенсорів в однакових газових середовищах (це дозволяє зробити згаданий і описаний вище портативний прилад у двоканальному режимі). Для цього зразки було одночасно розміщено у тримачі двоканального пристрою для вимірювання сигналу відгуку сенсорів, за допомогою якого було проведено паралельні вимірювання електропровідності сенсорів в одному й тому ж середовищі газу, що видихається волонтером. Результати вимірювань представлені на рисунку 5.6.

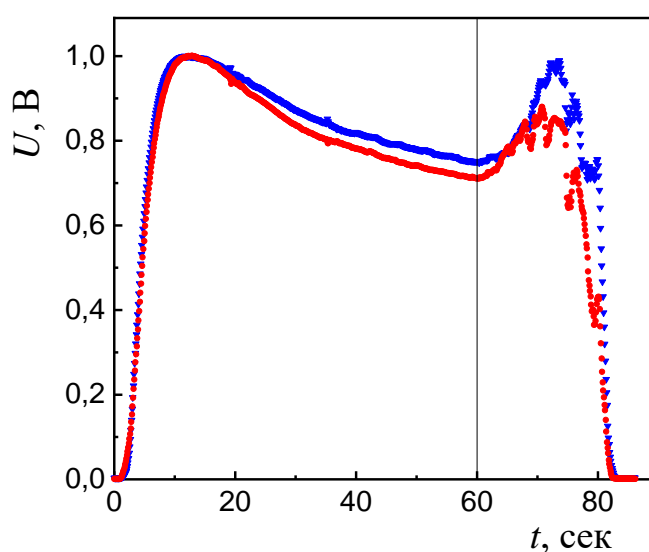


Рис. 5.6. Сигнали відгуку двох сенсорів, що було взято з кластера (який показано на рисунку 5.5) на дію видихуваного газу однакового складу.

У ході проведеного експерименту виявилось, що сенсорні образи обраних елементів в межах експериментальних похибок виявляють добру збіжність. Невеликі відмінності в інтенсивності кривих, які показано на рисунку 5.6, можуть бути пов'язані з варіаціями потужності внутрішнього джерела енергії, яке формується при створенні сенсорних елементів активного типу, а також з можливим для різних зразків сенсорів відхиленням режиму протікання струму від того, що є найбільш сприятливим для прояву мікроконтактного газочутливого ефекту. Як відомо з МКС Янсона [1, 2], відхилення від балістичного режиму протікання струму призводять до

зниження інтенсивності мікроконтактних спектрів. В умовах технології синтезу мікроконтактної мультиструктури на основі сполук TCNQ, що була використована в даній роботі, не виключена ситуація, коли частина мікроконтактів сенсорної матриці можуть мати неідеальну кристалічну структуру. Це може призводити до відхилення від оптимальних умов протікання струму та передачі енергії атомам, що адсорбуються на поверхню контакту під час занурення сенсора в газове середовище. У свою чергу, зниження ефективності енергетичної складової процесу взаємодії носіїв заряду в контакті з атомами газового середовища здатне викликати зменшення вкладу зазначених процесів в інтенсивність сигналу відгуку сенсора. При цьому кількість та стан особливостей (максимумів) на мікроконтактних спектрах «профілю видихуваного газу» залишається незмінним. Як видно з рисунку 5.6, тонка структура мікроконтактних спектрів «профілю видихуваного газу» зберігається при переході від одного зразка до іншого. Особливо добрим є те, що спостерігається повна відтворюваність сигналу відгуку сенсорів для такого важливого для медичної діагностики [5, 8] параметру, яким є час релаксації  $t_2$ . З точки зору МКС Янсона в цьому немає нічого дивного, так як час  $t_2$  відновлення сенсора (релаксація) описує інтегроване значення енергії адсорбованих компонентів видихуваного газу пацієнтів, тобто є своєрідним аналогом енергетичної протяжності мікроконтактного спектра електрон-фононої взаємодії.

Аналогічні результати отримані і для інших пар елементів кластера. Це дозволяє вважати виділений кластер при граничній евклідовій відстані 0,27 релевантною партією виробів, які можна розглядати як однорідні і використовувати в якості сенсорних елементів для дослідження складу складних газових сумішей, зокрема, в клінічній практиці для неінвазивної діагностики на основі аналізу газу, що видихається людиною.

Таким чином, в даній роботі був вперше запропонований 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 мікроконтактних сенсорів в складному багатокомпонентному середовищі газу, що видихається людиною. З урахуванням великої кількості параметрів, які характеризують криві відгуку мікроконтактних 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 мікроконтактних 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 до розділу 5**

У даній роботі:

- вперше створено зразки газочутливих сенсорів, які є мезоскопічною мультиструктурою точкових контактів Янсона на основі органічного шаруватого провідника  $[N-C_4H_9-iso-Qn](TCNQ)_2$ ;
- вперше виявлено, що створені точково-контактні газочутливі елементи демонструють спектральний відгук на дію газу, що видихається людиною;
- вперше запропоновано науковомірий критерій відбору однорідних сенсорів в партіях зразків на основі сенсорних матриць.

## ВИСНОВКИ

Метою дисертаційної 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 зазначеної мети в даній роботі було проведено дослідження за методом МКС Янсона нелінійної електропровідності точкових контактів з цих низьковимірних сполук в умовах надвисокої щільності струму; для органічного провідника на основі солей TCNQ було вивчено вплив на його електропровідність різних газових середовищ (в межах прояву мікроконтактного газочутливого ефекту).

Достовірність даних, що було отримано в даній роботі, є гарантованою завдяки застосуванню методів та методик, які було реалізовано на обладнанні з використанням апробованого багаторічною практикою устаткування, що було докладно описано в розділі 2.

Інтерпретація отриманих результатів була проведена в межах теоретичних моделей (посилання на які є в розділі 1), що існують на цей час і опробовані іншими незалежними методами досліджень.

Узагальнюючи проміжні висновки, що представлено в кінці кожного розділу, сформулюємо список основних результатів даної дисертаційної роботи, які виносяться до захисту:

1. В кристалах нового шаруватого мезоскопічного надпровідника  $\text{SnNb}_5\text{Se}_9$  **вперше визначена** величина і температурна залежність надпровідної енергетичної щілини 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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 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 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.

\* \* \*

## ПОДЯКИ

*На завершення хочу висловити свою щирю вдячність усім, хто в той чи інший спосіб сприяв успішному завершенню цієї наукової роботи та оформленню її у вигляді кандидатської дисертації.*

В першу чергу, щира подяка моїм науковим керівникам: доктору фіз.-мат. наук, старшому науковому співробітнику *Геннадію Васильовичу Камарчуку* за цікавий та актуальний план цієї роботи, а також за неоціненну поміч та поради, які він надавав дисертанту на всіх етапах виконання роботи; також маю нагоду на знак світлої пам'яті висловити подяку моєму першому науковому керівникові – академіку НАН України, доктору фіз.-мат. наук, професору *Ігорю Кіндратовичу Янсону*, засновнику всесвітньовідомої школи мікроконтактної спектроскопії, за надану мені честь долучитись до цього яскравого колективу однопумців.

Хочу також висловити подяку доктору фіз.-мат. наук *Олександрю Івановичу Акименку*, під керівництвом якого дисертант пропрацював майже

два десятиліття і тому, без сумніву, може стверджувати, що усі основні навички вченого, що він має зараз, було розвинено саме завдяки його впливу.

Окрема подяка – кандидату фіз.-мат. наук *Андрію Володимировичу Савицькому* за цілу низку цікавих філософських дискусій, які, в решті решт, обумовили мотивацію дисертанта та надали йому моральну підтримку та натхнення.

З великим задоволенням маю подякувати усіх своїх співавторів за захоплюючу наукову співпрацю, що мала конкретні результати та наслідки як для розвитку науки та технологій, так і для самого дисертанта. Зокрема, я щиро вдячний кандидату технічних наук, доценту НТУ ХП *О.П.Поспелову*, доктору технічних наук, професору НТУ ХП *М.Д.Сахненку*, кандидату хімічних наук, доценту ХНУ ім. Каразіна *А.В.Кравченку*, спільна діяльність з якими дозволила розширити наукові уявлення дисертанта.

Щиро дякую всім співробітникам відділу «*мікроконтактної спектроскопії*» та відділу «*спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів*», на базі яких виконувалася ця робота, за підтримку творчої та дружньої атмосфери взаємопомічі у цих колективах.

Окрему подяку також хочу висловити нашій славній молоді, яка є містком у майбутнє, і яка успадкувала найкращі традиції колективу, що має назву «*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна Національної академії наук України*», зокрема кандидату фіз.-мат. наук *Наталі Мисько-Крутік*; кандидату фіз.-мат. наук *Ніні Гамаюновій*; кандидату фіз.-мат. наук *Дмитру Башлакову*; а також аспірантам (*Світлані Головки*, *Антону Клімкіну*, *Дмитру Гарбузу*, *Ганні Герус*) та дипломникам (*Максиму Маслівцю* та *Михайлу Романову*), з якими дисертант мав задоволення займатися спільною науковою діяльністю.

Не можу не згадати з великою шанобою мою шкільну вчительку, *Зіту Станіславовну*, яка відчинила мені двері до Світу Науки, причарувала математикою, та головне – навчила помічати людей, що мене оточують, та бути їм вдячним за їх підтримку та інтерес до мене.

Особливу подяку і свою любов віддаю матері, яка проявила неабияке терпіння і витримку та надавала підтримку на протязі виконання цієї роботи.

***З повагою, щирою вдячністю, та побажанням успіхів до всіх Вас !!!***

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Yu.G. Naidyuk, I.K. Yanson, Point-contact spectroscopy, Springer, New York, 2005.
- [2] A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1995.
- [3] Yu.G. Naidyuk, A.A. Kordyuk, Low Temp. Phys., **45** (2019) 1141.
- [4] G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, E. Faulques, I.K. Yanson, Europhys. Lett., **76** (2006) 575.
- [5] G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, L.V. Kamarchuk, I.G. Kushch, in: V.A. Karachevtsev (Ed.) Nanobiophysics: Fundamentals and Applications, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2015, Chapter 11, p. 327.
- [6] I.F. Schegolev, Phys. Stat. Sol. (a), **12** (1972) 9.
- [7] A. Amann, D. Smith, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp 570.
- [8] I. Kushch, N. Korenev, L. Kamarchuk, A. Pospelov, A. Kravchenko, L. Bajenov, M. Kabulov, A. Amann, G. Kamarchuk, J. Breath Res., **9** (2015) 047111.
- [9] 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, **4** (2016) 32.
- [10] Г.В. Камарчук, А.П. Поспелов, Д.А. Гарбуз, В.А. Гудименко, Л.В. Камарчук, А.С. Заика, А.М. Плетнев, А.В. Кравченко, Біофізичний вісник, **2** (2017) 66.
- [11] G.V. Kamarchuk, P.N. Chubov, V.A. Gudimenko, P. Molinie, A. Leblanc-Soreau, E.C. Faulques, in: E.C. Faulques, D.L. Perry, A.V. Yeremenko (Eds.) Spectroscopy of Emerging Materials, Kluwer Acad. Pub., NATO Sci. Ser., Boston, 2004, p. 289.
- [12] A.I. Akimenko, V.A. Gudimenko, ФНТ, **34** (2008) 1122.
- [13] A.I. Akimenko, F. Bobba, F. Giubileo, V.A. Gudimenko, S. Piano, A.M. Cucolo, ФНТ, **36** (2010) 212.
- [14] С.А. Головки, В.О. Гудименко, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, **35** (2014) 95.
- [15] V.A. Gudimenko, D.A. Harbuz, A.S. Klimkin, V.L. Vakula, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, Вісник ХНУ. Серія «Фізика», **27** (2017) 26.
- [16] G.V. Kamarchuk, P.N. Chubov, V.A. Gudimenko, P. Molinie, A. Leblanc-Soreau, E.C. Faulques, in: NATO Advanced Research Workshop “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials: Recent Advances towards New Technologies”. Program & Abstracts, Sudak (Crimea), Ukraine, 2003, p. 46.

- [17] N. Sakhnenko, M. Ved, V. Shtefan, Yu. Alexandrov, A. Kravchenko, V. Gudimenko, G. Kamarchuk, in book of abstracts: «ICEPOM-5», Ukraine, 2004, p. 82.
- [18] В.А. Гудименко, А.И. Акименко, у кн. абстрактів: X міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, Україна, 2011, р. 22.
- [19] В.А. Гудименко, А.И. Акименко, у кн. абстрактів: X міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, Україна, 2011, р. 24.
- [20] G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, A.V. Savitsky, V.A. Gudimenko, E. Faulques, in book of abstracts: Critical Phenomena under Extreme Impact. Special Meeting celebrating the 80-th Birthday of V.V. Eremenko, Kharkiv, 2012, p. P 21.
- [21] С. Головка, В. Гудименко, О. Поспелов, Г. Камарчук, у кн. абстрактів: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2013», Львів, Україна, 2013, р. А 8.
- [22] С.А. Головка, В.О. Гудименко, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук, in book of abstracts: Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів ІЕФ'2013, Ужгород, 2013, р. 118.
- [23] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.S. Klimkin, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, in book of abstracts: IV International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", Kharkiv, Ukraine, 2013, p. 30.
- [24] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, L.V. Kamarchuk, I.G. Kushch, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk, in book of abstracts: Third International Conference NBP-2013. Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects., Kharkov, 2013, p. 72.
- [25] С.А. Головка, В.А. Гудименко, Л.В. Камарчук, Е.Г. Куш, А.П. Поспелов, А.В. Кравченко, Г.В. Камарчук, у кн. абстрактів: XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, Україна, 2013, р. 18.
- [26] С. Головка, А. Клімкін, В. Гудименко, О. Поспелов, В. Фісун, Г. Камарчук, у кн. абстрактів: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014», Львів, 2014, р. 95.
- [27] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.S. Klimkin, A.P. Pospelov, V.V. Fisun, G.V. Kamarchuk, in book of abstracts: V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", Kharkiv, Ukraine, 2014, p. 175.
- [28] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk, in book of abstracts: Condensed Matter in Paris 2014. CMD25-JMS14, Paris, France, 2014, p. 74.

- [29] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, G.V. Kamarchuk, in book of abstracts: III Int. workshop on point-contact spectroscopy, Kharkiv, 2014.
- [30] G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, V.A. Gudimenko, S.A. Golovko, L.V. Kamarchuk, I.G. Kushch, in book of abstracts: III Int. workshop on point-contact spectroscopy, Kharkiv, 2014.
- [31] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, A.M. Pletnev, G.V. Kamarchuk, in book of abstracts: VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, Kharkiv, Ukraine, 2015, p. 124.
- [32] S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.M. Pletnev, G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Kravchenko, in book of abstracts: International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015), Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015, p. PMSNT-15.
- [33] С.А. Головки, А.С. Клишкин, В.А. Гудименко, А.П. Поспелов, А.В. Кравченко, Г.В. Камарчук, у кн. абстрактів: XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, Україна, 2015, р. 140.
- [34] И.К. Янсон, ЖЭТФ, **66** (1974) 1035.
- [35] И.О. Кулик, А.Н. Омельяничук, Р.И. Шехтер, ФНТ, **3** (1977) 1543.
- [36] И.К. Янсон, ФНТ, **9** (1983) 676.
- [37] И.К. Янсон, О.И. Шкляревский, ФНТ, **12** (1986) 899.
- [38] Ю.В. Шарвин, ЖЭТФ, **48** (1965) 984.
- [39] И.О. Кулик, Р.И. Шехтер, А.Г. Шкорбатов, ЖЭТФ, **81** (1981) 2126.
- [40] I.K. Yanson, I.O. Kulik, J. de Phys., **39** (1978) 1564.
- [41] И.О. Кулик, И.К. Янсон, ФНТ, **4** (1978) 1267.
- [42] Б.И. Веркин, И.К. Янсон, И.О. Кулик, О.И. Шкляревский, А.А. Лысых, Ю.Г. Найдюк, Модуляционная температурная спектроскопия элементарных возбуждений в ферромагнетиках с помощью микроконтактов, Изв. АН СССР. Сер. физ., 44 (1980) 1330-1338.
- [43] I.O. Kulik, Phys. Lett. A, **106** (1984) 187.
- [44] А.Н. Омельяничук, И.О. Кулик, Р.И. Шехтер, Письма в ЖЭТФ, **25** (1977) 465.
- [45] J.C. Maxwell, A Treatise of Electricity and Magnetism, Clarendon, Oxford, 1904.
- [46] A.G.M. Jansen, A.P. van Gelder, P. Wyder, J. Phys. C, **13** (1980) 6073.
- [47] Д. Лэмб, Р.К. Джеклевик, Молекулярные возбуждения в барьерах. I, у книзі: Туннельные явления в твердых телах, Мир, Москва, 1973, с. 223.

- [48] J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau, M.J.L. Sangster, *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 2336.
- [49] В.А. Хлус, А.Н. Омелянчук, *ФНТ*, **9** (1983) 373.
- [50] В.А. Хлус, *ФНТ*, **9** (1983) 985.
- [51] А.Ф. Андреев, *ЖЭТФ*, **46** (1964) 1823.
- [52] С.Н. Артеменко, А.Ф. Волков, А.В. Зайцев, *ЖЭТФ*, **76** (1979) 1816.
- [53] А.В. Зайцев, *ЖЭТФ*, **78** (1980) 221.
- [54] S.N. Artemenko, A.F. Volkov, A.V. Zaitsev, *Solid State Commun.*, **30** (1979) 771.
- [55] G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk, *Physical Review B*, **25** (1982) 4515.
- [56] А.В. Зайцев, *ЖЭТФ*, **86** (1984) 1742.
- [57] A.Plecenik, M.Grajcar, Š.Beňáčka, P.Seidel, A.Pfuch, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 10016.
- [58] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Zeitschrift für Physik B*, **64** (1986) 189.
- [59] Yu.D. Tretyakov, E.A. Goodilin, *Russian Chemical Reviews*, **69** (2000) 1.
- [60] Н.М. Плакида, *Высокотемпературные сверхпроводники*, Международная программа образования, Москва, 1996.
- [61] Ю.А. Изюмов, *Успехи физических наук*, **169** (1999) 225.
- [62] V.J. Emery, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2794.
- [63] C.M.Varma, S.Schmitt-Rink, Elihu Abrahams, *Solid State Commun.*, **62** (1987) 681.
- [64] Yu.B. Gaididei, V.M. Loktev, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **147** (1988) 307.
- [65] М.Н. Hamidian, S.D. Edkins, Chung Koo Kim, J.C. Davis, A.P. Mackenzie, H. Eisaki, S. Uchida, M.J. Lawler, E.-A. Kim, S. Sachdev, K. Fujita, *Nature Physics*, **12** (2016) 150.
- [66] C.C. Tsuei, J.R. Kirtley, *Reviews of modern physics*, **72** (2000) 969.
- [67] A.I. Akhiezer, I.Y. Pomeranchuk, *ЖЭТФ*, **36** (1959) 859.
- [68] D.J. Scalapino, E. Loh Jr., J.E. Hirsch, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 8190.
- [69] Masashige Matsumoto, Hiroyuki Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 2194.
- [70] M. Fogelström, D. Rainer, J.A. Sauls, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 281.
- [71] Y. Tanuma, Y. Tanaka, S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 214519.
- [72] M. Tortello, D. Daghero, The in: Alexander Gabovich (Ed.) *Superconductors – New Developments*, InTech, Rijeka, Croatia, 2015.
- [73] R.A. Klemm, C.T. Rieck, K. Scharnberg, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 5913.
- [74] Р.И. Шехтер, И.О. Кулик, *ФНТ*, **9** (1983) 46.

- [75] И.К. Янсон, А.В. Хоткевич, Атлас микроконтактных спектров электрон-фононного взаимодействия в металлах, Наукова думка, Киев, 1986.
- [76] Ю.Г. Найдюк, ФТТ, **32** (1990) 465.
- [77] J. Janata, Principles of Chemical Sensors, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009.
- [78] R.W. Cattrall, Chemical Sensors, Oxford University Press, Oxford, New York, Melbourne, 1997.
- [79] Ю.А. Вашпанов, В.А. Смынтына, Адсорбционная чувствительность полупроводников., Астропринт, Одесса, 2005.
- [80] N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, **108** (2005) 2.
- [81] G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Sensors, **10** (2010) 5469.
- [82] G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, I.G. Kushch, in: A.Amann, D.Smith (Eds.) Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine, Elsevier, Amsterdam, 2013, p. 265.
- [83] Г.В. Камарчук, А.П. Пospelov, А.В. Еременко, Е. Faulques, И.К. Янсон, Сенсорная электроника и микросистемные технологии, **4** (2007) 46.
- [84] G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, V.I. Belan, D.O. Harbuz, V.L. Vakula, L.V. Kamarchuk, Y.V. Volkova, Beilstein Journal of Nanotechnology, **11** (2020) 1631.
- [85] А.И. Орлов, Математика случая: Вероятность и статистика - основные факты (Учебное пособие), МЗ-Пресс, Москва, 2004.
- [86] Б. Дюран, П. Оделл, Кластерный анализ, Статистика, Москва, 1977.
- [87] И.Д. Мандель, Кластерный анализ, Финансы и статистика, Москва, 1988.
- [88] М. Жамбю, Иерархический кластер-анализ и соответствия, Финансы и статистика, Москва, 1988.
- [89] A.G.M. Jansen, F.M. Mueller, P. Wyder, Phys. Rev. B, **16** (1977) 1325.
- [90] П.Н. Чубов, И.К. Янсон, А.И. Акименко, ФНТ, **8** (1982) 64.
- [91] П.Н. Чубов, А.И. Акименко, И.К. Янсон, Способ получения прижимных микроконтактов между металлическими электродами. Патент № 834803, ФТИНТ, опубл. в Б.И. 30.05.1981, №20, с. 232 СССР, 1981, pp. 4.
- [92] Л.Я. Попилов, Л.П. Зайцева, Электрополирование и электротравление металлических шлифов, Металлургиздат, Москва, 1963.
- [93] К.Дж. Смитлз, Металлы. Справочник, Металлургия, Москва, 1980.
- [94] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Jongh, Physica C, **191** (1992) 485.

- [95] Н.Л. Бобров, Л.Ф. Рыбальченко, А.В. Хоткевич, П.Н. Чубов, И.К. Янсон, Устройство для получения охлаждаемого точечного контакта между металлическими электродами. Патент № 1631626, in: Ф.А. УССР (Ed.) опубл. в Б.И. 28.02.1991, №8 СССР, 1991, pp. 5.
- [96] E.L.Wolf, Principles of electron tunneling spectroscopy, Oxford University Press: Clarendon Press New York, 1985.
- [97] A.F. Hebard, P.W. Shumate, Rev. Sci. Instr., **45** (1974) 529.
- [98] I.K. Yanson, O.I. Shklyarevsky, Sov. J. Low Temp. Phys., **12** (1986) 899.
- [99] Д.К. Коллеров, Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии, Изд-во стандартов, Москва, 1980.
- [100] Л.В. Рейман, Техника микродозирования газов (Методы и средства для получения газовых смесей). Справочное пособие, Химия, Ленинград, 1985.
- [101] G.O. Nelson, Gas mixtures: preparation and control, Lewis Publishers, Chelsea, Ann Arbor, MI, 1992.
- [102] S.A. Golovko, Gudimenko, V.A., Pospelov, A.P., Kamarchuk, G.V., Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics., (2014) 95.
- [103] Iron-Based Superconductivity, Springer, 2015.
- [104] Dung-Hai Lee, Annual Review of Condensed Matter Physics, **9** (2018) 261.
- [105] E.Gati, A.E.Böhmer, S.L.Bud'ko, P.C.Canfield, Phys. Rev. Lett., **123** (2019) 167002.
- [106] Yu.G. Naidyuk, G. Fuchs, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, Phys. Rev. B, **93** (2016) 144515.
- [107] A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko, A.V. Terekhov, K. Rogacki, R.V. Vovk, E.P. Khlybov, A. Chroneos, Mater. Res. Express, **3** (2016) 076001.
- [108] J. Muller, Al5-type superconductors, Rep. Prog. Phys., **43** (1980) 641.
- [109] P. Molinié, A. Leblanc, E. Faulques, Z. Ouili, J.-C. Jumas, C. Ayache, in: E. Faulques (Ed.) Spectroscopy of Superconducting Materials, ACS Symp. Ser., ch. 2, American Chemical Society, Oxford University Press, Washington, D.C., 1999, p. 21.
- [110] A. Leblanc-Soreau, P. Molinié, J. Phys. IV France, **123** (2005) 95.
- [111] A. Leblanc-Soreau, P. Molinié, J. C. Jumas, Phys. stat. sol., **1** (2004) 1846.
- [112] Н.Л. Бобров, Рыбальченко, Л.Ф., Хоткевич, А.В., Чубов, П.Н., Янсон, И.К., Устройство для получения охлаждаемого точечного контакта между металлическими электродами, опубл. 28.02.91, Бюл. N 8, С.168, А.с. 1631626, 1991.
- [113] О.И. Шклярский, И.К. Янсон, Н.Н. Грибов, ФНТ, **14** (1988) 479.



- [114] Н.Л. Бобров, Л.Ф. Рыбальченко, М.А. Оболенский, В.В. Фисун, ФНТ, **11** (1985) 925.
- [115] G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, V.M. Bagatsky, V.G. Ivanov, P. Molinié, A. Leblanc, E.C. Faulques, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 073107.
- [116] A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, M.B. Lazareva, V.I. Sokolenko, Y.D. Starodubov, *Physica B*, **165-166** (1990) 1589.
- [117] G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, V.M. Bagatskii, A.V. Kravchenko, in: E.Faulques (Ed.) *Spectroscopy of Superconducting Materials*, American Chemical Society Symposium series 730, Oxford University Press, Washington D.C., 1999, p. 196.
- [118] Yu.G. Naidyuk, H. von Löhneysen, I.K. Yanson, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 16077.
- [119] N.-C.Yeh, C.-T.Chen, G.Hammerl, J.Mannhart, A.Schmehl, C.W.Schneider, R.R. Schulz, S.Tajima, K.Yoshida, D.Garrigus, M.Strasik, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 087003.
- [120] D. Daghero, R.S. Gonnelli, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, *Int. J. Mod. Phys. B*, **17** (2003) 649.
- [121] Y. Dagan, G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 177004.
- [122] A. Kohen, G. Leibovitch, G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 207005.
- [123] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, *Rep. Prog. Phys.*, **63** (2000) 1641.
- [124] M. Sigrist, D.B. Bailey, R.B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 3249.
- [125] Jian-Xin Zhu, B. Friedman, C.S. Ting, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 3353.
- [126] Jian-Xin Zhu, C.S. Ting, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 3038.
- [127] M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L.H. Greene, F. Xu, J. Zhu, C.A. Mirkin, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 277.
- [128] M. Aprili, E. Badica, L.H. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 4630.
- [129] L.H. Greene, M. Covington, M. Aprili, E. Badica, D.E. Pugel, *Physica B*, **280** (2000) 159.
- [130] R. Krupke, G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 4634.
- [131] F. Giubileo, F. Bobba, A.M. Cucolo, A.I. Akimenko, *Int. J. Mod. Phys. B*, **14** (2000) 3080.
- [132] D. Rainer, H. Burkhardt, M. Fogelström, J.A. Sauls, *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (1998) 2040.
- [133] Amlan Biswas, P. Fournier, M.M. Qazilbash, V.N. Smolyaninova, Hamza Balci, R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 207004.

- [134] M.M. Qazilbash, Amlan Biswas, Y. Dagan, R.A. Ott, R.L. Greene, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 024502.
- [135] A.I. Akimenko, G. Goll, I.K. Yanson, H. v. Löhneysen, R. Ahrens, T. Wolf, H. Wühl, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **82** (1991) 5.
- [136] A.I. Akimenko, V.A. Gudimenko, *Physica C*, **251** (1995) 97.
- [137] G. Roth, P. Adelmann, R. Ahrens, B. Blank, H. Bürkle, F. Gompf, G. Heger, M. Hervieu, M. Nindel, B. Obst, J. Pannetier, B. Raveau, B. Renker, H. Rietschel, B. Rudolf, H. Wühl, *Physica C*, **162-164** (1989) 518.
- [138] B.L. Blackford, *Review of Scientific Instruments*, **42** (1971) 1198.
- [139] С.И. Белобородько, А.Н. Омелянчук, *ФНТ*, **17** (1991) 994.
- [140] С.И. Белобородько, *ФНТ*, **29** (2003) 868.
- [141] J.L. Smith, J.S. Brooks, C.M. Fowler, B.L. Freeman, J.D. Goettee, H. W.L., J.C. King, P.M. Mankiewich, E.I. De Obaldia, M.L. O'Malley, D.G. Rickel, W.J. Skocpol, *Journal of Superconductivity*, **7** (1994) 269.
- [142] Yu.G. Naidyuk, R. Häussler, H.v. Löhneysen, *Physica B*, **218** (1996) 122.
- [143] Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 012502.
- [144] W. Belzig, C. Bruder, M. Sigrist, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 4285.
- [145] J.W. Ekin, Yizi Xu, S. Mao, T. Venkatesan, D.W. Face, M. Eddy, S.A. Wolf, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 13746.
- [146] L. Alff, S. Kleefisch, U. Schoop, M. Zittartz, T. Kemen, T. Bauch, A. Marx, R. Gross, *Eur. Phys. J. B*, **5** (1998) 423.
- [147] *Tunneling phenomena in solids*, Plenum Press, New York, 1969.
- [148] T.Löfwander, V.S.Shumeiko, G.Wendin, *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) R53.
- [149] G. Deutscher, *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005) 109.
- [150] G.E. Blonder, M. Tinkham, *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 112.
- [151] A.I. Akimenko, G. Goll, H.v. Löhneysen, V.A. Gudimenko, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 6409.
- [152] G. Goll, K. Seemann, G. Bräuchle, H.v. Löhneysen, A. Erb, G. Müller-Vogt, A.I. Akimenko, I.K. Yanson, *Sov. J. Low Temp. Phys.*, **18** (1992) 415.
- [153] A.I. Akimenko, V.A. Gudimenko, *Physica C*, **223** (1994) 83.
- [154] G. Sheet, S. Mukhopadhyay, P. Raychaudhuri, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 134507.
- [155] L. Shan, H.J. Tao, H. Gao, Z.Z. Li, Z.A. Ren, G.C. Che, H.H. Wen, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 144510.

- [156] G.J.Strijkers, Y.Ji, F.Y. Yang, C.L.Chien, J.M.Byers, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 104510.
- [157] H. Srikanth, A.K. Raychaudhuri, *Physica C*, **190** (1992) 229.
- [158] A.Plecenik, M.Grajcar, Š.Beňačka, P.Seidel, A.Pfuch, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 10016.
- [159] S.H. Pan, E.W. Hudson, K.M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, *Nature*, **403** (2000) 746.
- [160] Yoji Ohashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 823.
- [161] D.K. Morr, E. Demler, arXiv:cond-mat/0010460v1, (2000).
- [162] Yukio Tanaka, Satoshi Kashiwaya, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) R2948.
- [163] A.I.Akimenko, R.Aoki, H.Murakami, V.A.Gudimenko, *Physica C*, **319** (1999) 59.
- [164] A.I. Akimenko, T. Kita, J. Yamasaki, V.A. Gudimenko, *J. of Low Temp. Phys.*, **107** (1997) 511.
- [165] C. Beneduce, F. Bobba, M. Boffa, M.C. Cucolo, A.M. Cucolo, W. Evers, *Int. J. Mod. Phys. B*, **13** (1999) 1005.
- [166] A.M. Cucolo, F. Bobba, A.I. Akimenko, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 694.
- [167] F. Giubileo, A. Jossa, F. Bobba, A.I. Akimenko, A.M. Cucolo, *Eur. Phys. J. B*, **24** (2001) 305.
- [168] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, B. Mayer, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 14586.
- [169] M.G. Medici, J. Elly, M. Razani, A. Gilabert, F. Schmidl, P. Seidel, A. Hoffmann, I.K. Schuller, *Journal of Superconductivity*, **11** (1998) 225.
- [170] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Jongh, *Physica C*, **191** (1992) 485.
- [171] A. Mourachkine, *High-Temperature Superconductivity in Cuprates. The Nonlinear Mechanism and Tunneling Measurements*, Kluwer Acad. Pub., Dordrecht, 2002.
- [172] Y.S. Barash, H. Burkhardt, D. Rainer, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 4070.
- [173] G.V. Kamarchuk, I.G.Kolobov, A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, A.P. Pospelov, I.A. Levitsky, W.B. Euler, *Sensors and Actuators B*, **134** (2008) 1022.
- [174] K.-C. Ho, J.-Y. Liao, *Sensors and Actuators B*, **93** (2003) 370.
- [175] J.-Y. Liao, K.-C. Ho, *Sensors and Actuators B*, **130** (2008) 343.
- [176] A. Pospelov, M. Ved, N. Sakhnenko, Yu. Alexandrov, V. Shtefan, A. Kravchenko, G. Kamarchuk, *Materials Science*, **20** (2002) 65.
- [177] A. Amann, D. Smith, *Breath analysis for clinical diagnosis and therapeutic monitoring*, World Scientific, Singapore, 2005.
- [178] K. Iniewski, *Smart Sensors for Industrial Applications*, in: *Devices, Circuits, and Systems*, CRC Press, 2013, p. 598.

- [179] A.V. Kravchenko, V.A. Starodub, A.R. Kazachkov, A.V. Khotkevich, O.S. Pyshkin, G.V. Kamarchuk, in: E.C. Faulques, D.L. Perry, A.V. Yeremenko (Eds.) *Spectroscopy of Emerging Materials*, Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series, Boston/Dordrecht/London, 2004, p. 319.
- [180] O. Pyshkin, G. Kamarchuk, A. Yeremenko, A. Kravchenko, A. Pospelov, Yu. Alexandrov, E. Faulques, *J. Breath Res.*, **5** (2011) 016005.
- [181] B. de Lacy Costello, A. Amann, H. Al-Kateb, C. Flynn, W. Filipiak, T. Khalid, D. Osborne, N.M. Ratcliffe, *J. Breath Res.*, **8** (2014) 014001.
- [182] I. Kushch, N. Korenev, L. Kamarchuk, A. Pospelov, Yu. Alexandrov, G. Kamarchuk, in book of abstracts: *Selected Papers from 8th World Congress of the World Society for Pediatric Infectious Diseases WSPID*, Bologna: MEDIMOND International Proceedings, Cape Town (South Africa), November 19-22, 2013, (2014), p. 89.
- [183] G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelyov, Yu.L. Alexandrov, A.V. Yeremenko, A.V. Kravchenko, E.G. Kushch, L.V. Kamarchuk, E. Faulques, in: A. Amann, D. Smith (Eds.) *Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring*, World Scientific, Singapore, 2005, p. 85.
- [184] Ю.Л. Александров, А.П. Поспелов, А.С. Заика, В.А. Стрелец, Г.В. Камарчук, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, **4** (2007) 41.
- [185] I.G. Kushch, N.M. Korenev, L.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, Yu.L. Alexandrov, G.V. Kamarchuk, in: S. Mikhalovsky, A. Khajibaev (Eds.) *Biodefence*. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, Springer Science+Business Media B. V., chapter 7, 2011, p. 63.
- [186] J.N.R. Jeffers, *An introduction to systems analysis: with ecological applications*, Edward Arnold, London, 1978.

## ДОДАТОК А.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

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. Головко, **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. Головко, **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. Головко, 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. Головкин, 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. – Kharkiv, 2015. – P. 140.



**ДОДАТОК Б.****ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

- 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)