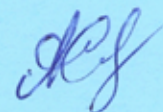


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б.І. ВЕРКІНА**

**САВИЦЬКИЙ Андрій Володимирович**



УДК 539.21

**НЕЛІНІЙНІ ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОКОНТАКТІВ  
В УМОВАХ ЗОВНІШНЬОГО ВПЛИВУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків.

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

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор  
**Малюкін Юрій Вікторович**, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків, завідувач відділу наноструктурних матеріалів.

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

Захист відбудеться « 26 » лютого 2019 року о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

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

Автореферат розісланий «23» січня 2019 року.

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



Юзефович О.І.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасний стан розвитку нанотехнологій стимулює стрімке впровадження нових методів досліджень, які дозволяють вивчати природу явищ на атомарному рівні, а також здатні стати основою передових технологій майбутнього. До таких методів, безумовно, належить мікроконтактна спектроскопія (МКС) Янсона. Сьогодні за допомогою МКС Янсона успішно вивчається значна кількість фізичних явищ у різноманітних електропровідних матеріалах. Передумовою даної роботи була зокрема необхідність вивчення провідних властивостей у наноструктурних сполуках та зразках, які останнім часом є одними з найбільш перспективних об'єктів для різного роду практичних застосувань. До них належать вуглецеві нанотрубки та дихалькогеніди перехідних металів. Квазідвовимірний або квазіодновимірний характер електропровідності зразків цих сполук визначає її сильну залежність від розподілу носіїв заряду, що, у свою чергу, може істотно змінюватися при адсорбційних процесах. Це, зокрема, обумовлює значний інтерес до дослідження сенсорних властивостей цих матеріалів. У цьому сенсі мікроконтакти або точкові контакти є перспективним об'єктом для виявлення нових сенсорних ефектів і явищ, які не спостерігаються в зразках однорідних провідників. Одним з таких методів є мікроконтактний газочутливий ефект.

Специфічні фундаментальні властивості точкових контактів, такі, наприклад, як розподіл потенціалу й надвисока густина струму, що реалізується без руйнування точково-контактної структури, визначають оригінальність мікроконтактного газочутливого ефекту й створюють передумови для прояву унікальних параметрів точково-контактних чутливих елементів. Іншою унікальною особливістю точкових контактів, яка витікає із зазначених вище властивостей, є перетворення каналу провідності точкового контакту в рідкому середовищі у новий тип електрохімічної системи, яка отримала назву безщільної електродної системи. Нетривіальні струмові стани точково-контактної наноструктурної безщільної електродної системи створюють підстави для розробки широкого спектра новітніх сенсорних технологій. Перш ніж приступати до розробки точково-контактних сенсорів, необхідно мати інструмент для визначення критеріїв, які б дозволяли характеризувати точкові контакти конкретного матеріалу. Таким інструментом саме й виступає МКС Янсона, а головним аргументом щодо відповідності точкових контактів критеріям якості є їх здатність визначати спектр електрон-фононної взаємодії (ЕФВ). Таким чином, дослідження спектру ЕФВ дає не лише нову інформацію про електрон-фононну систему матеріалу, але й забезпечує відпрацювання підходів, які надалі використовуватимуться в сенсорних дослідженнях. Слід зазначити, що дихалькогеніди перехідних металів є досить складними об'єктами для досліджень. Через це параметри ЕФВ у більшості з них, незважаючи на численні спроби їхнього визначення, до цього часу були невідомі.

Тому спектроскопія ЕФВ у розглянутих квазідвовимірних сполуках являє собою важливе самостійне завдання, розв'язання якого дозволяє пояснити ряд фундаментальних властивостей досліджуваних об'єктів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур (ФТІНТ) імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України (НАНУ). Дисертаційні дослідження проводилися у відділах «Мікроконтактної спектроскопії» та "Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів" у рамках:

– Науково-дослідних робіт ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАНУ за темами: «Квантові електронні явища у нових провідних системах» (номер держреєстрації 0107U000945, термін виконання 2007-2011 рр.), «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер держреєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.), «Функціональні властивості новітніх надпровідникових сполук і металовмісних спін- та зарядово-впорядкованих структур» (номер держреєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.). Автор дисертаційної роботи брав участь у даних тематиках в якості виконавця.

– Науково-дослідного проекту Українського науково-технологічного центру (УНТЦ) № 3268 «Розробка нових сенсорів для моніторингу газових середовищ» (термін виконання 2005-2008 рр.). Керівник проекту – д.ф.-м.н. Камарчук Г. В. Автор дисертаційної роботи брав участь у даному проекті в якості виконавця.

– Спільного українсько-французького проекту «Точково-контактні газочутливі наносенсори» (номер держреєстрації 0109U004430, термін виконання 2009-2011 рр.) за програмою PICS CNRS (Національного центру наукових досліджень) Франції – НАН України (Розпорядження Президії НАН України № 283 від 05.05.09). Керівник проекту з української сторони – д.ф.-м.н. Камарчук Г. В. Автор дисертаційної роботи брав участь у даному проекті в якості виконавця.

– Наукового проекту “Термодинамічні, оптичні, транспортні та електронні властивості модифікованих молекулярних нано-структурованих систем та композитів” (номер держреєстрації 0115U001397, термін виконання 2015-2019 рр.). Керівник проекту – чл.-корр. НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор Стржемечний М. О. Автор дисертаційної роботи брав участь у даному проекті в якості виконавця.

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

- експериментально вивчити електропровідність різноманітних зразків точково-контактних структур в умовах надвисокої густини струму;

- дослідити вплив газових середовищ на електропровідність точкових гетероконтактів з вуглецевими нанотрубками;
- виявити нелінійні ефекти в електропровідності точкових контактів у рідкому середовищі.

**Об'єктом дослідження** є точкові контакти, які створювалися між досліджуваними матеріалами за технологією МКС Янсона. Водночас точкові контакти були й інструментом для вивчення предмету досліджень.

**Предметом дослідження** є ефекти нелінійної електричної провідності, які виникають в області точкового контакту при протіканні через нього електричного струму.

**Методи дослідження.** Для дослідження електрон-фононної взаємодії у шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді  $2Na-TaSe_2$  використовувався метод мікроконтактної спектроскопії Янсона і його похідні. При цьому точкові контакти створювалися за методом зсуву. Для дослідження сенсорних властивостей наноб'єктів була розроблена герметична газова камера з вмонтованим у неї механізмом для створення точкових контактів. Мікроконтактний газочутливий ефект вивчався з використанням контактів, що створювалися за методом зсуву. Дослідження транспортних характеристик точкового контакту в рідкому середовищі проводились з використанням методу «голка-ковадло». Електропровідність точкових контактів і масивних зразків вивчалася за чотирьох-зондовою методикою.

**Наукова новизна отриманих результатів.** При виконанні дисертаційної роботи отримані наступні нові результати:

1. Вперше отримано мікроконтактний спектр Янсона шаруватого квазідвовимірного дихалькогеніду  $2Na-TaSe_2$  і визначена раніше невідома для цього матеріалу мікроконтактна функція ЕФВ.
2. Вперше отримано дані про вольт-амперну характеристику (ВАХ) та ефект газової чутливості точкових гетероконтактів між золотом та одностінними вуглецевими нанотрубками (Au/SWNT) у широкому діапазоні опорів. Спостережена тенденція росту амплітуди зміни провідності під дією  $NH_3$  при зростанні початкового опору точкових контактів.
3. Вперше виявлено надвисоку чутливість гетероконтактів Au/SWNT до впливу надмалих концентрацій аміаку: зміна електропровідності досягала близько 11000%. Чутливість точкових гетероконтактів Au/SWNT перевищила на два порядки величини відповідний параметр еталонного сенсора на основі поодинокі вуглецевої нанотрубки.
4. Вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі. Виявлено та вивчено струмові стани каналу провідності, які відповідають оборотному, перехідному та необоротному режимам переносу заряду в точковому контакті.

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

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати досліджень дихальогенідів перехідних металів і сполук на їхній основі дозволяють поглибити уявлення про явище виникнення хвилі зарядової густини (ХЗГ) у даних сполуках і спонукають до нових досліджень у напрямку розуміння природи співіснування ХЗГ і надпровідності.

Ефект газової чутливості точкових гетероконтактів надає можливість теоретичного й експериментального вивчення нових фундаментальних властивостей нанорозмірних об'єктів в умовах надвисокої густини струму й взаємодії твердого тіла із зовнішніми агентами різної природи. Надвисока чутливість точкових контактів до впливу газових середовищ, що виражається в зміні електропровідності й істотно перевищує реакцію інших нанооб'єктів за однакових умов, може свідчити про оригінальні фундаментальні механізми й унікальність даного явища в точкових контактах. У зв'язку з цим не виключена можливість використання у найближчому майбутньому особливих газочутливих властивостей точкових контактів як альтернативи сучасним приладам детектування навколишнього середовища на основі масивних об'єктів або інших наноструктур.

При постановці експериментів у рідкому провідному середовищі за кімнатних температур було виявлено й вивчено струмові стани каналу провідності, у результаті чого вдалося ідентифікувати області напруг зсуву, що відповідають оборотному, необоротному й перехідному режимам переносу заряду в точковому контакті. У необоротній області напруг зсуву на контакті спостерігаються наноструктурний оболонковий ефект та циклічний ефект електрохімічної комутації. Ці чинники керують ростом і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка та дозволяють виявити невідомі властивості точково-контактної безщілинної електродної системи. Це створює необмежені можливості для розробки новітніх сенсорних технологій.

**Особистий внесок здобувача.** Всі результати, що увійшли до дисертаційної роботи, одержані за безпосередньою участю здобувача. Внесок здобувача в результати дисертаційної роботи є *визначальним*. Ним особисто розроблено і створено експериментальне устаткування для отримання концентраційних залежностей дії газових середовищ на об'єкт досліджень. Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експериментів, обговоренні їх результатів та написанні друкованих праць. Здобувачем особисто створені зразки електродів та виконані експерименти з вивчення електричної провідності точкових контактів на основі вуглецевих нанотрубок під дією газових середовищ, а також експерименти з дослідження струмових станів точкових контактів та наноструктурної безщілинної електродної системи в рідкому середовищі. Постановка завдань на початковому етапі виконання дисертаційної роботи проводилась науковим керівником, а, починаючи з планування та розробки експериментального устаткування та

дослідження струмових станів точкових контактів в рідких середовищах, – дисертантом спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, доповідалися на багатьох вітчизняних і міжнародних конференціях, серед яких:

- Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2007)». (Харків, Україна, Червень 2007);
- International conference “Modern physical chemistry for advanced materials (MPC'07)”. (Kharkiv, Ukraine, June 2007);
- VIII Міжнародна конференція “Фізичні явища у твердих тілах”. (Харків, Україна, Грудень 2007);
- Міжнародна конференція “Фізичні явища у твердих тілах”. (Харків, Україна, Грудень 2009);
- NATO Advanced Research Workshop “Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices, Sensors and Actuators”. (St. Petersburg, Russia, June 2009);
- International Conference on Carbon Nanoscience and Nanotechnology. (Nantes, France, August – September 2011);.
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2013». (Львів, Україна, 15-17 травня, 2013);
- Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ’2013. Інститут електронної фізики НАН України. (Ужгород, Україна, 20-23 травня, 2013);
- IV International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”. (Kharkiv, Ukraine, 3-7 June, 2013);
- III International workshop on point-contact spectroscopy (PCS-2014). (Kharkiv, Ukraine, September 8-11, 2014);
- V International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”. (Kharkiv, Ukraine, 2-6 June, 2014);
- VII International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”. (Kharkiv, Ukraine, 6-10 June, 2016);
- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”. (Kharkiv, Ukraine, 29 may-2 June, 2017);
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”. (Kharkiv, Ukraine, 4-8 June, 2018).

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

**Публікації.** Основні результати, що ввійшли в дисертацію, викладені в 5 статтях, опублікованих у провідних фахових наукових журналах і матеріалах міжнародних наукових конференцій, 14 тезах доповідей, представлених на наукових конференціях і опублікованих у працях і збірниках абстрактів конференцій. Більшість із зазначених доповідей на наукових конференціях представлені та підготовлені автором особисто.

**Структура дисертаційної роботи** Дисертація складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 141 найменування на 15 сторінках. Загальний обсяг дисертації 162 сторінки, включаючи 50 рисунків та 1 додатку.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу факторів оточуючого середовища на поведінку точково-контактних структур, які виготовлені за технологією мікроконтактної спектроскопії Янсона та відповідають її критеріям, а отже мають ряд оригінальних властивостей фундаментального характеру.

В дисертаційній роботі досліджено нелінійні електричні властивості мікроконтактів у різноманітних умовах зовнішнього впливу та отримано важливу інформацію про їх фундаментальні властивості, а саме: досліджено поведінку точкових гетероконтактів  $2Na-TaSe_2/Cu$  в середовищі рідкого гелію та визначено раніше невідому для цього матеріалу мікроконтактну функцію електрон-фононої взаємодії; виявлено особливості електропровідності гетероконтактів між золотом та одностінними вуглецевими нанотрубками при кімнатних температурах в газовому середовищі та вперше спостережено надвисоку чутливість гетероконтактів  $Au/SWNT$  до дії слідових концентрацій аміаку: зміна електропровідності досягала близько 11000%; досліджено струмові стани мідних точкових контактів у рідкому середовищі за умов кімнатної температури та вперше показано можливість визначення енергії початку електрохімічної реакції на атомарному рівні в режимі реального часу.

В **анотації** (державною та англійською мовами) представлено основні результати дослідження, зазначено їхню наукову новизну, наведено ключові слова та список публікацій здобувача за темою дисертації.

**Вступ** містить обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи і її зв'язок з науковими програмами. Сформульовано мету і завдання дослідження, а також розглянуто використані методики. Визначено наукову новизну отриманих результатів, їх практичне значення та особистий внесок здобувача з переліком опублікованих статей та доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях.

У **першому розділі** «Мікроконтактна спектроскопія Янсона та властивості нанорозмірних електропровідних структур» йдеться про фундаментальні основи МКС Янсона та властивості деяких матеріалів і структур, що використані при



проведенні досліджень даної дисертаційної роботи. Наведено теоретичні відомості про моделі точкових контактів та основні співвідношення між їхніми параметрами. Описано балістичний, дифузійний та тепловий режими протікання струму. Розглянуто фундаментальні характеристики точково-контактних структур, таких, як нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами, завдяки чому можлива спектроскопія фононів у металах, а також розподіл електричного потенціалу у точковому контакті, який став передумовою для відкриття мікроконтактного газочутливого ефекту. Описано спектральні особливості електропровідності точкових контактів, що дозволяють визначити функцію електрон-фононної взаємодії. Також цей розділ знайомить з особливими властивостями гетероконтактних структур між електродами з різних матеріалів, з принципами детектування газових середовищ та з феноменологією безщілинної електродної системи. Наведено деякі особливості будови вуглецевих нанотрубок, їх різновиди і властивості.

**Другий розділ** «Методичні особливості досліджень та експериментальне обладнання» розкриває ряд елементів технології МКС Янсона, зокрема, розповідає про особливості технологічного процесу створення точкових контактів та методи дослідження їхніх характеристик. Наведено переваги та недоліки різних способів створення контактів залежно від поставлених завдань. Докладно описане лабораторне устаткування, об'єднане в комплекс мікроконтактного спектрометра з розширеними можливостями та оригінальним програмним забезпеченням. Описано будову та технічні можливості обладнання для газових досліджень, розробленого автором. Приведено методику обробки мікроконтактних спектрів.

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

При спектральному режимі протікання струму через контакт електрони, проходячи через отвір мікроконтакту, набувають надлишкової енергії в області порядку його діаметра. Коли ця енергія стає порівнянною з характерною енергією фононів – коливальних мод вузлів кристалічної ґратки, електрони розсіюються, і ми спостерігаємо яскраво виражений екстремум на другій похідній вольт-амперної характеристики досліджуваного контакту. Таким чином ми реєструємо мікроконтактні спектри Янсона, які відображають ефекти електрон-фононної взаємодії та делокалізації електронних станів в області точкових контактів при малих імпульсних довжинах вільного пробігу електронів. Типові спектри Янсона для сполуки  $2Na-TaSe_2$  представлені на рисунку 1.

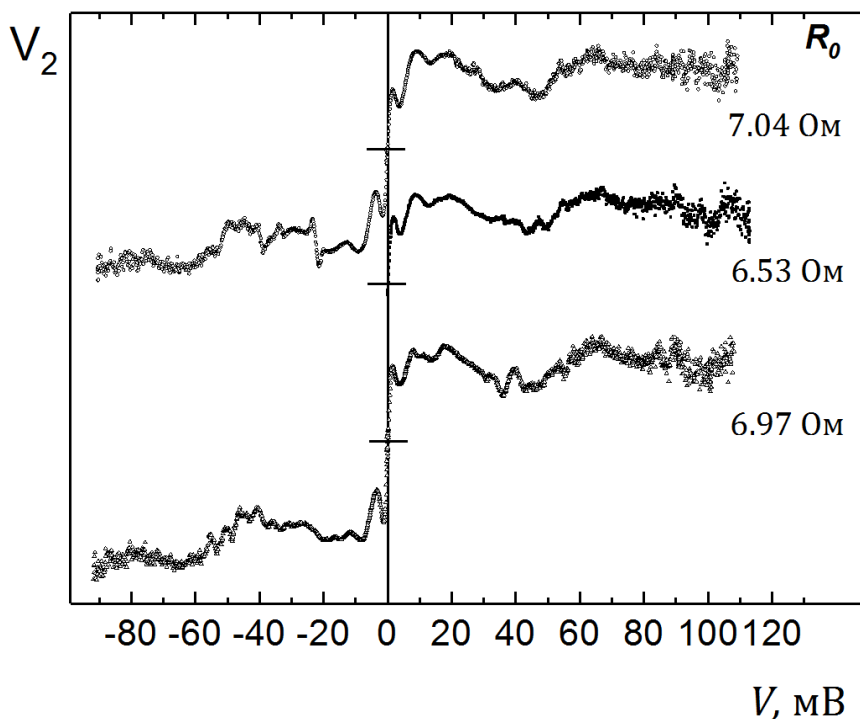


Рис. 1. Другі гармоніки модулюючої напруги  $V_2 \sim d^2V/dI^2(V)$  гетероконтактів  $2\text{Na-TaSe}_2/\text{Cu}$  (мікроконтактні спектри Янсона), які відповідають спектральному струмовому режиму.  $R_0$  – опір гетероконтакта при  $V = 0$ .  $T = 4,2$  К.

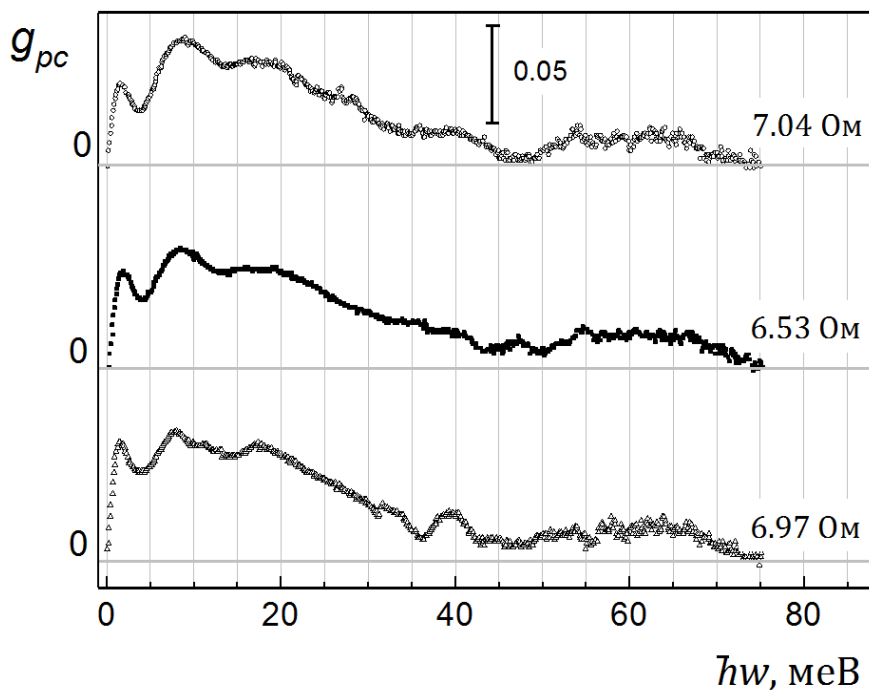


Рис.1.1. Мікроконтактні функції ЕФВ в  $2\text{Na-TaSe}_2$ , відновлені з мікроконтактних спектрів Янсона на рис. 1.

Вперше визначено функцію електрон-фононної взаємодії в даній сполуці. (рис.1.1) Достовірність результатів крім доброї відтворюваності експериментальних даних підтверджена також розрахунками важливих інтегральних параметрів електрон-фононної системи дослідженої речовини.

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи «Особливості електричної провідності гетероконтактів Au/SWNT в газовому середовищі» пов'язаний з виконанням досліджень в умовах, які кардинально відмінні від умов проведення експериментів на попередньому етапі (у третьому розділі). Перш за все було змінено температурний режим. Досліди проводилися за кімнатних температур. Вивчався вплив зовнішніх факторів на електронну підсистему зразків, що досліджувались. Ці дослідження були спрямовані на вивчення електропровідних сенсорних властивостей точкових гетероконтактів та отримання інформації про їх поведінку в умовах впливу газових середовищ при температурах навколишнього середовища.

Було виявлено зміну провідності досліджуваних точкових контактів між золотом та одностінними вуглецевими нанотрубками на імпульсний вплив надмалих концентрацій аміаку (рис. 2). Причиною впливу було визначено фізичну адсорбцію молекул  $\text{NH}_3$  на поверхню каналу провідності гетероконтакту. Вуглецеві нанотрубки являють собою напівпровідник  $p$ -типу з переважною більшістю діркових носіїв заряду. При взаємодії з донорним газом відбувається компенсація дірок і, як наслідок, завдяки розподілу потенціалу у точковому контакті, відбувалось зменшення провідності усєї системи.

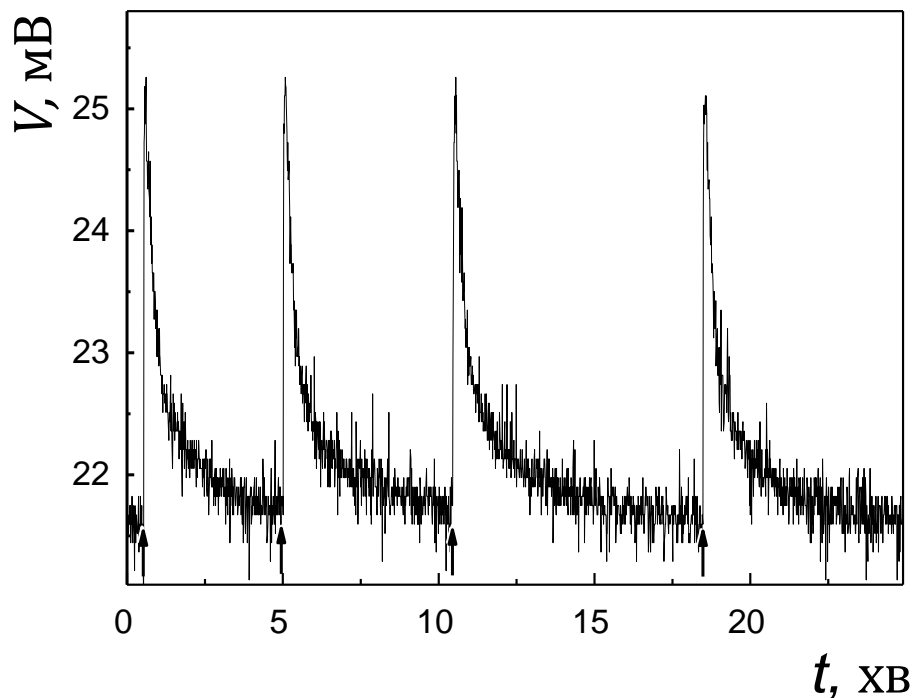


Рис. 2. Зміна провідності гетероконтакту Au/SWNT при послідовній дії 5 секундних імпульсів аміаку концентрацією 200 ppm. Стрілки показують початок впливу.  $R_0 = 1040 \text{ Ом}$  – опір гетероконтакту у рівноважному стані;  $V$  – падіння напруги на контакті;  $t$  – час.

Під час адсорбції молекул газу на каналі провідності з'являються додаткові центри розсіювання, що призводить до зменшення довжини вільного пробігу електронів. В результаті носії заряду не в змозі переносити енергію за межі контакту і розсіюються в каналі провідності, передаючи свою енергію молекулам газу, що призводить до швидкої їх десорбції і повернення опору контакту у початковий стан. Відзначимо, що такі параметри, як швидкодія та час релаксації точкових контактів перевершують за своїми показниками відповідні характеристики зразків на основі поодиноких нанотрубок.

Якщо достатньо високоомний контакт не містить якихось домішок, або структурних дефектів, тобто довжина вільного пробігу більша за діаметр контакту, то слід очікувати максимального прояву його газочутливих властивостей. В результаті було спостережено рекордну чутливість точкових гетероконтактів на основі вуглецевих нанотрубок до низьких концентрацій аміаку (рис. 3.). Зафіксовано зміну електропровідності зразків більш ніж у 100 разів. Крім того, вперше виявлено складний відгук цих чутливих елементів на дію багатокомпонентної суміші газів, що видихається людиною. Отримані результати в подальшому можуть бути використані для розробки іноваційних наносенсорів, параметри яких перевершують рівень кращих світових аналогів.

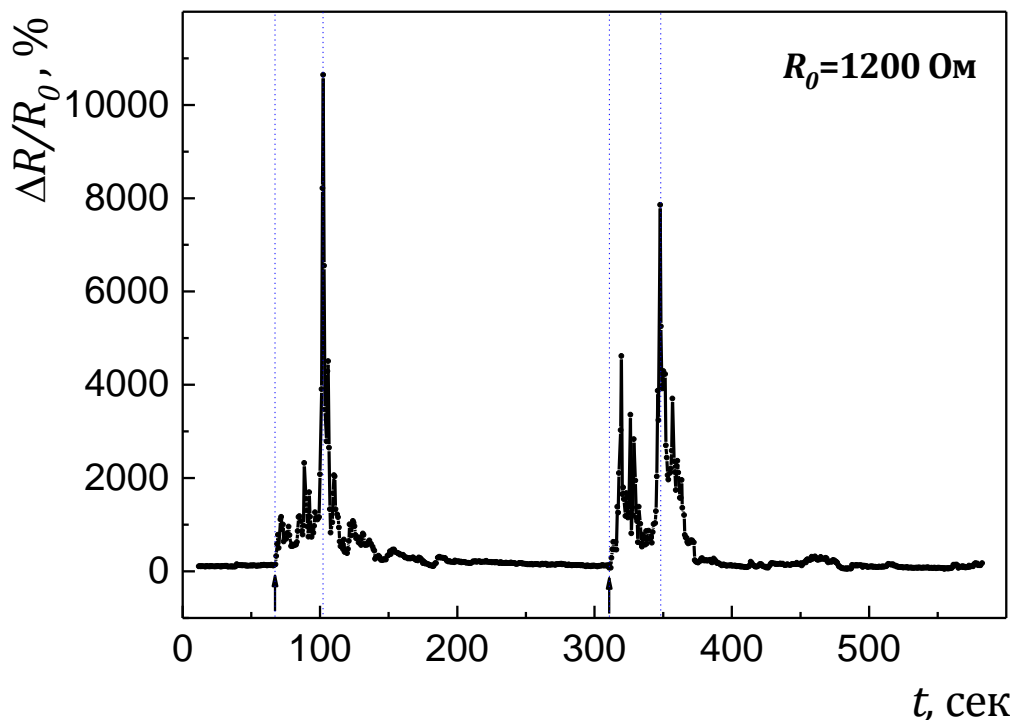


Рис. 3. Зміна опору точкового гетероконтакту Au/SWNT у відповідь на два імпульси 1%  $\text{NH}_3$  тривалістю 35 секунд. Стрілки вказують на початок газових імпульсів. Пунктирні лінії – межа тривалості періоду експозиції.  $R_0$  – опір гетероконтакту в рівноважному стані,  $t$  – час.

У п'ятому розділі «Особливості електричної провідності точкових контактів у рідкому середовищі» йдеться про перспективність дослідження струмових станів точкових контактів у рідкому середовищі.

Запропоновано феноменологічний підхід до формалізації «безцілинної електродної системи», як електрохімічної системи, у якій електродні реакції реалізуються на поверхні однорідного провідника першого роду зі співвідношенням габаритних розмірів  $(d/l_{el}) \rightarrow 0$ , де  $d$  – розмір поперечного перерізу (діаметр),  $l_{el}$  – довжина провідника в контакті із провідником другого роду. Всебічна адаптація й подальший розвиток розглянутих ідей надали можливість використання методу реєстрації ВАХ точкових контактів для вивчення нових ефектів і процесів, що протікають на поверхні каналу провідності у провідному рідкому середовищі.

Проведений модельний експеримент на однорідному провіднику, зануреному в електроліт, дозволив отримати достовірні значення поляризації на його поверхні з точкою інверсії, що ділить провідник на катодну та анодну ділянки (рис.4.). При цьому змінюється геометрія провідника навіть до повного припинення прямої провідності завдяки процесам розчинення анодної ділянки.

Вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в середовищі бідистильованої води. Виявлено й вивчено струмові стани каналу провідності, у результаті чого вдалося ідентифікувати області напруг зсуву, що відповідають оборотному, необоротному й перехідному режимам переносу заряду в точковому контакті. На початковому етапі розгортання струму через точковий контакт спостерігається лінійна залежність ВАХ, що відповідає закону Ома. Починаючи з деякого значення напруги, що варіювалася для різних контактів у межах 8-70 мВ, спостерігається відхилення від лінійної залежності. Це стадія

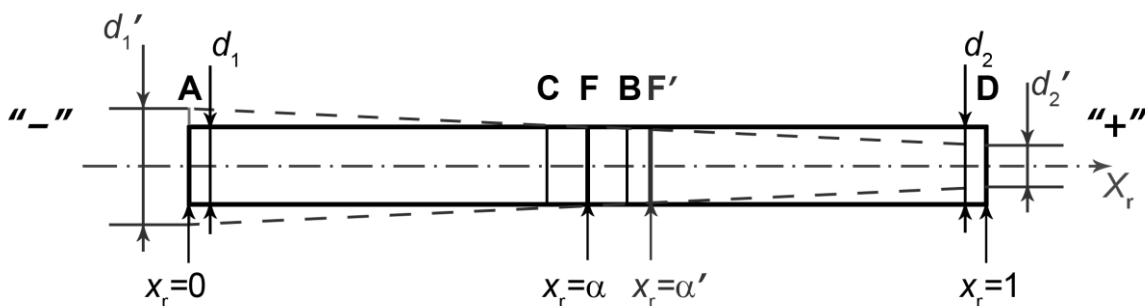


Рис. 4. Схематичне уявлення безцілинної електродної системи. Початковий стан:  $d_1 = d_2$ ,  $x_r = \alpha$ ;  $F$  - координата межі інверсії поляризації (polarization inversion boundary – PIB). Стан після експозиції в електричному полі:  $d_1' > d_2'$ ,  $x_r = \alpha'$ ;  $F'$  - координата PIB. AC - ділянка катодної поляризації поверхні; BD - ділянка анодної поляризації поверхні.  $d_1$  – діаметр основи безцілинної електродної системи, підключеної до негативного полюса джерела,  $d_2$  – діаметр вершини дроту, підключений до позитивного полюса джерела живлення.

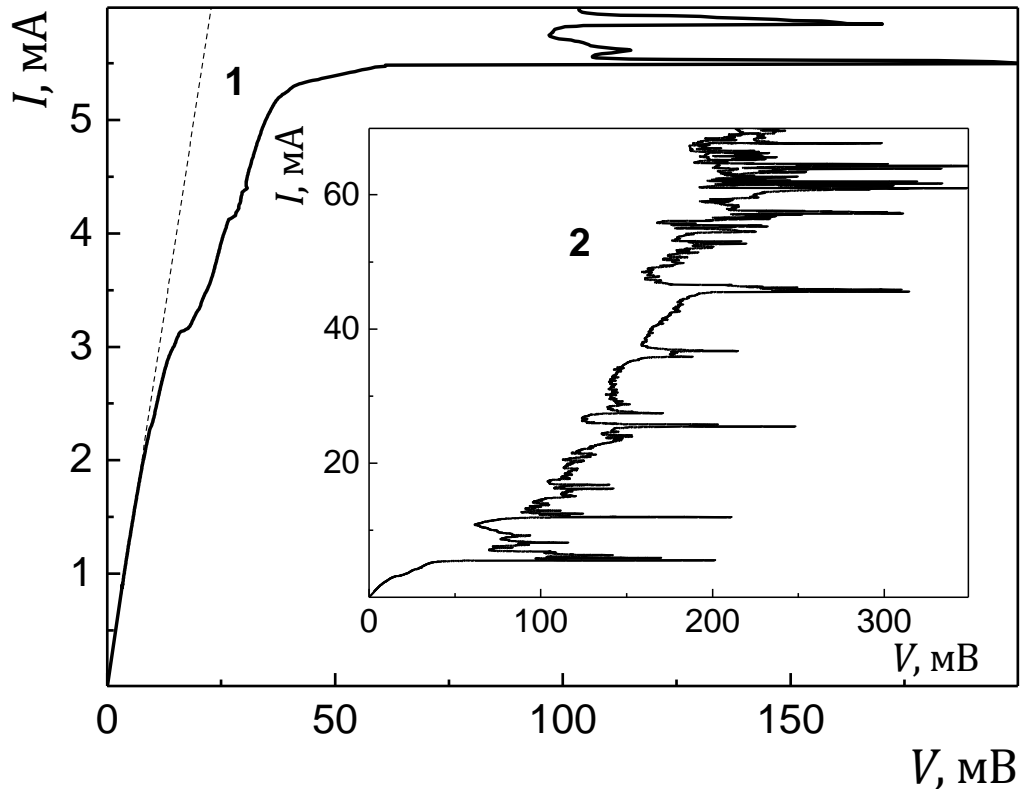


Рис. 5. Типова вольт-амперна характеристика мідного точкового контакту в рідкому середовищі. 1 – початкова частина графіка ВАХ, представлено на вставці 2.  $R_0 = 3,7 \text{ Ом}$ ,  $I$  – струм,  $V$  – напруга.

початку електрохімічної реакції розчинення каналу провідності (рис.5.).

Показано, що регулювання струму через контакт дозволяє реалізувати умови, за яких запускається електрохімічний процес і визначити напругу розкладання електрохімічної електродної системи, тобто напругу, яка визначає енергію, що необхідна для виникнення електрохімічної реакції і, відповідно, є її характеристикою. Визначення таким чином енергії, що потрібна для початку електрохімічної реакції, через просте вимірювання падіння напруги на точковому контакті створює передумови для розвитку нового напрямку досліджень по розробці інноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ у режимі реального часу.

При подальшому розгортанні струму через контакт на ВАХ спостерігається значне збільшення напруги зсуву на контакті й перехід до стадії циклічної зміни сигналу напруги. У необоротній області напруг зсуву на контакті спостерігається циклічний ефект електрохімічної комутації, що керує ростом і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка. Щоб показати відповідність процесів, що впливають на транспортні властивості точкового контакту й поведінку ВАХ у режимі розгортання струму, процесам, що контролюють квантований ріст дендритних точкових контактів у статичних умовах,

було проведено наступні експерименти. Під час розгортання струму відбувалась його зупинка по досягненні ділянки початку нелінійності на ВАХ. Через нетривалий час після зупинки розгортання струму через контакт виникали циклічні зміни електропровідності досліджуваного зразка, які добре погоджуються з поведінкою раніше досліджених дендритних точкових контактів, що створювалися у розчині електроліту під контролем циклічного електрохімічного комутаційного та оболонкового ефектів. На залежності  $R(t)$  проявляється східчаста структура (рис 6), що свідчить на користь квантового характеру зміни провідності досліджуваного точкового контакту. Спостерігається відтворюваність метастабільних станів контакту з однаковою провідністю, що відповідає повторенню сходинок на зростаючих та спадаючих частинах залежності.

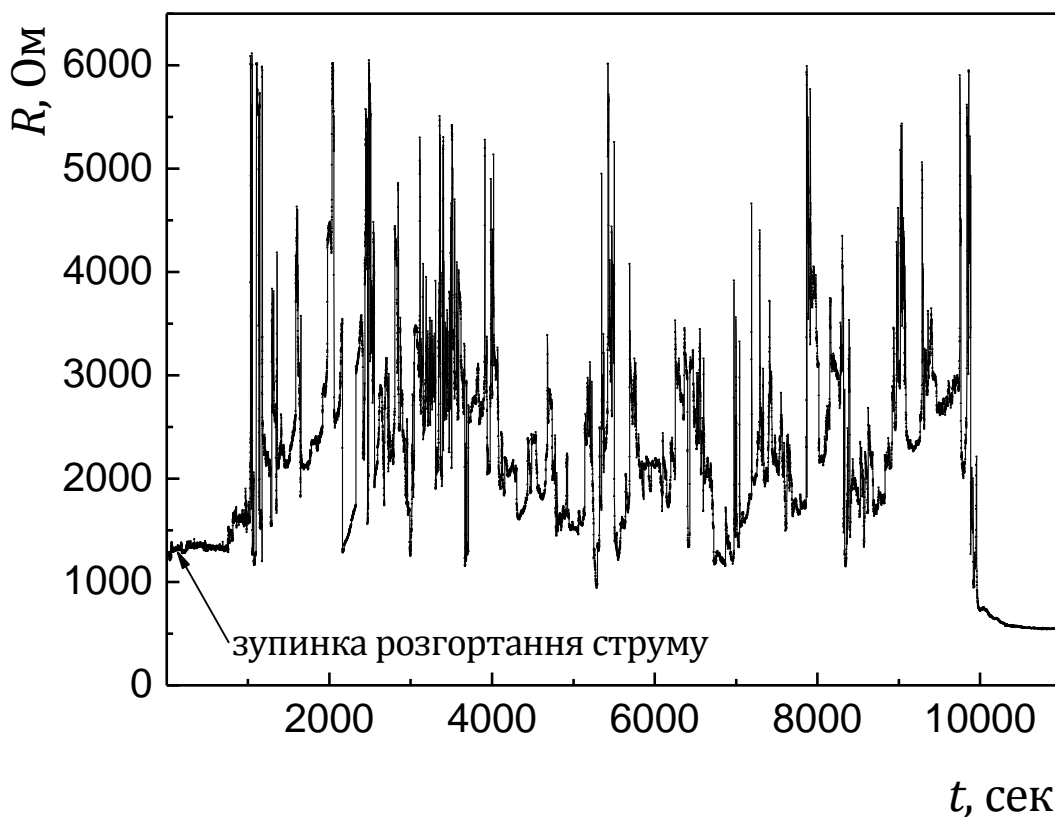


Рис. 6. Залежність опору  $R$  точково-контактної структури від часу  $t$ , що демонструє циклічні зміни електропровідності при постійному струмі.

Розміри таких точково-контактних структур відповідають станам зі збільшеним часом життя (рис 6.1). Інші атомні конфігурації повністю не заборонені. Вони можуть спостерігатися з меншою ймовірністю.

З використанням цього ефекту побудована гістограма провідності мідних точкових контактів, що довільно формуються в електричному полі (рис. 7). Показано наявність переважних станів каналу провідності, що свідчить про квантовий характер росту дендритних контактів.

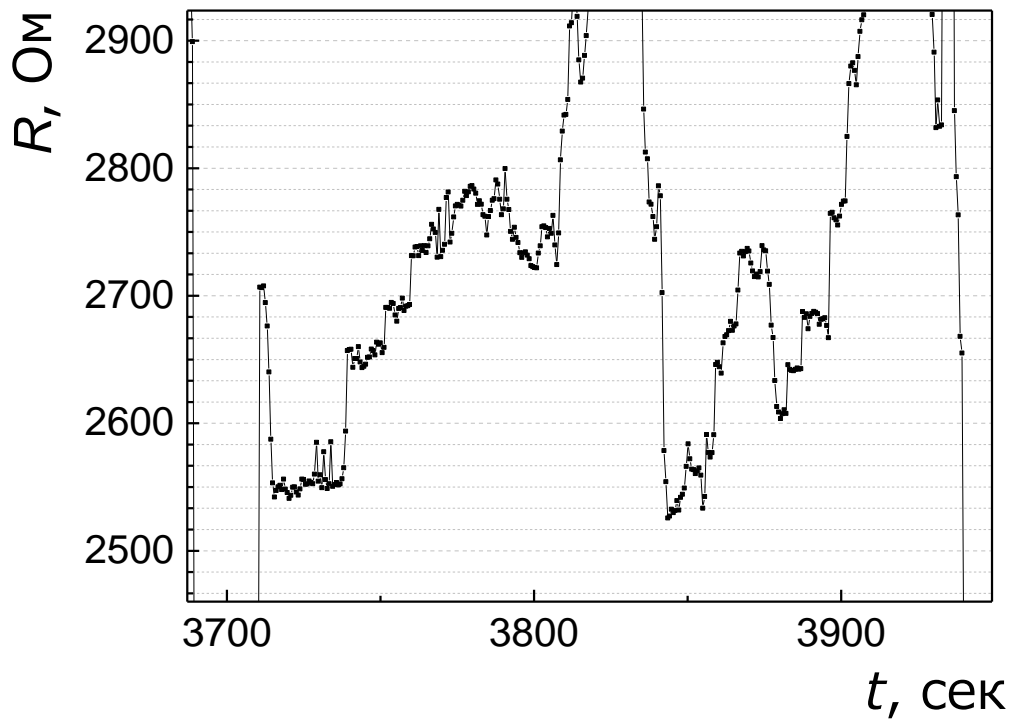


Рис. 6.1. Збільшена ділянка залежності  $R(t)$ , представленої на рис 6.

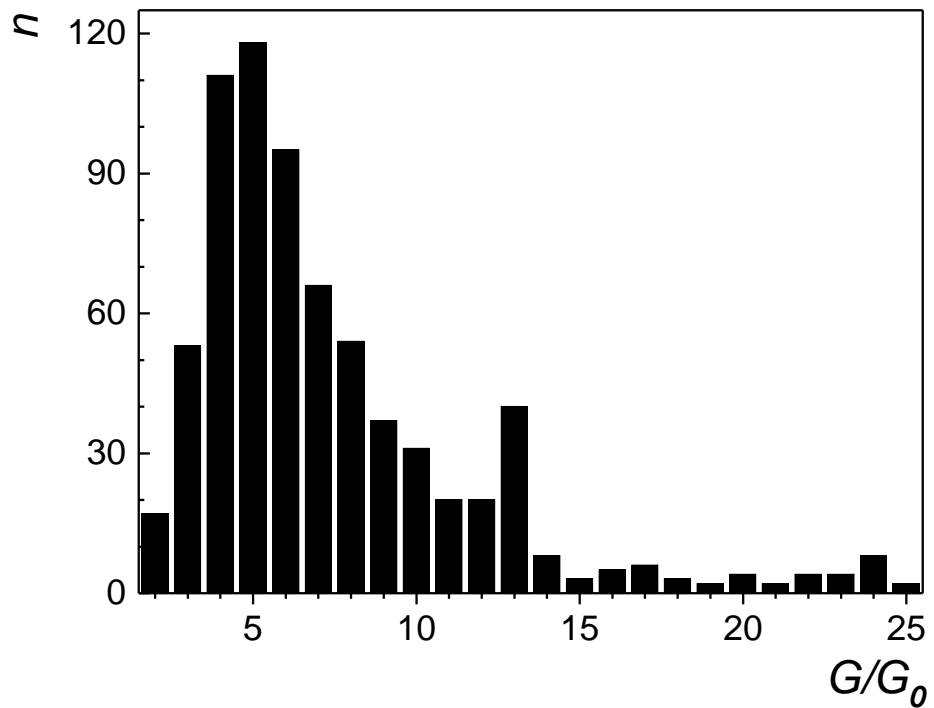


Рис. 7. Гістограма провідності мідних точкових контактів, які виникали у процесі циклічного електрохімічного коливального ефекту, представлено на рис. 6. Розрахунок виконаний для 713 сходинок на залежності  $1/R(t)$ .  $n$  – число фактів появи сходинок провідності,  $G$  – провідність,  $G_0$  – квант провідності.



## ВИСНОВКИ

Узагальнюючи положення і проміжні висновки, представлені в кінці кожного розділу, сформулюємо ті з них, які поряд з новизною мають принципове значення для вирішення сучасних проблем нелінійної електропровідності точкових контактів:

1. Вперше отримано мікроконтактний спектр шаруватого квазідвовимірною дихалькогеніду  $2Na-TaSe_2$  і визначено раніше невідому для цього матеріалу мікроконтактну функцію електрон-фононої взаємодії.

2. Вперше отримано дані про ВАХ та ефект газової чутливості точкових гетероконтактів Au/SWNT у широкому діапазоні опорів. Виявлена тенденція росту амплітуди зміни провідності під дією  $NH_3$  при зростанні початкового опору точкових контактів у певному діапазоні опорів.

3. Вперше виявлено надвисоку чутливість гетероконтактів Au/SWNT до дії слідових концентрацій аміаку: зміна електропровідності досягала близько 11000%. Чутливість точкових гетероконтактів Au/SWNT перевищила на два порядки величини відповідний параметр еталонного сенсора на основі поодинокі нанотрубки.

4. Вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі. Виявлено та вивчено струмові стани каналу провідності, які відповідають оборотному, перехідному та необоротному режимам переносу заряду в точковому контакті.

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

6. Визначення енергії, що є фундаментальною характеристикою процесу, створює передумови для розвитку нового напрямку досліджень по розробці іноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, **A.V. Savitskii**, P. Molinié, A. Leblanc, E. Faulques, “Electron-phonon interaction function in the layered dichalcogenide  $2Na-TaSe_2$ ,” *Low Temp. Phys.*, vol. 35, no. 7, pp. 539-543, 2009.

2. Г.В. Камарчук, **А.В. Савицький**, О.С. Заїка, О.М. Плетньов, В.О. Гудименко, О.П. Поспелов, “Сучасний дослідницький комплекс для розв’язання завдань методом мікроконтактної спектроскопії Янсона,” *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, № 35, ст. 189-195, сер. 2014.

3. **А.В. Савицький**, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук, “Дослідження електричної провідності гетероконтактів Au-SWNT в газовому середовищі,” *Вісник ХНУ, серія «Фізика»*, вип. 14, № 915, ст 40 – 43, 2010.

4. Г.В. Камарчук, А.П. Поспелов, **А.В. Савицкий**, Л.В. Коваль, “Нелинейные циклические транспортные явления в медных точечных контактах,” *ФНТ*, Т.40, № 10, ст. 1198-1205, 2014.
5. A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, **A.V. Savytskyi**, M.D. Sakhnenko, M.V. Ved', V.L. Vakula, “Macroscopic simulation of atom-sized structures of functional materials: phenomenology of the elongated electrode system,” *Funct. Mater.*, vol.24, no. 3, pp. 463-468, 2017.
6. **А.В. Савицкий**, «Електрична провідність точкових гетероконтактів в газових середовищах,» програма і тези доповідей конференції молодих учених «Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2007) », 5-7 червня 2007 р., Харків, Україна, ст. 33.
7. **A.V. Savitsky**, A.P. Pospelov, A.V. Khotkevich, V.A. Gudimenko, G.V. Kamarchuk, “Nonlinear conductivity of point-contact sensors under gas action,” book of abstracts, International conference “Modern physical chemistry for advanced materials (MPC'07),” June 26-30, 2007, Kharkiv, Ukraine, pp.336-337.
8. **А.В. Савицкий**, О.П. Поспелов, А.В. Хоткевич, В.О. Гудименко, Г.В. Камарчук, «Нелінійні електричні властивості гетероконтактів Au-SWNT під впливом NH<sub>3</sub>», матеріали VIII Міжнародної конференції “Фізичні явища в твердих тілах”. 11-13 грудня, 2007 р., Харків, Україна, ст.62.
9. **А.В. Савицкий**, «Дослідження електрон-фононої взаємодії в 2Ha-TaSe<sub>2</sub>,» програма і тези доповідей 2-ї Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених «Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2009) », 1-5 червня 2009 р., Харків, Україна, ст. 117.
10. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, **A.V. Savitsky**, E.C. Faulques and I.K. Yanson. “Point-contact gas-sensitive nanosensors.” NATO Advanced Research Workshop “Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices, Sensors and Actuators”. Programme & Abstracts, St. Petersburg, Russia, June29-July2, 2009, p.49.
11. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, **A.V. Savitsky**, V.A. Gudimenko, E.Faulques. “Point Contact Carbon Nanotubes Based Sensors.” In: NanoteC11. International Conference on “Carbon Nanoscience and Nanotechnology.” August 31 – September 3 2011. Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, France. P.56.
12. **Андрій Савицький**, Олександр Заїка, Олександр Плетньов, Василь Гудименко, Олександр Поспелов, Геннадій Камарчук, «Автоматизація експерименту при дослідженні характеристик точково-контактних наносенсорів» тези доповідей, Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЄВРИКА-2013». 15-17 травня 2013 р., Львів, Україна, ст. 12.

13. **А.В. Савицький**, О.С. Заїка, О.М. Плетньов, В.О. Гудименко, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук, «Сучасний дослідницький комплекс для вирішення задач за методом мікроконтактної спектроскопії Янсона», програма і тези доповідей, Міжнародна конференція молодих вчених і аспірантів ІЕФ'2013. Інститут електронної фізики НАН України. 20-23 травня 2013 р., Ужгород, Україна, ст.130-131.

14. **A.V. Savitsky**, A.S. Zaika, A.M. Pletnev, V.A. Gudimenko, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, "Point-contact complex for investigation of point-contact sensors," abstracts book, IV International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 3-7 June 2013, Kharkiv, Ukraine, p.136.

15. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, **A.V. Savitsky**, V.V. Fisun, L.V. Koval' "Nonlinear cyclic transport phenomena in point contacts", III International workshop on point-contact spectroscopy (PCS-2014). September 8-11, 2014. Kharkiv, Ukraine.

16. **A. V. Savitsky**, L. V. Koval', A. P. Pospelov, G. V. Kamarchuk "Current states of point contact in liquid media" V International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 2-6 June 2014, Kharkiv, Ukraine.

17. A.O. Gerus, **A.V. Savitsky**, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, "Evidence for the gas action on the process of dendritic nanoscale point contacts creation," abstracts book, VII International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 6-10 June 2016, Kharkiv, Ukraine, p.173.

18. A.O. Gerus, **A.V. Savitsky**, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, "A new quantum method for selective detection in gases," abstracts book, VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 29 may-2 June 2017, Kharkiv, Ukraine, p.136.

19. A.O. Herus, **A.V. Savitskyi**, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, G.V. Kamarchuk, "Selective detection of gases based on registration of sensor quantum states," abstracts book, IX International Conference for Professionals and Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 4-8 June 2018, Kharkiv, Ukraine, p.123.

## АНОТАЦІЯ

*Савицький А.В.* Нелінійні електричні властивості мікроконтактів в умовах зовнішнього впливу. – 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, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу факторів оточуючого середовища на поведінку точково-контактних структур, які виготовлені за технологією мікроконтактної спектроскопії (МКС) Янсона та відповідають її

критеріям, а отже мають ряд оригінальних властивостей фундаментального характеру.

В дисертаційній роботі вивчено струмові стани точкових контактів у різноманітних умовах та отримано важливу інформацію про їх фундаментальні властивості, а саме: досліджено поведінку точкових гетероконтактів  $2Na-TaSe_2/Cu$  в середовищі рідкого гелію та визначено раніше невідому для цього матеріалу мікроконтактну функцію електрон-фононої взаємодії; виявлено особливості електропровідності гетероконтактів  $Au/SWNT$  при кімнатних температурах в газовому середовищі та вперше спостережено надвисоку чутливість гетероконтактів  $Au/SWNT$  до дії слідових концентрацій аміаку: зміна електропровідності досягала близько 11000%; досліджено струмові стани мідних точкових контактів у рідкому середовищі за умов кімнатної температури та вперше показано можливість визначення енергії початку електрохімічної реакції на атомарному рівні в режимі реального часу.

**Ключові слова:** точковий контакт, мікроконтактна спектроскопія Янсона, електрон-фононна взаємодія, дихалькогеніди перехідних металів, гетероконтакти, вуглецеві нанотрубки, вольт-амперна характеристика, струмові стани, безщілинна електродна система, дендрит, оболонковий ефект.

## АННОТАЦІЯ

Савицкий А.В. Нелинейные электрические свойства микроконтактов в условиях внешнего воздействия. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 «физика твердого тела». – Физико-технический институт низких температур имени Б.И.Веркина НАН Украины, Харьков, 2018.

Диссертационная работа посвящена изучению влияния внешних факторов на поведение точечно-контактных структур, изготовленных по технологии микроконтактной спектроскопии (МКС) Янсона и соответствующих ее критериям, а, следовательно, имеющих ряд оригинальных свойств фундаментального характера.

В качестве примера проявления спектральных свойств точечных контактов в условиях низких температур была реализована возможность исследования функции электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) методом МКС Янсона. Экспериментально получена информация о токовых состояниях точечных контактов при температурах жидкого гелия и определены спектры Янсона в слоистом квазидвумерном дихалькогениде  $2Na-TaSe_2$ . Измерения выполнены на гетероконтактах  $2Na-TaSe_2/Cu$  при температуре 4,2 К. Зарегистрированы микроконтактные спектры Янсона, которые отражают эффекты ЭФВ в спектральном режиме протекания тока и делокализации электронных состояний в области точечных контактов при малых импульсных длинах свободного пробега

электронов. Впервые определена функция ЭФВ в данном соединении. Достоверность результатов, кроме хорошей воспроизводимости полученных экспериментальных данных, подтверждена также расчетами важных интегральных параметров электрон-фононной системы исследованного вещества.

На втором этапе выполнения диссертационной работы исследована нелинейная электропроводность микроконтактов в условиях комнатных температур. Изучалось влияние внешних факторов на электронную подсистему канала проводимости гетероконтактов между золотом и одностенными углеродными нанотрубками (Au/SWNT). Эти исследования были направлены на изучение электропроводящих сенсорных свойств точечных гетероконтактов и получение информации об их поведении в условиях влияния газовой среды. В результате, была обнаружена рекордная чувствительность точечных гетероконтактив на основе углеродных нанотрубок к низким концентрациям аммиака. Зафиксировано изменение электропроводности образцов более чем в 100 раз. Кроме того, впервые выявлен сложный отклик этих чувствительных элементов на действие многокомпонентной смеси газов, которую выдыхает человек. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки инновационных наносенсоров, параметры которых превосходят уровень лучших мировых аналогов.

Следующий этап работы посвящен исследованию токовых состояний точечных контактов при комнатной температуре в жидкой среде. Впервые исследованы транспортные характеристики медного точечного контакта в среде бидистиллированной воды. При измерении вольт-амперной характеристики точечных контактов выявлены и изучены новые токовые состояния канала проводимости, в результате чего удалось идентифицировать области напряжений смещения, которые соответствуют обратимому, необратимому и переходному режимам переноса заряда в точечных контактах.

Показано, что регулирование тока, протекающего через контакт, позволяет реализовать условия запуска электрохимического процесса, и определить напряжение разложения электрохимической электродной системы, то есть напряжение, которое соответствует энергии, необходимой для возникновения электрохимической реакции, и, таким образом, является ее характеристикой. В области напряжений смещения на контакте, соответствующей необратимому режиму переноса заряда, наблюдается циклический эффект электрохимической коммутации, в процессе которого происходит рост и растворение дендритных точечных контактов на месте исследуемого образца. При этом на зависимости сопротивления точечного контакта от времени возникает ступенчатая структура. Она обусловлена проявлением квантового оболочечного эффекта и корреляцией квантованной электропроводности точечного контакта с сечением его канала проводимости. Значения электропроводности в области ступенек характеризуют метастабильные состояния точечного контакта. С использованием этого эффекта

была построена гистограмма проводимости, которая демонстрирует вероятность формирования медных точечных контактов определенного сопротивления в электрическом поле. Показано наличие преимущественных состояний канала проводимости, что свидетельствует о квантовом характере роста дендритных точечных контактов.

**Ключевые слова:** точечный контакт, микроконтактная спектроскопия Янсона, электрон-фононное взаимодействие, дихалькогениды переходных металлов, гетероконтакты, углеродные нанотрубки, вольт-амперная характеристика, токовые состояния, бесщелевая электродная система, дендриты, оболочечный эффект.

## ABSTRACT

*A.V. Savytskyi. Nonlinear electric properties of point contacts under external influence.* – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Physico-Mathematical Sciences (Philosophiae Doctor) 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, 2018.

The thesis is devoted to the study of influence of environmental factors on the behaviour of point-contact structures which are produced using the techniques of Yanson point-contact spectroscopy, meet its criteria and thus have a number of original fundamental properties.

The thesis reports the results of the study of electric current states of point contacts under various conditions and communicates the obtained important information about their fundamental properties: behaviour of  $2Hq$ -TaSe<sub>2</sub>/Cu heterocontacts in a medium of liquid helium was studied and the point-contact function of electron-phonon interaction, never known for this material before, was determined; some peculiarities in the electric conductance of Au/SWNT heterocontacts in a gaseous medium were found at room temperature and for the first time an extremely high sensitivity of Au/SWNT heterocontacts to trace concentrations of ammonia was observed – a change in the electric conductance amounted to about 11000%; electric current states of copper point contacts in a liquid medium were studied at room temperature and a possibility of finding the onset energy of electrochemical reaction at the atomic level in real-time mode was demonstrated.

**Keywords:** point contact, Yanson point-contact spectroscopy, electron-phonon interaction, transition metal dichalcogenides, heterocontacts, carbon nanotubes, current-voltage characteristic, electric current states, gapless electrode system, dendrite, shell effect.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 035-19.  
Підписано до друку 18.01.2019. Папір офсетний.

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

---

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