

**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

САВИЦЬКИЙ Андрій Володимирович

УДК 539.21

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Податися 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

_____ А. В. Савицький
(підпис здобувача)

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

Харків - 2019

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-фононної 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.

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. Наведено теоретичні відомості про моделі точкових контактів, описано режими протікання струму, сформульовано фундаментальні характеристики точково-контактних структур, таких як електричний потенціал та функція розподілу електронів. Описано спектральні особливості електропровідності точкових контактів, що дозволяють визначити функцію електрон-фононої взаємодії. Також цей розділ знайомить з особливими властивостями гетероконтактів, 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. Наведено методику обробки мікроконтактних спектрів.

Третій розділ «Функція електрон-фононої взаємодії у шаруватому дихалькогеніді 2Na-TaSe_2 » присвячений експериментальним дослідженням струмових станів точкових контактів при низьких температурах та визначенню спектра електрон-фононої взаємодії в шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді 2Na-TaSe_2 за допомогою методу

мікроконтактної спектроскопії Янсона. Вимірювання виконані на гетероконтактах $2Na-TaSe_2/Cu$ при температурі 4,2 К. Зареєстровано мікроконтактні спектри, які відображають ефекти електрон-фононної взаємодії в спектральному режимі протікання струму та делокалізації електронних станів в області точкових контактів при малих імпульсних довжинах вільного пробігу електронів. Вперше визначено функцію електрон-фононної взаємодії в даній сполуці. Добра відтворюваність результатів підтверджена 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. В результаті, було спостережено рекордну чутливість точкових гетероконтактів на основі вуглецевих нанотрубок до низьких концентрацій аміаку. 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 інноваційних наносенсорів, параметри яких перевершують рівень кращих світових аналогів.

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 «безщілинної 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.

Вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі. 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.

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 з розробки інноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ у режимі реального часу.

У необоротній області напруг зсуву на контакті спостерігається циклічний ефект електрохімічної комутації, що керує ростом і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка. При цьому на залежності опору точкового контакту від часу виникає східчаста структура, обумовлена оболонковим ефектом. З використанням цього ефекту побудована гістограма провідності мідних точкових контактів, що довільно формуються в електричному полі. Показано наявність переважних станів

каналу провідності, що свідчить про квантовий характер росту дендритних контактів.

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.

ABSTRACT

A.V. Savytskyi. Nonlinear electric properties of point contacts under exposure to external factors. – 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 external 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 $2H\alpha$ -TaSe₂/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.

Introduction explains the importance of the topic of the thesis and its relation to the scientific programs. It presents the aim and the task of the study and discusses the methods used. The scientific novelty of the obtained results and their practical importance are assessed, the personal contribution of the degree seeker,

which also includes his list of published articles and theses of reports at the Ukrainian and international conferences, is specified.

The **first section “Yanson point-contact spectroscopy and properties of nanosized electroconductive structures”** deals with the fundamentals of Yanson point-contact spectroscopy and the properties of some materials and structures. It reports some theoretical information about the models of point contacts, describes the electric current flow regimes, presents some fundamental characteristics of point-contact structures, viz. their electric potential and electron distribution function. It also describes the spectral features of electric conductance of point contacts which allow determination of the function of electron-phonon interaction. The section introduces to the specific properties of heterocontacts, principles of detection in gaseous media, and phenomenology of the gapless electrode system. Some peculiarities of the structure of carbon nanotubes are reported, their varieties and properties are described.

The **second section “The methodology of the study and experimental technique”** sheds light on some of the features of Yanson point-contact spectroscopy, including the peculiarities of the technological process of point contact creation and methodology of their characterization. It discusses the advantages and shortcomings of the various methods for producing point contacts with regard to different experimental tasks. It describes in detail the laboratory equipment integrated into a single experimental complex of point-contact spectrometer with advanced facilities and original software. The structure and the specification of the equipment developed by the author for the gas studies are described. The methodology for processing point-contact spectra is presented.

The **third section “The function of electron-phonon interaction in the layered dichalcogenide $2H\alpha\text{-TaSe}_2$ ”** is devoted to the experimental study of electric current states of point contacts at low temperature and finding of the spectrum of electron-phonon interaction in the layered quasi-2D dichalcogenide $2H\alpha\text{-TaSe}_2$ using the technique of Yanson point-contact spectroscopy. The measurements were made for $2H\alpha\text{-TaSe}_2/\text{Cu}$ heterocontacts at 4.2 K. Point-contact

spectra, which reflect the effects of electron-phonon interaction in the spectral regime of electric current flow and delocalization of electronic states in the area of point contacts at short elastic mean free paths of electrons, were registered. For the first time the function of electron-phonon interaction for the material was established. The good reproducibility of the results was confirmed by the calculation of important integral parameters of the electron-phonon system of the material under study.

The **fourth section** of the thesis “**The peculiarities of the electric conductance of Au/SWNT heterocontacts in a gaseous medium**” describes the studies performed under conditions which are totally different from those reported in the third section. First of all, the temperature regime was changed. The experiments were performed at room temperature. The influence of external factors on the electronic subsystem of the samples was studied. The studies aimed at investigating the electroconductive sensor properties of point contacts and obtaining information about their behaviour under the action of gas mixtures at the ambient temperature. As a result, a record high sensitivity of carbon-nanotube-based point heterocontacts to low concentrations of ammonia was observed. The electric conductance of the samples was found to change by a factor of 100 and higher. A complex response from these sensing elements to the action of a multicomponent gas mixture exhaled by a person was registered for the first time. The results obtained can be used to develop innovative nanosensors with parameters much better than those of the best analogues existing in the world.

The **fifth section** “**The peculiarities in the electric conductance of point contacts in a liquid medium**” discusses the prospects of studying electric current states of point contacts in a liquid medium.

A phenomenological approach is proposed to the formalization of the *gapless electrode system* as electrochemical system in which electrode reactions occur at the surface of a uniform first-class conductor with the dimensions ratio $d/l_{el} \rightarrow 0$, where d is the cross-section diameter and l_{el} is the length of the conductor in contact with a second-class conductor. A comprehensive adaptation

and further development of the ideas discussed made it possible to use the method of registration of current-voltage characteristics of point contacts to study new effects and processes which take place on the surface of the conduction channel in a liquid medium.

The transport characteristics of a point contact in a liquid medium were studied for the first time. Electric current states of the conduction channel were revealed and investigated, this allowed the author to find the voltage bias range corresponding to the reversible, transient, and irreversible regimes of charge transfer in the point contact.

It was shown that controlling the current flowing through the contact it is possible to create the conditions under which an electrochemical process starts and determine the decomposition voltage of the electrochemical electrode system, that is the voltage which determines the energy needed for the electrochemical reaction to occur and is, therefore, its characteristic parameter. The possibility of finding the onset energy of the electrochemical reaction by simply measuring the potential drop at the point contact lays the foundation of a new research area for the development of innovative sensor techniques of real-time selective detection in liquid media.

In the irreversible range of voltage bias at the contact, a cyclic switchover effect is observed which results in growth and dissolution of dendrite point contacts in the area of the studied sample. The temporal resistance of the point contact displays a step-like structure caused by the shell effect. This made it possible to draw conductance histograms of copper point contacts spontaneously formed in the electric field. The existence of dominating states of the conduction channel was demonstrated, which implies a quantum character of the growth of dendrite point contacts.

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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, **A.V. Savitski**, 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. Савицький**, 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **А.В. Савицький**, «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. Савицький**, О.П. Поспелов, А.В. Хоткевич, В.О. Гудименко, Г.В. Камарчук, «Нелінійні електричні властивості гетерокontaktів Au-SWNT під впливом NH₃», матеріали VIII Міжнародної конференції “Фізичні явища в твердих тілах”. 11-13 грудня, 2007 р., Харків, Україна, ст.62.

9. **А.В. Савицький**, «Дослідження електрон-фононої взаємодії в 2H-Na-TaSe₂», 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. I2.

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.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

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. Savytskyi**, 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.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	
Актуальність теми	18
Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами	20
Мета й завдання дослідження	22
Методи дослідження	22
Наукова новизна отриманих результатів	22
Практичне значення отриманих результатів	23
Особистий внесок здобувача	24
Апробація результатів роботи	25
Публікації	26
Структура та обсяг дисертації	26
РОЗДІЛ 1	
МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯНСОНА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ СТРУКТУР	27
1.1. Теоретичні моделі точково-контактних структур	27
1.2. Режими протікання струму в точкових контактах	30
1.3. Фундаментальні характеристики точкових контактів: електричний потенціал і нерівноважна функція розподілу електронів	33
1.4. Спектральні особливості в електропровідності точкових контактів Янсона	40
1.5. Мікроконтактна функція електрон-фононої взаємодії.	43
1.6. Гетероконтакти	45
1.7. Деякі принципи детектування газових середовищ	48
1.8. Вуглецеві нанотрубки	51

1.9. Безщілинна електродна система	56
1.10. Постановка завдань	61
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА	
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ	
2.1. Способи створення точкових контактів	62
2.2. Мікроконтактний спектрометр	67
2.3. Генератор розгортки струму	70
2.4. Програмне забезпечення	72
2.5. Низькотемпературні дослідження	73
2.6. Досліди в газових середовищах	76
2.7. Обробка мікроконтактних спектрів	79
2.8. Висновки	80
РОЗДІЛ 3	
ФУНКЦІЯ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ	
У ШАРУВАТОМУ ДИХАЛЬКОГЕНІДІ $2Na-TaSe_2$	
3.1. Вступ	82
3.2. Методика експерименту	86
3.3. Результати та їх обговорення	89
3.4. Висновки	95
РОЗДІЛ 4	
ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ	
ГЕТЕРОКОНТАКТІВ Au/SWNT В ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ	
4.1. Вступ	96
4.2. Методика експерименту	97
4.3. Результати та їх обговорення	104
4.4. Висновки	113

РОЗДІЛ 5	
ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ ТОЧКОВИХ КОНТАКТІВ У РІДКОМУ СЕРЕДОВИЩІ	116
5.1. Макроскопічне моделювання атомно-розмірних структур функціональних матеріалів: феноменологія безщілинної електродної системи	117
5.1.1. Вступ	117
5.1.2. Методика експерименту	119
5.1.3. Експериментальні результати та їх обговорення	121
5.1.4. Висновки	127
5.2. Нелінійні циклічні транспортні явища в точкових контактах	129
5.2.1. Вступ	129
5.2.2. Методика експерименту	130
5.2.3. Результати та їх обговорення	132
5.2.4. Висновки	143
ВИСНОВКИ	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	148

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МКС	– мікроконтактна спектроскопія Янсона
ХЗГ	– хвиля зарядової густини
ЕФВ	– електрон-фононна взаємодія
ВАХ	– вольт-амперна характеристика
ВНТ	– вуглецеві нанотрубки
ПФ	– поверхня Фермі
GES	– (<i>gapless electrode system</i>) безщілинна електродна система
ГРС	– генератор розгортки струму
ДПМ	– дихалькогеніди перехідних металів
ХСГ	– хвиля спінової густини
SWNT	– (<i>single-walled carbon nanotubes</i>) одностінні ВНТ
VMB	– (<i>voltage median boundary</i>) межа медіани напруги
PIB	– (<i>polarization inversion boundary</i>) межа інверсії поляризації

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток нанотехнологій стимулює стрімкий розвиток 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 Янсона (МКС) [1, 2], що бере початок з піонерської роботи І.К.Янсона [3]. Сьогодні за допомогою МКС успішно вивчається значна кількість фізичних явищ у різноманітних матеріалах та наноструктурних зразках. Зокрема, до таких речовин належать дихалькогеніди перехідних металів, інтерес до яких значно зріс в останні роки [4]. Насамперед це пов'язано з їхніми унікальними властивостями, обумовленими двовимірним характером даних сполук. Серед властивостей дихалькогенідів перехідних металів особливої уваги потребують стани із хвилиєю зарядової густини (ХЗГ), що супроводжуються структурними переходами. Чимале значення має також прагнення зрозуміти й пояснити роль електронних кореляцій і електрон-фононної взаємодії (ЕФВ) у цьому явищі. Дуже цікаву поведінку демонструють залізовмісні халькогеніди, які є прикладом співіснування магнетизму та надпровідності з достатньо високими показниками температури надпровідного переходу [5, 6]. Тому природним є бажання дослідників виявити повну картину співіснування ХЗГ, магнетизму і надпровідності. Крім того аналогії, що існують в поведінці дихалькогенідів перехідних металів і високотемпературних надпровідників дозволяють використовувати дихалькогеніди як модельні об'єкти [7].

Поряд з унікальними фундаментальними властивостями дихалькогенідів перехідних металів викликає інтерес також можливість їх різноманітних застосувань [4]. Зокрема, такі об'єкти можуть бути основою для створення нових наноструктурних матеріалів та сенсорних зразків. У цьому контексті може виявитись дуже плідним комплексний характер даної дисертаційної роботи та наробок, який напрацьований при дослідженні електрон-фононної взаємодії в точкових контактах дихалькогенідів та

сенсорних властивостей точкових контактів на основі вуглецевих нанотрубок.

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 заряджених частинок, який, у свою чергу, може істотно змінюватися при адсорбційних процесах. Це, зокрема, викликає інтерес до дослідження сенсорних властивостей цих матеріалів. У цьому сенсі точкові контакти є перспективним об'єктом для виявлення нових сенсорних ефектів і явищ, які не спостерігаються в зразках однорідних провідників.

Сучасні тенденції у світовій науці базуються на пріоритетному підході економічно розвинених країн до досліджень, спрямованих на виявлення та вивчення фундаментальних ефектів, здатних дати швидку практичну віддачу. З огляду на це, великі перспективи має мікроконтактний газочутливий ефект, на базі якого створені надчутливі наносенсори, що перевершують за своїми параметрами існуючі на даний час аналоги [8]. Нелінійні явища в електропровідності таких точково-контактних наносенсорів є одним з напрямків досліджень у цій дисертаційній роботі.

Оригінальні фундаментальні властивості точкових контактів, такі, наприклад, як розподіл потенціалу й надвисока густина струму, що реалізується без руйнування точково-контактної структури, визначають оригінальність мікроконтактного газочутливого ефекту й створюють передумови для прояву унікальних параметрів точково-контактних чутливих елементів. Іншою унікальною особливістю точкових контактів, яка впливає із зазначених вище властивостей, є перетворення точкового контакту в рідкому середовищі у новий тип електрохімічної системи, яка отримала назву

електрохімічного наноструктурного протяжного елемента, або безщілинної електродної системи [9-11]. Нетривіальні струмові стани точково-контактного наноструктурного протяжного елемента створюють підстави для розробки широкого спектра новітніх сенсорних технологій. Перш, ніж розпочати розробку точково-контактних сенсорів, необхідно мати інструмент і визначити критерії, які дозволять охарактеризувати точкові контакти конкретного матеріалу. Таким інструментом саме й виступає МКС Янсона, а головним аргументом щодо відповідності точкових контактів критеріям якості є їхня здатність визначати спектр 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 електрон-фононної взаємодії, через що для ряду таких матеріалів бракує відповідних даних. Тому спектроскопія ЕФВ у цих 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). Дослідження, що склали основний зміст дисертації, проводилися у відділах «Мікроконтактної спектроскопії» та "Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів" у рамках:

1. Науково-дослідних робіт ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАНУ за темами:
 - «Квантові електронні явища у нових провідних системах» (номер держреєстрації 0107U000945). Автор дисертаційної роботи брав участь у даній тематиці в якості виконавця.

- «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер держреєстрації 0112U002635). Автор дисертаційної роботи брав участь у даній тематиці в якості виконавця.

- «Функціональні властивості новітніх надпровідникових сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер держреєстрації 0117U002294). Автор дисертаційної роботи брав участь у даній тематиці в якості виконавця.

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

3. Спільного українсько-французького проекту «Точково-контактні газочутливі наносенсори» (номер держреєстрації 0109U004430) 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.

4. 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 й завдання дослідження. Метою даної роботи було вивчення струмових станів точкових контактів, під дією зовнішніх факторів. Ця інформація може стати джерелом нових фундаментальних знань про властивості досліджуваних нанооб'єктів. Передбачається, що виявлені властивості здатні забезпечити високі характеристики сенсорних пристроїв, які можуть бути створені на основі точково-контактних наноструктурних зразків. Для досягнення поставленої мети необхідно було вивчити електропровідність різноманітних зразків в умовах надвисокої густини струму в точкових контактах, а також в умовах впливу на них газових та рідких середовищ. Об'єктом дослідження були точкові контакти, які створювалися між досліджуваними матеріалами. Водночас точкові контакти були й інструментом для вивчення предмету досліджень, а саме, ефектів нелінійної електропровідності, які виникають в області контакту при протіканні через нього електричного струму.

Методи дослідження. Для дослідження електрон-фононої взаємодії у шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді $2Na-TaSe_2$ використовувався метод мікроконтактної спектроскопії Янсона і його похідні. При цьому точкові контакти створювалися за методом зсуву Чубова. Для дослідження сенсорних властивостей нанооб'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 Чубова. 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 були отримані наступні нові результати:

1. Вперше отримано мікроконтактний спектр шаруватого квазідвовимірного дихалькогеніду $2Hn-TaSe_2$ і визначена раніше невідома для цього матеріалу мікроконтактна функція електрон-фононої взаємодії.

2. Вперше отримано дані про ВАХ та ефект газової чутливості точкових гетероконтактів Au/SWNT у широкому діапазоні опорів. Спостережена 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. Визначення енергії початку реакції, що є фундаментальною характеристикою процесу, створює передумови для розвитку нового напрямку досліджень по розробці інноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень дихалькогенідів перехідних металів і сполук на їхній основі, дозволяють поглибити уявлення про явище виникнення 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 полягає в зміні їх електропровідності й істотно переважає 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 виявлення у найближчому майбутньому особливих газочутливих властивостей точкових контактів у порівнянні з масивними об'єктами й іншими наноструктурами.

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, які керують ростом і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка та дозволяють виявити невідомі властивості наноструктурного точково-контактного протяжного елемента. 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 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 безщільної 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 роботи. Основні результати роботи доповідалися на багатьох вітчизняних і міжнародних конференціях, серед яких:

1. Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2007)». Червень 2007 р., Харків, Україна.
2. International conference “Modern physical chemistry for advanced materials (MPC'07)”. June 2007, Kharkiv, Ukraine.
3. VIII Міжнародна конференція “Фізичні явища у твердих тілах”. Грудень 2007 р., Харків, Україна.
4. Міжнародна конференція “Фізичні явища у твердих тілах”. Грудень 2009 р., Харків, Україна.
5. NATO Advanced Research Workshop “Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices, Sensors and Actuators”. June 2009, St. Petersburg, Russia.
6. International Conference on Carbon Nanoscience and Nanotechnology. August – September 2011, Nantes, France.
7. Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2013». 15-17 травня 2013 р., Львів, Україна.

8. Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2013. Інститут електронної фізики НАН України. 20-23 травня 2013 р., Ужгород, Україна.
9. IV International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 3-7 June 2013, Kharkiv, Ukraine.
10. III International workshop on point-contact spectroscopy (PCS-2014). September 8-11, 2014. Kharkiv, Ukraine.
11. V International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 2-6 June 2014, Kharkiv, Ukraine.
12. VII International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 6-10 June 2016, Kharkiv, Ukraine.
13. VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 29 may-2 June 2017, Kharkiv, Ukraine.
14. IX International Conference for Professionals and Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". 4-8 June 2018, Kharkiv, Ukraine.

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

Публікації. Основні результати, що увійшли в дисертацію, викладені в 5 статтях, опублікованих у провідних 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 та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації складає 162 сторінки, вона містить 51 рисунок та список використаних джерел із 141 найменування на 15 сторінках.

РОЗДІЛ 1

МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯНСОНА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ СТРУКТУР

У цьому розділі буде наведена інформація про основні положення теорії МКС Янсона, а також про особливості фізичних властивостей матеріалів і зразків, знання яких необхідне для пояснення представлених у дисертації досліджень.

1.1. Теоретичні моделі точково-контактних структур

Термін «електричний контакт» давно відомий не тільки серед фахівців, але й у побуті. Однак, незважаючи на це, унікальні спектральні властивості електричних контактів довгий час були невідомі. І лише з відкриттям мікроконтактної спектроскопії Янсона [2, 3] стало зрозумілим, яким вимогам повинен відповідати електричний контакт, щоб мати широкі фізичні можливості, включаючи спектральні властивості. Надалі ми будемо називати контактами, або точковими контактами (мікроконтактами) Янсона тільки ті зразки, що виготовлені за технологією МКС Янсона [8], відповідають критеріям МКС Янсона [1] та мають низку оригінальних фундаментальних властивостей [2], деякі з яких будуть представлені далі. Зазвичай точковий контакт визначається як контакт малого розміру, що створюється між двома масивними металевими електродами, які стикаються один з одним на малій площі [1]. Такий об'єкт має пряму провідність, а його розміри завжди менші або порівнянні із середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду [12]. Це відстань, яку пролітає носій заряду від зіткнення до зіткнення як з іншим носієм заряду, так і з фоном кристалічної решітки. Саме критерій співвідношення розмірів контакту з довжиною вільного пробігу електронів розділяє дані об'єкти на контакти, що широко розповсюджені в техніці, і

точкові контакти Янсона, що використовуються у спектроскопії з метою досліджень. Такі контакти мають діаметр звуження d менший, ніж середня довжина вільного пробігу електронів l . У МКС Янсона були докладно вивчені різні випадки співвідношення між розмірами точкового контакту й довжинами пробігу квазічасткових збуджень в області звуження [1, 2].

Для зручності опису фізичних властивостей точкових контактів і природи явищ, що виникають в області контакту при протіканні через нього електричного струму, використовується ряд моделей, що добре корелюють із реальними структурами при проведенні мікроконтактних експериментів.

Однією з найбільш плідних теоретичних моделей є модель отвору (рис. 1.1) у нескінченно тонкому, але непроникному для електронів екрані, що розділяє два металевих напівпростори [12, 13]. До різновидів цієї моделі відносяться отвори різної форми: коло, еліпс, прямокутник. У випадку круглого отвору характерним розміром контакту є його діаметр d .

Якщо поверхня дотичних електродів була вкрита досить товстим шаром діелектрика, то при проведенні експериментів може виникнути металевий точковий контакт, що добре описується моделлю довгого циліндричного провідного каналу [14] (рис. 1.2). У даній моделі передбачається, що довжина каналу L набагато більша його діаметра d . Модифікацією моделі довгого циліндричного каналу є канал у формі однопорожнинного гіперболоїда обертаня [15] (рис. 1.3). Такий канал характеризується звуженням із площею мінімального перетину $S=\pi d^2/4$ і ефективною довжиною $L=\sigma_0 R_0 S$, де: σ_0 – електропровідність металу, обумовлена пружним розсіюванням електронів; R_0 – опір контакту при нарузі, близькій до нуля.

Однією з важливих властивостей точкових контактів є незалежність фізичних процесів у контакті від його форми. Якщо дотримуватись певних співвідношень між довжинами пробігу носіїв заряду й розмірами точкового

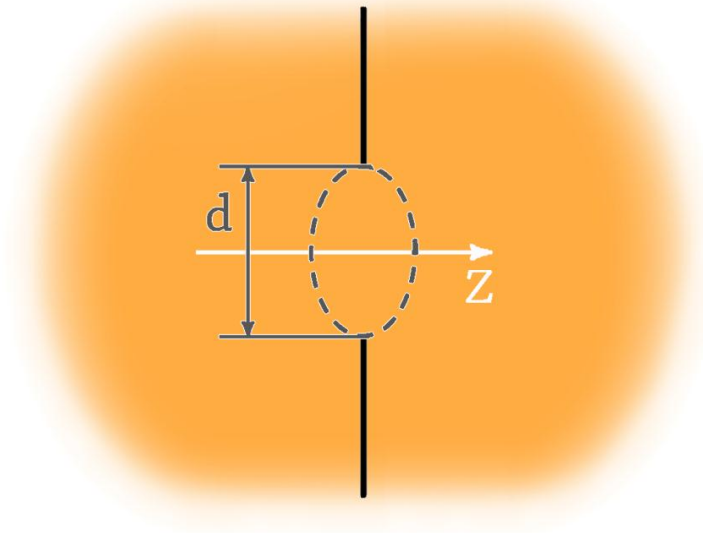


Рис. 1.1. Модель точкового контакту у вигляді круглого отвору в непроникному для носіїв заряду екрані. d – діаметр точкового контакту, Z – вісь симетрії, спрямована перпендикулярно площини отвору.

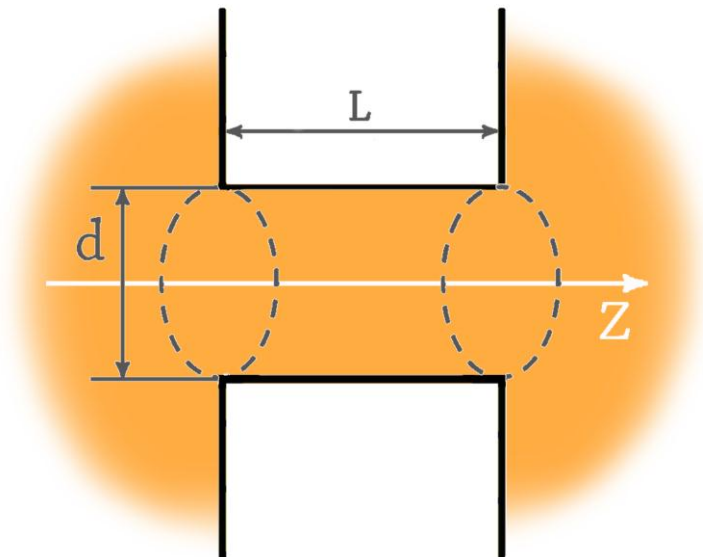


Рис. 1.2. Модель точкового контакту у вигляді довгого циліндричного каналу.

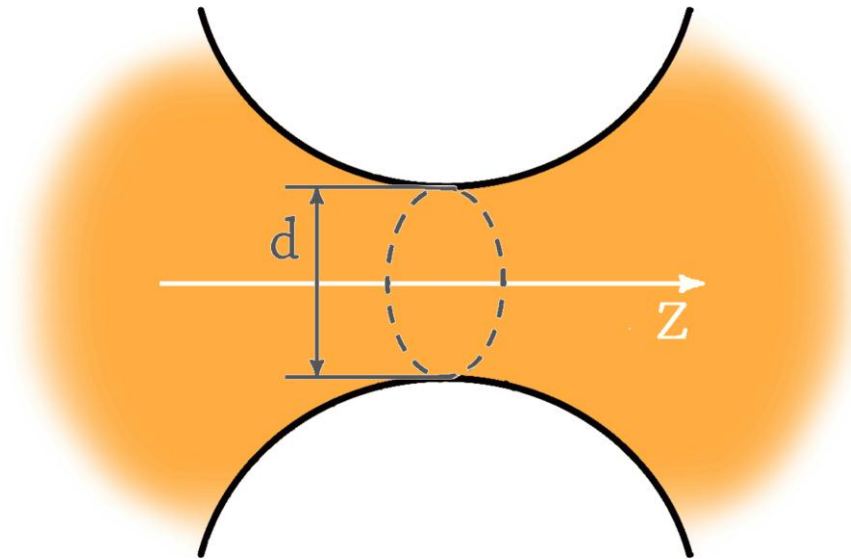


Рис. 1.3. Модель точкового контакту у вигляді однопорожнинного гіперboloїда обертання.

контакту, то зміна форми контакту не призводить до якісної зміни результатів, одержаних під час мікроконтактних експериментів [1]. Внаслідок цього, вольт-амперна характеристика (ВАХ) точкових контактів якісно не залежить від геометричних параметрів звуження. Можуть змінюватися лише кількісні характеристики. Тому при описуванні фізичних процесів, що відбуваються в точковому контакті, найчастіше використовується модель круглого отвору, що забезпечує найбільш прості умови розгляду поставлених завдань.

1.2. Режими протікання струму в точкових контактах

Співвідношення між розмірами точкового контакту й довжиною вільного пробігу електронів у контактній області є одним із визначальних критеріїв розподілу контактних структур на точкові контакти Янсона та на традиційні електричні контакти, які широко використовуються в електротехніці. В залежності від цього співвідношення у точкових контактах

Янсона можуть бути реалізовані різні режими протікання струму: балістичний, дифузійний і тепловий. Режим протікання струму в значній мірі визначає спектральні можливості точкового контакту, які проявляються при реєстрації ВАХ. При цьому поведінка ВАХ точкового контакту залежить від режиму протікання струму, що відображається на характері нелінійностей даної залежності, які дозволяють експериментально спостерігати процеси, обумовлені ЕФВ.

В чистих зразках з ідеальною кристалічною структурою може бути реалізований балістичний режим протікання струму (чиста межа). Це випадок, коли діаметр контакту d істотно менший пружної l_i і непружної l_e довжин вільного пробігу електронів: $d \ll l_i, l_e$ [1, 16, 17]. Довжини l_i і l_e визначають середню довжину l вільного пробігу електронів в області звуження: $1/l = 1/l_i + 1/l_e$, для якої також справедлива нерівність $d \ll l$. При цьому співвідношенням між l_i і l_e можна знехтувати. У балістичному режимі протікання струму траєкторії руху електронів через точковий контакт є прямими лініями (рис. 1.4) у припущенні, що прикладений зсув eV набагато менший енергії Фермі ε_F . У зазначеному співвідношенні e – заряд електрона, V – напруга, прикладена до контакту.

В реальних матеріалах наявність домішок і інших дефектів призводить до зменшення імпульсної довжини розсіювання електронів, аж до величини $l_i \ll d$. Така ситуація найбільш ймовірна у випадку розвпорядкованих систем, зокрема сплавів, аморфних або полікристалічних плівок матеріалів, що сильно деформовані. При наявності систем з короткими довжинами вільного пробігу носіїв заряду співвідношення між пружною й непружною довжинами вільного пробігу електронів впливає на можливість реалізації спектральних можливостей точкових контактів. Якщо дифузійна довжина енергетичної релаксації $\Lambda = \sqrt{l_i l_e} / 3$ залишається досить великою і задовольняє співвідношенню $l_i \ll d \ll \Lambda$, то МКС Янсона можлива з тією ж роздільною здатністю, що і в балістичному режимі [14, 18]. Цей режим протікання струму через точковий контакт називається дифузійним.

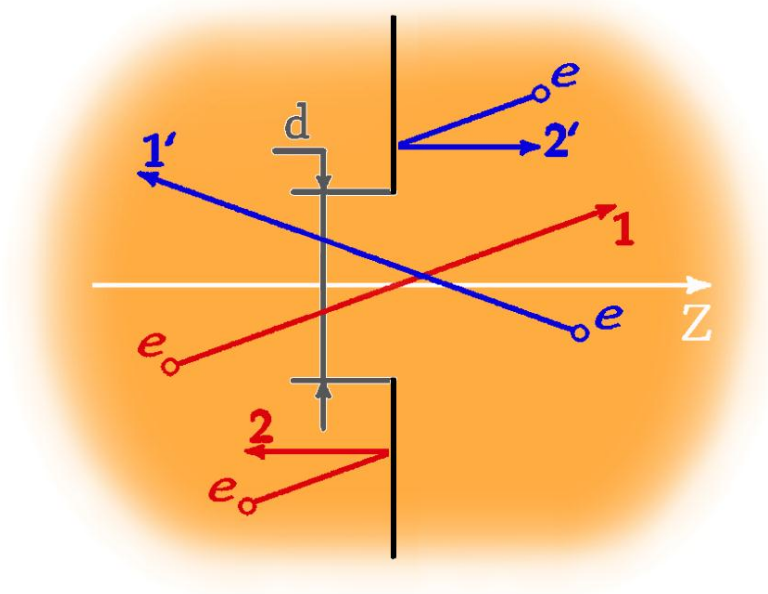


Рис. 1.4. Траєкторії руху електронів через точковий контакт у балістичному режимі протікання струму. На малюнку показані пролітні (1, 1') та не пролітні (2, 2') типи траєкторій при русі електронів в області точкового контакту.

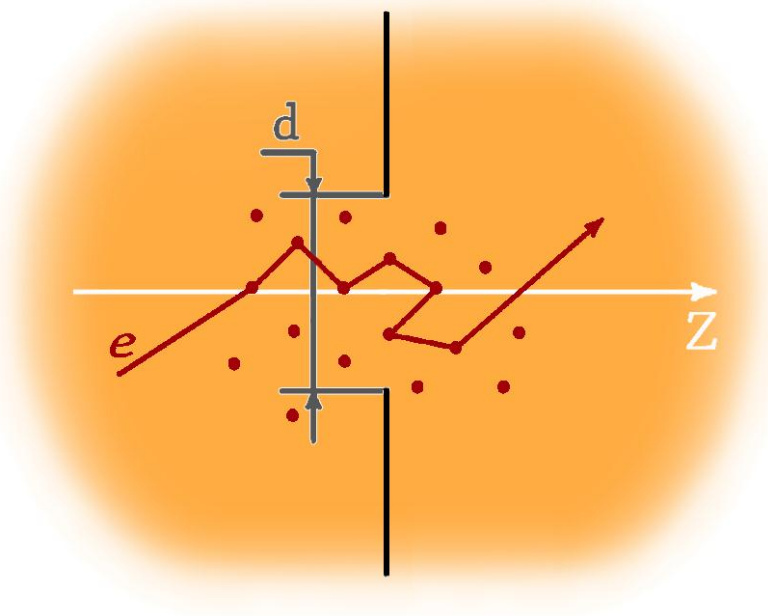


Рис. 1.5. Траєкторія руху електрона через точковий контакт у дифузійному режимі протікання струму.

У дифузійному режимі траєкторії руху електронів мають вигляд ламаних ліній і нагадують броунівський рух частинки (рис. 1.5), що зберігає свою енергію при численних зіткненнях завдяки виконанню нерівності $d \ll \lambda$.

Ще один важливий режим протікання струму реалізується у великих та сильно забруднених контактах. Це тепловий режим. Він є характерним для контактів, які відповідають умовам $d \gg l_i$, $d \gg \lambda$ (брудна межа) [19, 20]. У цьому випадку через малі значення непружної довжини вільного пробігу фононів у процесі протікання струму через мікроконтакт починає відігравати помітну роль відхилення фононної системи від рівноваги. Газ збуджень у контакті стає нерівноважним, що призводить до зміни ефективної температури матеріалу в області звуження. У результаті, з ростом напруги, що прикладається, має місце значне джоулеве розігрівання металу й збільшення температури в контакті. З погляду спектроскопії тепловий режим найменш інформативний. Проте, і в цьому випадку можливе одержання інформації про температурну залежність питомого опору контакту й розподіл квазічастинкових станів за енергією завдяки модуляційній температурній спектроскопії [20, 21].

1.3. Фундаментальні характеристики точкових контактів: електричний потенціал і нерівноважна функція розподілу електронів.

При протіканні струму в точкових контактах реалізується мікроконтактна спектроскопія Янсона, якщо напруга, що прикладається до контакту, задовольняє умові $eV \leq \hbar\omega_D$, де \hbar – стала Планка, ω_D – дебаївська частота фононів, тобто, прикладений зсув eV набагато менше енергії Фермі ε_F . У чистій межі в малих полях при $eV \ll \varepsilon_F$ траєкторії електронів являють собою прямі лінії, і залежність електростатичного потенціалу φ від координат визначається формулою [12, 22]:

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

де $\Omega_0(\mathbf{r})$ – тілесний кут, під яким видно отвір із точки з радіусом-вектором \mathbf{r} , відлічуваним відносно центру отвору; V – повна різниця потенціалів між берегами контакту. Потенціал $\varphi(\mathbf{r})$ виходить на своє постійне значення, що дорівнює $\pm V/2$, на відстанях порядку a від центру контакту за законом $\sim a^2/r^2$, де r – радіус отвору [12]. Це означає, що електричне поле в точковому контакті зосереджене в області звуження й охоплює простір з характерним розміром порядку d . У випадку чистої межі залежність електростатичного потенціалу від координати z , яка відлічується від центра контакту на осі симетрії, що проходить через нього, має вигляд [1, 12]:

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

У дифузійному режимі протікання струму потенціал поводить себе згідно рівнянню [1, 23]:

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

Графічне зображення розподілу потенціалу уздовж осі z , що задається формулами (1.2) і (1.3) показане на рис. 1.6.

Розподіл електростатичного потенціалу у точковому контакті є однією з визначальних фундаментальних властивостей, які відрізняють його від інших наноструктурних або однорідних масивних провідних об'єктів. Ця властивість відіграє ключову роль у прояві мікроконтактного газочутливого ефекту [8, 24, 25].

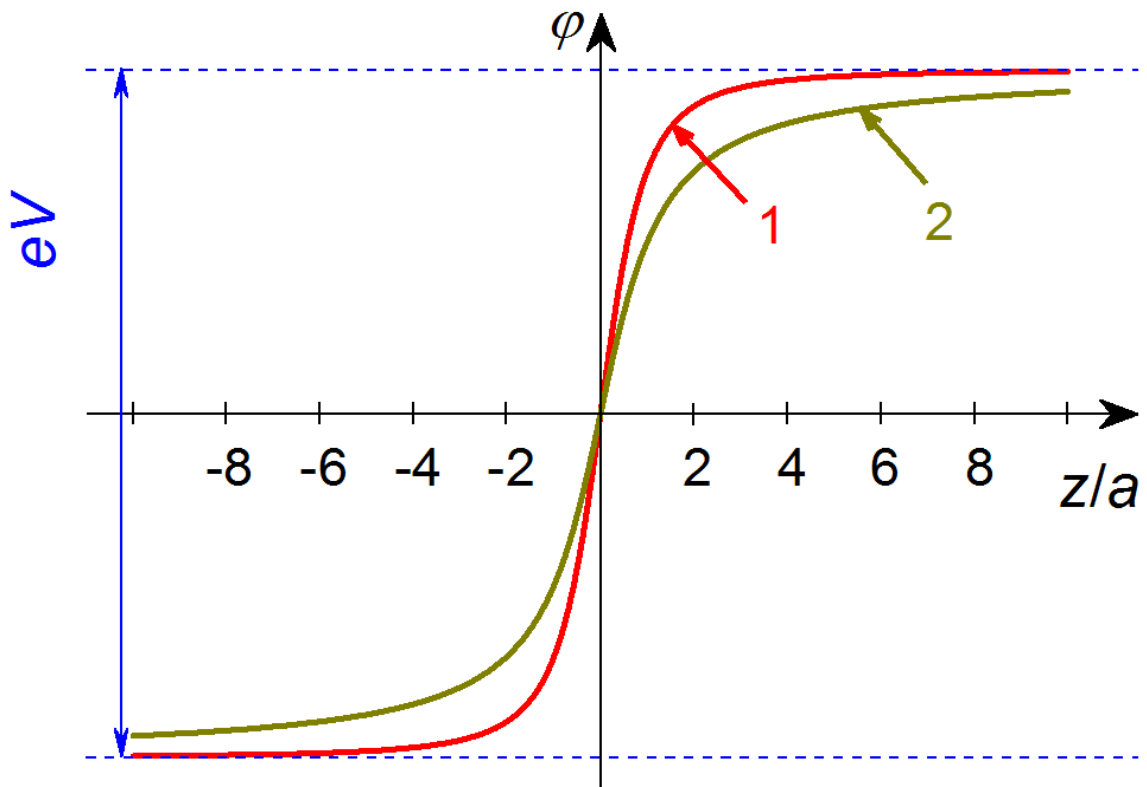


Рис. 1.6. Розподіл електростатичного потенціалу уздовж осі z для контакту у формі отвору. 1 - чиста межа; 2 - дифузійний режим.

Розглянемо деякі особливості поведінки електропровідності точкових контактів у газових середовищах. Для пояснення швидкої релаксації опору точкового контакту в рівноважний стан після припинення дії газового середовища доречно використовувати особливості розподілу струму в точковому контакті. Розподіл струму в контакті залежить від відношення довжини вільного пробігу електронів l до діаметра контакту d . В чистій межі розподіл струму однорідний, тоді як у дифузійному й тепловому режимах при малій довжині вільного пробігу електронів струм концентрується поблизу країв отвору [18, 26, 27]. Причому, чим менше відношення довжини вільного пробігу електронів l до діаметра контакту d , тим сильніше виражений цей ефект. Адсорбція атомів газу на поверхню точково-контактного каналу призводить до зменшення довжини вільного пробігу

електронів у контакті. У результаті, густина струму в приповерхневому шарі матеріалу точкового контакту може істотно перевищувати й без того дуже велику густина струму, що має місце в балістичному режимі (10^9 - 10^{10} А/см² [17]) при рівномірному розподілі ліній струму по всій площі контакту. Таким чином, при зменшенні довжини вільного пробігу електронів створюються сприятливі умови для виділення теплової енергії в цій області точкового контакту й передачі енергії до адсорбованих атомів, що сприяє їхній швидкій десорбції.

Фізична природа мікроконтактної спектроскопії Янсона обумовлена наявністю струмового стану в контакті з розподілом електронів, що істотно відрізняється від ситуації в однорідному провіднику. Якщо до чистого точкового контакту прикладена напруга V , то її падіння, згідно з розподілом потенціалу, відбувається в області звуження, тобто там, де формується опір контакту. Контактуючі електроди не дають внеску в опір контакту через швидке розтікання електричного струму на відстанях порядку d . Оскільки електричне поле зосереджене в області звуження, електрони, що проходять через отвір контакту при протіканні струму, прискорюються в області $\sim d$ і набувають надлишкової енергії $\sim eV$. У результаті, в області контакту формуються електронні стани з нерівноважною функцією розподілу [12]. Для місць, що лежать у площині отвору, нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами має такий вигляд:

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

де $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ – енергія електрона з імпульсом \mathbf{p} , $f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}}) = \{\exp(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/k_B T + 1\}^{-1}$ – рівноважна функція розподілу електронів (функція розподілу Фермі-Дірака), v_z – проекція швидкості електрона на вісь контакту, μ – хімічний потенціал, k – стала Больцмана. При температурі $T = 0$ у випадку квадратичного

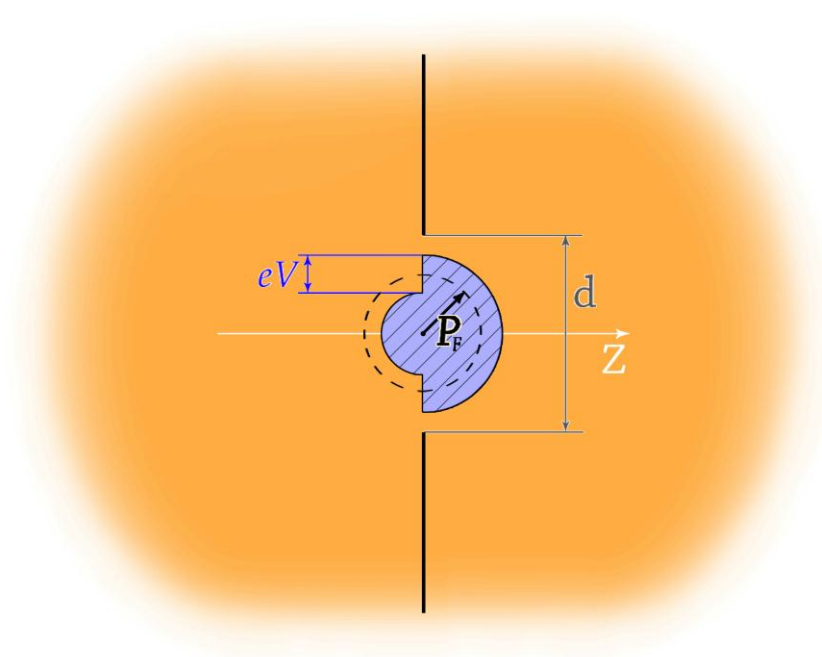


Рис. 1.7. Нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами у струмовому стані в балістичному режимі для точки, що лежить у центрі точкового контакту. Пунктирною лінією показана рівноважна функція розподілу електронів

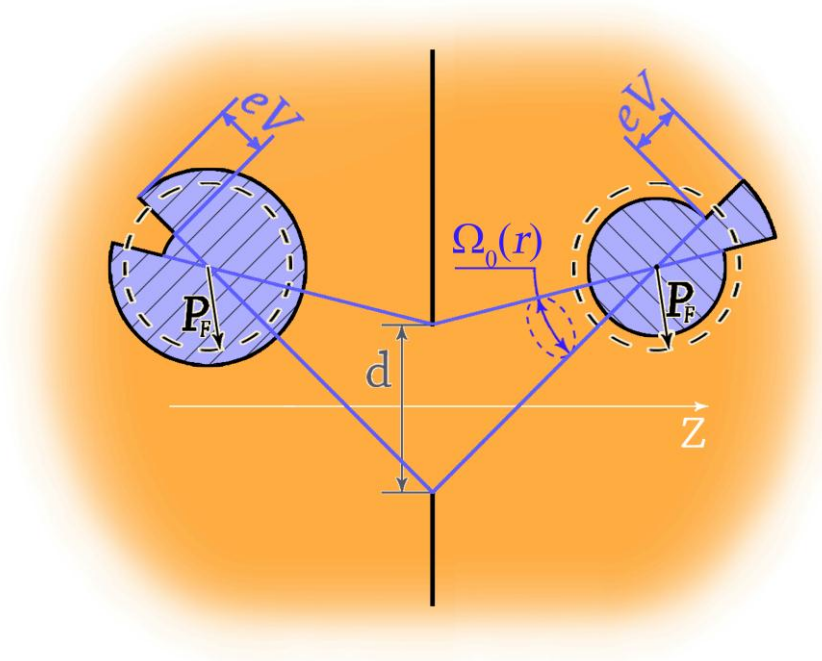


Рис. 1.8. Нерівноважні функції розподілу електронів за імпульсами у струмовому стані в балістичному режимі для точок, що лежать у віддалі від центру точкового контакту. Пунктирною лінією показана рівноважна функція розподілу електронів.

ізотропного закону дисперсії нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами складається із двох напівсфер поверхні Фермі (ПФ) зі спільним центром і радіусами, що відрізняються на eV (рис. 1.7). Поодаль від отвору частка електронів з надлишковою енергією eV зменшується пропорційно тілесному куту $\Omega_0(\mathbf{r})$, під яким отвір видно з даної точки з радіус-вектором \mathbf{r} (рис. 1.8). При цьому в кожній точці незалежно від відстані до отвору об'єм збудженої ПФ в p -просторі залишається таким самим, як і за відсутності поля. Повне число електронних станів також не змінюється й залишається рівним концентрації електронів n внаслідок електронейтральності металу. А коли до точкового контакту прикладена напруга V , то виникає деформація Фермі-поверхні. Це відповідає перегріву електронів у будь-якій точці в області контакту, який дорівнює eV . Розсіювання електронів на квазічастинкових збудженнях призводить до релаксації даної функції розподілу. А оскільки різниця енергій між зміщеними частинами ПФ завжди становить eV , то при взаємодії електронів з фононами в точковому контакті відбувається відбір фононів з частотою ω та енергією $\hbar\omega = eV$. Таким чином, різниця енергій eV між зміщеними частинами ПФ відіграє роль своєрідного енергетичного зонда, що дозволяє реалізувати мікроконтактну спектроскопію фононів і інших квазічастинкових збуджень у металах.

У дифузійному режимі інтенсивність мікроконтактного спектра зменшується в l_i/d раз у порівнянні із чистою межею [15].

Між струмовими станами у точкових контактах і однорідних провідниках існує істотна відмінність. В точкових контактах, на відміну від однорідних провідників, можна розділити теплові й нелінійні струмові явища, пов'язані з нерівноважністю електронного газу. Це обумовлено тим, що в точковому контакті нерівноважні процеси розсіювання електронів на фононах відбуваються у малому об'ємі $\sim d^3$. Ці процеси дають додатковий внесок безпосередньо в зміну електричної провідності контакту при протіканні струму, внаслідок чого виникає нелінійність на вольт-амперній

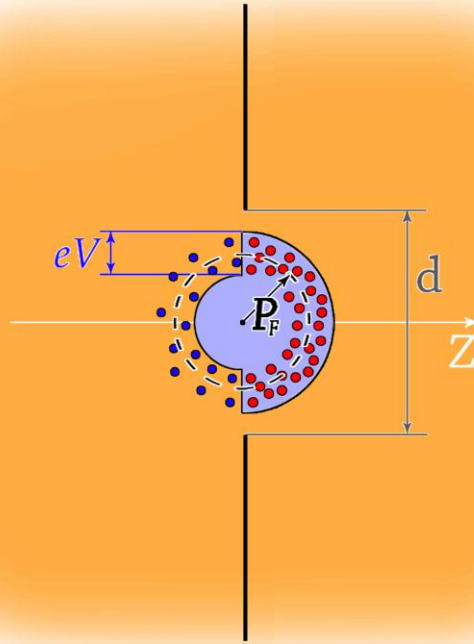


Рис. 1.9. Нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами у струмовому стані в дифузійному режимі для точки, що лежить у центрі точкового контакту. Червоні крапки відповідають вільним станам, а сині - зайнятим.

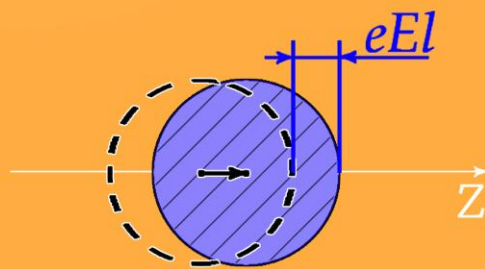


Рис. 1.10. Нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами у струмовому стані в однорідному провіднику. Пунктирною лінією показана рівноважна функція розподілу електронів.

характеристиці. Завдяки значній величині вільного пробігу основна частина енергії, яку отримують електрони, виділяється у вигляді теплових квазірівноважних фононів в області, що за своїми розмірами значно перевершує розміри області формування електричного опору контакта. Це забезпечує умови ефективного поглинання теплової енергії масивними берегами-електродами, які формують точковий контакт, що, у свою чергу, визначає відсутність нагріву металу в контакті. В однорідному випадку процеси непружного розсіювання електронів, що формують електричний опір провідника, і процеси енергетичної релаксації пов'язані між собою й відбуваються рівномірно по всьому об'єму зразка. У результаті, на практиці однорідний зразок встигне розплавитися перш ніж електронний газ зможе набути надлишкової енергії, порівнянної з енергією коливань решітки. Для того щоб електрони могли отримати в електричному полі надлишкову енергію, порівнянну з характерними енергіями фононів $\hbar\omega_D$, необхідно забезпечити густину струму порядку 10^9 А/см², що впливає із співвідношення $eEl \sim \hbar\omega_D$, де E – напруженість електричного поля. Плавлення ж металу настає вже при густинах струму порядку 10^2 - 10^3 А/см², тобто середні надлишкові енергії електронів, які можуть досягатися на практиці в однорідному випадку (рис. 1.10), досить незначні в порівнянні з характерними фононними енергіями.

1.4. Спектральні особливості в електропровідності точкових контактів Янсона

В роботі [12] було показано, що ВАХ контакту в нульовому наближенні відповідає закону Ома $I = V/R_0$, де R_0 – опір контакту при нарузі, що дорівнює нулю. У чистій межі завдяки швидкому розтіканню струму при виході з отвору величина опору контакту задається тільки його розмірами і не пов'язана зі станом матеріалу берегів. Це так званий «опір звуження», що формується областю порядку діаметра контакту [23]. У чистій

межі R_0 визначається розміром контакту й не залежить від довжини вільного пробігу електронів [12]:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{e^2 S S_F}{(2\pi\hbar)^3} \langle \cos \alpha \rangle. \quad (1.5)$$

Тут S – площа отвору довільної форми, S_F – площа ПФ, α – кут між напрямком швидкості електрона й віссю контакту, $\langle \dots \rangle$ означає усереднення за половиною ПФ, що відповідає $v_z > 0$. У моделі круглого отвору для сферичної ПФ вираз для R_0 набуває вигляду, відомого як формула Шарвіна [1, 13]:

$$R_0 = \frac{16}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2}, \quad (1.6)$$

де ρl – добуток питомого опору металу на середню довжину вільного пробігу електрона – є константою для кожного металу. Цей вираз залишається незмінним і для чистого контакту у формі каналу. Вимірюючи опір точкового контакту й, використовуючи формулу Шарвіна, легко визначити діаметр контакту d .

При наявності непружних зіткнень електронів в області точкового контакту виникає нелінійна складова струму. При цьому друга похідна ВАХ $d^2 I / d^2(V)$ точкових контактів містить інформацію про мікроконтактну функцію ЕФВ $g_{pc}(\omega)$. При температурі $T = 0$ залежність $d^2 I / d^2(V)$ має наступний вигляд [12]:

$$\frac{d^2 I}{dV^2}(V) = -\frac{4\pi e^3}{\hbar} \langle K \rangle \Omega_{eff} N(0) g_{pc}(\omega) \Big|_{\hbar\omega=eV}. \quad (1.9)$$

де $\langle K \rangle$ – геометричний мікроконтактний форм-фактор, усереднений за ПФ; Ω_{eff} – ефективний об'єм генерації фононів; $N(0)$ – щільність станів електронів на ПФ для одного напрямку спіна. У моделі круглого отвору $\Omega_{\text{eff}} = d^3/3$.

Друга похідна ВАХ точкового контакту називається мікроконтактним спектром і є основною залежністю, що вимірюється в експериментах з мікроконтактної спектроскопії Янсона.

Скінченні температури (тобто температури, які відрізняються від температури абсолютного нуля) призводять до уширення спектральних ліній в мікроконтактних спектрах. Аналогічний ефект має місце внаслідок застосування модуляційного методу вимірювання похідних ВАХ. Таким чином, роздільна здатність особливостей на мікроконтактних спектрах обмежена тепловим і модуляційним уширенням спектральних ліній [1, 2]. Теплове уширення мікроконтактних спектрів обумовлене розмиттям рівня Фермі на величину порядку $k_B T$ при $T \neq 0$. При скінченній температурі (без врахування впливу модулюючої напруги) друга похідна ВАХ контакту може бути представлена у наступному вигляді [28]:

$$\frac{d^2 I}{dV^2}(V) = -\frac{\pi e^3}{\hbar} \Omega_{\text{eff}} N(0) \int_0^{\infty} g_{pc}(\omega) \chi\left(\frac{\hbar\omega - eV}{k_B T}\right) d\omega, \quad (1.10)$$

де

$$\chi(x) = \frac{1}{k_B T} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{x}{e^x - 1} \right) \quad (1.11)$$

– функція температурного уширення. Аналогічно виразу (1.10) змінюється мікроконтактний спектр під дією модулюючої напруги. При цьому роль $\chi(x)$ виконує функція модуляційного уширення [29]. Вузкий пік у мікроконтактних спектрах при скінченних температурах перетворюється у дзвіноподібну криву, ширина якої на половині висоти становить $5,44 k_B T$. За

типових умов проведення експериментів з мікроконтактної спектроскопії Янсона ($T \approx 1,5-1,6$ К, $V_1 \approx 0,3-0,4$ мВ) величина уширення складає приблизно 1 меВ.

1.5. Мікроконтактна функція електрон-фононої взаємодії

Формула для мікроконтактної функції ЕФВ має вигляд [12]:

$$g_{pc}(\omega) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\int_{\text{ПФ}} dS_{\mathbf{p}} / v}{\int_{\text{ПФ}} dS_{\mathbf{p}'} / v'} \sum_s |M_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',s}|^2 K(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',s}). \quad (1.12)$$

У наведеному виразі для $g_{pc}(\omega)$ інтегрування виконується за поверхнею Фермі для квазіімпульсів електронів \mathbf{p} і \mathbf{p}' , що лежать на ПФ і мають швидкості v та v' до і після розсіювання відповідно. Підсумовування за s відповідає підсумовуванню за усіма гілками фононного спектра. Модуль матричного елемента ЕФВ $|M_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',s}|$ визначає ймовірність переходу $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ при розсіюванні на фононі з енергією $\hbar\omega_{\mathbf{q},s}$; при цьому $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{Q}$, де \mathbf{q} – вектор розсіювання електрона зі стану \mathbf{p} у стан \mathbf{p}' , \mathbf{Q} – вектор зворотної решітки. Переданий електрону імпульс \mathbf{q} , який дорівнює імпульсу фонона, обов'язково повинен з'єднувати будь-які дві точки на ПФ електронів [12]. Мікроконтактний форм-фактор $K(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ урахує вплив чистоти й геометричної форми точкового контакту на ефективність процесів розсіювання електронів на фононах в області звуження.

Існує декілька спектральних функцій, які містять найбільш детальну характеристику електрон-фононої взаємодії. До них належать мікроконтактна функція ЕФВ $g_{pc}(\omega)$, транспортна функція $g_{tr}(\omega)$, що використовується в теорії електропровідності металів [30], і термодинамічна функція ЕФВ $g(\omega)$ (функція Еліашберга) [31, 32], що використовується в теорії надпровідності [33]. Функцію Еліашберга часто уявляють у вигляді

добутку квадрата модуля матричного елемента ЕФВ, усередненого за ПФ, $\alpha^2(\omega)$, і густини фононних станів $F(\omega)$: $g(\omega) = \alpha^2(\omega)F(\omega)$. Аналогічно можна записати: $g_{pc}(\omega) = \alpha_{pc}^2(\omega)F(\omega)$. Як правило, енергетична залежність мікроконтактної функції ЕФВ в основному визначається $F(\omega)$. Тому за допомогою точкових контактів можна здійснити також і спектроскопію фононів у металах.

Функції ЕФВ характеризуються наявністю формфактора. У випадку ізотропної функції ЕФВ Еліашберга формфактор дорівнює одиниці. Натомість мікроконтактна функція ЕФВ є анізотропною версією функції Еліашберга й відрізняється від останньої значенням мікроконтактного формфактора K , що не дорівнює одиниці. Мікроконтактний форм-фактор залежить від напрямку швидкостей електрона до (\mathbf{v}) і після (\mathbf{v}') розсіювання. Для моделі круглого отвору він може бути представлений у вигляді [12]:

$$K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') = \frac{|v'_z||v_z|}{|v_z\mathbf{v}' - v'_z\mathbf{v}|} \tilde{\theta}(-v_z v'_z). \quad (1.13)$$

У виразі (1.13) v_z і v'_z – проекції швидкості електрона на вісь контакту до й після розсіювання; $\tilde{\theta}(x)$ – східчаста функція Хевісайда, яка дорівнює 0 при $x < 0$ і 1 при $x > 0$. Функція $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ відмінна від нуля тільки тоді, коли v_z і v'_z мають різні знаки, тобто внесок у ВАХ, обумовлений розсіюванням електронів на фононах, вносять лише ті акти розсіювання, які відбуваються в інтервалі значень v_z і v'_z , що задовольняють умові $v_z v'_z < 0$. Іншими словами, вираз (1.13) відрізняється від нуля у випадку реалізації процесів розсіювання, що відбуваються зі зміною знаку z-компоненти швидкості електрона.

Мікроконтактний форм-фактор залежить від кута розсіювання θ між напрямками імпульсу електрона \mathbf{p} і \mathbf{p}' до й після розсіювання. Якщо усереднити K -фактор за кутами, які вектор \mathbf{q} (розсіювання електрона зі стану \mathbf{p} у стан \mathbf{p}') складає із віссю z контакту, а потім нормувати $K(\theta)$ на його значення, усереднене за сферичною ПФ і рівне для моделі чистого отвору

$\langle K \rangle = 1/4$, то залежність мікроконтактного форм-фактора від кута розсіювання набуде вигляду, що збігається з виразом, запропонованим ван Гельдером [141]:

$$K(\theta) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\theta}{\text{tg}\theta} \right). \quad (1.14)$$

Ця залежність прямує до нескінченності при $\theta \rightarrow \pi$, що підкреслює переважний внесок процесів з розсіюванням назад у мікроконтактні спектри.

Точкові контакти надають можливість вивчення анізотропії спектрів ЕФВ за умови, що метал в області точкового контакту зберігає монокристалічну структуру [34]. Це обумовлено залежністю K -фактора від кута, утвореного вектором \mathbf{q} розсіювання електрона зі стану \mathbf{p} у стан \mathbf{p}' з віссю Z контакту [35].

Величина K -фактора змінюється в залежності від співвідношення між імпульсною довжиною вільного пробігу електронів і діаметром точкового контакту. При зменшенні цього співвідношення зміна середнього значення K -фактора може бути значною, що впливає на інтенсивність мікроконтактних спектрів, які вимірюються.

Ще одним параметром, величина якого впливає на мікроконтактні спектри, є ефективний об'єм генерації фононів Ω_{eff} . Його зміна при відхиленні точкового контакту від моделі чистого отвору також призводить до зменшення інтенсивності мікроконтактних спектрів [1].

1.6. Гетероконтакти

Гетероконтакт – контакт, створений між двома різними електродами. Така структура має особливі властивості [1, 2] та надає значні можливості для виконання оригінальних досліджень і розробки наноструктурних інструментів для різноманітних застосувань [8].

Теорія МКС Янсона у гетероконтактах була побудована Шехтером і Куликом [36]. Було показано, що другі похідні ВАХ симетричних зразків містять адитивні внески мікроконтактних спектрів контактуючих металів ($T \neq 0, e \ll \varepsilon_F^j$):

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dV} = \frac{32}{3} \frac{ed}{\hbar} \sum_{j=1}^2 \frac{\langle K_j \rangle}{\nu_F^j} \int_0^\infty \frac{d\omega}{k_B T} g_{pc}^j(\omega) \chi\left(\frac{\hbar\omega - eV}{k_B T}\right), \quad (1.17)$$

де мікроконтактна функція металу j має вигляд:

$$g_{pc}^j(\omega) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\int_{\Pi\Phi} dS_{\mathbf{p}} / \nu}{\int_{\Pi\Phi} dS_{\mathbf{p}'} / \nu'} \sum_{\mathbf{Q}, s} |M_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{Q}, s}|^2 \frac{K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\langle K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \rangle} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{Q}, s}^j). \quad (1.18)$$

У формулі (1.18) підсумовування проводиться за векторами зворотної решітки \mathbf{Q} і всіма гілками фононного спектру s . Мікроконтактна функція $g_{pc}^j(\omega)$ відрізняється від функції (1.12) величиною форм-фактора $K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$. У чистому гетероконтакті при наявності на межі потенційного бар'єра у вигляді δ -функції форм-фактор дорівнює:

$$K_j(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{D(\mathbf{p}_j = \mathbf{p}) D(\mathbf{p}_j = \mathbf{p}')}{4 \langle |n_z| D \rangle_j} K_{0j}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'), \quad (1.19)$$

де D – імовірність проходження електроном межі розподілу, $K_{0j}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ – форм-фактор чистого гомоконтакту (тобто контакту між однаковими електродами), що відповідає виразу (1.13) у випадку чистого круглого отвору.

Гетероконтакти мають ряд специфічних властивостей, які дозволяють розширити можливості мікроконтактної спектроскопії Янсона. Парціальні внески кожного з металів у спектр гетероконтакта істотно залежать від співвідношення їхніх електронних характеристик – ферміївських імпульсів p

і швидкостей v_F [36]. У чистій межі відносна інтенсивність спектру ЕФВ одного з «берегів-електродів» тим більша, чим менша ферміївська швидкість електронів, тобто, вона пропорційна часу прольоту електрона через гетероконтакт:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dV} \sim \frac{g_{pc}^{(1)}(\omega)}{v_F^{(1)}} + \frac{g_{pc}^{(2)}(\omega)}{v_F^{(2)}} \quad (1.20)$$

Це пов'язано з тим, що, чим менша швидкість руху електрона в області гетероконтакта, тим вища ймовірність його розсіювання на фононах. Зазначена властивість точкових гетероконтактів може бути використана при створенні сенсорів, які орієнтовані на специфічні застосування. Наприклад, застосовуючи в якості одного з електродів гетероконтакту матеріал з вибірковою чутливістю до того, чи іншого типу зовнішніх агентів можна забезпечити селективність гетероконтактного сенсору в цілому.

Мікроконтактний спектр гетероконтакта чистого й брудного металів відповідає дифузійному режиму протікання струму. Забруднення одного з металів призводить до зниження інтенсивності внеску в спектр гетероконтакта також і іншого, чистого металу. [36]. Зазначений випадок дуже важливий для дослідження матеріалів з короткими довжинами пробігу носіїв заряду, оскільки надає можливість створювати функціональні гетероконтакти на основі таких матеріалів з контрелектродами з чистих металів. Такі гетероконтакти здатні працювати в дифузійному режимі та проявляти спектральні властивості.

Відхилення області гетероконтакта, сформованої одним з електродів, у бік більше або менше половини об'єму контактного простору призводить до розходження ефективних об'ємів, у яких відбувається генерація фононів у кожному з металів, що спричиняє розходження їхніх внесків у сумарний спектр гетероконтакта. Як правило, зміна форми й симетрії гетероконтакта при його формуванні супроводжується зміною його опору. Дана властивість

гетероконтактів також надає додаткові експериментальні можливості при використанні матеріалів з різною мікротвердістю. Наприклад, створення гетероконтактів благородних металів (зокрема, міді або срібла) та органічних провідників, або халькогенідів перехідних металів дозволило отримати спектри ЕФВ в зазначених складних сполуках [37-39]

1.7. Деякі принципи детектування газових середовищ

Проблема дослідження сенсорних властивостей матеріалів та різноманітних зразків останнім часом викликає підвищену увагу дослідників і технологів, оскільки результати відповідної роботи мають перспективи постійно зростаючої кількості застосувань. На даний час відомо багато методів і технологій, які застосовуються для вивчення газової чутливості матеріалів, виявлення та аналізу газових середовищ. На їх основі працюють прилади, що перетворюють відповідні технологічні принципи в ефективні дослідницькі інструменти. Серед існуючого розмаїття спеціалізованих пристроїв значні перспективи посісти провідне місце мають саме ті прилади, які побудовані на застосуванні сучасних сенсорних технологій [8, 40-42]. Їх відрізняє простота конструкції та функціонування, економічна ефективність, портативність тощо. У зв'язку з цим розглянемо декілька прикладів принципів детектування газових середовищ, на основі яких працюють аналоги точково-контактних чутливих елементів. Прототипи останніх досліджувались в даній роботі.

Для виявлення та визначення газів переважно використовуються хімічні сенсори. У загальному випадку сенсором можливо вважати прилад, який генерує який-небудь сигнал у відповідь на дію зовнішнього агента, зокрема, газу [43]. За принципами своєї роботи хімічні сенсори можуть бути розподілені на сенсори, які працюють на принципах хімічних реакцій, або на фізичних принципах. При наявності хімічної реакції аналітичний сигнал обумовлений хімічною взаємодією певного газу з чутливим шаром сенсора,

який виконує функцію перетворювача. За відсутності хімічної реакції можливе вимірювання певного фізичного параметра, зокрема, електропровідності, маси, коефіцієнта поглинання або відбивання світла тощо. При необхідності сенсор може включати декілька перетворювачів, які конвертують один тип енергії в інший з метою отримання сигналу відгуку на дію зовнішнього агента у вигляді електричного вихідного сигналу.

Хімічні сенсорні можуть бути поділені на декілька груп, зокрема, електрохімічні, електричні або напівпровідникові, масочутливі, оптичні. Електрохімічні сенсорні належать до однієї з найбільш численних груп хімічних сенсорнів, принцип дії яких базується на реєстрації перерозподілу електронної густини при взаємодії електродної системи чутливого елемента з аналізованою речовиною [44-47]. Класичний варіант електродної системи представляє собою два електроди, які розділені електролітом. Існує кілька типів електрохімічних сенсорнів, що відрізняються один від одного за принципом формування вихідного сигналу. До них належать потенціометричні, які вимірюють електродний потенціал; амперометричні, що працюють на визначенні струму в чутливому ланцюгу при певному потенціалі; кондуктометричні, що контролюють електропровідність електроліту; та імпедансометричні, які визначають імпеданс.

Значна кількість сенсорних приладів належать до групи електричних, або, як їх ще називають, резистометричних хімічних сенсорнів. В більшості своїй вони побудовані на характеристиках напівпровідників, що змінюються в процесі адсорбції або десорбції досліджуваної речовини [48-50]. В якості прикладу роботи напівпровідникового сенсорну розглянемо випадок, коли він працює у контакті з повітрям. Найактивнішим компонентом повітря є молекули кисню, які взаємодіють з поверхнею провідного зразка та адсорбуються на ній. Цей процес викликає модифікацію поверхневого шару чутливого зразка та змінює його провідні властивості. Подальша дія газу, що аналізується, може призвести до реакції, в результаті якої виникає повна, або часткова заміна адсорбованого кисню молекулами газу-аналіту. В результаті

виникає перерозподіл густини електронних станів у поверхневому шарі, а локальна електрична провідність змінюється пропорційно до кількості газу, що аналізується. Зміна електричного опору чутливого матеріалу сенсора, що представляє собою, як правило, полікристалічний зразок, формується в результаті об'ємної зміни електропровідності.

Зазвичай в якості газочутливих елементів резистометричних хімічних сенсорів використовують напівпровідникові оксиди металів ZnO, SnO₂, TiO₂, In₂O₃, WO_x, CdO, MoO₃, α -Fe₂O₃, CuO, TeO₂ та інші. Електропровідність широкозонних напівпровідників при температурах 300-800 К істотно залежить від стану поверхні оксидів, на яких відбуваються окислювально-відновні реакції. Висока адсорбційна здатність поверхні оксидів обумовлена наявністю вільних електронів у зоні провідності, поверхневих і об'ємних кисневих вакансій, а також активно хемосорбційного кисню [51, 52].

В якості матеріалів чутливих елементів резистивного типу використовують речовини, яким властива оборотна зміна електропровідності залежно від складу газової фази. Процеси, які відбуваються при цьому, можна розділити на дві групи: процеси на поверхні напівпровідникового матеріалу та у його об'ємі. Перша група включає адсорбцію молекул газу, а також поверхневі хімічні реакції, що призводить до зміни електронного стану поверхні. Друга пов'язана зі зміною концентрації вільних носіїв заряду в приповерхневому шарі внаслідок електронного обміну з поверхнею, а також включає дифузію атомів і зміну концентрації об'ємних дефектів. Всі відзначені процеси, що виникають внаслідок взаємодії напівпровідника з газовою фазою, впливають на концентрацію носіїв заряду та їхню рухливість, що призводить до зміни електропровідності матеріалу. Електрофізичні властивості напівпровідника, обмеженого поверхнею, в основному обумовлені присутністю в зонній структурі особливого класу енергетичних рівнів, таких собі поверхневих станів, характеристика яких для поверхні оксидних матеріалів розглянута, зокрема, у роботах [53, 54].

У випадку дослідження впливу газу на електропровідність точкового контакту становить інтерес розглянути поведінку гетероструктур у газових середовищах, оскільки точковий контакт при зануренні його в атмосферу досліджуваного газу фактично можна змодельовати у вигляді металевого каналу, що вкритий шаром напівпровідникового оксиду. Гетероструктури (системи з гетеропереходами) складаються із двох і більше шарів, які відрізняються за хімічним складом та електронними властивостями. У таких системах електропровідність контролюється висотою енергетичного бар'єра для носіїв заряду на гетеромежі [55, 56]. При взаємодії гетероструктур з газовою фазою може змінюватися електронний стан як межі розподілу, так і об'єму шарів, які формують структуру.

1.8. Вуглецеві нанотрубки.

Кінець ХХ століття ознаменувався відкриттям нових форм вуглецю, що представляють собою замкнені структури, поверхня яких виконана шестикутниками й п'ятикутниками з атомами вуглецю у вершинах. Найцікавішими різновидами цих нових вуглецевих структур є фулерени й нанотрубки. Поверхня фулеренів має замкнену сферичну або сфероїдальну форму й містить у собі не тільки правильні шестикутники, число яких залежить від розміру молекули фулерена, але також дванадцять регулярним чином розташованих правильних п'ятикутників. (рис. 1.11)

Іншим різновидом поверхневих вуглецевих наноструктур є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Ці протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до кількох міліметрів складаються з одного або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових шарів і закінчуються зазвичай напівсферичною голівкою, що може розглядатися як половина молекули фулерена.

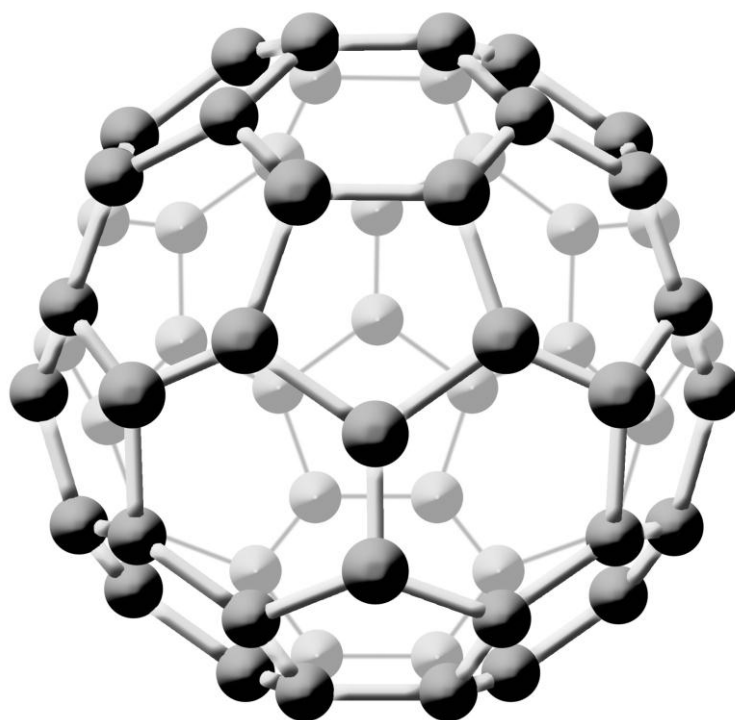


Рис.1.11. Молекула фулерена.

Хіральність. Ідеальна нанотрубка являє собою згорнуту в циліндр графітову площину, тобто поверхня, сформована правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. Результат такої операції залежить від кута орієнтації графітової площини відносно осі нанотрубки. Зазначений кут орієнтації задає *хіральність* нанотрубки, що визначає, зокрема, її хімічну стабільність і електричні характеристики. Ця властивість нанотрубок ілюструється на рис. 1.12, де показана частина графітової площини й відзначені можливі напрямки її згортання. Ідеальна нанотрубка не утворює швів при згортанні й закінчується напівсферичними вершинами, що містять поряд із правильними шестикутниками також шість правильних п'ятикутників. Наявність п'ятикутників на кінцях трубок дозволяє розглядати їх як крайній випадок молекул фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр.

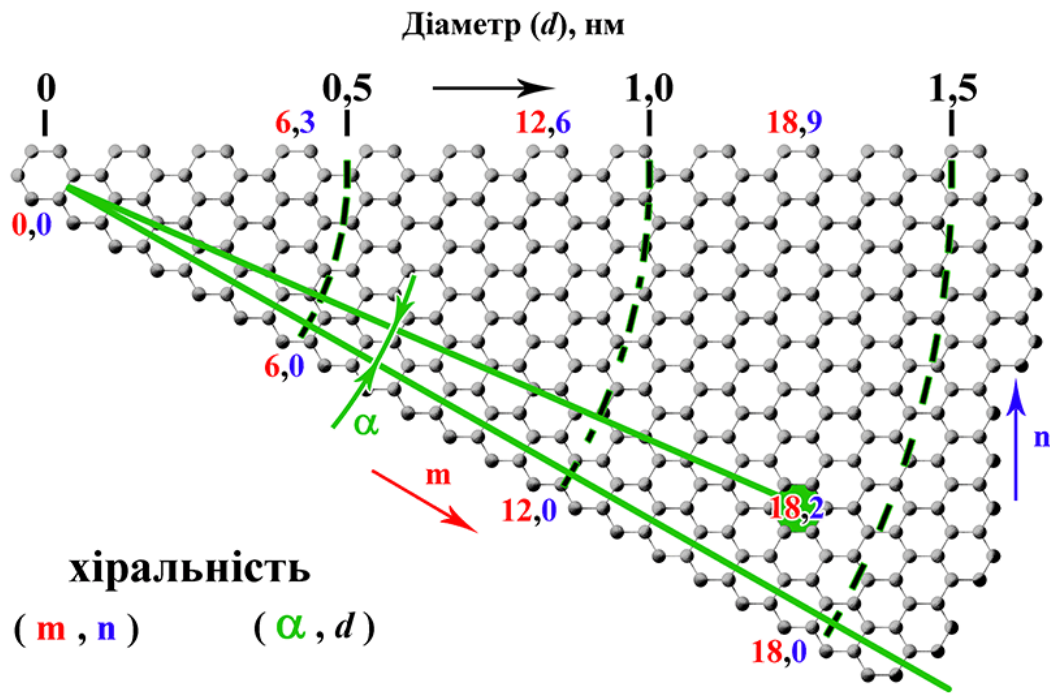


Рис.1.12. Ілюстрація хіральності нанотрубок. Частина графітової поверхні, згортання якої призводить до утворення одношарової нанотрубки.

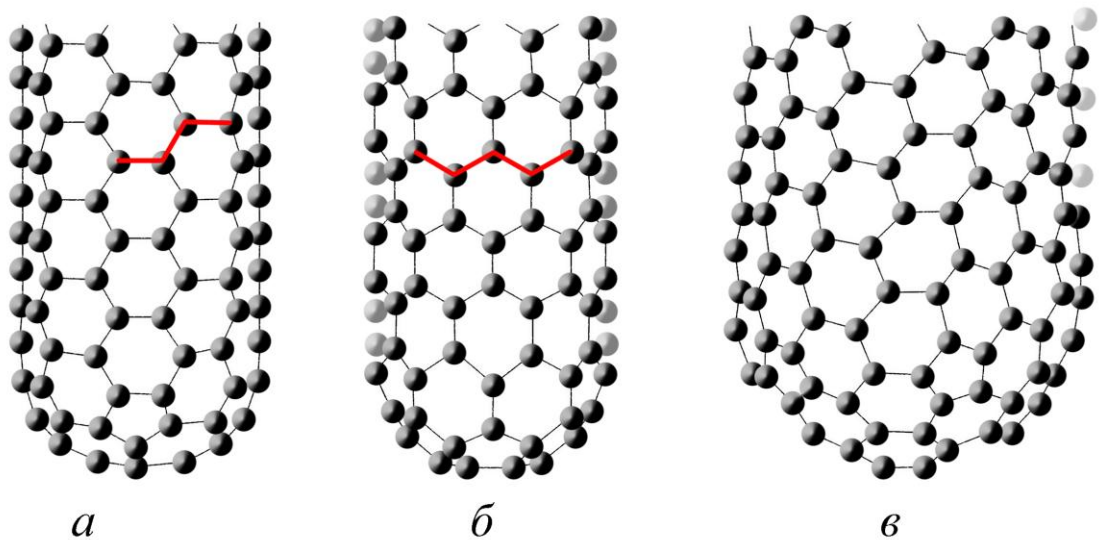


Рис.1.13. Ілюстрація хіральності нанотрубок: *a* – згортання графітової поверхні під кутом $\alpha=0^\circ$, конфігурація – *Armchair*; *б* – кут згортання $\alpha=30^\circ$, конфігурація – *Zigzag*; *в* – індекс хіральності (10, 5).

Хіральність нанотрубок позначається набором символів (m, n) , що вказують на координати шестикутника, який у результаті згортання площини повинен збігтися із шестикутником, що перебуває на початку координат. Деякі з таких шестикутників разом з відповідними позначеннями відзначені на рис.1.12. Інший спосіб позначення хіральності полягає у наведенні кута α між напрямком згортання нанотрубки й напрямком, у якому сусідні шестикутники мають загальну сторону. Однак у цьому випадку для повного опису геометрії нанотрубки необхідно вказати її діаметр.

Індекси хіральності одношарової нанотрубки (m,n) однозначним чином визначають її діаметр D . Зазначений зв'язок очевидний і має такий вигляд:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}; \quad (1.21)$$

де $d_0 = 0,142$ нм — відстань між сусідніми атомами вуглецю в графітовій площині. Зв'язок між індексами хіральності (m, n) і кутом α задається співвідношенням

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{(n^2 + m^2 + mn)}} \quad (1.22)$$

Серед різних можливих напрямків згортання нанотрубок виділяються ті напрямки, для яких сполучення шестикутника (m, n) з початком координат не вимагає перекручування його структури. Цим напрямкам відповідають кути $\alpha = 0$ (конфігурація *armchair*) і $\alpha = 30^\circ$ (конфігурація *zigzag*). Зазначені конфігурації відповідають хіральностям $(m, 0)$ і (n, n) відповідно. Структури нанотрубок, що відповідають конфігураціям *armchair* і *zigzag*, показані на рис.1.13. На рисунку також представлена структура нанотрубки з індексами хіральності $(10, 5)$.

Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають так звані *armchair* нанотрубки або нанотрубки з хіральністю (10, 10). У нанотрубках такого типу два з С-С зв'язків, що входять до складу кожного шестикутного кільця, орієнтовані паралельно поздовжній осі трубки. Нанотрубки з подібною структурою повинні мати суто металеву провідність.

Вуглецеві нанотрубки завдяки їх гарній електро- і теплопровідності, а також високій хімічній, термічній та механічній стабільності розглядаються як один з найбільш перспективних об'єктів у сенсорній техніці [57].

Незважаючи на багаторічні зусилля дослідників з різних лабораторій світу, використання ВНТ у сенсорних та наноелектронних пристроях дотепер не одержало комерційного поширення. Це пов'язано з декількома обставинами. По-перше, існуючі методи одержання ВНТ поки не дозволяють синтезувати нанотрубки з певними геометричними параметрами, до яких у першу чергу належать діаметр, довжина, хіральність і (для багат шарових ВНТ) кількість шарів. Ще одна причина повільного впровадження нанотрубок в області прикладного використання пов'язана з досить високою вартістю синтезу чистих зразків ВНТ. Зазвичай зразки, що містять ВНТ, сильно забруднені різними домішками, такими, як частинки нановуглецю, наночастинки металевого каталізатора, оточені багат шаровою графітовою оболонкою. Видалення цих домішок і очищення зразка до рівня вище 90% являє собою досить трудомістку технологічну проблему, що включає в себе багаторазову обробку зразка сильними окислювачами в сполученні із центрифугуванням, фільтрацією й ультразвуковою (УЗ) обробкою. Все це підвищує вартість чистих зразків ВНТ до рівня, що виключає масове використання цього матеріалу.

Незважаючи на зазначені вище проблеми, в усьому світі проводяться інтенсивні дослідження фізико-хімічних властивостей ВНТ. Зокрема, значні зусилля зосереджені на вивченні газової чутливості й відповідних транспортних характеристик нанотрубок [58-61]. Ці дослідження мають фундаментальний науковий інтерес, оскільки вони відкривають унікальну

можливість вивчення транспортних властивостей одновимірного фізичного об'єкта в газових середовищах і створюють передумови для розробки надчутливих сенсорів газів.

1.9. Безщілинна електродна система

Винайдення нових функціональних наноструктурних матеріалів є одним з найбільш актуальних і перспективних напрямків сучасного матеріалознавства [62-64]. Здебільшого такі дослідження дуже енерговитратні, що обумовлює високу вартість розробок. Це може створити перешкоди на шляху до їхньої реалізації. З погляду на це виглядає перспективним створення наноматеріалів і наноструктур на основі технологічних принципів, які не вимагають високотехнологічного забезпечення процесу синтезу. Такий підхід може бути успішно реалізований із залученням фундаментальних законів фізичної хімії й мікроконтактної спектроскопії Янсона [10]. Як показано нещодавно у роботах нашої наукової групи [9, 10], точковий контакт в моделі довгого каналу дозволяє реалізувати й продемонструвати унікальні фундаментальні властивості наноструктурної електрохімічної електродної системи нового типу. Ця електродна система одержала назву безщілинна електродна система (у перекладі *gapless electrode system (GES)*) попередня назва якої «електрохімічний протяжний елемент» [65]. Даний об'єкт може стати основою для створення передових, і в той же час недорогих, технологій синтезу функціональних атомно-розмірних структур і наноструктурних матеріалів [8, 10]. Виходячи з цього, досить важливим є з'ясування природи й основних фізико-хімічних властивостей **GES**.

Одним з перспективних напрямків досліджень і застосування точкових контактів є постановка експериментів у рідкому провідному середовищі при кімнатній температурі. У ряді робіт вивчався квантовий транспорт у точкових контактах і нанодротах, отриманих за класичною електрохімічною

технологією шляхом осадження металу або його розчинення [66-70]. Було показано, що такі об'єкти характеризуються квантуванням електропровідності. Ефект проявляється в сходинкоподібній формі залежності електропровідності від поперечного перерізу каналу провідності. Завдяки високій чутливості квантованої електропровідності до стану межі розподілу фаз об'єктів, що вивчалися, вони виявляли здатність до детектування компонентів речовин, розчинених в електроліті [71]. Досліджені точкові контакти й нанодроти створювалися на базі застосування класичних прийомів електрохімічного синтезу, що полягав у використанні двох- або трьохелектродних комірок [70]. Обов'язковим елементом структури цих осередків є те, що катод і анод перебувають на певній відстані один від одного й розділені шаром електроліту. У всіх розглянутих дослідженнях не бралась до уваги одна із ключових властивостей точкового контакту Янсона, а саме, здатність концентрувати електричне поле в каналі провідності завдяки оригінальному розподілу потенціалу (див. розділ 1.3. Фундаментальні характеристики точкових контактів). Специфічний розподіл потенціалу в точковому контакті Янсона – серйозна передумова для використання й дослідження цього наноб'єкта у якості нового типу електрохімічного наноелектродного елемента. Дійсно, точковий контакт може слугувати в якості наноструктурного інструмента для керування хімічними процесами на наномасштабному рівні завдяки розподілу потенціалу в області контактного звуження [10, 65], оскільки провідний канал точкового контакту, занурений в електроліт, трансформується в наноструктурну безщілинну електродну систему, яка на початковій стадії її винайдення отримала також назву протяжний електрохімічний елемент [72]. Протяжний елемент – новий тип електрохімічної електродної системи, здатної забезпечити електрохімічний синтез широкого спектра структур, зразків і функціональних матеріалів. На відміну від традиційної електрохімічної електродної системи, що складається, як мінімум, із двох окремих електродів, що не мають прямого каналу електронної провідності,

даний елемент являє собою монолітний провідник і характеризується монотонним розподілом потенціалу уздовж поздовжньої осі. В якості макроскопічної моделі протяжного елемента може виступати будь-який металевий дріт, занурений в електроліт [73]. Головною умовою для його функціонування є створення на протилежних кінцях зразка різниці потенціалів, що забезпечує початок протікання електрохімічних процесів. При протіканні струму напруга, що прикладена до протяжного елемента з постійним перерізом, розподіляється однорідно уздовж його поздовжньої осі. Між протилежними кінцями цього провідника має місце найбільша різниця потенціалів. Якщо збільшувати різницю потенціалів, то при досягненні напруги розкладання даної електродної системи [74] паралельно з електронним струмом, який тече по твердотільному провіднику, починає протікати іонний струм в електрохімічній гілці струмового ланцюга. Напругу розкладання електродної системи можна розглядати як енергію, що потрібна для запуску електрохімічної реакції. Частина електронів, які рухаються уздовж головної осі протяжного елемента від негативного полюса джерела живлення, перетинає межу розділення з електролітом. Таким чином вони беруть участь у електрохімічних реакціях відновлення. Внаслідок цього при протіканні струму кількість електронів в об'ємі протяжного елемента зменшується, досягаючи мінімуму в точці інверсії. Існування точки інверсії є одною із характерних властивостей безщільної електродної системи [73]. Вона розділяє протяжний елемент на два напівпростори – анодний та катодний. Точка інверсії – це геометричне місце точок на поверхні провідника, у якому позитивний та негативний потенціали взаємно скомпенсовані, а швидкості електрохімічних процесів дорівнюють нулю при будь-яких напругах, які прикладені до кінців провідника. У випадку однорідного металевого провідника, наприклад дроту з однаковим перерізом по всій довжині, на момент початку електрохімічної реакції точка інверсії відповідає його геометричному центру. Перехід через точку інверсії при протіканні струму супроводжується монотонним зростанням кількості

електронів провідності в металі у напрямку позитивного полюсу джерела живлення. На межі виходу провідника із електроліту концентрація електронів досягає початкового значення. Таким чином, потоки електронів на вході в протяжний елемент та в точці інверсії не дорівнюють один одному. Різниця обумовлена участю частини електронів провідності в електрохімічних перетвореннях на межі розподілу метал-електроліт. Це дозволяє визначити розподіл носіїв заряду уздовж протяжного елемента та струм електрохімічних реакцій. Така задача була з успіхом вирішена в роботі [73] шляхом безконтактного вимірювання магнітного поля провідника зі струмом, тобто безщільної електродної системи, зануреної в електроліт (рис. 1.14).

У випадку точково-контактної наноструктури в якості протяжного елемента виступає її канал провідності (рис. 1.15). У цьому разі специфічні поверхневі властивості безщільної електродної системи додаються до оригінальних характеристик наноструктурного точково-контактного каналу провідності. Властивість точкового контакту концентрувати електричне поле в малому просторі та витримувати надвисоку густину струму без руйнування поєднується з протилежно спрямованими електрохімічними перетвореннями на кінцях протяжного елемента, яким у даному разі виступає точково-контактний канал провідності. Концентрація електричного поля та монотонна зміна потенціалу уздовж точково-контактного каналу створює умови, за яких відновлювальні процеси можуть проходити на боці сторони каналу, яка приєднана до негативного полюсу джерела енергії, а окислювальні процеси – на протилежному боці каналу, що приєднаний до позитивного полюсу джерела енергії. За рахунок концентрації електричного поля при протіканні струму в контакті на кінцях каналу провідності досягаються високі рівні потенціалів, що може дати можливість керувати електрохімічними процесами в системах з різними фізико-хімічними властивостями. Такий режим може здійснюватися як у рідких, так і у твердих електролітах.

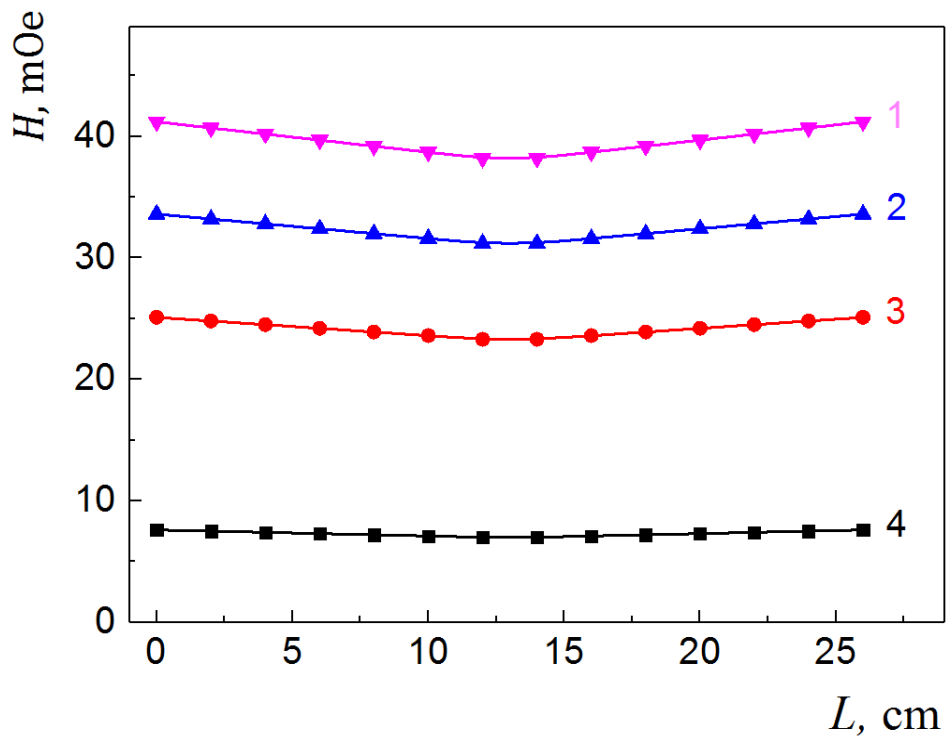


Рис. 1.14. Напруженість H магнітного поля уздовж І-подібного мідного протяжного елемента [73]. Сила струму, який протікає через провідник, мА: 1000 (1), 800(2), 600(3), 200(4). L – довжина (координата на головній вісі) протяжного елемента.

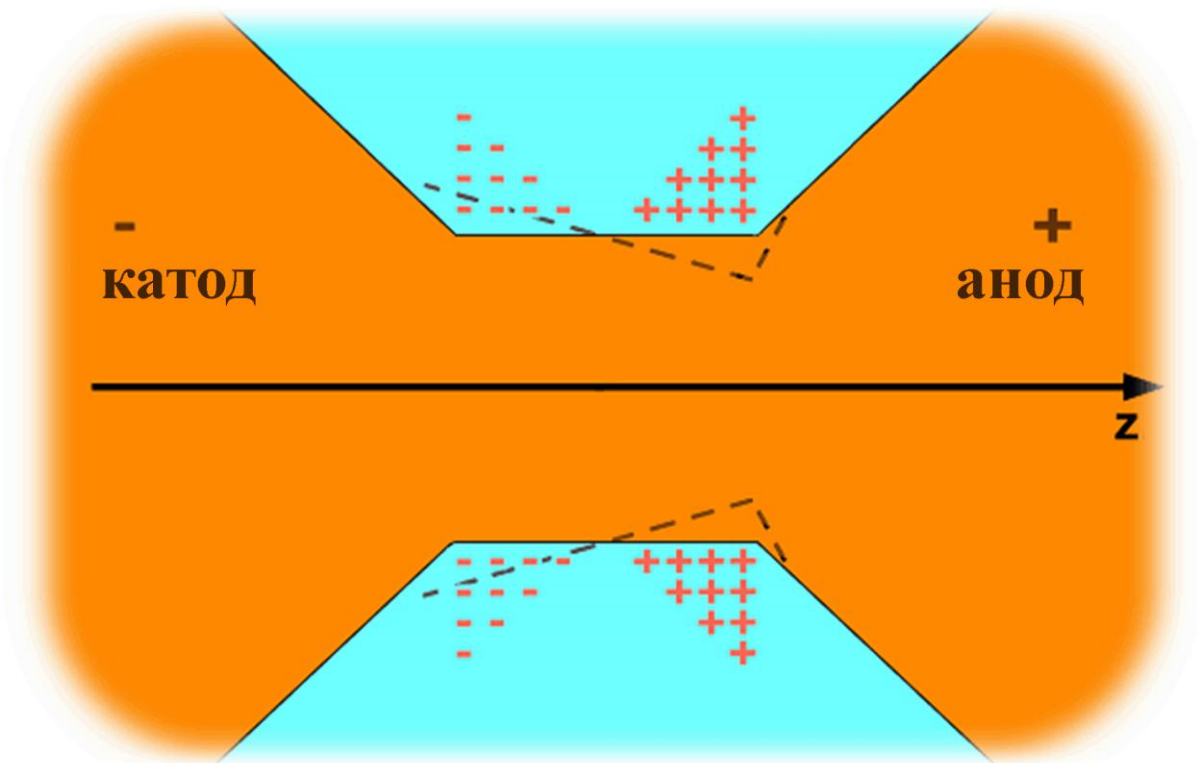


Рис. 1.15. Трансформація провідного каналу точкового контакту, що занурений в електроліт, в наноструктурну безщільну електродну систему

1.10. Постановка завдань

Точкові контакти Янсона є наноструктурними об'єктами, які здатні проявляти нетипову поведінку у різних умовах і створювати інноваційні можливості для отримання нових фундаментальних знань. У зв'язку з цим метою даної роботи було вивчення нелінійної електропровідності точкових контактів Янсона у широкому інтервалі температур та зовнішніх впливів. Унікальні спектральні властивості точкових контактів при температурах рідкого гелію відомі завдяки всебічно розвинутому методу мікроконтактної спектроскопії Янсона. Це дозволило застосувати їх як інструмент для вивчення електрон-фононої взаємодії в одному із актуальних на даний час представників сімейства халькогенідів перехідних металів. Сенсорні властивості точкових контактів Янсона при кімнатних температурах обумовили можливість спостереження особливостей нелінійної електропровідності точково-контактних сенсорів в газових середовищах. І, нарешті, вперше в даній роботі було поставлено завдання дослідження нелінійної електропровідності та струмових станів точкових контактів в рідкому середовищі при кімнатних температурах, при вирішенні якого були отримані піонерські інноваційні результати та закладено основи нового напрямку досліджень та практичних застосувань.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ

2.1. Способи створення точкових контактів

Існує кілька способів створення точкових контактів для досліджень методом МКС Янсона, серед яких можна віділити наступні: плівкові контакти, зсувні, розривні, літографічні, дендритні та контакти типу голка-ковадло (рис. 2.1). Кожен з них має свої переваги та деякі можливі обмеження у застосуванні.

Наприклад, **розривні** контакти (рис. 2.1.a) [75] знайшли широке застосування при вивченні квантування провідності [68, 76, 77]. Вони створюються шляхом розриву монолітного провідника у місці звуження і подальшого зведення електродів, що виникли, до появи прямої провідності. Цей спосіб створення точкових контактів відзначається високою точністю контролю розмірів мікрозвуження провідника навіть до одноатомного рівня завдяки надійному вимірюванню квантованої електричної провідності надмалих точково-контактних зразків та п'езоконтролю деформації підкладки. В той же час, для нього є малоімовірним використання у якості гетероконтактних зразків. Окрім цього, електродна пара, що використовується для створення розривних контактів, має відносно невеликий ресурс для спектральних досліджень протягом одного експеримента порівняно, наприклад, з методом зсуву Чубова [78], оскільки при багатократному зведенні-розведенні електродів у місці розриву виникає пластична деформація матеріалу, яка супроводжується ростом концентрації дефектів і, як наслідок, зниженням довжини вільного пробігу електронів.

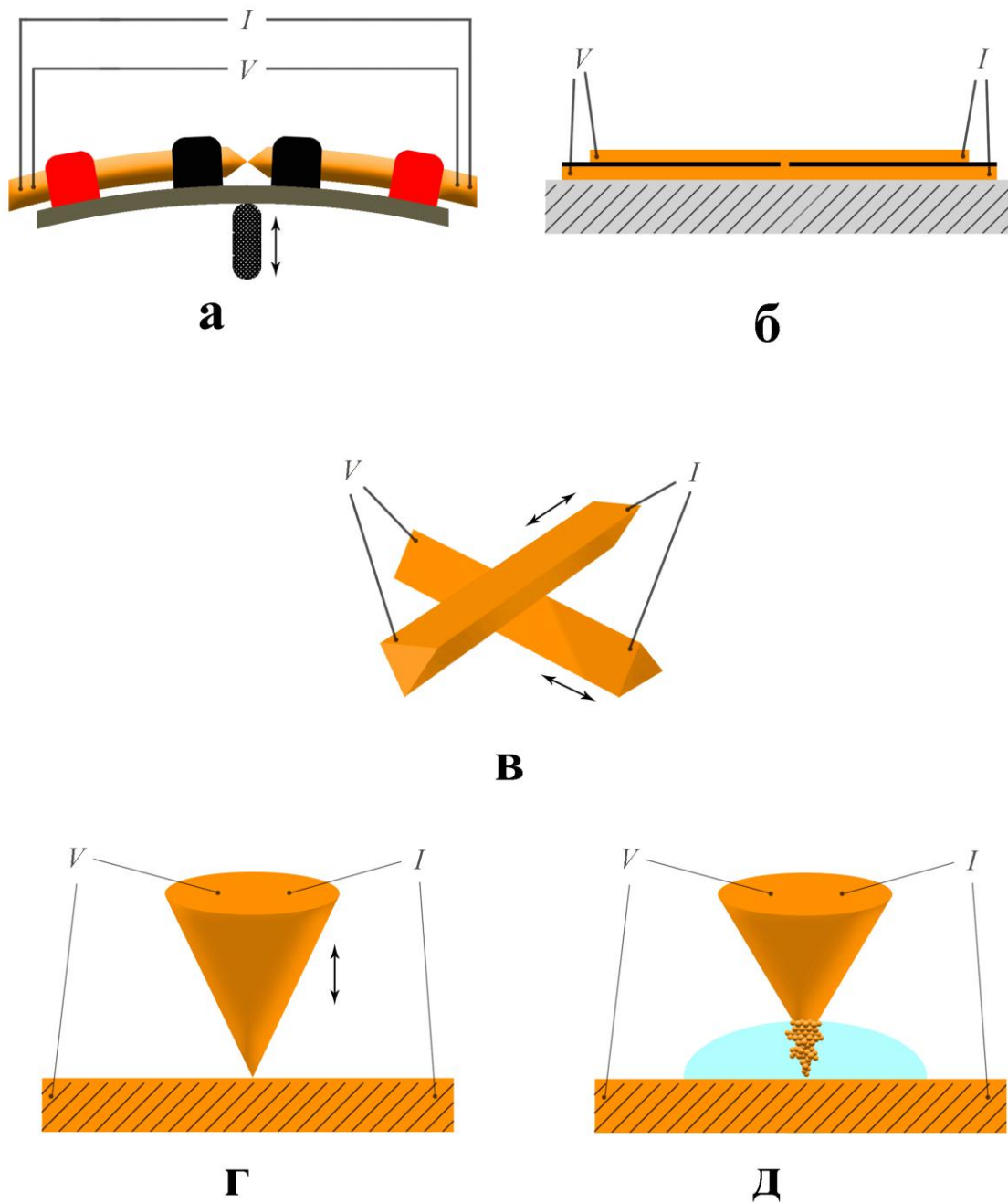


Рис. 2.1. Способи створення точкових контактів:

а – розривні точкові контакти; **б** – плівкові точкові контакти; **в** – зсувні точкові контакти; **г** – точкові контакти типу голка-ковадло; **д** – дендритні точкові контакти.

Плівкові (рис. 2.1.б) структури із шаром діелектрика між двома шарами провідника, що містять між собою точковий контакт, створений механічним торканням вістря голки поверхні готової плівки або електричним пробоем, відрізняються своєю високою стабільністю [3]. З розвитком технології виготовлення плівок стало можливим створення точкових контактів необхідних геометричних розмірів [79]. Недолік методу – неможливість створення точкових контактів з ряду різноманітних сполук та монокристалів, а також надвисока трудомісткість процесу виготовлення кожного дослідного зразка.

При проведенні мікроконтактних досліджень найбільш ефективним і найменш трудомістким є спосіб створення точкових контактів, що базується на **методі зсуву** (рис.2.1.в). Даний метод був винайдений П.М. Чубовим [78, 80]. Зсувні точкові контакти створюються між масивними електродами шляхом їхнього торкання та подальшого зсуву один відносно одного. У цьому випадку деформація носить здебільшого зсувний характер, окис не вдавлюється вглиб матеріалу електродів. За рахунок зусилля зсуву в області торкання відбувається зрізання мікровиступів разом с окислами та іншими забрудненнями. При цьому у створенні точкового контакту беруть участь оновлені поверхні електродів, а, регулюючи силу притискання, можна варіювати опір отримуваних контактів.

Основна перевага цього способу полягає в можливості створення великої кількості якісних зразків за короткий проміжок часу в рамках одного експериментального циклу. Відкриття цього методу призвело до суттєвої інтенсифікації процесу досліджень.

Одними із традиційних та розповсюджених у мікроконтактних дослідженнях є точкові контакти типу «**голка-ковадло**» (рис. 2.1.г) [1, 2, 81]. Для їх створення використовують два металевих електроди, один із яких виготовляється у вигляді голки з дуже малим радіусом вістря, а другий містить добре оброблену й відполіровану ділянку – ковадло, до якої торкається вістря голки. До недоліків цього методу відносять високу

ймовірність деформації голки при притисканні електродів. Це призводить до небажаного збільшення концентрації дефектів структури матеріалу в області контакту, і як наслідок – зменшиться довжина вільного пробігу носіїв заряду. Перевагою методу «голка-ковадло» є можливість створення точкових контактів, орієнтованих уздовж певних кристалографічних напрямків.

Дендритні точкові контакти (рис. 2.1.д) створюються між двома електродами у розчині електроліту при протіканні струму через електрохімічну систему до появи прямої електронної провідності [8, 10]. Принципова відмінність дендритних точкових контактів від інших типів контактів полягає в тому, що під час створення контакту відсутній механічний вплив дослідника на процес переміщення електродів. Дослідник лише задає потрібні параметри процесу росту дендрита та очікує появи контакту з прямою провідністю. При цьому він може зупинити процес у будь-який час, отримавши контакт з бажаними розмірами та параметрами. Таким способом можливо отримувати дендритні контакти з атомно-роздільною здатністю [10]. Такі точкові контакти характеризуються довершеною кристалічною структурою, яка формується під час росту дендриту. В процесі створення дендритного точкового контакту в рідкому середовищі виникає якісно новий фізичний об'єкт на основі каналу провідності точкового контакту, що занурений в рідину [10]. Це наноструктурна безщілинна електродна система. Як вже зазначалося, такий точковий контакт має унікальні фундаментальні властивості і широкі можливості для різноманітних застосувань, оскільки оригінальні характеристики нанорозмірного каналу провідності точкового контакту, які відомі з мікроконтактної спектроскопії Янсона, поєднуються з протилежно спрямованими процесами електрохімічної активності кінців каналу, що підпорядковуються законам фізичної хімії і добре вивчені на масивних об'єктах. Електрохімічна безщілинна електродна система на основі дендритного точкового контакту може працювати в умовах надвисоких густин струму та значного падіння напруги на коротких нанометрових

відстанях [8], які недосяжні для всіх відомих сучасних електрохімічних комірок [74]. Це обумовлює широкі можливості отримання як нових фундаментальних знань, так і передових інноваційних застосувань. До числа нових фундаментальних ефектів уже відкритих за допомогою точково-контактного наноструктурного протяжного елемента слід віднести (i) перше спостереження і вимірювання напруги розкладання електрохімічної електродної системи, яка визначає енергію початку електрохімічної реакції, що було зроблено в рамках даної роботи [9], та (ii) відкриття нового циклічного електрохімічного ефекту [10], який демонструє квантову природу дендритних точкових контактів. Зазначені оригінальні фундаментальні властивості дендритних точкових контактів відкривають прямий шлях до створення новітніх сенсорних технологій, які не мають аналогів на даний час. З недоліків процесу створення дендритного точкового контакту слід відзначити складність видалення електроліту з області контакту без руйнування зразка, а також можливий вплив умов навколишнього середовища (оточення) на процес, що обумовлено, зокрема, температурою протікання хімічної реакції. Однак саме завдяки росту та розчиненню дендритних точкових контактів був відкритий і успішно досліджується циклічний електрохімічний ефект, який супроводжується процесами, що керуються квантовим оболонковим ефектом [9, 10].

У даній роботі застосовувалися зразки, що створювались з використанням методу зсуву, за допомогою вирощування дендритів та контакти голка-ковадло. Вибір способу створення точкових контактів при проведенні конкретних експериментів робився з урахуванням переваг того або іншого методу й особливостей поставленого завдання. Специфічні особливості створення контактів із застосуванням вибраного методу будуть наведені в розділах, що стосуються конкретних експериментальних досліджень, які виконувались в даній роботі.

2.2. Мікроконтактний спектрометр

Набір електронного обладнання, об'єднаного в єдину експериментальну установку, яка призначена для дослідження характеристик точкових контактів, називається мікроконтактним спектрометром (рис. 2.2.). У даний час – це багатофункціональна установка, що відповідає найвищим вимогам, встановленим до відповідного наукового устаткування в провідних лабораторіях світу. У поєднанні з криогенною системою, набором кріостатів, вакуумною системою, пристроями для створення нанорозмірних точкових контактів, оригінальним програмним забезпеченням автоматизований мікроконтактний спектрометр формує мікроконтактний дослідний комплекс, який має такі технічні характеристики:

- температурний діапазон вимірювань: 1,3-300 К;
- чутливість: $1 \cdot 10^{-9}$ В;
- частотний діапазон генератора: 0,5 Гц-100 кГц;
- мінімальний розмір точкового контакту з прямою провідністю: 1 Å.

Мікроконтактний спектрометр складається зі схем для реєстрації ВАХ точкових контактів, першої та другої похідної ВАХ, надлишкового струму в надпровідному стані. Даний комплекс призначений для вирішення широкого спектра завдань таких як: дослідження твердих тіл методом МКС Янсона, створення і дослідження всіх типів точково-контактних наносенсорів, визначення електрофізичних параметрів провідних нано- і мезооб'єктів, виявлення і дослідження нанокластерів невідомих фаз і сполук в матеріалі матриці, вивчення широкої різноманітності властивостей нових перспективних матеріалів і композитів на атомарному рівні, включаючи квантування провідності, циклічний електрохімічний ефект, квантовий оболонковий ефект, поляризацію спіна, параметри об'єктів в надпровідному стані, розмірні ефекти тощо. Процес вимірювань повністю автоматизований.

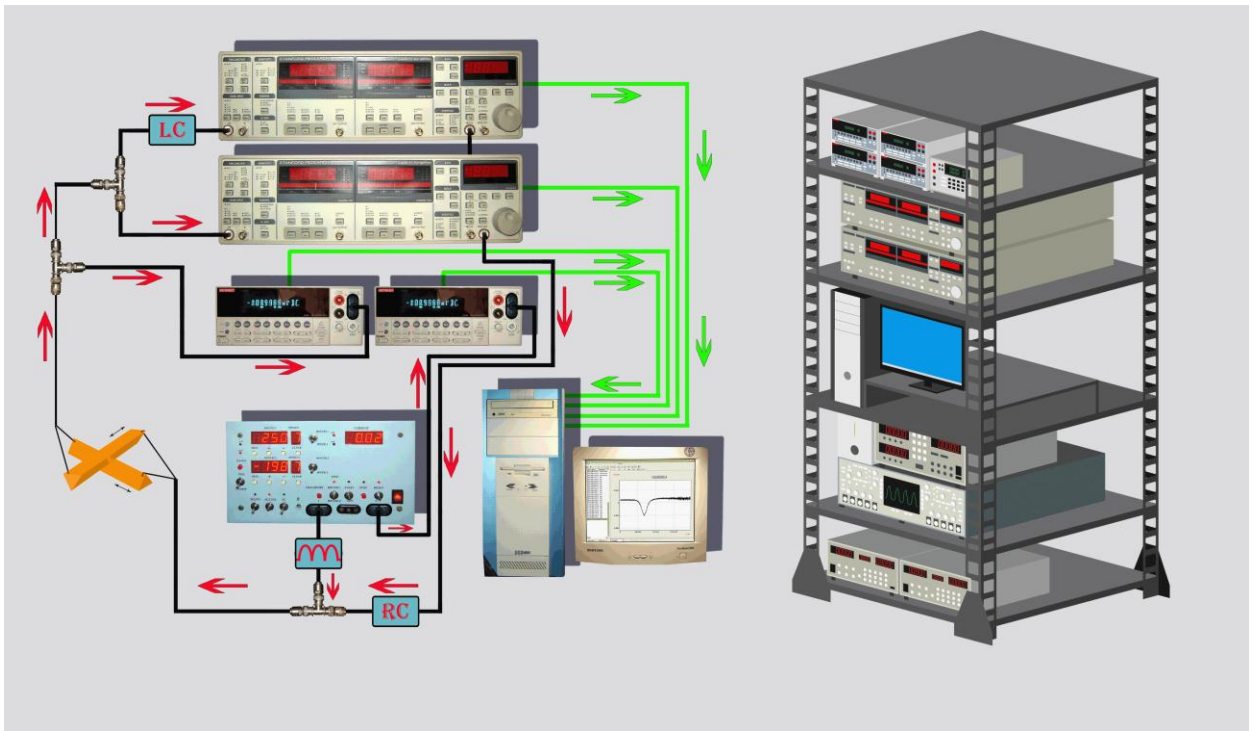


Рис. 2.2. Зовнішній вигляд мікроконтактного спектрометра та напрямки взаємодії електронного устаткування.

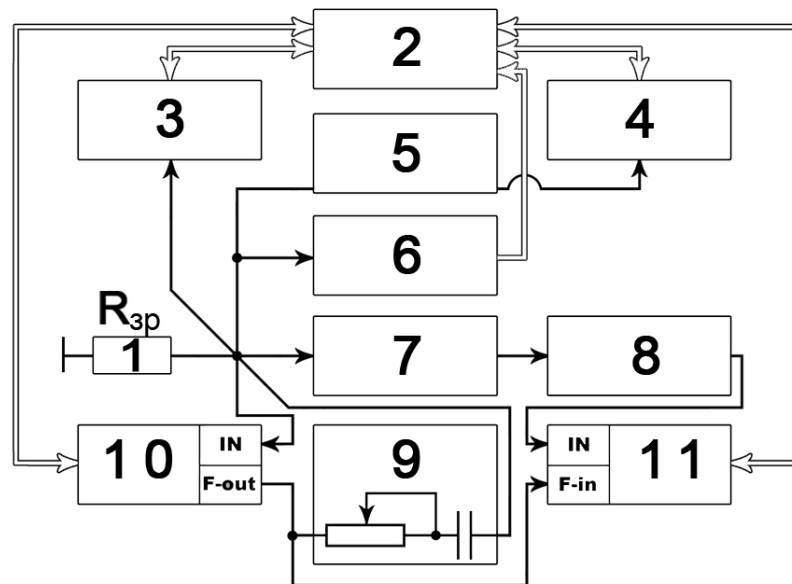


Рис. 2.3. Блок-схема мікроконтактного спектрометра. 1 – зразок (точковий контакт); 2 – персональний комп'ютер; 3, 4 – мультиметри Keithley; 5 – генератор розгортки струму; 6 – пристрій для вимірювання надлишкового струму; 7 – повторювач напруги; 8 – резонансний LC-фільтр; 9 – перетворювач напруга-струм; 10, 11 – селективні підсилювачі SR830.

Блок-схема мікроконтактного спектрометра, що включає канали вимірювання ВАХ контакту та її першої і другої похідних, зображена на рис. 2.3.

Через зразок 1 протікає постійний струм, що лінійно змінюється, від електронного джерела 5. Вимірювання струму через точковий контакт та падіння напруги на ньому здійснюється за допомогою мультиметрів 3 та 4. Для запису першої гармоніки модулюючої напруги на контакт від електронного джерела струму 5 подається постійний струм зсуву, який модулюється змінним струмом низької частоти. Для цього використовується генератор низькочастотних сигналів, конструктивно розташований у селективному підсилювачі 10, і перетворювач напруга-струм 9. Роль перетворювача 9 виконує RC-ланцюжок, в якому $R \gg R_{зр}$. У поєднанні з RC-ланцюжком джерело модулюючого сигналу працює в режимі джерела струму. Для надійної роботи схеми в режимі джерела струму співвідношення між опором $R_{зр}$ зразка (точкового контакту) і величиною опору RC ланцюжка має бути не менше 1:1000. Генератор низькочастотних сигналів одночасно слугує джерелом опорної напруги для синхронних детекторів селективних підсилювачів 10 і 11.

Для вимірювання другої похідної ВАХ використовуються резонансний LC-фільтр 8 [18] і селективний підсилювач 11. Фільтр шунтує вхід селективного підсилювача 11 на частоті модуляції і посилює рівень другої гармоніки у вхідному сигналі підсилювача.

Цифрові дані з приладів реєстрації сигналів фіксуються персональним комп'ютером 2.

При проведенні експериментів опір створюваних точкових контактів часто відрізняється один від одного в десятки і сотні разів. Це може призвести до змін у роботі фільтра. Тому, щоб забезпечити стабільну роботу фільтра незалежно від величини опору зразка, в схему спектрометра введена електронна розв'язка у вигляді повторювача напруги 7.

Вимірювання надлишкового струму точкового контакту в надпровідному стані здійснюється за допомогою оригінального пристрою 6 [82]. Його робота полягає у вимірюванні та посиленні різниці відхилень ВАХ точкового контакту від закону Ома в нормальному і надпровідному станах.

Відмінною особливістю даного мікроконтактного спектрометра є приладова комплектація і програмний продукт, що дозволяють проводити одночасну реєстрацію всіх кривих і параметрів, які необхідні для обробки результатів експерименту (струму, що протікає через зразок, падіння напруги на зразку, електричного опору зразка, ВАХ, першої та другої похідних сигналу на зразку, надлишкового струму, що протікає через контакт у надпровідному стані). Вимірювання виконуються одночасно по декількох паралельних вимірювальних каналах.

Ця особливість дозволяє значно скоротити час проведення експерименту, а також підвищити достовірність даних, що реєструються, оскільки при послідовній реєстрації кривих можливе варіювання характеристик зразка в результаті зміни опору при протіканні струму через зразок. Зображення кривих на екрані дисплея дозволяє провести своєчасний відбір потрібних даних, а також при необхідності скорегувати хід проведення експерименту.

2.3. Генератор розгортки струму

Одним з найважливіших приладів мікроконтактного спектрометра є електронне джерело струму, роль якого виконує генератор розгортки струму (ГРС), спеціально розроблений для виконання мікроконтактних досліджень (рис. 2.4).

ГРС виготовлений у вигляді автономного блока на основі мікропроцесора MSP430F149. Він живиться від мережі змінного струму $\sim 220\text{В}$ і має зв'язок з персональним комп'ютером через порт RS-232. ГРС може працювати в автономному режимі без зв'язку з персональним

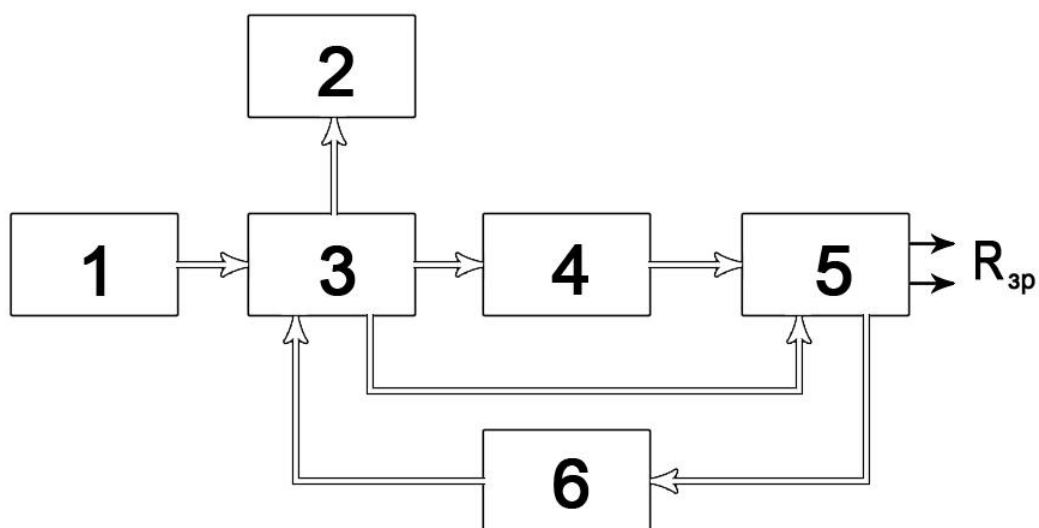


Рис. 2.4. Блок-схема генератора розгортки струму. 1 – блок керування; 2 – блок індикації; 3 – процесор; 4 – плата цифрово-аналогового перетворювача; 5 – вихідний підсилюючий каскад; 6 – плата аналогово-цифрового перетворювача.

комп'ютером, або в режимі управління від персонального комп'ютера. В автономному режимі оператор задає всі необхідні параметри і команди з передньої панелі прилада. ГРС забезпечує розгортку струму в п'яти діапазонах: $-2 \dots +2$ мкА; $-20 \dots +20$ мкА; $-2 \dots +2$ мА; $-20 \text{ мА} \dots +20 \text{ мА}$; $-250 \dots +250$ мА. Кожен діапазон розділений на 20 піддіапазонів. Кількість швидкостей розгортки струму дорівнює 9.

ГРС містить оригінальне програмне забезпечення, яке забезпечує роботу прилада за наступним алгоритмом. Після етапу завантаження параметрів через блок керування 1 в приладі багаторазово повторюється основний цикл роботи. Протягом основного циклу в ГРС процесором 3 проводиться вимірювання поточного значення струму на вихідному підсилюючому каскаді 5 через плату аналогово-цифрового перетворювача 6, індикація заданих значень параметрів, поточного значення струму та режиму роботи приладу через блок індикації 2, обслуговування процесу розгортки струму платою цифрово-аналогового перетворювача 4, виконання команд від персонального комп'ютера в режимі керування від персонального

комп'ютера, аналіз стану розташованих на передній панелі органів управління приладом також забезпечується блоком керування 1.

2.4. Програмне забезпечення

Основна роль програмного забезпечення, спеціально розробленого для роботи мікроконтактного спектрометра, полягає в автоматизації процесу реєстрації даних. Програмний продукт працює в операційному середовищі Microsoft Windows.

Програмне забезпечення виконує одночасну реєстрацію всіх даних, які потрібні для подальшої обробки отриманих результатів та реалізує чотири основні функції:

- тестування апаратної частини спектрометра;
- визначення калібрувальних коефіцієнтів для характеристик, що реєструються;
- проведення експерименту і фіксація результатів в один з файлів архівної бази;
- робота з даними накопичувальної бази.

Тестування апаратної частини спектрометра включає перевірку працездатності блока реєстрації для кожного з каналів, який має система. Процес проведення експерименту включає в себе наступні стадії:

- введення даних про експеримент у діалогове вікно програми "MCSpectr" (підготовка експерименту);
- реєстрація усіх необхідних залежностей і керування цим процесом в ході експерименту;
- запис інформації про проведення експерименту в поточний файл бази даних.

Робота з матеріалами бази даних включає перегляд результатів експериментів, експорт даних, а також видалення з бази забракованих дослідником результатів. Програма дає можливість відкривати (закривати)

вікна графіків, змінювати інтервал реєстрації характеристик, не зупиняючи експеримент. При перегляді результатів надається можливість спільного перегляду графіків окремих експериментів у режимах накладання та зсуву. Це дозволяє оперативно проводити попередній аналіз даних і корегувати хід експерименту.

2.5. Низькотемпературні дослідження

Точкові контакти, що використовувалися в низькотемпературних дослідженнях, створювалися за допомогою **спеціального пристрою**, в основу якого були покладені принципи, запропоновані в роботі [83]. Відмінними особливостями розробленого нами пристрою були зменшена теплоємність низькотемпературної частини пристрою та зменшена кількість теплопровідних штоків редуктора, що розташований ззовні кріостата при кімнатних температурах.

Даний прилад забезпечує зміщення електродів, що використовуються для створення точкових контактів, один відносно одного з кроком 0,025 мкм і регулювання зусилля притискання їх один до одного. Пристрій дозволяє виконувати експерименти з наноструктурними об'єктами. Він також забезпечує створення мікроконтактів за методами зсуву Чубова [78], «голка-ковадло» [81] та розриву (break junction) [2, 75]. Можливе також формування точкових контактів дендритного типу в режимі електрохімічного синтезу [8]. Схематичний вигляд пристрою для створення точкових контактів зображений на рис. 2.5.

Процедура створення точкових контактів Янсона полягає в наступному. Попередньо підготовлені електроди закріплюються у тримачах пристрою. Для створення точкового контакту проводиться мікрозміщення електродів один відносно одного з наступним м'яким регулюванням зусилля притискання. Ці операції виконуються за допомогою редуктора. Висока механічна стабільність контактів, які створюються, досягається, зокрема,

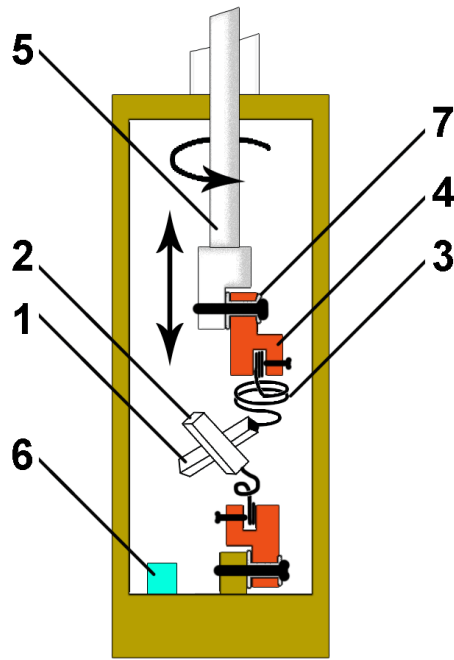
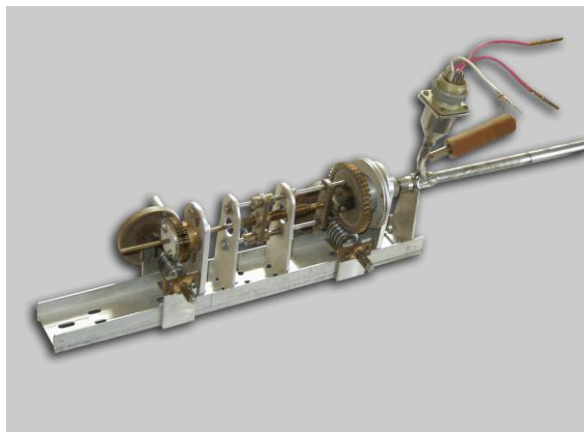


Рис. 2.5. Схематичне зображення пристрою для створення точкових контактів. 1, 2 – рухомий і нерухомий електроди; 3 – демпфер; 4 – тримач; 5 – шток, 6 – термометр, 7 – ізолятор.



а



б

Рис. 2.6. Фрагменти пристрою для створення мікроконтактів, який використовувався в даній роботі:

(а) – верхня частина пристрою, яка включає елементи для регулювання переміщення та притискання електродів;

(б) – нижня частина пристрою, в якій безпосередньо розташовуються електроди та створюються контакти.

за допомогою використання пружинного демпфера, до якого кріпиться один із електродів. Фотографії елементів пристрою приведені на рис. 2.6.

Електроди, які використовувалися в даній роботі для створення точкових контактів, зазвичай мали форму призми або циліндра з лінійними розмірами 5-10 мм і перерізом 0,05-2 мм. Кристали дихалькогенідів могли бути меншими за розмірами. Їхні характеристики будуть наведені при описі конкретних експериментів. Електроди з одностінних вуглецевих нанотрубок мали вигляд плівки, яка була осаджена на полімерну підкладку. Притискання електродів при створенні точкових контактів за методом зсуву зазвичай здійснювалось ребрами або бічними поверхнями.

Невід'ємною складовою низькотемпературного експерименту є **гелієвий кріостат**. Температуру рідкого гелію всередині кріостата можна змінювати в межах від 4,2 К до 1,5 К шляхом відкачування газоподібного гелію. Залежно від поставленої задачі використовувався надпровідний соленоїд, або соленоїд, намотаний мідним дротом. Останній охолоджується рідким азотом, що дозволяє значно заощадити рідкий гелій. З метою оптимізації експерименту було додатково ізольовано ємність з рідким азотом. У зовнішній вакуумній сорочці було розташовано кілька шарів майлару, який відбиває частину теплового випромінювання ззовні. Це дозволило кріорідинам випаровуватися менш інтенсивно, що дозволило збільшити тривалість експерименту. Для дослідження зразків у широкому діапазоні температур використовувався проміжний кріостат, який дозволяє здійснювати швидкий перехід від гелієвих температур до кімнатних і навпаки (рис. 2.7).

Перевагою проміжного кріостата є можливість швидкого отримання і підтримки необхідної температури безпосередньо в області розташування досліджуваного зразка. Для регулювання та встановлення заданого значення температури використовувався термометр і нагрівач. Проміжний кріостат створений на основі пристроїв, описаних в роботах [84, 85]. Він занурюється у ємність з рідким He^4 , тиск парів над яким дорівнює

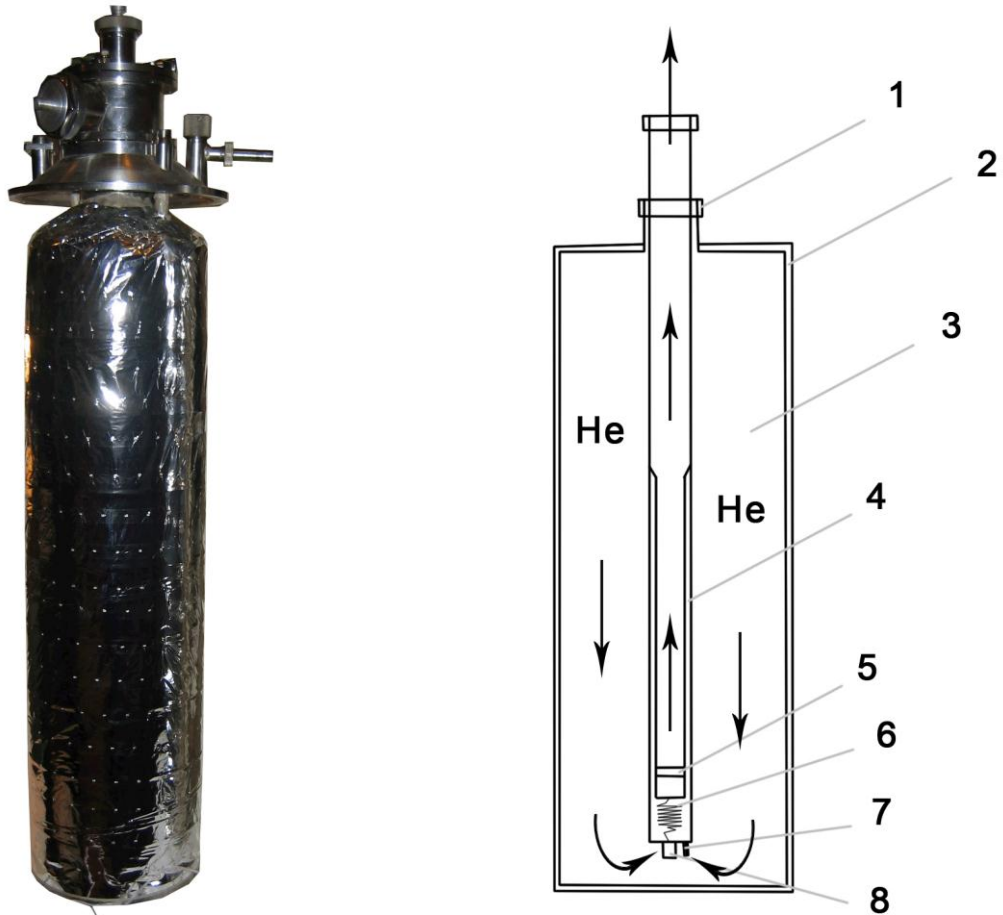


Рис. 2.7. Фотографія кріостата без зовнішньої сорочки та схематичний вигляд проміжного кріостата. 1 – герметичний ущільнювач, 2 – вакуумна сорочка основного кріостата, 3 – об'єм з рідким гелієм, 4 – вакуумна сорочка проміжного кріостата, 5 – внутрішній фільтр, 6 – капіляр, 7 – трубка для відкачування вакуумної сорочки, 8 – зовнішній фільтр.

атмосферному. При роботі в області температур вище 4,2 К проміжний кріостат підтримується над рідиною в парах гелію.

2.6. Досліди в газових середовищах

Відкриття мікроконтактного газочутливого ефекту [24] надало значний поштовх до розвитку нового напрямку досліджень властивостей точкових контактів в газових середовищах при кімнатних температурах. Унікальні параметри точкових контактів Янсона створюють серйозні передумови для

застосування їх в якості сенсорів нового типу, які забезпечують реалізацію нових підходів в сенсорній техніці. Останнім часом за допомогою точково-контактних сенсорів отримано пріоритетні результати, які застосовуються для розробки нових методів неінвазивної діагностики стану організму людини шляхом аналізу газу, що вона видихає [8, 86].

З метою дослідження сенсорних властивостей точкових контактів автором дисертації було розроблено та створено спеціальну комірку (рис. 2.8). Вона являє собою скляну колбу з двома кранами для входу та виходу газу, що досліджується. Всередині герметичної колби розташовано пристрій для створення точкових контактів. Усі деталі комірки виготовлені з хімічно нейтральних матеріалів. Механізм мікрозміщень знаходиться ззовні колби, щоб уникнути небажаного його контакту з можливо агресивними газовими середовищами. Це дозволяє використовувати мастила для його змащування не турбуючись, що їх присутність вплине на результати газових досліджень.

Для проведення досліджень електропровідності точкових контактів в газових середовищах необхідні калібровані суміші газів. Отримання каліброваних сумішей кожного з газів-окиснювачів або газів-відновників є науково-технічним завданням. Для його вирішення було використано генератор мікропотоків аміаку [87], який забезпечив синтез газу у лабораторних умовах із застосуванням фізико-хімічних перетворень в реакційних об'ємах. В якості газу-носія використовували аргон високої чистоти.

Точкові контакти створюються всередині комірки за допомогою спеціального пристрою (рис. 2.9), який забезпечує мікрозміщення електродів, що використовуються для отримання точкових контактів, та регулювання зусилля притискання їх один до одного. Він надає можливість зміщення електродів один відносно одного із кроком 0,025 мкм. Пристрій дозволяє виконувати експерименти з наноструктурними об'єктами. Він також забезпечує створення точкових контактів за методами зсуву Чубова [78],

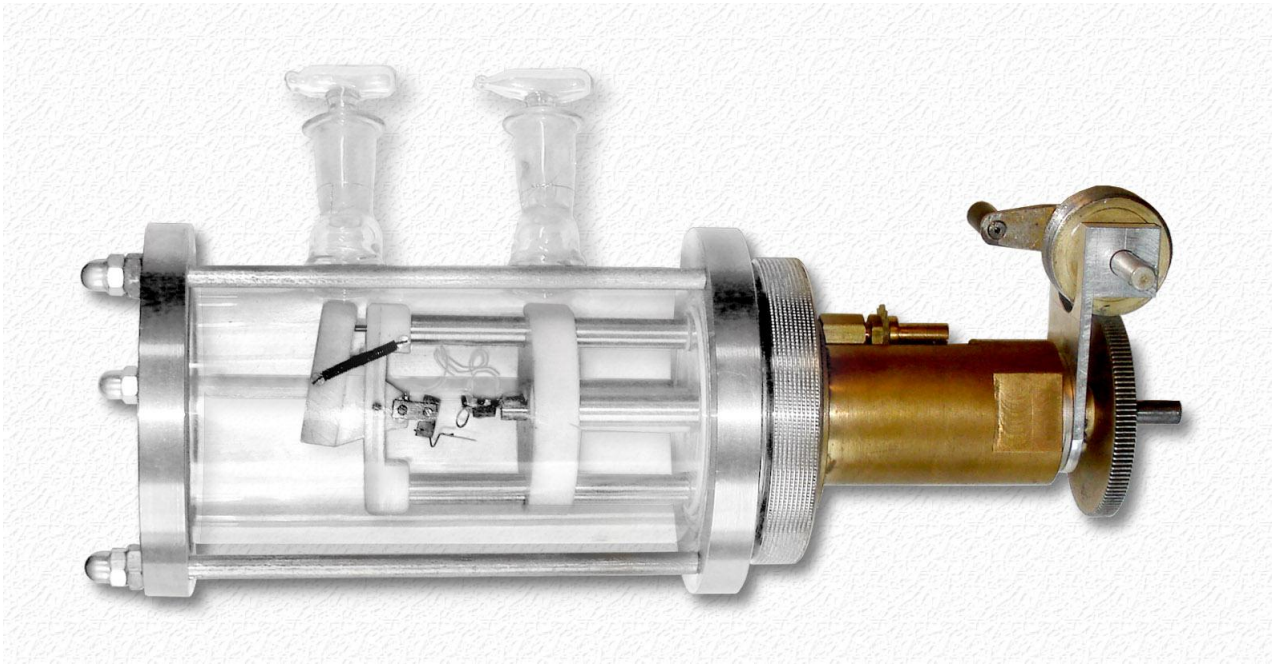


Рис. 2.8. Зовнішній вигляд комірки для дослідження впливу газових середовищ.

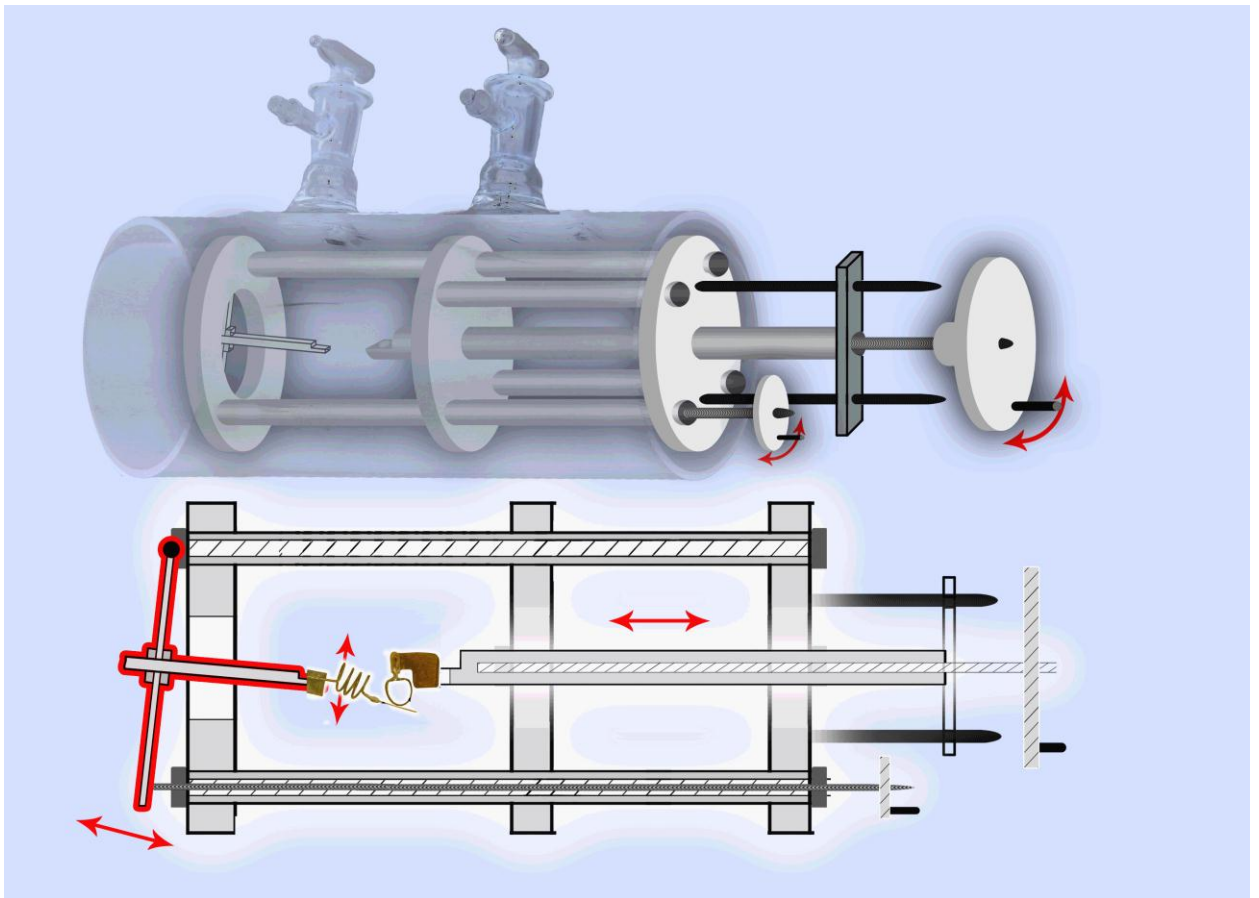


Рис. 2.9. Принципова будова комірки.

«голка-ковадло» [81] та розриву (break junction) [2, 75]. Можливе також формування точкових контактів дендритного типу із застосуванням електрохімічної технології. Комірка має герметичні ущільнювачі, що дозволяє досягати умов вакууму з тиском до 10^{-3} кПа шляхом відкачування парів перед проведенням експериментів у газових середовищах.

2.7. Обробка мікроконтактних спектрів

При дослідженні спектрів електрон-фононої взаємодії другі похідні вольт-амперних характеристик точкових контактів $d^2V/dI^2(V)$, які вимірювались у низькотемпературних експериментах, використовувались для визначення мікроконтактної функції ЕФВ $g_{pc}(\omega)$. Процедура відновлення $g_{pc}(\omega)$ базувалась на стандартних процедурах, які докладно описані в монографії [1]. Вона полягала у перетворенні залежності напруги другої гармоніки модулюючого струму, яка вимірювалась, до вигляду $d^2I/dV^2(V)$, що відповідає другій похідній ВАХ в теорії мікроконтактної спектроскопії Янсона, яка була побудована Куликом, Омельянчуком і Шехтером [12] (див. формулу (1.9)). У мікроконтактному експерименті вимірювання похідних ВАХ проводиться за допомогою модуляційного методу, який базується на детекції гармонік змінного сигналу, що виникає під впливом періодичних коливань струму та напруги. Ефективні значення першої та другої гармоніки сигналу модулюючого струму, які вимірюються в експерименті, пов'язані з похідними ВАХ наступними співвідношеннями [1] (у випадку використання схеми з джерелом модулюючого сигналу, яке працює у режимі джерела струму):

$$V_1(V) = \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{dV}{dI}(V), \quad (2.1)$$

$$V_2(V) = \frac{i^2}{4\sqrt{2}} \frac{d^2V}{dI^2}(V),$$

де V_1 та V_2 – це ефективні значення напруги першої та другої гармоніки, i - модулюючий струм. Величина V_1 називається також модулюючою напругою. Оскільки похідна d^2V/dI^2 є оберненою по відношенню до похідної d^2I/dV^2 , то процедура перетворення виконувалась у відповідності з теоремою про похідну від оберненої функції. В результаті перетворення маємо:

$$\frac{d^2I}{dV^2} = -\left(\frac{dV}{dI}\right)^{-3} \frac{d^2V}{dI^2}. \quad (2.2)$$

Внаслідок того, що реальні другі похідні ВАХ точкових контактів не дорівнюють нулю при енергіях $eV > \hbar\omega_{\max}$, що пов'язано з наявністю фону [88], наступний етап відновлення мікроконтактної функції ЕФВ $g_{pc}(\omega)$ включав віднімання фону з використанням однієї з модельних функцій, які наведені в [1]. На заключному етапі виконувалось нормування отриманих значень $g_{pc}(\omega)$. Абсолютні значення напруги другої гармоніки розраховувались з використанням масштабу, який визначався при радіотехнічній калібровці каналів мікроконтактного спектрометра, або з використанням відповідного співвідношення згідно [1].

2.8. Висновки

Таким чином, при виконанні дисертаційних досліджень було здійснено комплекс робіт, які забезпечили проведення експериментів на сучасному високому рівні та отримання достовірних експериментальних даних.

В ході виконання дисертаційної роботи був створений мікроконтактний дослідний комплекс для визначення характеристик точкових контактів і вивчення інших наноб'єктів, мезоскопічних структур і матеріалів при різних умовах: у широкому інтервалі температур, під впливом магнітного поля, при взаємодії з газовими та рідкими середовищами.

Розроблено програмне забезпечення, що дозволяє повністю автоматизувати процес вимірювань і проводити одночасну реєстрацію всіх кривих і параметрів, які необхідні для обробки результатів експерименту.

Серед основних технологічних результатів, досягнутих у ході вирішення поставлених завдань, слід зазначити розробку та оптимізацію технології обробки поверхні електродів з досліджених матеріалів. Сконструйовано й виготовлено комірку та оригінальний пристрій, що дозволив створювати точкові контакти для дослідження газових середовищ.

Розроблено та оптимізовано оригінальну технологію виготовлення нового типу точкових контактів Янсона, а саме, дендритного контакту, яка дозволяє не тільки отримувати квантові дендритні точкові контакти для фундаментальних досліджень, а й створювати прототипи інноваційних наноструктурних точково-контактних сенсорних пристроїв.

Також було розроблено генератор розгортання струму, що містить інтерфейс зв'язку з персональним комп'ютером. Для дослідження зразків у широкому діапазоні температур модернізовано гелієвий кріостат, розроблено та впроваджено кріостат-вставку, яка дозволяє здійснювати швидкий перехід від гелієвих температур до кімнатних і навпаки.

РОЗДІЛ 3

ФУНКЦІЯ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ У ШАРУВАТОМУ ДИХАЛЬКОГЕНІДІ $2Na-TaSe_2$

За допомогою методу мікроконтактної спектроскопії Янсона експериментально досліджені струмові стани точкових контактів при низьких температурах та спектр електрон-фоновної взаємодії в шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді $2Na-TaSe_2$. Вимірювання виконані на гетероконтактах $2Na-TaSe_2/Cu$ при температурі 4,2 К. Зареєстровано мікроконтактні спектри, які відображають ефекти електрон-фоновної взаємодії в спектральному режимі протікання струму та делокалізації електронних станів у області точкових контактів при малих імпульсних довжинах вільного пробігу електронів. Вперше визначено функцію електрон-фоновної взаємодії в даній сполуці. Добра відтворюваність результатів підтверджена розрахунками важливих інтегральних параметрів електрон-фоновної системи дослідженої речовини.

3.1. Вступ

Прошло небагато часу після відкриття фулеренів у 1985 р., як були отримані неорганічні кулеподібні структури дихалькогенідів перехідних металів (ДПМ), які також мали фулереноподібну структуру [89]. Шаруваті ДПМ відносяться до Ван-дер-Ваальсівських матеріалів і привертають увагу тим, що від масивних кристалів ДПМ легко відокремлюються окремі 2D-шари, які є одними з найбільш перспективних провідних матеріалів для наноелектроніки, оптики та спінтроніки завдяки своїм незвичайним електронним та оптичним властивостям [90].

Серед електронних властивостей ДПМ особливу увагу привертають стани із хвилею зарядової густини (ХЗГ) та хвилею спінової густини (ХСГ), що супроводжуються структурними переходами. Чимале значення відіграє

також прагнення зрозуміти й пояснити роль електронних кореляцій і ЕФВ у цьому явищі. Ряд сполук розглянутого класу речовин має надпровідні властивості. Тому природним є бажання дослідників представити повну картину співіснування ХЗГ, ХСГ та надпровідності [91-93]. Крім того аналогії, що існують в поведінці дихалькогенідів перехідних металів і високотемпературних надпровідників дозволяють використовувати дихалькогеніди як модельні об'єкти [94].

Поряд з унікальними фундаментальними властивостями дихалькогенідів перехідних металів викликає інтерес також можливість їх різноманітних застосувань. Зокрема, такі об'єкти можуть бути основою для створення нових наноструктурних матеріалів [95]. Як приклад можна згадати сімейство потрійних сполук, що було отримано шляхом розчинення надпровідників $A15$ у металевих дихалькогенідах [96]. На додаток до надпровідних і феромагнітних властивостей при низьких температурах у цих матеріалах виявлений цілий ряд нових цікавих явищ. Наприклад, у матриці кристалів $SnNb_5Se_9$ спостерігалася надзвичайно мала домішка нанокластерів [97]. Складна поведінка й різноманіття властивостей отриманих потрійних сполук обумовлює необхідність подальшого дослідження їхніх складових, у тому числі металевих дихалькогенідів.

Дихалькогеніди перехідних металів описуються хімічною формулою MX_2 , де M – атом перехідного металу IV-VI груп періодичної системи елементів (зокрема, Mo , W , V , Nb , Ta , Ti , Re), а X – атом халькогену (Se , S , Te). Об'ємний шаруватий кристал ДПМ формується як вертикальний стек і являє собою набір сендвічів (2D-шарів), покладених один на оденого в напрямку, перпендикулярному шарам, через кожні $6,5 \text{ \AA}$ [98, 99]. Кожен із сендвічів складається із трьох шарів (рис.3.1), середній з яких утворений атомами металу, а крайні – атомами халькогену. Сендвічі можуть бути легко відколоти від кристалу, тому що сусідні шари атомів X зв'язані між собою слабкою силою Ван дер Ваальса.

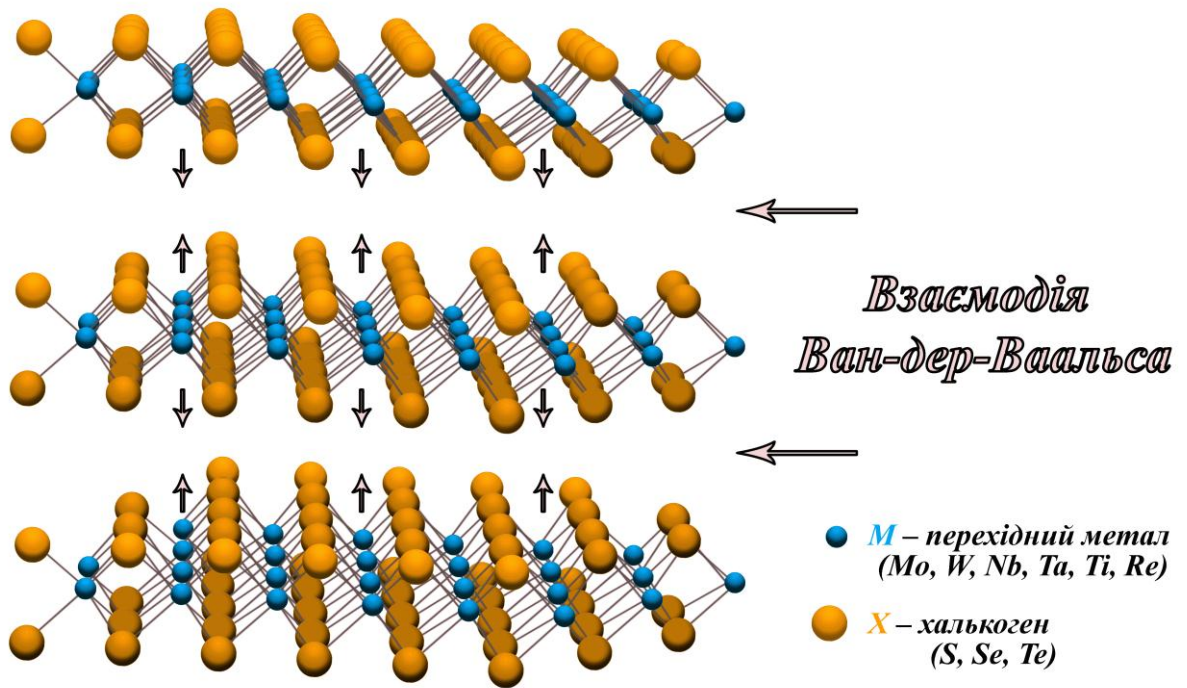


Рис. 3.1. Структура кристалів дихалькогенідів типу «сендвіч» і загальний вигляд розташування атомів в шарах.

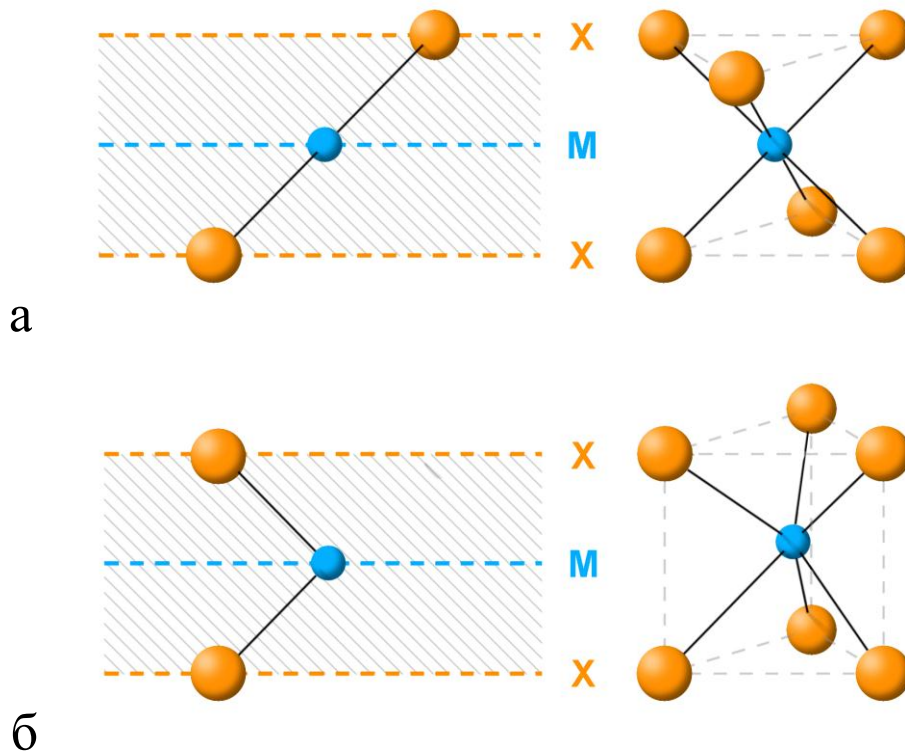


Рис. 3.2. Взаємне розміщення атомів **M** та **X** в координаційній комірці в середині сендвіча. а) структура ABC – октаедр; б) структура ABA – тригональна призма.

Існують різні політипи пакування шаруватих сполук халькогенідів перехідних металів VB групи. Кожний політип являє собою унікальну послідовність упакування окремих шарів у вигляді стопок. Елементарна комірка $2H$ -політипу формується двома сендвічами. Усередині сендвіча перехідний елемент оточений шістьма атомами халькогену. Взаємне розташування атомів у координаційній комірці усередині сендвіча є тригональним. Сполуки $2Ha-TaSe_2$ і $2Ha-NbSe_2$ мають той самий тип упакування (просторова група $R\bar{6}_3/mmc$) [98, 99]. Слабкі зв'язки між сендвічами, що сформовані силами Ван дер Ваальса, дозволяють проводити інтеркаляцію розглянутих сполук шляхом впровадження атомів інших перехідних металів, лужних металів або органічних молекул [100] [101] [102]. Перекриття електронних хвильових функцій сусідніх металевих шарів мале, що відбивається на характері електричної провідності даних сполук. У результаті, оскільки зв'язок атомів М з атомами Х усередині сендвіча є сильним (переважно ковалентним), фізичні властивості даних шаруватих сполук в основному визначаються структурою решітки всередині сендвіча, зокрема, рух електронів провідності близький до двовимірного і має місце анізотропія електропровідності.

Слід зазначити, що серед великої кількості досліджень дихалькогенідів перехідних металів, проведених останнім часом, основне місце займають роботи з вивчення електронного спектру. При цьому особливості фононної структури й електрон-фононної взаємодії залишалися недостатньо освітленими. Для отримання якісно нової інформації про ці характеристики варто активніше залучати експериментальні методики, які при вивченні даного класу речовин досі ще мало задіяні. До них належить метод мікроконтактної спектроскопії Янсона, що здатний забезпечити безпосереднє визначення ЕФВ і пов'язаних з нею параметрів матеріалів. Нашою науковою групою проведена серія досліджень, яка спрямована на усунення «білих плям» на карті ЕФВ у дихалькогенідах перехідних металів. Перший крок у цьому напрямку був зроблений при визначенні функції ЕФВ, температури

Дебая й інших, раніше невідомих параметрів електронної й фононої підсистем в $1T-VSe_2$ [38]. Наступним об'єктом у даному циклі досліджень обраний $2Ha-TaSe_2$.

Металеві діселеніди MX_2 добре відомі насамперед завдяки наявності переходу ХЗГ, обумовленого квазідвовимірним характером їхнього електронного спектра [103-106]. Наприклад, в $2H-NbSe_2$ і $2Ha-TaSe_2$ ХЗГ виникають при $T_d = 33,5$ К та $122,3$ К відповідно. Переходи в цих сполуках є фазовими переходами другого роду й супроводжуються появою несумірної надструктури. Відразу ж після виникнення надрешітки в обох сполуках ідентифікують майже ідентичні несумірні вектори зворотної решітки з амплітудою $q_\delta = (1/3)(1-\delta)a^*$ де $\delta \approx 0,02$, a^* – вектор зворотної решітки первісної гексагональної структури при кімнатній температурі. Надрешітка в $2H-NbSe_2$ залишається несумірною до температури 5 К, у той час як у $2Ha-TaSe_2$ має місце фазовий перехід першого роду з $\delta \rightarrow 0$ при 90 К. Новий стан нижче 90 К характеризується ХЗГ із сумірною надрешіткою з потроєним періодом $3a_0 \times 3a_0 \times c$ (де a_0 та c – параметри елементарної комірки $2Ha-TaSe_2$ при кімнатній температурі). На противагу ряду матеріалів з ХЗГ, у яких електричний опір збільшується під дією переходу ХЗГ, опір $2Ha-TaSe_2$ у площині зменшується [94]. При більш низькій температурі відбувається перехід у надпровідний стан. Температура надпровідного переходу становить за даними різних авторів 0,2 К [107], 0,13 К [108].

Наявність у досліджуваній сполуці ХЗГ структурних і надпровідного переходів вказує на важливість ЕФВ у формуванні переліку його фізичних властивостей і багато в чому визначає актуальність даного дослідження.

3.2. Методика експерименту

Основним інструментом мікроконтактної спектроскопії Янсона є точковий контакт із діаметром d , набагато меншим середньої довжини l вільного пробігу електронів [1], що формується довжинами вільного пробігу

l_i та l_e , які відповідають релаксації електронів за імпульсами і енергією:
 $l = (1/l_i + 1/l_e)^{-1}$.

Розміри контактів, які використовуються в мікроконтактній спектроскопії Янсона, як правило, лежать у діапазоні від мезо- до нанорозмірних і навіть до одноатомних. У випадку балістичного струмового режиму [12] електрони проходять крізь контакт діаметром $d \ll l$ і набувають надлишкової енергії eV (e – заряд електрона, V – напруга), достатньої для порушення коливань атомів в області звуження. Завдяки достатньо великим довжинам вільного пробігу електронів і фононів передача енергії коливанням решітки відбувається без ефектів теплового нагріву матеріалу контакту. Вся тепла енергія ефективно відводиться берегами-електродами контакту й фундаментальна природа ЕФВ не спотворюється. Як правило, на вольт-амперній характеристиці контактів виникають нелінійності, обумовлені непружними процесами передачі енергії від електронів до фононів. Величини енергій, які відповідають положенню нелінійностей на ВАХ, безпосередньо пов'язані зі спектром ЕФВ досліджуваного матеріалу.

Слід зазначити, що точкові контакти, які відповідають умовам $l_i \ll d \ll \Lambda_e$ (де $\Lambda_e = (l_i l_e / 3)^{1/2}$ – дифузійна довжина енергетичної релаксації електронів) і $d \gg \Lambda_e, l_i$, можуть працювати в дифузійному й тепловому режимах [2] і також використовуються для вивчення ЕФВ, фазових переходів, надпровідності й інших фізичних явищ. З урахуванням викладеного був реалізований план досліджень шаруватого дихалькогеніду 2Na-TaSe_2 .

Експерименти з дослідження струмових станів та ЕФВ у сполуці 2Na-TaSe_2 методом мікроконтактної спектроскопії Янсона проводились при температурі рідкого гелію на гетероконтактах $2\text{Na-TaSe}_2/\text{Cu}$. Реєструвались електричні характеристики контактів, які задовольняли спектроскопічним режимам протікання струму. Це дало можливість безпосередньо спостерігати ЕФВ і визначати її особливості в 2Na-TaSe_2 .

Електроди з міді перед монтуванням полірували хімічним травленням та електрохімічно за стандартною методикою [1]. Хімічну обробку кристалів $2Na-TaSe_2$ не проводили, щоб запобігти селективному травленню та ушкодженню їхньої поверхні.

Для одержання точкових контактів і вивчення провідних властивостей створених зразків використовували метод зсуву Чубова [78] і спеціальний пристрій для мікрозміщень (дивись розділ 2.5), який є аналогом пристрою, що описаний в [83]. Контакти створювались між мідним електродом у вигляді призми й бічною поверхнею кристала $2Na-TaSe_2$, що забезпечувало переважне створення зразків з віссю, спрямованою паралельно шарам кристалу дихалькогеніду. Такі контакти дозволяли проводити вивчення характеристик кристала в режимі протікання струму в площині сендвічів і уникнути розбіжностей результатів, пов'язаного з анізотропією електричних властивостей дихалькогенідів у напрямках вздовж та перпендикулярно шарам. Вимірювали величину опору гетероконтакта R_0 при $V = 0$, ВАХ $I(V)$, а також залежності першої $V_1(V)$ і другої $V_2(V)$ гармонік модулюючої напруги, що пропорційні похідним ВАХ $V_1(V) \sim dV/dI(V)$ та $V_2(V) \sim d^2V/dI^2(V)$. Вимірювання проводили за чотирьохзондовою методикою з використанням схеми детектування гармонік змінного сигналу. Джерела електричної напруги та модулюючого сигналу працювали в режимі джерела струму [1]. У цьому випадку гармоніки змінної напруги, що виникає на контакті, пропорційні похідним ВАХ $I(V)$ контакту й можуть бути зареєстровані з високою точністю. Експерименти виконували на оригінальному автоматизованому мікроконтактному спектрометрі, склад і робота якого описані в розділі 2.2. Він дозволяє проводити одночасну реєстрацію інформації про опір, ВАХ, першу та другу похідні ВАХ контакту. Це гарантувало відповідність всіх вимірюваних характеристик саме тому зразку, що досліджувався.

3.3. Результати та їх обговорення

Нижче приводиться частина характерних залежностей з великої кількості експериментальних даних, отриманих більш, ніж для 150 точкових контактів Янсона на основі $2Na-TaSe_2$. Насамперед варто підкреслити, що перед проведенням спектральних експериментів для одержання інформації про струмові стани, довжину вільного пробігу електронів у досліджуваних кристалах і можливості їхнього балістичного руху, вимірювали електричний опір R гомоконтакту зі сполуки $2Na-TaSe_2$. Визначали величину відношення опорів при кімнатній температурі та температурі рідкого гелію $R_{300K}/R_{4,2K}$. Це відношення є надійним тестом для оцінки якості зразків і відбору кристалів, найбільш придатних для наступних досліджень. Для всіх кристалів, які потім використовували для створення точкових контактів, відношення $R_{300K}/R_{4,2K}$ було більше, ніж 25. Це вказує на значення довжини вільного пробігу носіїв заряду в обраних об'єктах, які достатні для реалізації мікроконтактної спектроскопії Янсона. Як відомо, спектральні особливості на мікроконтактних спектрах спостерігаються аж до величини $R_{300K}/R_{4,2K} = 3,5$ [109]. Таким чином, отримані дані дозволяли сподіватися на можливість успішної реалізації спектрального режиму, що відповідає умові $d \ll l$ у досліджених контактах. Цей висновок знайшов своє підтвердження надалі.

Для одержання точкових контактів високої якості, як ми вже відзначали вище, нами був використаний чистий високопровідний метал (мідь). Відзначимо, що зазвичай спектр гетероконтакту являє собою суму спектральних внесків від кожного з контактуючих металів [36]. Однак у випадку гетероконтактів $2Na-TaSe_2/Cu$ внеску міді в їх мікроконтактний спектр не спостерігалось. Цей результат добре погоджується з даними, отриманими для гетероконтактів $2Na-NbSe_2/Cu$ [110] і гетероконтактів $1T-VSe_2/Cu$ [38, 111]. Як показано в роботах [38, 110, 111], золото, срібло й мідь практично не дають істотного внеску в мікроконтактні спектри

дихалькогенідів. У цьому випадку нелінійності ВАХ цілком визначаються електродом із шаруватої сполуки.

Типові другі похідні ВАХ (мікроконтактні спектри) гетероконтактів $2\text{Na-TaSe}_2/\text{Cu}$ у спектральному режимі протікання струму показані на рис. 3.3. Залежності $V_2(V)$, зареєстровані у зворотній полярності розгортання струму через контакт і представлені в лівій частині рисунка, демонструють гарну відтворюваність мікроконтактних спектрів і свідчать про симетричну структуру досліджених контактів. Отримані криві вказують на те, що ширина смуги спектру ЕФВ у досліджуваній шаруватій сполуці досить велика. Ця смуга закінчується при $eV = \hbar\omega_{max} = 72\text{-}75$ меВ. При більш високих зміщеннях другі похідні ВАХ характеризуються фоновою компонентою зі зростаючим рівнем шумів [1]. Цей результат можна якісно порівняти з даними мікроконтактних вимірів у чистому танталі [1, 112, 113]. Згідно [112, 113], максимальна фононна частота в мікроконтактному спектрі танталу відповідає енергіям у районі $\hbar\omega_{max} = 22,5$ меВ. Таким чином, із проведеного порівняння видно, що величина ω_{max} в 2Na-TaSe_2 значно більше, ніж у чистому танталі. Якщо взяти до уваги, що межа спектра ЕФВ у споріднених сполуках NbSe_2 і VSe_2 зміщується у бік більших енергій приблизно на 30-35 меВ у порівнянні із чистим ніобієм і ванадієм [1, 38], то отримане для 2Na-TaSe_2 значення ω_{max} видається цілком реальним.

Основний пік мікроконтактного спектру 2Na-TaSe_2 розташований у низькочастотній області (при енергіях 8-9 меВ). Його положення добре узгоджуються з даними дослідження раманівського розсіювання світла [114]. Крім того, цей максимум і м'яка фононна мода в районі 2 меВ добре корелюють з особливостями дисперсійних кривих фононів, отриманих за допомогою непружного розсіювання нейтронів [115]. Спостерігаються також менш інтенсивні особливості при 18-20, 28 і 40 меВ і широкий максимум в області 60 меВ. Нелінійність у мікроконтактних спектрах в області 28 меВ, що частіше спостерігалася у вигляді невеликого максимуму або перегину на кривій $d^2V/dI^2(V)$, вочевидь, може бути пов'язана із взаємодією електронів з

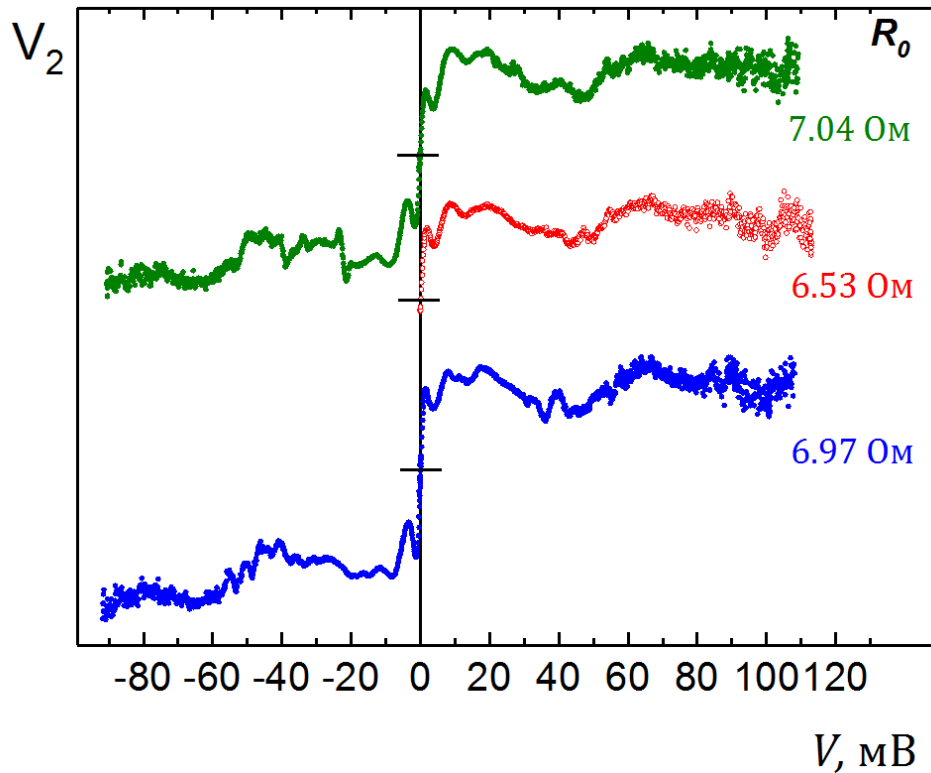


Рис. 3.3. Другі гармоніки модулюючої напруги $V_2 \sim d^2V/dI^2(V)$ гетероконтактів $2Na-TaSe_2/Cu$ (мікроконтактні спектри), які відповідають спектральному струмовому режиму. R_0 – опір гетероконтакта при $V = 0$. $T = 4,2$ К.

коливальними модами, які активні в спектрах раманівського розсіювання сумірної фази ХЗГ при 210 і 237 cm^{-1} [114, 116].

Порівняння положень високочастотних особливостей у мікроконтактних спектрах з даними інших авторів не є можливим, тому що поведінка високочастотної частини фононного спектра у відомих нам оптичних або нейтронографічних дослідженнях не представлена. Слід зазначити, що значно більша інтенсивність низькочастотного піка в порівнянні з високочастотними максимумами характерна також для мікроконтактних спектрів $1T-VSe_2$ [38]. Це можна пояснити зменшенням інтенсивності високочастотних особливостей на мікроконтактних спектрах, що обумовлено впливом мікроконтактного формфактора [12]. Формфактор залежить від геометрії й чистоти контакту і підсилює роль процесів перекидання й електронного розсіювання на більші кути. Такі ефекти особливо помітно проявляються в металах зі складними поверхнями Фермі [1].

Струмовий режим контактів на основі $2Na-TaSe_2$ може також супроводжуватись явищами руйнування локалізації електронних станів у цій сполуці, що аналогічно процесам, які спостерігалися в контактах з напівметалів. Такий ефект був раніше досліджений для Sb [117], As [109], органічних провідників [37] і $1T-VSe_2$ [111]. Типовою властивістю даних матеріалів є існування так званих інверсних спектрів, тобто мікроконтактних спектрів з особливостями, які є протилежними за знаком до споріднених нелінійностей на традиційних других похідних ВАХ. Ці спектри відповідають випадку малої пружної довжини вільного пробігу електронів, що може призводити до локалізації електронного розсіювання в районі мікроконтактного звуження [118]. ЕФВ руйнує локалізацію електронів і призводить до збільшення провідності контакту, що реєструється як мінімум (а не максимум) у спектрі. Нагромадження фононів в області звуження при збільшенні напруги також веде до зменшення довжини вільного пробігу електронів. У тому випадку, коли ефекти локалізації є істотними, режим прольоту електронів через контакт змінюється від балістичного до дифузійного. У проміжному випадку мікроконтактні спектри містять інверсні особливості при високих енергіях. Приклад таких характеристик наведений на рис. 3.4. Для цих спектрів ефекти локалізації обумовлюють перехід середньої частини спектра в негативну область і інверсію відповідних особливостей. Подальше зростання фону пов'язане із зростанням амплітуди сигналу при більших енергіях.

Спектри гетероконтактів $2Na-TaSe_2/Cu$ були використані для відновлення мікроконтактної функції ЕФВ $g_{pc}(\omega)$, яка може бути представлена у вигляді $g_{pc}(\omega) \approx a^2(\omega)F(\omega)$, де $a^2(\omega)$ – усереднений за поверхнею Фермі квадрат модуля матричного елемента ЕФВ. З наведеного виразу видно, що мікроконтактна функція ЕФВ $g_{pc}(\omega)$ слугує носієм інформації про особливості щільності фононних станів $F(\omega)$ [1]. Крім того, функція ЕФВ визначає перенормування електронних характеристик металу (ефективних мас, швидкостей електронів і т.і.) відносно своїх зонних значень

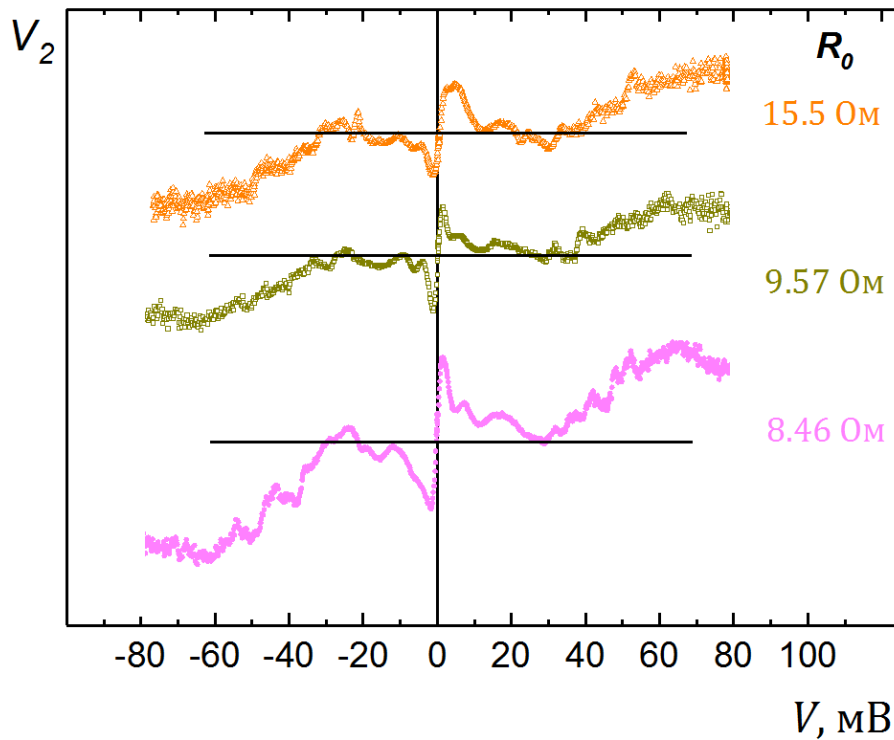


Рис. 3.4. Другі гармоніки модулюючої напруги $V_2 \sim d^2V/dI^2(V)$ гетероконтактів $2Na-TaSe_2/Cu$, які відповідають руйнуванню електронної локалізації. R_0 – опір гетероконтакта при $V = 0$. $T = 4,2$ К.

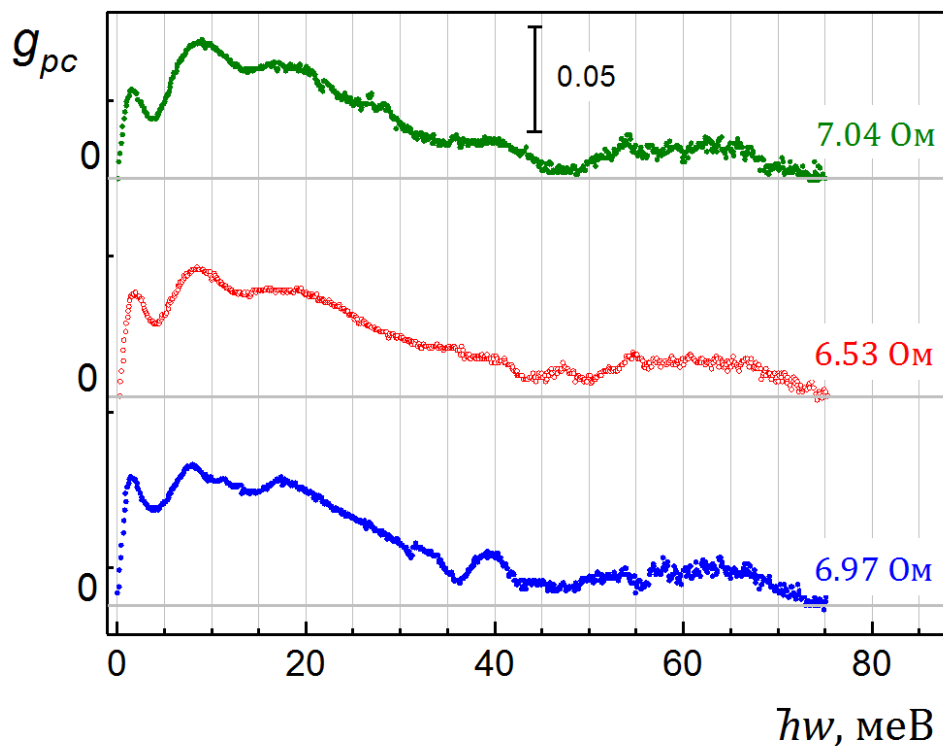


Рис. 3.5. Мікроконтактні функції ЕФВ в $2Na-TaSe_2$, відновлені з мікроконтактних спектрів на рис. 3.3.

при відсутності ЕФВ. Коефіцієнт перенормування становить $1+\lambda$, де λ – константа ЕФВ.

Графіки функції $g_{pc}(\omega)$ у дихалькогеніді $2Na-TaSe_2$, отримані з використанням залежностей на рис. 3.3., представлені на рис. 3.5. Всі розрахунки виконані із застосуванням процедури, описаної в розділі 2.7 та монографії [1] для випадку лінійної функції мікроконтактного фону. Характерною рисою отриманих залежностей мікроконтактної функції ЕФВ у сполуці $2Na-TaSe_2$ є підвищена інтенсивність низькочастотної частини спектру в порівнянні з високочастотною. Така поведінка може бути обумовлена наступними причинами: по-перше, впливом мікроконтактного форм-фактора, вже відзначеному вище [1]; по-друге, пом'якшенням фононного спектру дихалькогенідів перехідних металів і збільшенням інтенсивності низькочастотних особливостей при зниженні температури (при переході в стан ХЗГ із сумірною надструктурою [114]). Значення безрозмірної константи ЕФВ, які отримані для кожної із кривих на рис. 3.5. (згори вниз), дорівнюють $\lambda_{pc} = 0,27; 0,28; 0,28$ відповідно. Наведені числа не слід розглядати як верхню межу значень даного параметра, оскільки неможливо встановити, чи є струмовий режим кожного з гетероконтактів дійсно балістичним. Ми визначили також значення середньої $\langle\omega\rangle$ і середньоквадратичної $\langle\omega^2\rangle^{1/2}$ частот фононів, які є важливими параметрами фононної підсистеми й можуть характеризувати пом'якшення або жорсткість фононного спектра при переході з одного стану в інший. Вони дорівнюють (в одиницях $\hbar\omega$) 7,1; 7,2; 7,2 і 13,8; 14; 13,6 меВ відповідно для кривих на рис.3.5.

Знання середньоквадратичної частоти фононного спектру дозволяє визначити дебаївську частоту й дебаївську температуру для даної сполуки, використовуючи співвідношення, запропоновані в роботі [119]:

$$\omega_D = \left(\frac{3}{2} \langle \omega^2 \rangle \right)^{1/2}, \quad \Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}. \quad (3.1)$$

У підсумку отримаємо наступні значення температури Дебая Θ_D для залежностей, представлених на рис. 3.5: 196, 199 і 193 К. Оскільки через вплив мікроконтактного формфактора знижується інтенсивність високочастотної частини спектру в порівнянні із залежністю густини фононних станів, мікроконтактний метод дає зазвичай трохи менші значення температури Дебая, ніж величина, отримана з результатів вимірювань температурної залежності питомої теплоємності [109]. Виходячи із цього факту, можна вважати, що визначені нами значення добре корелюють із величиною $\Theta_D = 202$ К, яка отримана з вимірів питомої теплоємності в кристалах $2Na-TaSe_2$ [120].

3.4. Висновки

Таким чином, у даній роботі в якості прикладу прояву струмових станів точкових контактів Янсона при низьких температурах безпосередньо досліджено спектр електрон-фононної взаємодії в шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді $2Na-TaSe_2$. Використання методу мікроконтактної спектроскопії Янсона дозволило отримати відповідні дані стосовно станів та режимів протікання струму в гетероконтактах $2Na-TaSe_2/Cu$.

Зареєстровані мікроконтактні спектри, які відображають ефекти ЕФВ в спектральному режимі протікання струму та делокалізації електронних станів в області точкових контактів при малих імпульсних довжинах вільного пробігу електронів.

Вперше визначена функція ЕФВ у даній сполуці. Гарна відтворюваність результатів підтверджена розрахунками важливих інтегральних параметрів електрон-фононної системи дослідженої речовини.

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ ГЕТЕРОКОНТАКТІВ Au/SWNT В ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Технологічний «бум» останніх років дивує нас своїми темпами. Можливості сучасних «дивайсів» зростають, а їх розміри зменшуються. Тенденції до компактності підштовхують науковців до пошуків нових фундаментальних властивостей матеріалів на атомарному рівні. Виходячі з вищезазначеного, наступний етап дисертаційної роботи був пов'язаний з виконанням досліджень в умовах, які кардинально відмінні від умов проведення експериментів на першому етапі (розділ 3) щодо температурного режиму та впливу зовнішніх факторів на електронну підсистему зразків, що досліджувались. Дані дослідження були спрямовані на вивчення електропровідних сенсорних властивостей точкових гетероконтактів та отримання даних про їх поведінку в умовах впливу газових середовищ при кімнатних температурах. В результаті, було спостережено рекордну чутливість точкових гетероконтактів на основі вуглецевих нанотрубок до низьких концентрацій аміаку та вперше виявлено складний відгук цих чутливих елементів на дію багатоконпонентної суміші газів, що видихається людиною. Отримані результати в подальшому можуть бути використані для розробки інноваційних наносенсорів, параметри яких перевершують рівень кращих світових аналогів.

4.1. Вступ

Однією з нагальних потреб сучасного розвитку сенсорних технологій є вирішення проблеми контролю і аналізу газових середовищ на якісно новому рівні. Тому великий інтерес представляє комбінація точково-контактного підходу у сукупності з застосуванням найсучасніших матеріалів з унікальними властивостями.

Зразки, створені на основі вуглецевих нанотрубок, належать до числа об'єктів найбільш перспективних для широкого кола застосувань. Такий рейтинг багато в чому визначається поєднанням специфічних властивостей вуглецю та переваг наноструктурної конфігурації, що забезпечує реальні передумови для створення приладів з унікальними параметрами, недосяжними для пристроїв на основі традиційних матеріалів і структур. Серед багатьох специфічних особливостей ВНТ значний інтерес викликає їх висока сорбційна здатність [59]. Один з напрямків досліджень, що найбільш інтенсивно розвиваються та використовують високі сорбційні властивості вуглецю та специфічність поверхневої структури, пов'язаний з розробкою сенсорів газових середовищ [121, 122]. Серед багатьох аналогів чутливих елементів на основі ВНТ провідне місце займають точково-контактні сенсори [8, 25]. Тому є вкрай актуальним дослідження електричної провідності точкових контактів з вуглецевих нанотрубок в газовому середовищі. Безумовно, така робота досить складна та об'ємна, тому метою її початкового етапу було вивчення провідності гетероконтактів під дією газу в залежності від розмірів контакту.

4.2. Методика експерименту

В якості об'єкта досліджень використовувались гетероконтакти, які створювались між електродами із золота (Au) та плівкою з одностінних ВНТ (Single-Walled carbon NanoTubes (SWNT)). Вибір гетероконтактів Au/SWNT для проведення даних експериментів був обумовлений результатами, отриманими раніше нашою науковою групою із співавторами в роботі [25]. В ній йшлося про те, що газочутливі властивості гетероконтактів корелюють з їх спектроскопічними характеристиками. Цей результат відкриває шлях до розробки селективних чутливих елементів на основі гетероконтактів, в яких відповідно до теорії Шехтера та Кулика [36] один з електродів буде забезпечувати селективний відгук на дію зовнішнього агента, а другий –

необхідні транспортні характеристики точково-контактного пристрою. Тому гетероконтакти Au/SWNT якраз і можуть слугувати в якості модельного об'єкта для дослідження електричної провідності точково-контактних гетероструктур в газовому середовищі.

В якості електрода SWNT виступала плівка ВНТ нанесена на гнучку підкладку (рис. 4.1). Для створення плівок використовувалися одностінні ВНТ фірми BuckyUSA, Inc., синтезовані за допомогою методу дугового розряду та очищені (85%) з використанням окислювання повітрям, обробки в кислоті та термічного відпалювання. Трубки мали характерний діаметр 1,8 нм.

Матеріал підкладки, на яку осаджувалися плівки ВНТ, являв собою іонний полімер нафіон. У 1964 році американська фірма "Dupont" запатентувала спосіб отримання фторвуглецевих ефірів, що містять сульфогрупи. Після їх полімеризації були отримані полімерні мембранні матеріали, відомі під маркою "Нафіон" (англ. "Nafion"). Зовні мембрана являє собою оптично прозорі листи товщиною від 0,1 до 1,0 мм. Оскільки матеріал "Нафіон" надзвичайно інертний, мембрана стійка до хімічних впливів, витримує кип'ятіння у воді і має міцні механічні характеристики. Тому нафіон у якості підкладки є перспективним для створення широкого спектру точково-контактних сенсорів на основі одностінних ВНТ [25].

Для отримання плівок використовувалася суспензія нанотрубок у хлороформі (ефірі) концентрацією 0,8 мг/мол. Плівки створювалися рівномірним розпиленням суспензії аерографом на підкладку з нафіону товщиною 180 мкм виробництва фірми Aldrich за методикою [123]. На протилежних кінцях зразка були сформовані контактні площини з золота, що забезпечувало малий перехідний опір межі метал-напівпровідник.

Для роботи в точково-контактній конфігурації використовувалися смужки розміром $3 \times 14 \text{ мм}^2$, які вирізалися з пластинки нафіону, покритої плівкою з одностінних ВНТ. Смужка нафіону з шаром SWNT товщиною 10-15 мкм кріпилась на мідний тримач. Для забезпечення низького



Рис. 4.1. Фотографія смужки нафіону з нанесеною плівкою одностінних ВНТ. На вставці наведено зображення верхнього шару одностінних ВНТ, що напилені на мембрану з нафіону, яке отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа.



Рис. 4.2. Зовнішній вигляд електрода SWNT, який закріплений у мідному тримачі за допомогою срібної провідної пасти.

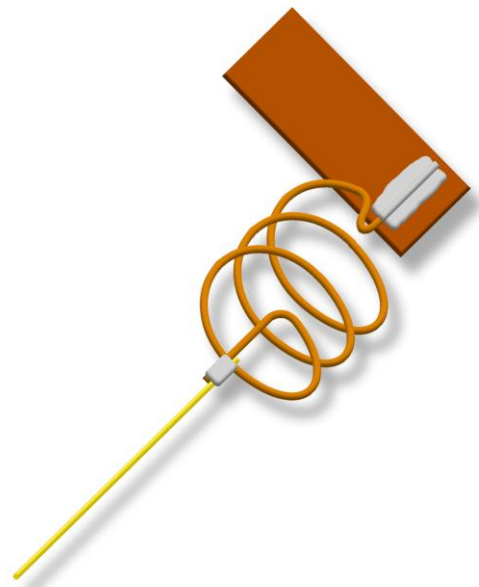


Рис. 4.3. Зовнішній вигляд електрода Au, який закріплений на пружинному демпфері.

перехідного опору у місці контакту плівки із струмопідводами використовувалась срібна провідна паста (рис. 4.2).

В якості електрода Au використовувався золотий дріт діаметром 0,2 мм та довжиною 10 мм. Його було отримано з міліметрового дроту шляхом протягування через філь'ери. Вони являють собою набір плашок з регламентованими конусними отворами, що мають алмазне покриття. Мінімальний діаметр філь'ер різнився з кроком у 0,2-0,5мм. В результаті послідовного зменшення діаметру матеріал сильно деформується. У ньому накопичуються порушення кристалічної ґратки, зростає кількість дефектів структури, виникають різноманітні дислокації, тощо. Із “know how” технології мікроконтактної спектроскопії Янсона відомо, що сукупність таких факторів як чистота матеріалу, його цілісність та неушкодженість, якість виготовлення та подальша обробка зразків відіграють вирішальну роль у створенні стабільних точкових контактів, які демонструють гарні спектральні характеристики. Тому, щоб позбутися впливу деформації, золоті заготовки відпалювались у форвакуумі протягом однієї години при температурі 600°C. Цей процес дозволяє відновитись кристалічній ґратці золотого електрода не впливаючи на його геометрію та стан поверхні.

Перед кожним експериментом золотий дріт полірувався у суміші сірчаної та соляної кислот (царській горілці). Щоб запобігти розчинності значної кількості матеріалу електроду в цьому електроліті, процес травлення був достатньо коротким і тривав 5-20 секунд. Під час хімічної обробки зразка треба уважно слідкувати за тим, щоб у реактив була занурена тільки його золота частина, оскільки індієвий припій може швидко розчинятись у суміші кислот і, таким чином, забруднювати електрод. Під час хімічного травлення певна увага приділялась контролю за станом поверхні електроду. Правильно підготовлені зразки мають досить світлу і блискучу поверхню. При перетримці електроду у реактиві матеріал поверхневого шару починає розчинятись нерівномірно, в результаті чого на поверхні зразка з'являються нерівності. Зовні електрод трохи темніє, набуваючи матового вигляду. Це не

бажано, оскільки відомо [124], що такий стан поверхні призводить до зниження кількісного виходу якісних мікроконтактів.

Для забезпечення механічної стабільності точкових контактів, золоті електроди кріпилися до бронзового демпфера (рис. 4.3.). Копіткий етап підбору функціонального демпфера з оптимальною пружністю дозволяє мінімізувати вірогідність пошкодження структури поверхневого шару матеріалів електродів в момент торкання. Для кріплення золотого дроту до демпфера використовувався індієвий припій з низькою температурою плавлення. Не можна використовувати класичні оловомістки припої, бо золото розчиняється в олові за температури 300°C!

Малі розміри мікроконтактів у порівнянні з амплітудою існуючих вібрацій оточуючих об'єктів визначають їх високу чутливість до зовнішніх механічних впливів. Щоб запобігти цьому, застосовувались додаткові заходи по ізоляції пристрою для створення мікроконтактів від можливих джерел передачі механічних коливань. Зокрема, для підвищення механічної стабільності пристрою для створення контактів використовувались зовнішні демпфери-опори. Їх застосування сприяло отриманню стабільних точкових контактів з великим часом існування.

Контакти створювалися за методом зсуву Чубова (дивись розділ 2.1) шляхом торкання золотого електрода до плівки SWNT та наступного зміщення електродів відносно один одного в площині зіткнення. Смушка нафіону з плівкою ВНТ згиналась, щоб уникнути зіткнення золотого електроду з ребром плівки та забезпечити типові умови для створення зсувних точкових контактів (рис. 4.4). Для створення точкових контактів використовувався спеціальний механічний пристрій [83], який забезпечував можливість пересування золотого електроду з кроком 0,05 мкм. Відомо, що одностінні ВНТ можуть мати провідність, характер якої варіюється в широких межах від провідників до напівметалів та напівпровідників [125]. Умови одержання плівок впливають на величину провідності як всієї макроструктури, так і гетероконтактів Au/SWNT, що створювалися в даних

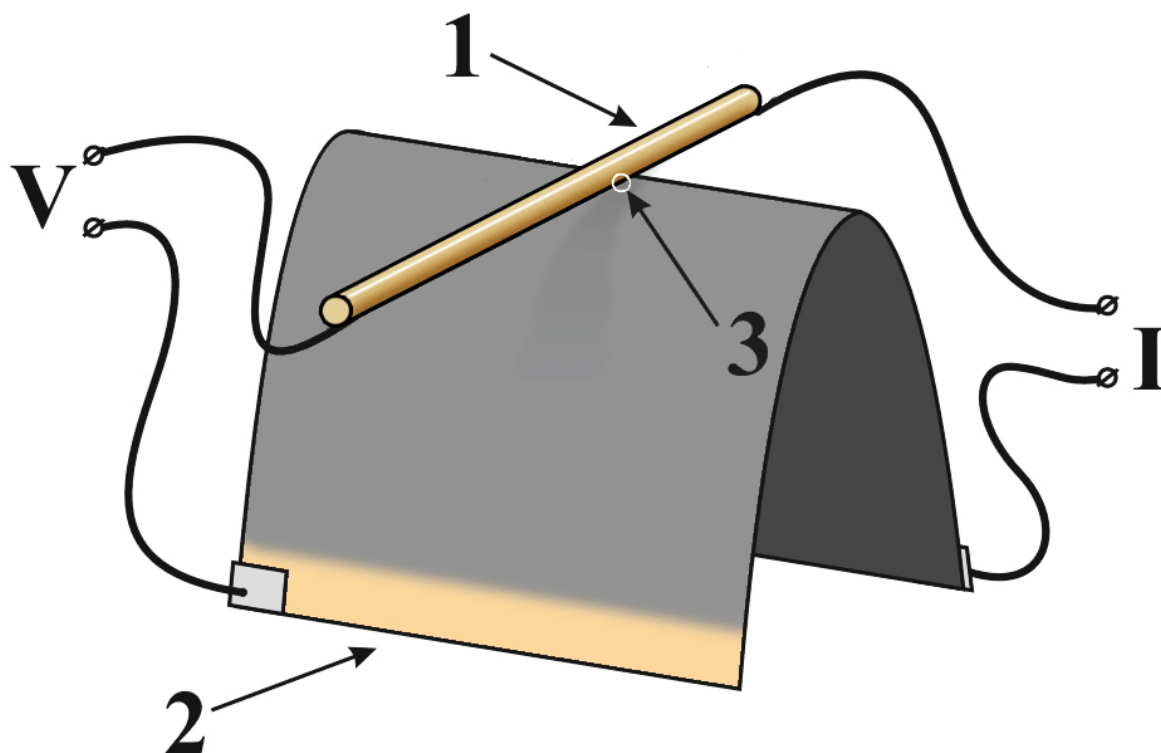


Рис. 4.4. Типова схема створення гетероконтактів між плівкою матеріалу та електропровідним дротом за методом зсуву Чубова. 1 – електрод «Au»; 2 – електрод «SWNT»; 3 – гетероконтакт «Au/SWNT».

експериментах. Тому до проведення експериментів у газовому середовищі виконувались дослідження провідності гетероконтактів, які дозволяли здійснити ідентифікацію наявних об'єктів та їх відбір для подальших газових точкового-контактних досліджень.

Аміак (нітрид водню) — хімічна сполука з формулою NH_3 . За нормальних умов безкольоровий газ, проте володіє різким характерним запахом. При донорно-акцепторній взаємодії переносу заряду між молекулами виступає в якості донора.

Аміак є важливим джерелом азоту для живих організмів. Відіграє провідну роль у нормальній та патологічній фізіології тварин. Він бере участь у підтримці кислотно-лужного балансу крові. NH_3 виробляється в процесі нормального метаболізму амінокислот, однак доволі токсичний при високих концентраціях. Пари аміаку сильно подразнюють слизові оболонки

очей та органів дихання, а також шкіряні покрови. За фізіологічною дією на організм відноситься до групи речовин задушливої та нейротропної дії, здатних при інгаляційному ураженні викликати токсичний набряк легенів і тяжке ураження нервової системи.

Аміак є одним з найважливіших продуктів хімічної промисловості. Щорічне світове виробництво перевищує 180 млн. тонн. Лише на початку ХХ століття вдалося винайти процес синтезу NH_3 , придатний для промисловості. І у 1918 році Фриц Габер став лауреатом Нобелівської премії з хімії «за синтез аміаку зі складових його елементів».

Таким чином, актуальність дослідження реакції гетерокontaktів Au/SWNT саме на аміак не викликає сумнівів.

Ще одним газовим агентом, вплив якого на електропровідність точкових kontaktів на основі вуглецевих нанотрубок вивчався в даній роботі, був газ, що видихається людиною. Проблема аналізу газу, що видихає людина, набула особливої актуальності в останнє десятиріччя у зв'язку з реальною перспективою створення високоефективних неінвазивних методів діагностики стану організму людини [8, 126]. Газ, який видихає людина, є унікальною біологічною газовою сумішшю, що містить у собі 400-600 летючих складових. Багато з цих речовин знаходяться в видихуваному газі в незначних концентраціях (аж до слідових) і можуть бути маркерами відхилення стану організму від норми. Дослідження маркерів дає змогу вивчати динаміку складу газу, що видихає людина, та виявляти зміни, пов'язані з певними захворюваннями. На основі цих даних є можливою подальша розробка портативних пристроїв для широкого використання у клінічній практиці. Унікальні властивості сенсорів надають їм статус одного з головних кандидатів для подібного використання.

4.3. Результати та їх обговорення

На першому етапі досліджень для проведення експериментів відбирались зразки з напівпровідниковим характером провідності. За попередніми даними [25] гетероконтакти саме з таким характером провідності демонстрували більш значну реакцію на дію NH_3 . Типова вольт-амперна характеристика (ВАХ) напівпровідникових гетероконтактів Au/SWNT представлена на рис. 4.5.

З МКС Янсона відомо, що характер відхилення ВАХ точкового контакту від лінійної залежності закону Ома може свідчити про тип провідності досліджуваного зразка. У випадку металевої провідності

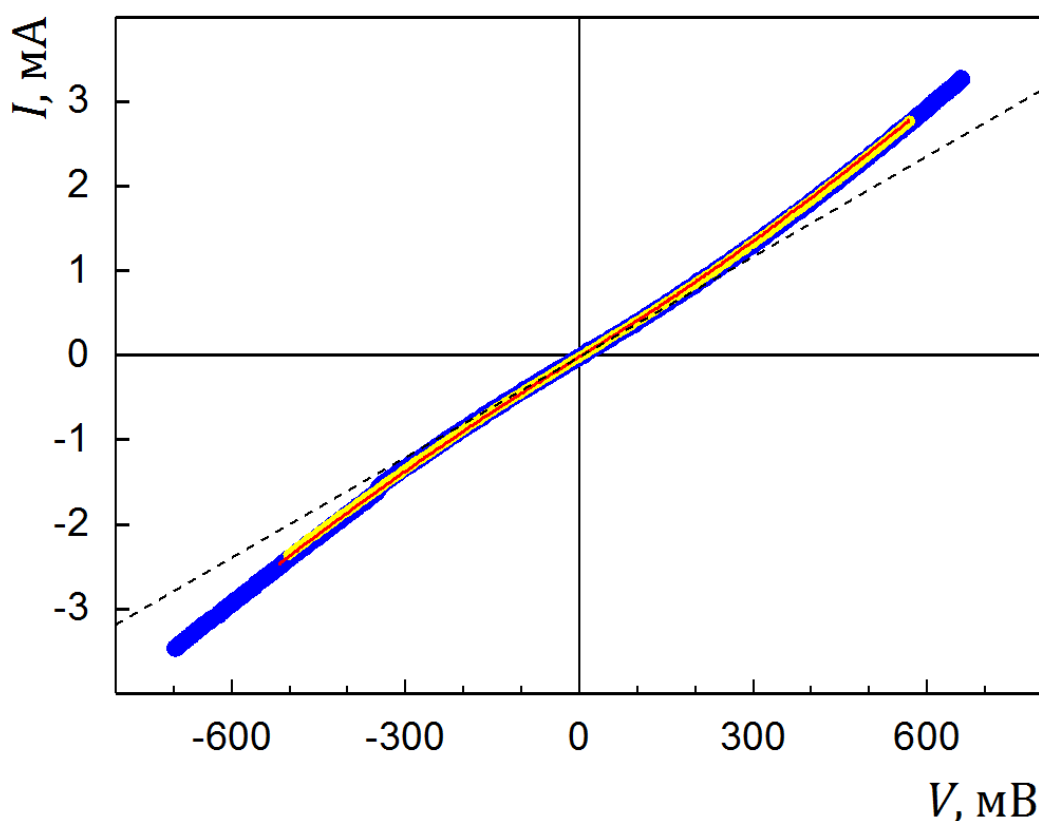


Рис. 4.5. ВАХ гетероконтакту Au/SWNT при багаторазовому послідовному розгортанні струму в прямому та зворотному напрямках, починаючи з від'ємного зміщення -500 mV. Жовта крива – 1-й скан, червона крива – 2-й скан, синя крива – 3-й скан. Пунктирна пряма наведена для показу лінійної ділянки ВАХ. $R_0=250$ Ом.

розсіювання носіїв струму в області точкового контакту призводить до нагріву матеріалу, що формує точковий контакт, і, відповідно, до зростання електричного опору зразка. Це наглядно фіксується на ВАХ появою ділянки, що відхиляється від лінійного закону. Ця область характеризується меншими значеннями струму при однакових зміщеннях у порівнянні з омичною прямою. У випадку напівпровідникового характеру провідності точкового контакту картина протилежна: зростання температури матеріалу контакту викликає збільшення провідності зразка і відповідне зростання струму порівняно зі значеннями лінійної ВАХ. В результаті графік ВАХ напівпровідникового точкового контакту загинається вгору, як це наглядно можна спостерігати на рис. 4.5.

Оскільки під час впливу газового імпульсу на точковий контакт його провідність може істотно змінюватись (у деяких випадках такий ефект становить кілька порядків величини [24]), то це потребує знань стосовно стабільності контактів під час експерименту. У зв'язку з цим проводились дослідження щодо з'ясування стабільності гетероконтактів за допомогою циклічного розгортання струму через контакт зі зміною напрямку протікання носіїв заряду. З'ясувалось, що гетероконтакти на основі ВНТ витримують рекордно великі зміщення, зберігаючи при цьому свої провідні параметри, тобто залишаються неушкодженими під час багаторазової дії зовнішніх факторів. Це наглядно демонструє рис. 4.5: ВАХ гетероконтакту відтворюється раз за разом при багаторазовій зміні напрямку струму та розгортанні струму до великих, як для точкових контактів, величин понад 500 мВ при кімнатній температурі. Зазвичай, для контактів традиційних металів навіть при температурах рідкого гелію досягнення стабільної роботи при зміщеннях порядку 100 мВ є непростю задачею, оскільки руйнування контактного каналу внаслідок ефектів нагрівання може відбуватися вже при зміщеннях в декілька десятків мВ.

Наступний етап роботи включав дослідження зміни електричної провідності гетероконтактів під дією аміаку шляхом вимірювання залежності

електричного опору зразків R впродовж часу t . Експерименти проводились в режимі імпульсного впливу газоподібного NH_3 концентрацією 1% тривалістю 5 секунд. Як газ-носії використовувався аргон високої чистоти (об'ємна частка аргону не менше 99,9998%). Подача суміші була організована так, що вихід газу з колектора розташовувався в безпосередній близькості від зразка, але поза дією головного вектора потоку. Такий спосіб подачі мінімізував аеродинамічне навантаження на наноструктуру та знижував невизначеність моменту початку східчастого впливу, обумовленого процесом газової дифузії, до досліджуваної поверхні. Гетероконтакти Au/SWNT демонстрували практично миттєву реакцію на дію газу та дуже високу швидкість наростання сигналу відгуку $R(t)$. У результаті навіть в умовах короткої експозиції в газовому середовищі, амплітуда залежності $R(t)$ всіх гетероконтактів, що вивчалися, була не нижча за 90 % від її максимальної величини в умовах пролонгованої експозиції. Це дозволяло проводити достовірне порівняння результатів, отриманих для різних об'єктів. Після припинення дії аміаку мало місце швидке експоненційне спадання сигналу до початкового стану.

Спостерігалась добра відтворюваність результатів під час декількох послідовних експериментів з одним і тим же контактом (рис. 4.6).

Слід зазначити, що швидкодія всіх досліджених гетероконтактних зразків істотно перевищувала швидкодію відомих перспективних сенсорів на основі ВНТ (дивись, наприклад, [121, 127]), у яких час відгуку становить близько 1 - 10 хвилин. Такі чудові характеристики точкових гетероконтактів можна пояснити існуванням екстремально тонкого провідного каналу між поверхнею ВНТ й золотим провідником. При цьому діаметр провідного каналу (d) може бути порядку декількох нанометрів або ангстрем залежно від опору контакту. У результаті відношення поверхні до об'єму ($\sim 1/d$) досліджуваного зразка може бути дуже великим, що значно поліпшує такі робочі параметри сенсора як чутливість і час відгуку.

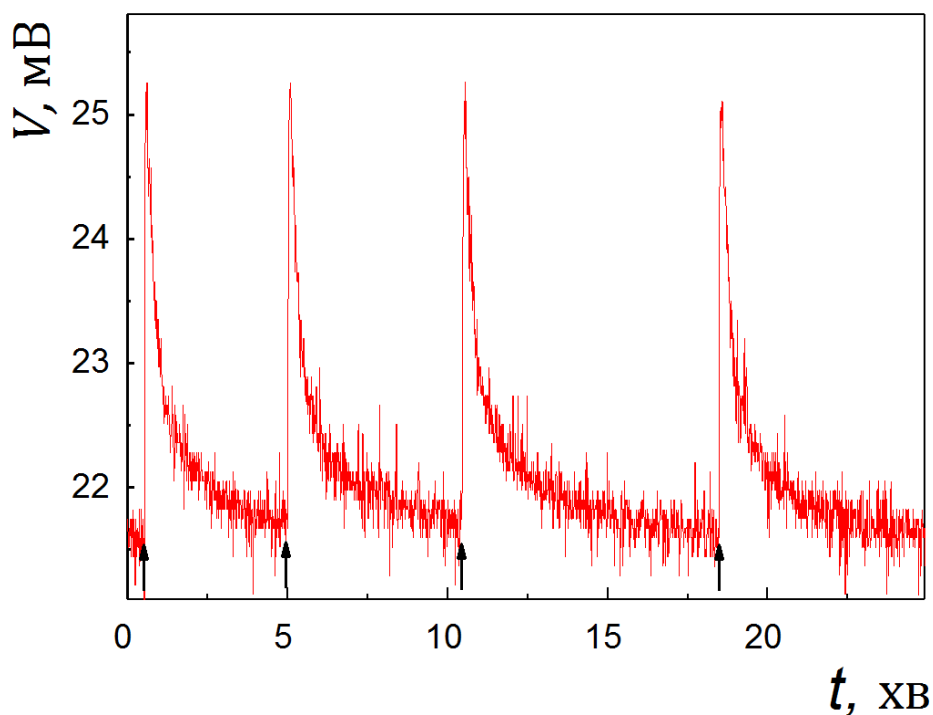


Рис. 4.6. Зміна провідності гетероконтакту Au/SWNT при послідовній дії 5 секундних імпульсів аміаку концентрацією 200 ppm. Стрілки показують початок впливу. $R_0 = 1040$ Ом – опір гетероконтакту у рівноважному стані; V – падіння напруги на контакті; t – час.

Під дією газу опір гетероконтактів збільшувався практично миттєво. Як показано в роботі [25] ВНТ відіграють визначальну роль у формуванні вихідного сигналу точково-контактних зразків. Вуглецеві нанотрубки мають p -тип провідності з переважаючою більшістю діркових носіїв заряду. Взаємодія напівпровідника p -типу з донорним газом, яким є, зокрема, аміак, буде викликати зменшення концентрації діркових носіїв заряду в матеріалі і, тим самим, призводити до падіння провідності зразка. Дійсно, неподілені електронні пари зовнішніх орбіталей адсорбованих молекул аміаку обумовлюють анігіляцію певної частини діркових носіїв заряду у поверхневому шарі ВНТ [127, 128], що проявляється у зростанні опору гетероконтактів Au/SWNT під дією імпульсів NH_3 (рис.4.6).

Релаксація точкових гетероконтактів у рівноважний стан після припинення імпульсу газу була яскраво вираженою. Це дозволяє припустити наявність оборотної адсорбції аміаку при відсутності хімічної взаємодії. Звертає на себе увагу істотне скорочення часу релаксації при переході до

точково-контактних чутливих елементів у порівнянні з відомими зразками сенсорів на основі вуглецевих нанотрубок (дивись, наприклад, [122, 127]). Основною причиною впливу газових середовищ на провідність точкового контакту Au/SWNT вочевидь є фізична адсорбція. Тому ефект надшвидкої релаксації гетероконтактів, що досліджувалися, спостерігався в реальних умовах та не вимагав застосування спеціальних засобів і впливів для відновлення характеристик точково-контактних чутливих елементів, як це зазвичай має місце у випадку різноманітних сенсорів на основі ВНТ.

Фізична адсорбція викликана ван-дер-ваальсівськими силами взаємодії між молекулами адсорбату й адсорбенту на міжмолекулярній відстані. Це відстані між ядрами найближчих атомів молекул, які взаємодіють. Зазвичай вони є більшими за характерні відстані хімічних зв'язків. Тому сили взаємодії незначні й теплота фізичної адсорбції становить $\sim 10 - 30$ кдж/моль (або $\sim 0,1 - 0,3$ еВ що відповідає температурам $\sim 1-3 \cdot 10^3$ К). Частина цієї енергії може бути передана атомам шляхом нагрівання матеріалу, щоб прискорити релаксацію. Для традиційних плівкових сенсорів часто використовують нагрівання матеріалу [129], опромінення ультрафіолетового діапазону [128], інертний газ [130] тощо для того, щоб десорбувати атоми газу з поверхні зразка.

У випадку гетероконтактів Au/SWNT короткий час релаксації, очевидно, пов'язаний з високою густиною струму, яка при кімнатній температурі може досягати величини $\sim 10^7$ А/см² без руйнування зразка точково-контактного чутливого елемента [24, 25]. Поведінка гетероконтактів Au/SWNT під впливом гігантської густини електричного струму відповідає контактам, які використовуються в мікроконтактній спектроскопії Янсона для спектральних досліджень. Можливість розділити теплові та нерівноважні струмові ефекти є характерною особливістю точкових контактів Янсона, що кардинально відрізняє їх від традиційних однорідних провідників та наноструктурних сенсорних елементів. Слід зазначити, що при протіканні струму система електронів в області точкового контакту знаходиться в

нерівноважному стані, який не супроводжується ефектами нагріву кристалічної ґратки [1, 2]. У випадку однорідного провідника процеси пружнього розсіювання електронів, які формують електричний опір зразка, та процеси енергетичної релаксації розподіляються рівномірно по всьому об'єму зразка. Це призводить до плавлення та руйнування однорідного провідника уже при густині струму на рівні 10^2 - 10^3 А/см², яка значно менша за відповідну величину, що має місце в точкових контактах Янсона. Поряд з можливістю розділити теплові та нерівноважні струмові ефекти в точкових контактах Янсона існує ще одна фундаментальна властивість, яка додатково підсилює такий сенсорний параметр точкових контактів, як короткий час релаксації. Вона пов'язана з розподілом ліній електричного струму в залежності від режиму його протікання в контакті, тобто, фактично, від довжини вільного пробігу електронів у контакті [18, 27]. У випадку скорочення довжини вільного пробігу електронів (наприклад, при відхиленні від балістичного режиму протікання струму у напрямку дифузійного або теплового режиму) лінії електричного струму стягуються до границі контактного отвору. При адсорбції молекул газу на поверхню контактного провідного каналу виникають додаткові центри розсіювання, падає довжина вільного пробігу електронів і значно зростає густина струму у приповерхневому шарі контакту. Як наслідок, виникають сприятливі умови для десорбції адсорбату. Таким чином, процес швидкої релаксації точково-контактного чутливого елемента обумовлений розсіюванням носіїв заряду на сайтах дефектів, що виникають у зоні адсорбції. В результаті зменшення довжини вільного пробігу носіїв заряду сприяє тепловому розряду та передачі надлишкової енергії від електронів до адсорбованих молекул, що призводить до ефективної десорбції газу та швидкої релаксації точкового контакту в рівноважний стан.

Оскільки варіації інтенсивності зміни провідності та часу релаксації гетероконтактів Au/SWNT під дією NH₃ можуть бути пов'язані (по аналогії з ефектами зміни інтенсивності особливостей та величини фону в

мікроконтактних спектрах [1, 2]) зі ступенем досконалості кристалічної структури матеріалу і наявністю дефектів в області контакту, було досліджено залежність $R(t)$ для гетероконтактів Au/SWNT в діапазоні опорів 150-4000 Ω . Виходячи з наших даних, має місце тенденція росту амплітуди зміни провідності під дією NH_3 при зростанні початкового опору точкових контактів (рис.4.7).

Враховуючи, що знання опору мікроконтакту дозволяє провести оцінку його розмірів, зокрема, діаметра [1, 24], то отримане спостереження можна розглядати зростання амплітуди ефекту при зменшенні розмірів точкового контакту. Цей результат узгоджується з даними мікроконтактних спектральних досліджень. Відомо, що спектральні властивості мікроконтактів більш яскраво виражені у високоомних зразках, опір яких відповідає певному для даного матеріалу діапазону, що залежить від електронних та механічних властивостей матеріалу контакта [1, 2].

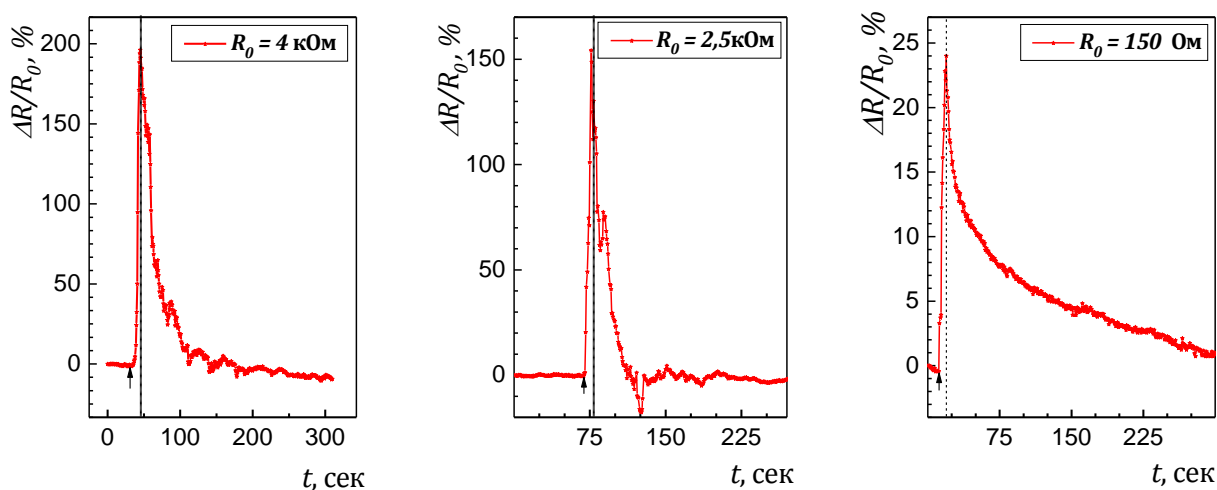


Рис. 4.7. Зміна провідності гетероконтактів Au/SWNT під дією 10 секундного імпульсу аміаку концентрацією 1000 ppm в залежності від опору гетероконтакту. R_0 – опір гетероконтакту у рівноважному стані, t – час. Стрілки показують початок, а пунктирні лінії – кінець впливу.

Якщо достатньо високоомний контакт не включає якихось домішок, або структурних дефектів, тобто довжина вільного пробігу електронів перевищує діаметр контакту, тоді слід очікувати максимального прояву його спектральних та газочутливих властивостей. На підтвердження цього нам вдалося створити точкові гетероконтакти Au/SWNT, які виявили унікальні сенсорні властивості до дії слідових концентрацій аміаку. Один із прикладів таких контактів наведений на рис. 4.8. Зокрема, чутливість точково-контактного чутливого елемента (дивись співвідношення $\Delta R/R_0$ на рис. 4.8) перевищила чутливість відомого еталонного сенсора на основі поодинокі нанотрубки [127] на два порядки, а час релаксації точкового контакту склав 50-100 сек на противагу 12 годинам у аналога. Відтворюваність сигналів відгуку та довга тривалість життя точкового контакту після багаторазової експозиції до впливу аміаку свідчить про оборотну газову адсорбцію.

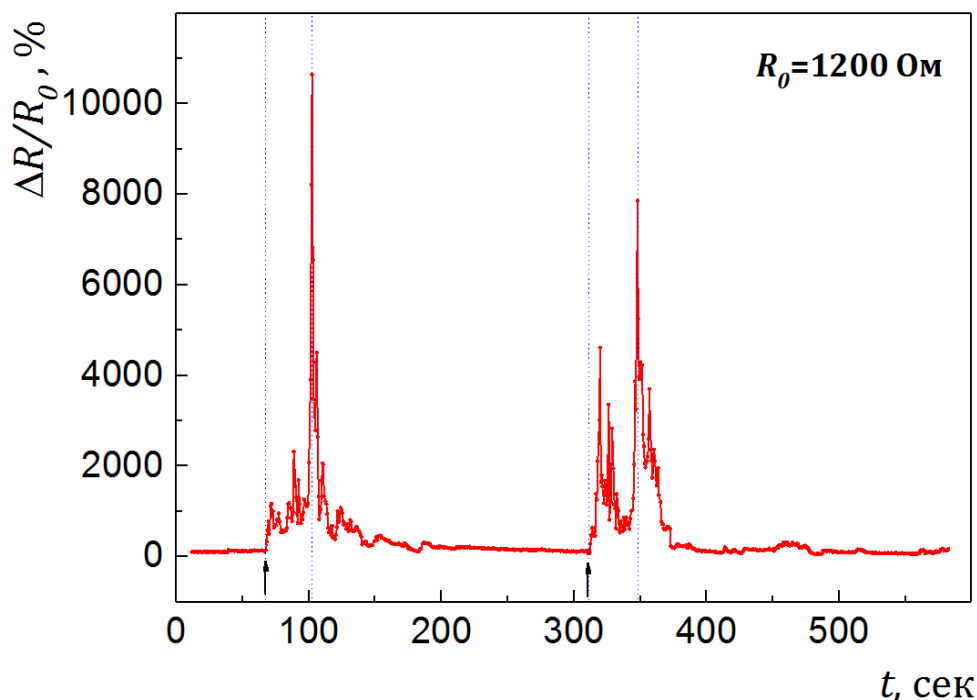


Рис. 4.8. Зміна опору точкового гетероконтакту Au/SWNT у відповідь на два імпульси 1% NH_3 тривалістю 35 секунд. Стрілки вказують на початок газових імпульсів. Пунктирні лінії – межа тривалості періоду експозиції. R_0 – опір гетероконтакту в рівноважному стані, t – час.

Унікальні можливості природи точкових контактів дозволяють безпосередньо формувати і контролювати електричні властивості поверхневих атомів. Це сприяло виявленню ще одного оригінального ефекту, який демонструють точкові гетероконтакти Au/SWNT у складному газовому середовищі. Під дією багатокомпонентної суміші газу, що видихається людиною, точкові гетероконтакти Au/SWNT генерують складний спектроподібний відгук (рис. 4.9.). Внаслідок впливу цього газового середовища часова залежність електропровідності точкових гетероконтактів має вигляд точково-контактного спектру, який отримують в мікроконтактній спектроскопії Янсона. Крива відгуку містить ряд максимумів та мінімумів, що виникають під час релаксації після припинення дії подиху на точковий гетероконтакт. Така поведінка може бути результатом селективної десорбції компонентів газового середовища при релаксації точково-контактних датчиків. Даний тип відгуку вперше виявлений нами для точкових гетероконтактів. Складний характер кривої відгуку точкових

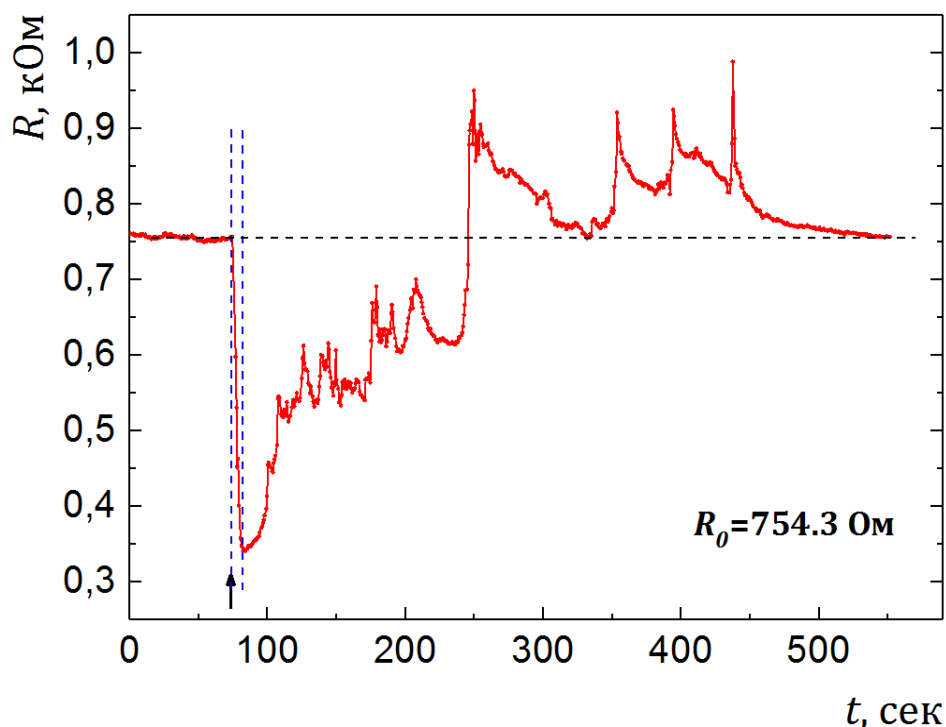


Рис. 4.9. Складний відгук точкового гетероконтакту Au/SWNT на дію газу, що видихається людиною. Стрілка вказує на початок дії газу. Вертикальні штрихова та пунктирна лінії визначають тривалість експозиції.

гомоконтактів раніше спостерігався в роботі [131].

Отримані результати забезпечили реалізацію нового ефективного підходу [8, 132] для аналізу складних молекулярних систем за допомогою точково-контактних сенсорних пристроїв, який не має аналогів. Суть підходу полягає в застосуванні спектральних принципів аналізу, що дозволяє використовувати інтегральні характеристики системи і не потребує визначення окремих компонентів середовища, що досліджується. Відомо, що повітря, яке видихає людина, містить більше 600 летючих органічних сполук [126]. Безсумнівно, компоненти такої складної газової суміші взаємодіють один з одним, утворюючи певний профіль дихання, що відображає специфічні дисфункції організму та порушення обміну речовин. Реєстрація цього профілю дозволяє отримати просте вирішення діагностичних завдань без визначення конкретних компонентів подиху. Цей спосіб в основному протилежний традиційному підходу визначення окремих біомаркерів, який широко експлуатується зараз. З цієї точки зору, реєстрація реакції гетероконтактного датчика на дію подиху людини з подальшим статистичним аналізом отриманого профілю може бути чудовим і простим способом неінвазивної медичної діагностики, що аналогічно процедурі інтерпретації електрокардіограми. Таким чином, застосування комплексної реакції точкового гетероконтакту на дихання забезпечує ефективне вирішення проблеми, яка не може бути вирішена за допомогою традиційних методів сенсорного аналізу газів.

4.4. Висновки

Таким чином, на даному етапі роботи були досліджені особливості електричної провідності гетероконтактів Au/SWNT в умовах впливу газових середовищ при кімнатних температурах та отримані результати щодо їх електропровідних сенсорних властивостей.

Вперше отримано дані про ВАХ та ефект газової чутливості точкових гетероконтактів Au/SWNT у широкому діапазоні опорів. У певному діапазоні опорів спостережена тенденція росту амплітуди зміни провідності під дією NH₃ при зростанні початкового опору точкових контактів. Точкові гетероконтакти виявили унікальні сенсорні властивості до дії слідових концентрацій аміаку: зміна електропровідності на величину $\sim 10^4$, швидкий відгук і короткі часи релаксації у рівноважний стан. Чутливість точкових гетероконтактів Au/SWNT перевищила на два порядки величини чутливості еталонного сенсора на основі поодинокі нанотрубки.

Надвисока рекордна чутливість та швидкодія всіх досліджених гетероконтактних зразків може бути пов'язана з існуванням екстремально тонкого провідного каналу між поверхнею ВНТ й золотим провідником. У результаті, відношення поверхні до об'єму ($\sim 1/d$) досліджуваного зразка може бути дуже великим, що значно поліпшує такі робочі параметри сенсора як чутливість і час відгуку.

Короткий час релаксації точкових гетероконтактів, очевидно, пов'язаний з високою густиною струму, яка при кімнатній температурі може досягати величини $\sim 10^7$ А/см², та додатковим локальним збільшенням цієї густини уздовж поверхні каналу провідності точкового контакту внаслідок ефекту концентрації ліній електричного струму при відхиленні умов протікання струму в контакті у напрямку дифузійного або теплового режиму в процесі адсорбції газів. Такі екстремальні умови протікання електричного струму не призводять до руйнування зразка точково-контактного чутливого елемента внаслідок можливості розділити нерівноважні та теплові ефекти в точкових контактах Янсона.

Виявлено, що провідність отриманих гетероконтактів може мати напівпровідниковий або металевий характер. Унікальність напівпровідникових гетероконтактів Au/SWNT полягає в їх можливості витримувати без руйнування дуже великі зміщення напруги, аж до кількох вольт, зберігаючи при цьому свої транспортні параметри. Подальші

експерименти у цьому напрямку дозволять з'ясувати критерії формування газочутливих точкових контактів по аналогії з критеріями відбору контактів для спектральних досліджень в МКС Янсона.

Вперше виявлено складний спектроподібний відгук точкового гетероконтакта на дію багатокомпонентної суміші газів, що видихається людиною. Така поведінка може бути результатом селективної десорбції компонентів газового середовища при релаксації точково-контактних датчиків.

Отримані результати в подальшому можуть бути використані для розробки інноваційних наносенсорів, параметри яких перевершують рівень кращих світових аналогів.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ ТОЧКОВИХ КОНТАКТІВ У РІДКОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Прогресивний розвиток сенсорної галузі призвів до появи широкого спектру сенсорних пристроїв для аналізу будь-яких середовищ. Датчики стали невід'ємною частиною технологій, спрямованих на підвищення рівня комфортності людської діяльності та медичної діагностики, моніторингу навколишнього середовища, забезпечення кращого енергетичного контролю та вищого рівня промислової безпеки. Принцип роботи аналізатора багато в чому визначає його продуктивність, функціональність та здатність працювати надійно навіть за надмалих концентрацій аналізованої речовини. Пошук нових інноваційних принципів та ретельне їх тестування можуть значно прискорити розвиток наступного покоління сенсорних пристроїв. У зв'язку з цим перспективним виглядає дослідження струмових станів точкових контактів Янсона в рідкому середовищі, враховуючи те, що на момент початку цього етапу дисертаційної роботи подібні дослідження були нам невідомі. Окрім того, постановка відповідних експериментів відповідає стратегічному напрямку дисертаційної роботи, пов'язаному з вивченням впливу факторів оточуючого середовища на поведінку точкових контактів Янсона. Тому метою цього етапу роботи було дослідження електричної провідності точкових контактів у рідкому середовищі, що може забезпечити отримання відповідних даних для розробки нових принципів роботи чутливих пристроїв на основі фундаментальних законів фізики твердого тіла та фізичної хімії.

5.1. Макроскопічне моделювання атомно-розмірних структур функціональних матеріалів: феноменологія безщілинної електродної системи

5.1.1. Вступ

Створення нових функціональних наноструктурних матеріалів є одним з найбільш актуальних і перспективних напрямків сучасного матеріалознавства. Традиційно такі дослідження вимагають високотехнологічного забезпечення процесу синтезу й наступного вивчення отриманих продуктів. Це обумовлює високу вартість розробок, що може створити перешкоди на шляху до їхньої практичної реалізації. Тому досить перспективним є створення наноматеріалів і наноструктур на основі технологічних принципів, які не мають вищевідзначених недоліків. Такий підхід може бути успішно реалізований із залученням фундаментальних законів фізичної хімії та МКС Янсона. Як показано нещодавно авторами робіт [9, 10], точковий контакт Янсона в моделі довгого каналу дозволяє реалізувати й продемонструвати унікальні фундаментальні властивості нового типу наноструктурної електрохімічної електродної системи. Ця система одержала назву електрохімічний протяжний елемент [65] або безщілинна електродна система. Даний об'єкт може стати основою для створення передових, і в той же час недорогих та загальнодоступних, технологій синтезу функціональних атомно-розмірних структур і наноструктурних матеріалів, про що свідчать результати досліджень [8, 10]. Виходячи із цього, досить важливим є з'ясування природи й основних фізико-хімічних властивостей безщілинної електродної системи.

На цей час теорія безщілинної електродної системи перебуває в стадії становлення. Необхідним етапом цієї стадії є феноменологічний опис об'єкта з метою формування логічно взаємозалежного набору понять і тверджень про властивості об'єкта, розробка внутрішньо несуперечливої термінології. Цей

розділ дисертаційної роботи в межах зазначеної стратегії присвячений феноменологічному розгляду одного з аспектів безщільної електродної системи (у англomовній літературі – *gapless electrode system* – GES) – відстані між електродами, які формуються на поверхні цього об'єкта в електричному полі.

Електрохімічні комірки в класичному варіанті містять щонайменше два електроди у вигляді твердої фази, які занурені в електроліт на певній міжелектродній відстані один від одного. Модернізація електрохімічних комірок відповідно до сучасних технологічних вимог була орієнтована, насамперед, на вирішення проблеми зниження енергоспоживання, досягнення нових рівнів мініатюризації й нових функціональних можливостей. У значній мірі це відбувалося за рахунок зменшення міжелектродної відстані. І якщо в прикладній електрохімії нижня межа зближення визначалася технологічними факторами (ускладненість циркуляції електроліту, підвищення ймовірності виникнення прямої електронної провідності через ріст дендритів, блокування поверхні газовими пухирцями і т.ін.), то у фундаментальній дослідницькій діяльності таких заборон не існувало. На основі використання так званих тонкошарових комірок [133] був реалізований новий підхід до вивчення термодинамічних і кінетичних закономірностей електрохімічних процесів. Головний елемент цих комірок – два плоских електроди, відстань між якими становить кілька мікрон. В останні десятиліття у зв'язку з бурхливим розвитком нанотехнологій стали досяжними відстані між електродами на рівні сотень нанометрів. У таких електрохімічних комірках перекриваються дифузійні та дифузні шари контрелектродів. При цьому спостерігаються складнопояснювані розмірні ефекти і перестають діяти класичні закони термодинаміки [74]. Окрім того, такі комірки створюються з використанням надвисокоточної дорогої техніки й вимагають спеціальної підготовки персоналу. Подальше зближення електродів у ще більшій мірі ускладнить рівень необхідного обладнання та кваліфікації обслуговування.

Чи є резерв в арсеналі технічних рішень і чи можна з його допомогою досягти нової межі? Для відповіді на питання необхідно вийти за рамки лінійних логічних передумов, які припускають просторове наближення контрелектродів. Альтернативний підхід полягає в принциповій зміні архітектури електродної системи й оформленні її у вигляді протяжного елемента [65]. Оскільки розподіл струму в електрохімічному протяжному елементі [73] вказує на існування сполучених електрохімічних процесів уздовж його поверхні, це спонукало до конкретизації найменування цієї структури шляхом введення терміну безщілинна електродна система. Під GES розуміють електрохімічну систему, у якій електродні реакції локалізовані на поверхні протяжного провідника першого роду зі співвідношенням габаритних розмірів (d/l_{el}) $\rightarrow 0$, де d – розмір поперечного перерізу (діаметр), l_{el} (*el –elongated*) – довжина провідника в контакті із провідником другого роду. Під міжелектродною відстанню в такій системі мається на увазі найкоротша відстань між ділянками поверхні провідника, де протікають сполучені електрохімічні реакції. У такій інтерпретації міжелектродна відстань формується не тільки шляхом механічного розведення контрелектродів на певну відстань, але також шляхом вибору використаних у системі матеріалів і режиму електролізу.

5.1.2. Методика експерименту

Експерименти проводилися при кімнатній температурі в спеціальній електрохімічній комірці. У ній розміщувався прямолінійний металевий провідник. Фактично геометрія експерименту відтворювала макроскопічну модель наноструктурного протяжного елемента на основі дендритного точкового контакту Янсона в моделі довгого каналу [10]. Для моделювання GES використовували срібний дріт діаметром 0,2 мм, який було занурено в 0,1 молярний водний розчин $AgNO_3$. Як розчинник використовували

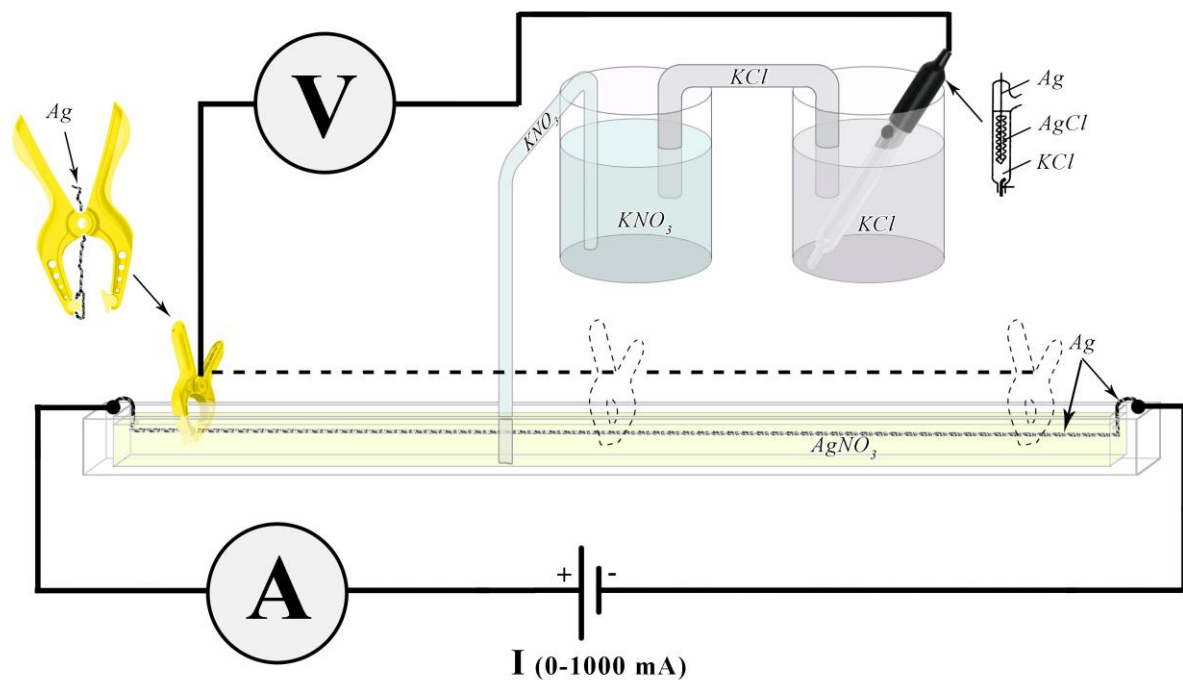


Рис. 5.1.1. Схема проведення експерименту.

бідистильовану воду. Довжина зануреної в електроліт частини дроту (L) становила 260 мм. Для поляризації GES використовували стабілізоване джерело живлення GW INSTEK GPS-2303, контроль струму в ланцюжку поляризації здійснювали мультиметром KEITHLEY 2000. З метою електричного відокремлення струмового ланцюга поляризації та вимірювального ланцюга було організовано автономне живлення змінною напругою 220 В від інвертора, підключеного до акумуляторної батареї 12 В.

Вимірювальний ланцюг (рис. 5.1.1) містив мультиметр KEITHLEY 2000 (V), що працює в режимі високоомного вольтметра, лабораторний хлорсрібний електрод порівняння «ЭСр-10103», занурений у насичений водний розчин KCl; притискний щуп із провідним срібним контактом; буферну ємність із 0,1 молярним водним розчином KNO_3 ; два електролітичні ключі у вигляді U-подібних скляних трубок, одна з яких заповнена розчином KCl, друга – розчином KNO_3 . Розчини в трубках були загущені агар-агаром.

Експериментальні дослідження полягали у реєстрації електродного потенціалу E вздовж провідника x в інтервалі значень $x = \{0 - l_{el}\}$ з фіксованим кроком Δx при поляризації струмом різної амплітуди (I), формування масиву значень $E(I, x)$ і їхнє порівняння з розрахунковими залежностями. Компонування установки мало стандартний вигляд для вимірювань в області фізичної хімії, процедура вимірювання включала традиційні операції, які виконуються під час таких досліджень (дивись, наприклад [134]).

5.1.3. Експериментальні результати та їхнє обговорення

У найпростішому випадку безщільна електродна система реалізується при протіканні струму I через провідник першого роду, поверхня якого контактує із провідником другого роду. Оскільки електрохімічні процеси протікають на поверхні провідника кінцевого поперечного перерізу, введемо поняття *межі медіани напруги* (*voltage median boundary* – VMB).

VMB – це геометричне місце точок поверхні провідника, що лежать у площині, перпендикулярній головній вісі, і ділить провідник на дві ділянки. Величина падіння напруги на цих ділянках дорівнює одна одній. Очевидно, якщо поперечний переріз провідника першого роду AD постійний, то VMB належить площині, що проходить через її геометричний центр F (рис.5.1.2). Однак для адаптації розглянутої моделі до реальних умов [10] в якості апроксимуючої фігури використаємо усічений конус (рис. 5.1.2, пунктирна лінія).

Це обумовлено тим, що протікання спрямованих окислювально-відновних процесів за участю металевих електродів першого роду призводить до росту твердої фази металу на катодній ділянці й розчиненню металу на анодній ділянці. До того ж, ці процеси протікають в умовах монотонного розподілу потенціалів уздовж головної вісі провідника.

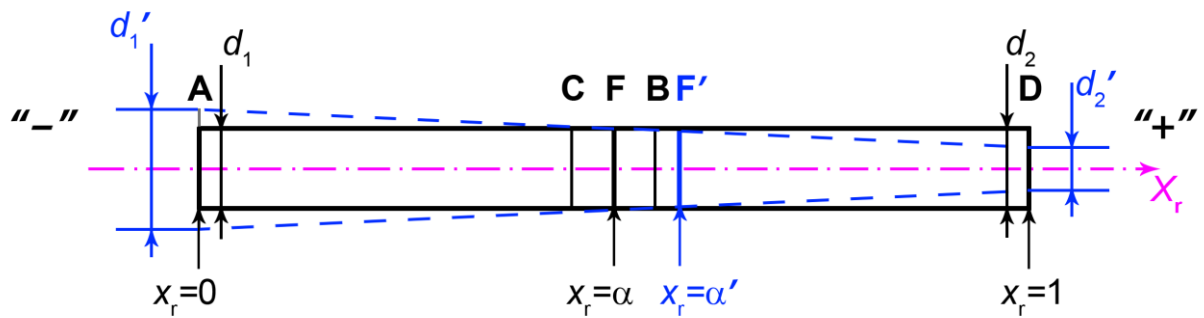


Рис. 5.1.2. Схематичне уявлення безщільної електродної системи.

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 безщільної електродної системи, підключеної до негативного полюса джерела, d_2 – діаметр вершини дроту, підключений до позитивного полюса джерела живлення.

Нехай x_r – нормована координата (у частках l_{el}) на поздовжній вісі провідника довжиною l_{el} , тобто $x_r = x/l_{el}$. Будемо вважати, що основа конуса діаметром d_1 перетинає вісь координат, що збігається з віссю усіченого конуса, у точці $x = 0$, а вершина діаметром d_2 , – у точці $x = l_{el}$. У процесі експозиції в електричному полі процеси осадження й розчинення металу на поверхні провідника призведуть до зміни геометрії конуса: діаметр основи d_1 буде рости, а діаметр вершини d_2 буде прямувати до нуля (аж до повного переривання прямої електронної провідності на ватерлінії). При цьому координата VMB буде прямувати до вершини конуса – точки D.

У загальному випадку для початку електродних процесів до кінців GES необхідно прикласти будь-яке скінченне значення напруги. Цю напругу можна назвати *напругою декомпозиції електродної системи* (*electrode system decomposition voltage* – U_{dec}). Для кожної системи воно має своє певне значення. Це значення відповідає різниці найменших за абсолютною величиною потенціалів поверхні GES, при яких починаються сполучені електродні реакції. Природа електродної системи визначає величину її напруги декомпозиції. Зазвичай ця напруга реалізується на всій довжині

провідника (ділянка AD). Впродовж зростання струму I на поверхні провідника формуються ділянки, де протікають катодні (AC) і анодні (BD) процеси. При цьому відрізок CB стає мірою U_{dec} і безпосередньо являє собою міжелектродну відстань у наведеному графічному уявленні. Подальше збільшення струму призводить до зменшення відрізка CB. Однак при будь-якому нескінченно великому струмі ця відстань буде залишатися кінцевою, оскільки в розглянутому випадку $U_{dec} \neq 0$. Варто мати на увазі, що останнє твердження формалізоване й служить для наочної характеристики розглянутої моделі. Природно, що більші струми призведуть до термічного руйнування провідника.

Враховуючи вищезазначене, координати точок С та В можна визначити відповідно за рівняннями

$$c = (1 - \bar{U}_{dec}) \alpha / (1 + \bar{U}_{dec}(1 - 2\alpha)), \quad (5.1.1)$$

$$b = (1 + \bar{U}_{dec}) \alpha / ((1 - \bar{U}_{dec}(1 - 2\alpha))), \quad (5.1.2)$$

Тут $\bar{U}_{dec} = U_{dec}/U$ – наведене значення напруги декомпозиції електрохімічної системи U_{dec} ; α – наведена координата VMB, що визначається як

$$\alpha = (1 + \delta)^{-1}, \quad (5.1.3)$$

де $\delta = d_2/d_1$ – фактор конусності.

Таким чином, зону електрохімічної індиферентності можна визначити як ділянку поверхні GES, яка включає VMB з напругою \bar{U}_{dec} . Вочевидь, довжина зони індиферентності, тобто відстань між ділянками початку реалізації анодних і катодних процесів (відрізок BC) дорівнює

$$b - c = (4\alpha(1 - \alpha) \bar{U}_{dec}) / (1 - \bar{U}_{dec}^2(1 - 2\alpha)^2), \quad (5.1.4)$$

Таким чином, у розглянутому випадку міжелектродна відстань не пов'язана зі стеричними (об'ємними) параметрами системи, а визначається її природою та величиною електричного поля.

Нарешті, можна створити систему, для якої $U_{dec} = 0$, тобто при будь-яких надмалих напругах U , прикладених до кінців протяжного елемента, спостерігається електрохімічна деструкція (зміна геометричних розмірів), при цьому швидкості електродних процесів, як і в попередньому випадку, монотонно змінюються уздовж головної осі (рис. 5.1.3).

Наведені залежності, отримані експериментально, добре узгоджуються з теоретичними, розрахованими відповідно до закону Ома з врахуванням питомих електричних характеристик провідника (рис. 5.1.3). Такий високий рівень кореляції виміряних і розрахованих значень багато в чому обумовлений відсутністю ефекту екранування поверхні, що поляризується при вимірюванні потенціалу.

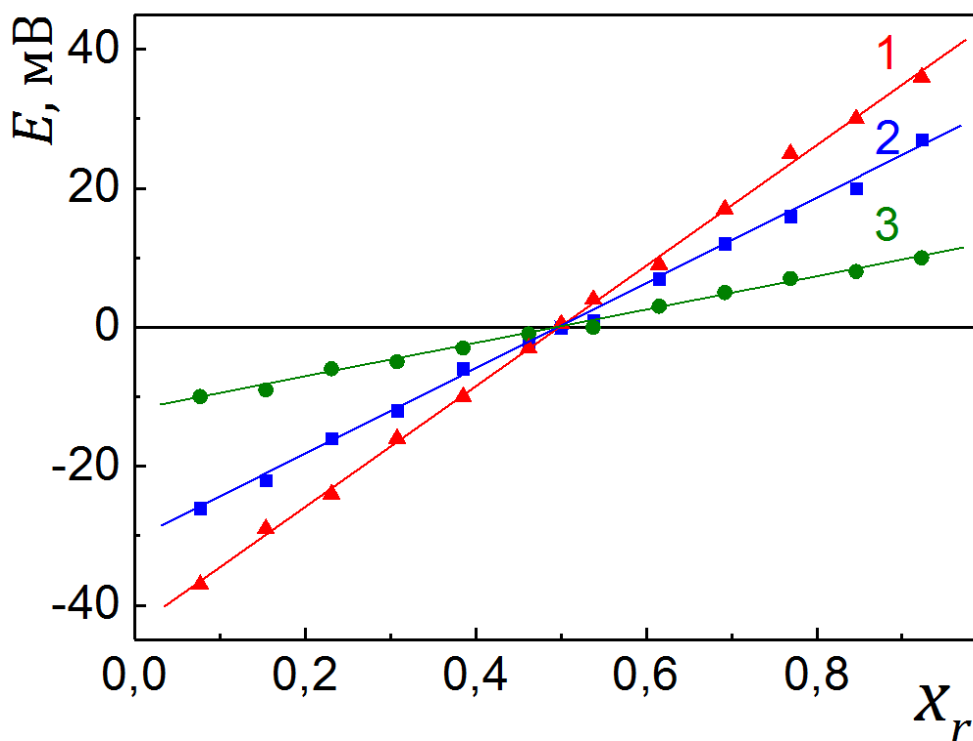


Рис. 5.1.3. Розподіл поляризації поверхні безщільної електродної системи $\text{Ag} | \text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O} | \text{Ag}$ уздовж головної осі при протіканні через провідник струму, A : 0,7 (1), 0,5 (2), 0,2 (3). E – поляризація, x_r – нормована координата

на поздовжній вісі провідника.

У класичному варіанті силові лінії електричного поля розташовані із зовнішньої сторони поляризованої поверхні, тому будь-який об'єкт поблизу межі розділу викликає перекручування цих ліній, що неминуче призводить до похибок. У GES поверхня провідника поляризується під час відсутності допоміжного електрода, що виключає екранування й дозволяє одержати максимально достовірні значення потенціалів.

Падіння напруги на будь-якій ділянці GES дорівнює різниці потенціалів протилежних кінців цієї ділянки. За точку відліку потенціалів можна взяти VMB із координатою $x_r = \alpha$. Таким чином, поляризація ділянок GES монотонно спадає до нуля в точці $x_r = \alpha$, де відсутні будь-які спрямовані процеси. При будь-яких інших x_r поляризація ненульова, що забезпечує протікання сполучених анодної і катодної електрохімічних реакцій декомпозиції. У цьому випадку *межа медіани напруги VMB стає межею інверсії поляризації (polarization inversion boundary PIB)*, а відрізок BC вироджується в точку. Таким чином, міжелектродна відстань виявляється рівною нулю.

Щоб зрозуміти фізичний зміст такого твердження, необхідно розглянути систему на атомарному рівні. Із класичних позицій фізичної хімії ситуація, за якої реалізується нульова міжелектродна відстань, виключає наявність і, тим більше вплив електроліту, тоді як у системі за участю GES електроліт відіграє істотну роль. По суті, якщо деякий атом одночасно схильний до впливу анодної та катодної поляризації, то можна вважати, що вони взаємно компенсуються. У цьому випадку атом перебуває в псевдорівноважному стані, і його поведінка визначається струмом обміну відповідного електрода. При цьому час осілого життя (τ) такого атома можна оцінити за рівнянням

$$\tau = \frac{nF}{2\pi r^2 N_A j_0}, \quad (5.1.5)$$

де nF – заряд, необхідний для відновлення одного моля іонів металу M^{n+} у металеву форму; r - атомний радіус металу; N_A – число Авогадро; j_0 – густина струму обміну.

Стосовно електрода $Ag|AgNO_3$ (0,1Моль/дм³), час осілого життя становить $\tau \approx 10^{-2}$ с, що відповідає частоті 100 Гц. Ця частота характеризує інтенсивність відновлення сингулярного вузла кристалічної ґратки. На практиці РІВ включає кластер таких вузлів, розташованих у площині, перпендикулярній головній вісі провідника. Варто мати на увазі, що в постійному електричному полі РІВ дрейфує уздовж головної вісі GES. Це викликано тим, що протікання спрямованих процесів призводить до перерозподілу опору катодно- та анодно-поляризованих ділянок провідника і, як наслідок, до зсуву координати точки, у якій площина інверсії потенціалу перетинає головну вісь. Особливо наочно це відбувається в системі, що складається з металевих електродів першого роду. У такій системі на поверхні катодно-поляризованої ділянки провідника осаджується метал, у той час як поверхня анодно-поляризованої ділянки розчиняється. Це обумовлює дрейф РІВ у напрямку позитивного полюса провідника. Таким чином, у реальній системі спостерігається так звана естафетна сингулярність, тобто статус «особливих» не закріплений за певними вузлами. При тривалій експозиції такої системи в електричному полі відбуваються істотні трансформації, геометрія яких відповідає парадигмі усіченого конуса: порушується пряма електронна провідність в області ватерлінії з боку позитивного полюса, і утвориться вістря з радіусом кривизни порядку одного атомного радіуса. При цьому на катодно-поляризованій ділянці формується стовщення за рахунок осадження металу, і в районі ватерлінії діаметр поперечного перерізу стає максимальним. В області локалізації РІВ, через відсутність поляризації, діаметр не змінюється. Такий процес

підтверджується експериментальними результатами [10], які дозволяють багаторазово спостерігати утворення одноатомних дендритних точкових контактів Янсона в ході електрохімічного циклічного автоколивального ефекту, відкритого нашою науковою групою.

Слід зазначити, що при дрейфі РІВ убік позитивних потенціалів сингулярні вузли потрапляють в область підвищеної концентрації іонів металу в поверхні твердої фази внаслідок кінцевої швидкості дифузійного переносу. У безпосередній близькості біля ватерлінії цей ефект стає особливо значним, тим більше, що цей рух має прискорений характер. Оскільки густина струму обміну зростає зі збільшенням концентрації іонів у прилягаючому шарі електроліту, з урахуванням рівняння 5.1.5 можна стверджувати, що дрейф РІВ пов'язаний зі збільшенням частоти відновлення сингулярного вузла кристалічної ґратки. Безпосереднє спостереження цього коливання на кінці вістря проблематичне, оскільки на ефект електрохімічної точково-контактної комутації [10] накладається оболонковий ефект [77], тобто ефект пошарового розчинення й осадження фази металу, при якому в електричному полі відбувається когерентне пересування декількох атомів з вузлів і у зворотному напрямку.

Звісно, час ефективної експозиції, тобто час переривання прямої провідності визначається, перш за все, струмом і розмірами провідника. Якщо діаметр провідника можна порівняти з діаметром атома, що реалізується в точковому контакті [2], а струм, що протікає через провідник, становить мікроампери або десятки мікроамперів, то цей період часу в більшості випадків не перевищує однієї секунди [10]. Дослідження струмових станів таких систем дозволило виявити характерні нелінійності в точково-контактних структурах [9].

5.1.4. Висновки

У цьому розділі запропоновано феноменологічний підхід до формалізації «безщілинної електродної системи», як електрохімічної системи, у якій електродні реакції реалізуються на поверхні протяжного 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. Така архітектура електрохімічної системи може бути використана для розробки надчутливих сенсорів із широкими функціональними можливостями, у тому числі для ідентифікації метаболічного профілю пацієнта в медичній діагностиці. Всебічна адаптація й подальший розвиток розглянутих ідей може стати істотним внеском у створення сучасних нанотехнологій, удосконалення синтезу низькорозмірних структур, розробку приладів і пристроїв нового покоління.

5.2. Нелінійні циклічні транспортні явища в точкових контактах

5.2.1 Вступ

В даному розділі було вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі в атмосфері повітря. Постановка експериментів у рідкому провідному середовищі при кімнатній температурі є одним з перспективних напрямків досліджень і застосування точкових контактів Янсона. У ряді робіт вивчався квантовий транспорт у точкових контактах і нанодротах, отриманих за класичною електрохімічною технологією шляхом осадження металу або його розчинення [66-70]. Було показано, що такі об'єкти характеризуються квантуванням електропровідності. Ефект проявляється у сходинкоподібній формі залежності електропровідності від поперечного перерізу створюваного каналу провідності.

Досліджені точкові контакти й нанодроти створювалися шляхом застосування класичних прийомів електрохімічного синтезу, що полягав у використанні двох- або трьох- електродних комірок [70]. Обов'язковим їх елементом структури є така конструкція, коли катод і анод перебувають на певній відстані один від одного й розділені шаром електроліту. У всіх розглянутих дослідженнях не бралася до уваги одна з ключових властивостей точкового контакту Янсона, а саме, здатність концентрувати електричне поле в каналі провідності завдяки унікальному розподілу потенціалу [24, 135].

Специфічний розподіл потенціалу в точковому контакті Янсона є серйозною передумовою для використання й дослідження цього нанооб'єкту як нового типу електрохімічного наноелектродного елементу. Дійсно, точковий контакт, може слугувати в якості наноструктурного інструмента для керування хімічними процесами на наномасштабному рівні завдяки розподілу потенціалу в області контактного звуження [65]. Канал провідності точкового контакту Янсона, занурений в електроліт, трансформується в наноструктурну безщілинну електродну систему [72].

GES – це новий тип електрохімічної електродної системи, яка здатна забезпечити електрохімічний синтез широкого спектра структур, зразків і функціональних матеріалів [10]. На відміну від традиційної електрохімічної електродної системи, що складається, як мінімум, із двох окремих електродів, що не мають прямого каналу електронної провідності, даний елемент являє собою монолітний провідник і характеризується монотонним розподілом потенціалу уздовж повздовжньої осі. У якості макроскопічної моделі GES може виступати будь-який металевий дріт, занурений в електроліт [73] (дивись також розділ 5.1). Головною умовою для її функціонування є забезпечення на протилежних кінцях зразка різниці потенціалів, що забезпечує початок протікання електрохімічних процесів.

У випадку точково-контактної наноструктури в якості GES виступає її канал провідності. За рахунок концентрації електричного поля при протіканні струму в контакті на кінцях каналу провідності досягаються високі різниці потенціалів, що може дати можливість керувати електрохімічними процесами в системах з різними фізико-хімічними властивостями. Такий режим може здійснюватися як у рідких, так і у твердих електролітах. Це визначає важливість вивчення електричного транспорту в точковому контакті в умовах взаємодії з рідким середовищем.

5.2.2. Методика експерименту

Ми досліджували мідні точкові контакти. В якості електродів для одержання точкових контактів використовувався металевий дріт, загострений у формі голки, і металева пластина у формі прямокутника. Для електродів у формі голки використовувалися відрізки дроту довжиною 10 - 15 мм і діаметром 0,1 - 0,2 мм. Розміри плоских електродів становили приблизно $1,0 \times 1,0 \times 0,1$ см³. Точкові контакти створювалися за технологією «голка-ковадло» з використанням стандартних операцій хімічної обробки матеріалів відповідно до технологічних прийомів мікроконтактної спектроскопії Янсона

[1, 2]. Мідні дроти й пластинчасті електроди спочатку знежирювалися в розчині, що містить NaOH , Na_2CO_3 і Na_3PO_4 і піддавалися хімічному травленню в суміші наступного складу: HNO_3 – 400 г/дм³, H_2SO_4 – 500 г/дм³ та NaCl – 70 г/дм³ для видалення оксидів з металевої поверхні. Після цього електроди полірувалися, а голки загострювалися за допомогою електрохімічної розмірної обробки в розчині (85%) H_3PO_4 . Зразки промивалися в дистильованій воді, потім у спирті й висушувалися після кожної окремої процедури. Під час процесу електрохімічного полірування форма й стан поверхні голки перевірялися й контролювалися візуально за допомогою мікроскопа.

Для одержання точкових контактів використовувався спеціальний пристрій, розроблений автором особисто (дивись розділ 2.6) з використанням технології, запропонованої у роботі [83]. Він забезпечував можливість тонкого регулювання відстані між електродами. Голчастий електрод монтувався в пристрій через пружинне з'єднання, щоб зменшити ймовірність руйнування контакту внаслідок механічних вібрацій. Під час досліджень мідні точкові контакти були занурені в бідистильовану воду. Крапля води розміщувалась в область контакту між вістрям голки й ковадлом за допомогою капіляра або шприца. Загальна схема розташування експериментальних об'єктів зображена на рис. 5.2.1. Щоб виключити вплив струмопідвідних дротів контакти підключалися до відповідної вимірювальної схеми за чотирьох-зондовою методикою. Вимірювання виконані на оригінальному мікроконтактному спектрометрі, розробленому нашою науковою групою. Склад і робота мікроконтактного спектрометра детально описані у розділі 2.

Базовим інструментом для дослідження властивостей точкових контактів є їх вольт-амперна характеристика (ВАХ), яка може містити нелінійні внески, пов'язані із широким спектром процесів як усередині каналу провідності, так і на його поверхні. Тому для досягнення мети

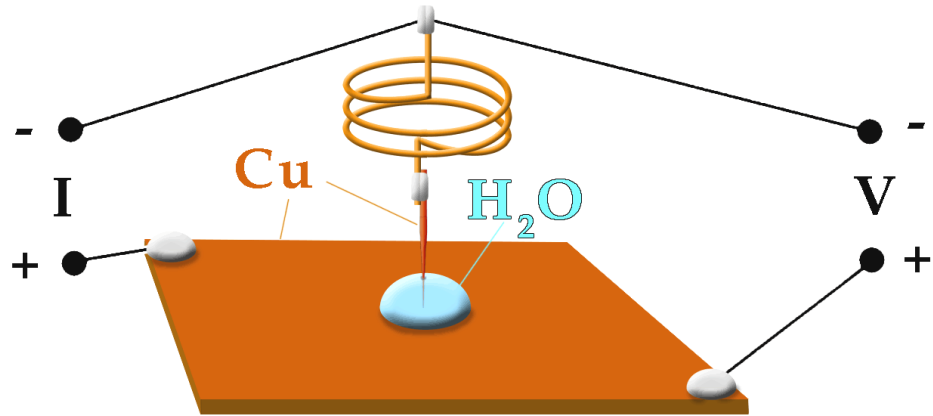


Рис. 5.2.1. Схема створення мідних точкових контактів «голка-ковадло» для дослідження в рідкому середовищі.

поставленого завдання була проведена реєстрація ВАХ у широкому інтервалі опорів контактів, діапазонів розгортання струму й часу проведення експерименту. Наскільки нам відомо, до виконання даної дисертаційної роботи ВАХ точкового контакту із прямою провідністю в рідкому середовищі при кімнатній температурі не вивчались.

5.2.3 Експериментальні результати і їх обговорення

У проведених експериментах поверхня каналу провідності точкового контакту була занурена в бідистильовану воду. Вибір бідистильованої води був обумовлений бажанням розглянути поведінку точкового контакту в рідкому середовищі, що наближене до випадку електроліту з мінімальною концентрацією діючої речовини. Незважаючи на вкрай низьку провідність бідистильованої води, на катодній і анодній ділянках нанорозмірної GES, яка виникає на каналі провідності точкового контакту Янсона, спостерігалось протікання електрохімічних процесів. Таку поведінку можна пояснити, насамперед, сполученими між собою розмірним і термодинамічним факторами морфології точково-контактної наноструктури. Розмірний фактор виражається в тому, що довжина ділянки іонної провідності вкрай незначна

через малу довжину L каналу провідності точкового контакту. Наприклад, виходячи з теорії мікроконтактної спектроскопії Янсона [135] і експериментальної практики, можна вважати, що для нетеплових режимів протікання струму в контакті нерівність $L \gg d$, де d – діаметр контакту, виконується вже при співвідношенні $L \approx 5-10d$ [18, 109]. Таким чином, оскільки для точкового контакту Cu/Cu опором $R_0 = 10$ Ом оцінка значення діаметра становить ~ 10 нм [24], то довжина ділянки іонної провідності при виконанні зазначеної нерівності може бути порядку 50 нм. У цьому випадку оцінка прилягаючого до поверхні каналу об'єму електроліту, у якому відбувається іонний транспорт, дає величину близько $3,0 \cdot 10^{-17}$ мл. У той же час, відомо [136], що при контакті з водою, у результаті процесу гідратації, частина поверхневих іонів міді, що перебувають у вузлах кристалічної решітки, переходить у розчин. Цей процес має згасаючий характер, оскільки подвійний електричний шар, що утворюється на межі розподілу фаз усе в більшій мірі гальмує вихід іонів з решітки. Якщо припустити, що активна поверхня металу, який взаємодіє з рідкою фазою, становить близько 1% від загальної поверхні, то, з урахуванням параметрів кристалічної решітки, концентрація іонів міді в розчині в момент контакту з каналом провідності могла б перевершити межу розчинності будь-якої солі [137]. Однак цього не відбувається, з одного боку, через гальмування процесу виходу іонів з решітки на межі розподілу фаз, і, з іншого боку, внаслідок дифузії іонів углиб розчину. Все це свідчить про те, що в дійсності досліджуваним середовищем, що контактує з поверхнею каналу провідності точкового контакту, є не деіонізована вода, а розчин електроліту, що містить іони міді. Деяка рівноважна величина концентрації цих іонів буде визначати потенціал відповідного мідного електрода. При відсутності зсуву напруги, що подається на канал провідності точкового контакту, цей потенціал має незмінне значення по всій довжині каналу. При пропусканні через канал провідності певного струму на межі розподілу фаз виникають дві ділянки: катодна, з боку негативного полюса джерела напруги, і анодна, із

протилежної сторони. Таким чином, при будь-яких відмінних від нуля зсувах на боці катоду будуть проходити процеси відновлення іонів міді й формування кристалічної решітки, а на боці аноду – процеси розчинення каналу до повної втрати прямої провідності. Будь-яке збільшення опору точкового контакту, у тому числі й викликане розчиненням каналу провідності, повинно реєструватися на ВАХ контакту у вигляді порушення лінійності й відповідної зміни кута нахилу графічної залежності.

Дослідження, проведені на більш, ніж 40 зразках, підтвердили обґрунтованість очікуваної поведінки ВАХ точкових контактів у рідкому середовищі. На рис. 5.2.2 представлена залежність струму I , що протікає через контакт, розташований у бідистильованій воді, від падіння напруги V . Вимірювання проведені в умовах розгортання струму з постійною швидкістю.

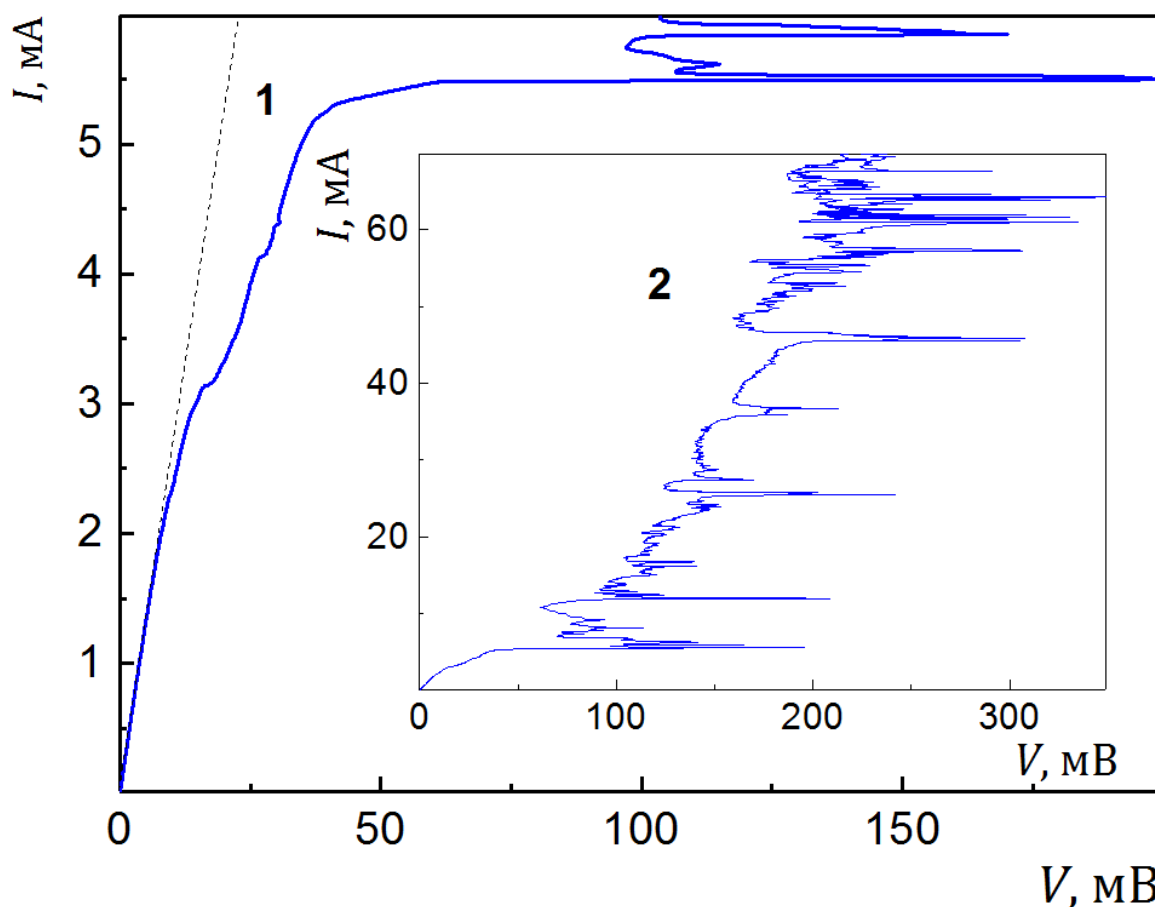


Рис. 5.2.2. Типова вольт-амперна характеристика мідного точкового контакту в рідкому середовищі. 1 – початкова частина графіка ВАХ, представленого на вставці 2. $R_0 = 3,7$ Ом, I – струм, V – напруга.

Як видно з графіка 1 на Рис. 5.2.2, на початковому етапі розгортання струму через точковий контакт спостерігається лінійна залежність ВАХ, що відповідає закону Ома. У цьому випадку можна говорити про пряму провідність точкового контакту, відсутність теплового нагрівання області контакту та прояву хімічних реакцій в навколконтактній області. Починаючи з деякого значення напруги, що варіювалася для різних контактів у межах 8-70 мВ, спостерігається відхилення від лінійної залежності. Поведінка ВАХ у цій області має немонотонний характер, що добре проявляється на графіку 1. В основі процесів, що призводять до такого ходу залежності $I(V)$, можуть лежати нагрівання матеріалу контакту, зміна опору контакту в результаті механічної нестабільності останнього й прояв електрохімічних процесів, ініційованих протіканням струму через контакт.

При подальшому розгортанні струму через контакт спостерігається значне збільшення напруги зсуву на контакті й перехід до стадії циклічної зміни сигналу напруги. Ця ділянка ВАХ точкового контакту характеризується різкими, з високою амплітудою, осциляціями падіння напруги на контакті при малих змінах струму (рис. 5.2.2, крива 2). Залежність зміни напруги зсуву V на точковому контакті від часу t для початкової ділянки кривої 2 на рис.5.2.2 представлена на рис. 5.2.3. Зважаючи на те, що розгортання струму через контакт здійснювалося з постійною швидкістю, графік рис. 5.2.3 фактично відображає характер зміни електричного опору R і електропровідності досліджуваного контакту в рідкому середовищі. Варіації напруги на контакті свідчать про наявність східчастої структури на залежності $R(t)$, що може бути обумовлена квантуванням електронної провідності точкових контактів і оболонковим ефектом [10, 77, 138]. Східчастий вид кривої в сукупності із циклічністю процесу свідчать на користь росту й розчинення точково-контактної наноструктури в результаті циклічного електрохімічного процесу [10].

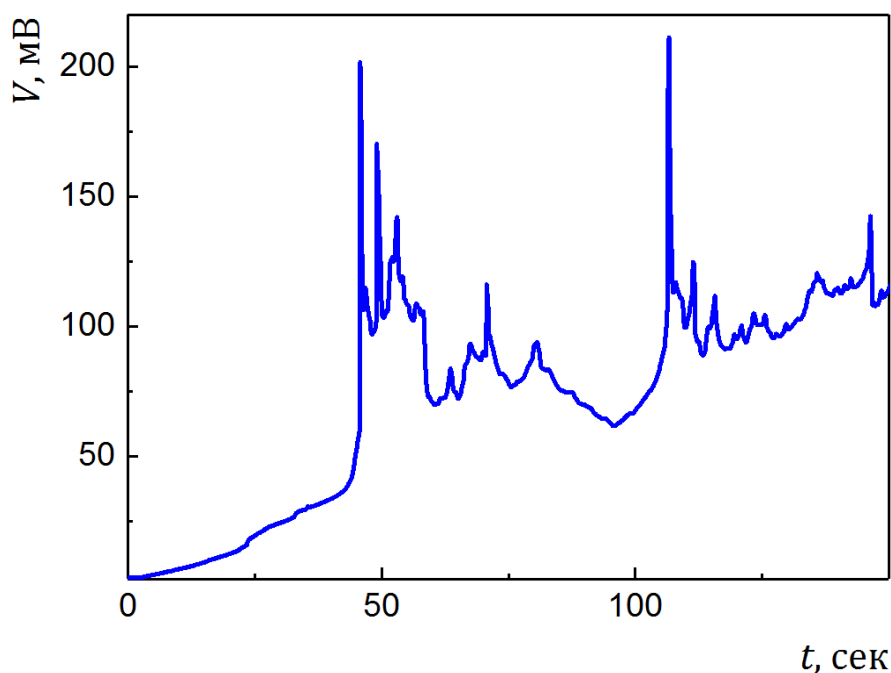


Рис. 5.2.3. Початкова ділянка залежності напруги зсуву від часу на контакті, ВАХ якого представлена кривою 2 на рис. 5.2.2. V – напруга, t – час.

Зважаючи на важливість одержаних у цьому розділі результатів для впевненості у їх достовірності та надійності слід з'ясувати роль основних факторів (термічні, механічні та електрохімічні), які впливають на поведінку ВАХ точкового контакту у зазначених вище ділянках спектру. Насамперед, при проведенні експериментів слід переконатись, чи має місце механічна нестійкість контакту в процесі запису залежностей. Наші намагання були спрямовані на мінімізацію впливу механічного фактора на час життя й стабільність досліджених зразків. Для цього, як вже було відзначено, голчастий електрод кріпився на пружинний демпфер, параметри якого підбиралися експериментально для одержання контактів з підвищеною стабільністю (рис. 5.2.1). Такий прийом є одним з елементів технології МКС Янсона, оскільки був апробований і добре зарекомендував себе під час численних досліджень спектрів електрон-фононої взаємодії в металах [1]. Крім того, пристрій для створення точкових контактів розміщувався на подушці із півки з повітряними кульками, що забезпечувало підвищену стійкість створюваних точкових контактів до зовнішніх механічних

коливань, які могли виникати під час проведення експерименту. На додаток до цього шляхом перевірки стабільності електричного опору точкового контакту проводився відбір зразків, призначених для досліджень. У результаті нам вдалося практично виключити вплив механічного фактора на поведінку ВАХ досліджених точкових контактів у рідкому середовищі. Для підтвердження відсутності механічної нестабільності в досліджених зразках і її можливого впливу на характер поведінки ВАХ точкового контакту були проведені спеціальні експерименти з безперервним розгортанням струму з позитивної області сигналу в негативну. Вимірювання виконувалися в діапазоні напруг, що охоплював усі розглянуті вище області залежності $I(V)$. Приклад такої кривої наведено на рис. 5.2.4. Як видно з даного графіка, вплив механічного фактора на поведінку ВАХ точкового контакту відсутній, а основний нелінійний внесок у картину, що спостерігається, вносить електрохімічний процес, ініційований розгортанням струму через канал

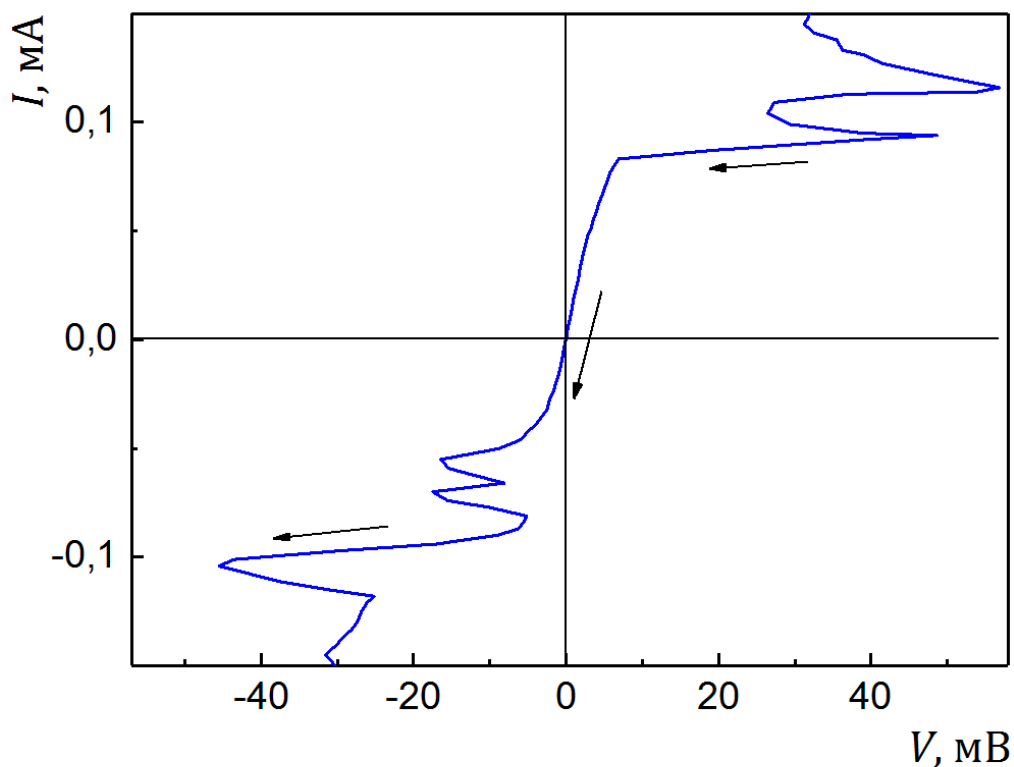


Рис. 5.2.4. Вольт-амперна характеристика точкового контакту, що отримана в процесі безперервного розгортання струму з позитивної області в негативну. $R_0 = 63$ Ом, I – струм, V – напруга.

провідності точкового контакту. Підтвердженням останнього висновку є наявність монотонної ділянки ВАХ і прояв циклічного процесу зміни електричного опору точкового контакту як у позитивній, так і в негативній областях напруг на контакті.

Виходячи з отриманих результатів, модель процесу електричного транспорту в точковому контакті в умовах взаємодії з рідким середовищем може бути представлена наступним чином. Будемо вважати, що форма точкового контакту описується теоретичною моделлю довгого циліндричного каналу, заповненого металом, що з'єднує масивні береги [14]. При протіканні струму через систему «електрод (голка) - точковий контакт - електрод (ковадло)» все падіння потенціалу зосереджене в області каналу провідності точкового контакту, про що свідчить теорія МКС Янсона [1]. У результаті, на кінцях провідного каналу точкового контакту виникає різниця потенціалів, величина якої визначається електричним струмом, що протікає через контакт. Якщо канал точкового контакту занурений у рідке середовище, то він починає поводити себе як безщільна електрохімічна електродна система [10, 11]. При малих значеннях струму падіння напруги на контакті мале й енергії електричного поля струму недостатньо для запуску електрохімічних процесів в області даного наноструктурного об'єкта. Як наслідок, ВАХ точкового контакту має вигляд лінійної залежності (закону Ома). Це область оборотного режиму переносу заряду в точковому контакті, тобто контакт залишається стабільним, і при зміні напрямку розгортання струму ВАХ повністю відтворюється. Збільшуючи струм через контакт можна реалізувати умови, коли різниця потенціалів на провідному каналі (наноструктурній GES) досягає величини напруги розкладання електрохімічної електродної системи, тобто напруги, при якій запускається електрохімічна реакція. З цього моменту починається процес розчинення каналу провідності з боку аноду й паралельне відновлення іонів міді на боці катоду. В результаті з'являється нелінійність на ВАХ точкового контакту. Енергія початку електрохімічної реакції на атомарному рівні є

фундаментальною характеристикою процесу. Її визначення шляхом вимірювання напруги розкладання GES, яка виникає в електричному полі на каналі провідності точкового контакту в рідкому середовищі, створює передумови для розробки інноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ. Розчинення каналу призводить до розриву контакту й перериванню прямої електронної провідності. Режим переносу заряду стає необоротним. Цей момент є поштовхом до включення електрохімічного комутаційного ефекту [10], який керує утворенням і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка. Електричний опір точково-контактної структури змінюється в часі, проходячи стадії росту, зменшення й стабілізації. Надалі зазначені стадії процесу багаторазово повторюються, підтверджуючи циклічність зміни фізико-хімічних властивостей досліджуваного об'єкта (рис.5.2.2). Оскільки формування точково-контактної наноструктури визначається оболонковим ефектом [10, 77, 138], зареєстрована залежність $I(V)$ має східчастий вигляд, що характеризує періодичну залежність електропровідності нанорозмірного зразка від його лінійного розміру (рис. 5.2.3). Зміна провідності дендритної точково-контактної структури демонструє стани, у яких спостерігається підвищена стабільність системи і які відповідають певним діаметрам точкових контактів. Плато в східчастій структурі залежності $R(t)$ відповідають метастабільним станам контакту. Перехід з одного стану з підвищеною стабільністю до іншого відбувається шляхом стрибкоподібної зміни опору (провідності), що й призводить до появи східчастої структури на зареєстрованій кривій. Найбільш чітко це проявляється в статичних умовах протікання електрохімічної реакції при постійному струмі, досліджених в роботі [10]. Розгортання струму призводить до згладжування сходинок і скороченню часу життя метастабільних станів контакту.

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, ми провели наступні експерименти. Під час розгортання струму відбувалась його зупинка по досягненні ділянки початку нелінійності на ВАХ, що відповідає появі електрохімічного процесу. Із цього моменту електричний струм через мікроконтакт підтримувався постійним (рис. 5.2.5a). Таким чином, ми змоделювали умови виникнення електрохімічного комутаційного ефекту [10] при створенні дендритних точкових контактів. Розбіжність полягала в тому, що на початковому етапі вирощування дендритного точкового контакту [10] при постійному струмі електроди електрохімічної системи (голка й ковадло) були розділені шаром електроліту, тобто, фактично являли собою випадок класичної двохелектродної електрохімічної комірки. У наших експериментах ми вивчали контакт із прямою електронною провідністю, що реалізує випадок наноструктурної GES. Через нетривалий час після зупинки розгортання струму через контакт виникли циклічні зміни електропровідності досліджуваного зразка, які добре погоджуються з поведінкою раніше досліджених дендритних точкових контактів, що створювалися під контролем циклічного електрохімічного комутаційного та оболонкового ефектів [10] (рис. 5.2.5b). На залежності $R(t)$ проявляється східчаста структура, 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, представленій на рис 5.2.5b. Розміри таких точково-контактних структур відповідають станам зі збільшеним часом життя. Інші атомні конфігурації повністю не заборонені. Вони можуть спостерігатися з меншою ймовірністю. Підтвердженням цього є гістограма провідності G для залежності, оберненої до кривої, представленій на рис. 5.2.5b. Гістограма побудована в одиницях G_0 відповідно до процедури, яка запропонована в роботах [10, 77, 138] (рис. 5.2.6).

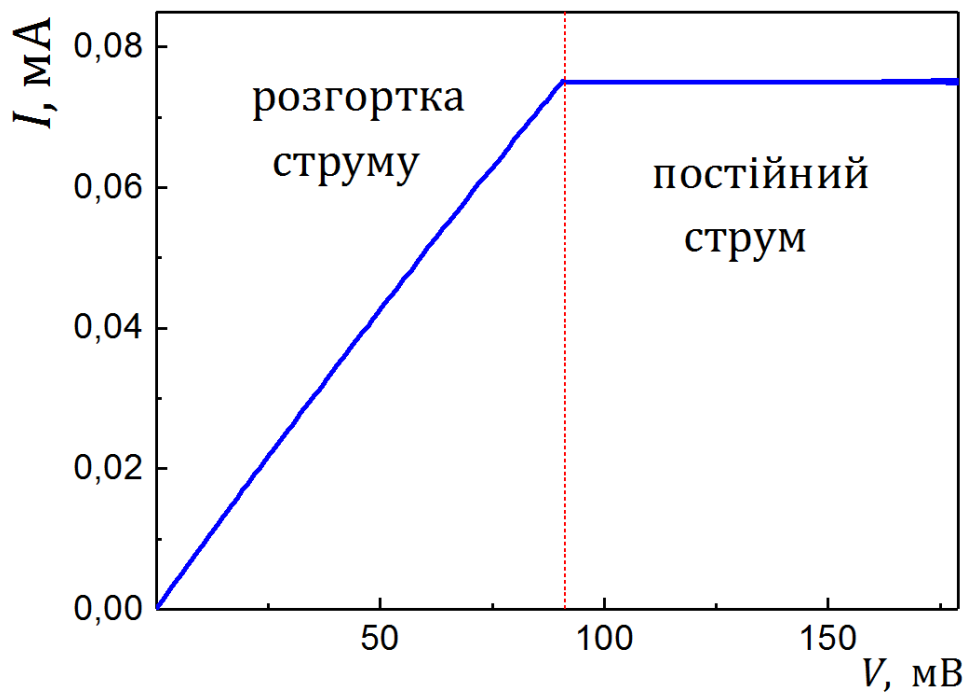


Рис. 5.2.5 а. ВАХ точкового контакту в рідкому середовищі, отримана в результаті зупинки розгортання струму



Рис. 5.2.5 б. Залежність опору R точково-контактної структури від часу t , що демонструє циклічні зміни електропровідності при постійному струмі.

G_0 є квантом провідності, за який береться провідність одноатомного контакту:

$$G_0^{-1} = (2e^2/\hbar)^{-1} = 12,9 \text{ k}\Omega, \quad (5.2.1)$$

де e – заряд електрона, \hbar – стала Планка [139, 140]. Хоча масив даних, використаних для побудови гістограми провідності, не настільки великий, як у зазначених дослідженнях, проте, отримана крива якісно демонструє ймовірність появи певних станів у процесі, керованому оболонковим і електрохімічним комутаційним ефектами. Спостерігається добре узгодження з результатами, отриманими в роботі [10], де досліджено ріст дендритних точкових контактів при постійному струмі.

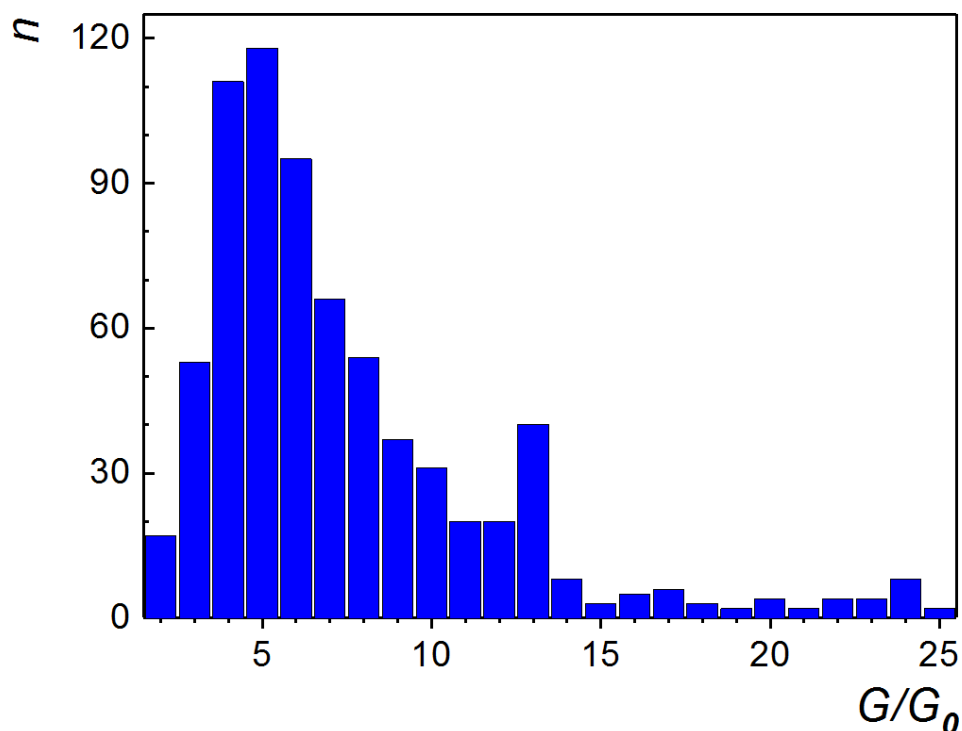


Рис. 5.2.6. Гістограма провідності мідних точкових контактів, які виникали у процесі циклічного електрохімічного коливального ефекту, представленого на рис. 5.2.5. Розрахунок виконаний для 713 сходінок на залежності $1/R(t)$. n – число фактів появи сходінок провідності, G – провідність, G_0 – квант провідності.

5.2.4. Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали можливість використання методу реєстрації ВАХ точкових контактів Янсона для вивчення нових ефектів і процесів, що протікають на поверхні каналу провідності у провідному рідкому середовищі.

Вперше досліджені транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі. 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.

Показано, що збільшуючи струм через контакт можна реалізувати умови, за яких запускається електрохімічний процес і визначити напругу розкладання електрохімічної електродної системи, тобто напругу, яка визначає енергію, яка необхідна для виникнення електрохімічної реакції і, відповідно, є її маркером. Визначення енергії початку електрохімічної реакції, шляхом простого вимірювання падіння напруги на точковому контакті створює передумови для розвитку нового напрямку досліджень з розробки інноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ.

У необоротній області напруг зсуву на контакті спостерігається відомий циклічний ефект електрохімічної комутації, що керує ростом і розчиненням дендритних точкових контактів на місці досліджуваного зразка.

На вольт-амперній характеристиці точкового контакту проявляється східчаста структура, обумовлена оболонковим ефектом. З використанням цього ефекту побудована гістограма провідності мідних точкових контактів, що довільно формуються в електричному полі. Показано наявність переважних станів каналу провідності, що свідчить про квантовий характер росту дендритних контактів.

ВИСНОВКИ

Розвиток науки та пов'язаних з нею технічних інновацій представляють собою основу добробуту і високого рівня життя. Залучення технологій нового покоління дозволяє вирішувати нагальні потреби сучасного суспільства. Результати, отримані саме на стадії фундаментальних досліджень з пошуку та вивчення нових фізичних ефектів і невідомих раніше матеріалів, суттєво впливають на успішність вирішення питання подальшого впровадження технології до застосування.

Метою даної роботи було вивчення струмових станів точкових контактів, під дією зовнішніх факторів та можуть стати джерелом нових фундаментальних знань про властивості досліджуваних нанооб'єктів. Передбачається, що виявлені властивості здатні забезпечити високі характеристики сенсорних пристроїв, які можуть бути створені на основі точково-контактних наноструктурних зразків. Для досягнення поставленої мети необхідно було вивчити електропровідність різноманітних зразків в умовах надвисокої густини струму в точкових контактах, а також в умовах впливу на них газових та рідких середовищ.

Для вирішення поставленого завдання в дисертаційній роботі в якості основного дослідницького інструменту був використаний метод МКС Янсона. Даний метод оснований на вивченні ВАХ електричних точкових контактів, розміри яких значно менші або близькі за величиною до довжини вільного пробігу носіїв заряду.

В якості класичного приклада прояву струмових станів точкових контактів при низьких температурах безпосередньо досліджено спектр ЕФВ в шаруватому квазідвовимірному дихалькогеніді $2Na-TaSe_2$. Використання методу МКС Янсона дозволило отримати відповідні дані стосовно станів та режимів протікання струму в гетероконтактах $2Na-TaSe_2/Cu$ при температурі рідкого гелію.

Поряд з традиційним використанням МКС Янсона за низьких температур, відкриття точково-контактного газочутливого ефекту спонукає звернути увагу на струмові стани точкових контактів в більш широкому інтервалі температур. Цей ефект дозволяє реалізувати принципово новий підхід до використання точкового контакту як надчутливого елемента нового типу. Розробка цього напрямку, що розвивається в дисертаційній роботі, повинна дати серйозний поштовх як у сфері сенсорних досліджень, так і на шляху подальшого розвитку та розширення можливостей МКС.

У цій роботі були досліджені особливості електричної провідності гетероконтактів Au/SWNT в умовах впливу газових середовищ при кімнатних температурах та отримані результати щодо їх електропровідних сенсорних властивостей.

Ще одним з перспективних напрямків досліджень і застосування точкових контактів є постановка експериментів у рідкому середовищі при кімнатній температурі. У даній роботі запропонований феноменологічний підхід до формалізації «безщільної електродної системи». Метод реєстрації вольт-амперної характеристики використано для вивчення процесів, що мають місце на поверхні каналу провідності точкового контакту. Всебічна адаптація й подальший розвиток розглянутих ідей може внести істотний вклад у створення сучасних нанотехнологій, удосконалювання синтезу низькорозмірних структур, розробку приладів і пристроїв нового покоління.

Достовірність даних, отриманих при виконанні дисертаційної роботи, забезпечувалася застосуванням добре апробованих експериментальних методів, обробкою експериментальних результатів за допомогою відомих теоретичних підходів, коректним урахуванням похибок вимірювання. Аналіз даних проводився в рамках сучасних концепцій фізики твердого тіла, з урахуванням основних тенденцій і досягнень у галузі мікроконтактної спектроскопії Янсона і нанотехнологій.

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 квазідвовимірного дихалькогеніду $2Hn-TaSe_2$ 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. Визначення енергії, що є фундаментальною характеристикою процесу, створює передумови для розвитку нового напрямку досліджень по розробці інноваційних сенсорних методів селективного детектування рідких середовищ.

Подяки

На завершення хочу висловити свою щиру подяку моєму вчителю і науковому керівнику – доктору фізико-математичних наук Камарчуку Геннадію Васильовичу – за вибір актуальної теми, професійне керівництво роботою, неоціненну допомогу та підтримку, постійну увагу та розуміння, чуйність та незмінно тепле ставлення на всіх етапах роботи.

Я вдячний Олександрю Петровичу Поспелову за креативні ідеї, нестандартні підходи до розв'язання поставлених задач, цінні поради та допомогу в інтерпретації результатів спільних досліджень.

Щиро дякую за всебічну допомогу Василю Олександровичу Гудименку. Незважаючи на розбіжності у поглядах щодо вирішення складних питань, він завжди з повагою ставився до моєї точки зору. Дискути з ним дозволили всебічно оцінювати суперечливі обставини.

Дякую моїй колезі Герус Ганні Олегівні та усім співробітникам відділу «Спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів» за теплу і чуйну атмосферу в колективі. За підтримку і професійну допомогу як порадою, так і власним часом та ресурсами.

Не можу не згадати словами подяки співробітників відділу «Мікроконтактної спектроскопії» за експериментальну школу та знайомство зі світом справжньої науки. Саме в цьому колективі відбувалося моє становлення як науковця.

Усім співавторам висловлюю подяку за плідну працю та надання матеріалів для досліджень.

Також дякую всім моїм друзям, котрі тим чи іншим чином заохочували мене до написання даної роботи.

Особливі слова вдячності хочу висловити моїм батькам та моїй нареченій за любов, підтримку і допомогу, за терпіння і розуміння. Люблю вас!

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson, Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. Boston, MA, USA:Springer US, 1995.
2. Yu.G. Naidyuk and I.K. Yanson, "Point-contact spectroscopy," New York: Springer. p. 300, 2005.
3. I.K. Yanson, "Nonlinear effects in the electric conductivity of point junctions and electron-phonon interaction in normal metals," (in Russian), ЖЭТФ, vol. 66, no. 3, pp. 1035-1050, 1974.
4. W. Choi, N. Choudhary, G. HeeHan, J. Park, D. Akinwande, Y.H. Lee, "Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications," Materials Today, vol. 20, no. 3, pp. 116-130, 2017
5. A.S. Panfilov, V.A. Pashchenko, G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, O.N. Bludov, S.L. Gnatchenko, D.A. Chareev, E.S. Mitrofanova, A.N. Vasiliev, "Interplay of superconductivity and magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds. Pressure effects," (in Russian), Физика низких температур, vol. 40, no. 7, pp. 793-800. 2014
6. Y.G. Naidyuk, G. Fuchs, D.A. Chareev, and A.N.Vasiliev, "Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts," Physical Review B, vol. 93, no. 14, p. 144515-1-144515-3, 2016.
7. A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko, A.V. Terekhov, K. Rogacki, R.V. Vovk, E.P. Khlybov and A. Chroneos, "Fluctuation conductivity and possible pseudogap state in FeAs-based superconductor $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$," Materials Research Express, vol. 3, no. 7, p. 076001-1-076001-13, 2016.
8. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, L.V. Kamarchuk, and I.G. Kushch, "Point-Contact Sensors and Their Medical Applications for Breath Analysis," A Review, in Nanobiophysics: Fundamentals and Applications, V.A. Karachevtsev, Editor. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. p. Chapter 11, pp. 327-379, 2015.

9. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savitskiy, L.V. Koval, "Nonlinear cyclical transport phenomena in copper point contacts," (in Russian), *ФHT*, vol. 40, no. 10, pp. 1198-1205, 2014.
10. A.P. Pospelov, A. I. Pilipenko, G. V. Kamarchuk, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and E. Faulques, "New Method for Controlling the Quantized Growth of Dendritic Nanoscale Point Contacts via Switchover and Shell Effects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 1, pp. 632-639, 2015.
11. A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, A.V. Savytskyi, M.D. Sakhnenko, M.V. Ved, V.L. Vakula, "Macro simuscopiclotion of atom-sized structures of functional materials: phenomenology of the elongated electrode system," *Functional Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 463-468, 2017.
12. I.O. Kulik, A.N. Omel'yanchuk and R.I. Shekhter, "Electrical conductivity of point microcontacts and spectroscopy phonons and impurities in normal metals," (in Russian,) *ФHT*, vol. 3, no. 12, pp. 1543-1558, 1977.
13. Yu.V. Sharvin, "A possible method for studying Fermi surfaces," (in Russian, *ЖЭТФ*, vol. 48, no. 3, pp. 984-985, 1965.
14. I.O. Kulik and I.K. Yanson, "Microcontact phonon spectroscopy in the dirty limit," (in Russian,)*ФHT*, vol. 4, no. 10, pp. 1267-1278, 1978.
15. I.O. Kulik, R.I. Shechter and A.G. Shkorbatov, "Mictoccontact spectroscopy of the electron-phonon interaction in metals with a short mean free path of electrons," (in Russian), *ЖЭТФ*, vol. 81, no. 6, pp. 2126-2141, 1981.
16. I.K. Yanson and I.O. Kulik, "Point-contact spectroscopy of phonons in metals," *J. de Phys.*, vol. 39, no. C6, pp. 1564-1566, 1978.
17. I.K. Yanson, " Microcontact spectroscopy of electron-phonon interaction in pure metals.(Overview)," (in Russian), *ФHT*, vol. 9, no. 7, pp. 676-709, 1983.
18. I.K. Yanson and O.I. Shklyarevsky, "Point-contact spectroscopy of metallic alloys and compounds (Review article)," (in Russian), *ФHT*, vol. 12, no. 9, pp. 899-933, 1986.

19. B.I. Verkin, I.K.Y., I.O. Kulik, O.I. Shklyarevski, A.A. Lysykh and Yu.G. Naydyuk, "Singularities in d^2V/dI^2 dependences of point contacts between ferromagnetic metals," *Solid State Commun.* vol. 30, no. 4, pp. 215-218, 1979.
20. B.I. Verkin, I.K.Yanson, I.O, Kulik, O.I. Shklyarevskii, A.A. Lysykh and Yu.G. Naidyuk, "Modulation temperature spectroscopy of elementary excitations in ferromagnetics using microcontacts," (in Russian), *Изв. АН СССР. Сер.физ.*, vol. 44, no. 7, pp. 1330-1338, 1980.
21. I.O.Kulik, "On the determination of $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ function in metals by measuring I-V characteristics of "wide" (nonballistic) point-contacts," *Phys. Lett. A*, vol. 106, no. 4, pp. 187-190, 1984.
22. I.O. Kulik, A.N. Omelyanchuk and R.I. Shekhter, "On the theory of nonlinear effects in the electrical conductivity of metallic microbridges. Letters," (in Russian), *ЖЭТФ*, vol. 25, no. 10, pp. 465-469, 1977.
23. R. Holm, "Electric contacts," (in Russian), Москва: Изд-во иностр. лит. 464, 1961.
24. G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, E. Faulques, I.K. Yanson, "Point-Contact Sensors: New Prospects for a Nanoscale Sensitive Technique," *Europhys. Lett.* vol. 76, no. 4, pp. 575-581, 2006.
25. G.V. Kamarchuk, I.G. Kolobov, A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, A.P. Pospelov, I.A. Levitsky and W.B. Euler, "New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires," *Sensors and Actuators B*, vol. 134, no. 2, pp. 1022-1026, 2008.
26. G.Wexler, "The size effect and the nonlocal Boltzman transport equation in orifice and disk geometry," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 89, pp. 927-941, 1966.
27. A.H. MacDonald and C.R. Leavens, "Influence of elastic scattering on the current-voltage characteristics of small metallic contacts: I. The ohmic current," *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 665-673, 1983.
28. A.G.M. Jansen, A.P. van Gelder and P. Wyder, "Point-contact spectroscopy in metals," *J. Phys. C*, vol. 13, no. 33, pp. 6073-6118, 1980.

29. J. Klein, A.L.M. Belin, D. Defourneau, M.J.L. Sangster, "Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 6, pp. 2336-2348, 1973.
30. G. Grimwall, "The Electron-Phonon Interaction in Metals," Amsterdam: North-Holland. 304, 1981.
31. G.M. Eliashberg, "Electron interaction with lattice vibrations in a superconductor," (in Russian), *ЖЭТФ*, vol. 38, no. 3, pp. 966-974, 1960.
32. G.M. Eliashberg, "Green's temperature functions of electrons in a superconductor," (in Russian), *ЖЭТФ*, vol. 39, no. 5, pp. 1437-1441, 1960.
33. E.L. Wolf, "Principles of electron tunneling spectroscopy," New York: Oxford University Press: Clarendon Press 576, 1985.
34. I.K. Yanson, I.O. Kulik, and A.G. Batrak, "Point-contact spectroscopy of electron-phonon interaction in normal metal single crystals," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 42, no. 5/6, pp. 527-556, 1981.
35. G.R. Shustov and I.O. Kulik, "Pseudopotential calculation of electron-phonon interaction functions in metallic microbridges," (in Russian), *ФНТ*, vol. 9, no. 2, pp. 161-169, 1983.
36. R.I. Shekhter and I.O. Kulik, "Спектроскопия фононов в гетероконтактах," (in Russian), *ФНТ*, vol. 9, no. 1, pp. 46-55, 1983.
37. G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, V.M. Bagatskii, A.V. Kravchenko, "Point-contact spectroscopy of organic conductors, in *Spectroscopy of Superconducting Materials*," E.Faulques, Editor, American Chemical Society Symposium series 730, Oxford University Press: Washington D.C. pp. 196-216, 1999.
38. G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, V.M. Bagatsky, V.G. Ivanov, P. Molinié, A. Leblanc, E.C. Faulques, "Direct determination of Debye temperature and electron-phonon interaction in 1T-VSe₂," *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 073107-1 - 073107-4, 2001.

39. G.V. Kamarchuk, A.V. Savitsky, P. Molinié, A. Leblanc, E. Faulques, "Electron-phonon interaction function in the layered dichalcogenide 2H-TaSe₂," *ΦHT*, vol. 35, no. 7, pp. 687-693, 2009.
40. D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris, "Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, pp. 250-272, 2014.
41. M.B. Gumpu, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, "A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 213, pp. 515-533, 2015.
42. S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, "Recent advances in graphene based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical* 218, pp. 160-183, 2015.
43. J. Fraden, "Handbook of modern sensors. Physics, designs, and applications," Fifth Edition fifth ed., Springer International Publishing Switzerland, 753, 2016.
44. C.E. Hahn, "Electrochemical analysis of clinical blood-gases, gases and vapours," *Analyst*, vol. 123, no. 6, pp. 57R-86R, 1998.
45. T. Hemmingsson, D. Linnarsson and R. Gambert, "Novel hand-held device for exhaled nitric oxide-analysis in research and clinical applications," *J Clin Monit Comput*, vol. 18, no.5-6, pp. 379-87, 2004.
46. M. Maniscalco, et al., "Validation study of nasal nitric oxide measurements using a hand-held electrochemical analyser," *European Journal of Clinical Investigation*, 38 pp. 197-200, 2008.
47. J. Janata, "Principles of Chemical Sensors," Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer. 369, 2009.
48. R.W. Cattrall, "Chemical Sensors," Oxford University Press, 1997.
49. Yu.A. Vashpanov and V.A. Smyntina, "Adsorption sensitivity of semiconductors," (in Russian), Одесса: Астропринт, 214, 2005.

50. V.A. Smyntina, "Electron-molecular phenomena on the surface of semiconductors: semiconductor gas sensors," (in Russian), Одесса: Астропринт, 280, 2009.
51. N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology," *Sensors and Actuators B*, vol. 108, pp. 2-14, 2005.
52. G.F. Fine, C.A. Afonja and R. Binions, "Metal-Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring," *Sensors*, vol. 10, pp. 5469-5502, 2010.
53. G. Blaser, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, "Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects," *Physica A*, vol. 266, no.1, pp. 218-223, 1999.
54. R.B. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, "Inorganic structures as materials for gas sensors," *Russian Chemical Reviews*, vol. 73, no. 10, pp. 939-956, 2004.
55. J. Yu, S.W. Wlodarski, M. Strano and K. Kalantar-zadeh, "Nanorod-based Schottky contact gas sensors in reversed bias conditions," *Nanotechnology*, vol 2, pp. 265502 (8 pp), 2010.
56. Y. Hu, J.Z. Yeh, Z. Li, T.Y. Wei and Z.L. Wang, "Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 30, pp. 3327-3332, 2010.
57. V.A. Buzanovsky, "Electrochemical sensors based on carbon nanotubes," (in Russian), *Биомедицинская химия*, vol. 57, no. 6, pp. 12-31, 2011.
58. R. Seshadri, H.N. Aiyer, A. Govindaraj, C.N. Rao, "Electron transport properties of carbon nanotubes," *Solid State Communications*, vol. 91, no. 3, pp. 195-199, 1994.
59. A.V. Eletsky, "Sorption properties of carbon nanostructures," (in Russian), *УФН*, vol. 174, no. 11, pp. 1191-1231, 2004.
60. A.V. Eletsky, "Transport properties of carbon nanotubes," (in Russian), *УФН*, vol. 179, no. 3, pp. 225-242, 2009.

61. J. Lee, I.Y. Stein, M.E. Devoe, D.J. Lewis, N. Lachman, S.S. Kessler, S.T. Buschhorn and B.L. Wardle, "Impact of Carbon Nanotube Length on Electron Transport in Aligned Carbon Nanotube Networks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, pp. 053110, 2015.
62. T.G. Beynik, N.A. Matveevskaya, M.V. Dobrotvorskaya, A.S. Garbuz, D.Yu. Kosyanov, V.I. Vovna, A.A. Vornovskikh, S.I. Bogatyrenko, "Synthesis and characterization of branched gold nanoparticles," *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 021-025, 2017.
63. V.A. Shkuropatenko, "Sol-gel synthesis of NZP phosphates," *Funct. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 092-097, 2016.
64. A.A. Druzhinin, I.I. Maryamova, O.P. Kuttrakov, "GaSb whiskers in sensor electronics," *Functional Materials*, vol. 23, no. 2, pp. 206-211, 2016.
65. A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, Yu.L. Alexandrov, A.S. Zaika, A.V. Yeremenko, E. Faulques, "New development of impedance spectroscopy, in *Spectroscopy of Emerging Materials*," E.C. Faulques, D.L. Perry and A.V. Yeremenko, Editors. Kluwer Academic Publishers, pp. 331-338. 2004.
66. C.Z. Li and N.J. Tao, "Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 8, pp. 894-896, 1998.
67. C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch and N. J. Tao, "Molecular detection based on conductance quantization of nanowires." *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 10, pp. 1333-1335, 2000.
68. A.I. Mares and J.M. van Ruitenbeek, "Observation of shell effects in nanowires for the noble metals Cu, Ag, and Au," *Phys. Rev. B*, vol. 72 p. 205402, 2005.
69. M.R. Calvo, A. I. Mares, V. Climent, J. M. van Ruitenbeek, C. Untiedt, "Formation of atomic-sized contacts controlled by electrochemical methods," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 204, no. 6, pp. 1677-1685, 2007.

70. C. Obermair, H. Kuhn, Th. Schimmel, "Lifetime analysis of individual-atom contacts and crossover to geometric-shell structures in unstrained silver nanowires," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 740-745, 2011.
71. V. Rajagopalan, S. Boussaad and N.J. Tao, "Detection of Heavy Metal Ions Based on Quantum Point Contacts," *Nano Lett.*, vol. 3(6)pp. 851-855, 2003.
72. O.P. Pospelov, O.R. Kazachkov, G.V. Kamarchuk, "Method of electrolysis," (in Ukraine), *Деклараційний патент України на винахід № 61417 А*, in *Бюл. №2*. 16.02.2004: Україна.
73. A.I. Pilipenko, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, I.S. Bondarenko, A.A. Shablo, S.I. Bondarenko, "Point-contact sensory nanostructure modeling," *Functional materials*, vol. 18, no. 3, pp. 324-327, 2011.
74. B.B. Damaskin, O.A. Petri, G.A. Tsirlina, "Electrochemistry," (in Russian), Москва: Колос p. 672, 2006,
75. C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek and L.J.d. Jongh, "Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction," *Physica C*, vol. 191, no. 3 pp. 485-504, 1992.
76. J.M. Krans, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson and L.J. de Jongh, "The signature of conductance quantization in metallic point contacts," *Nature*, vol. 375, pp. 767-769, 1995.
77. A.I. Yanson, I.K. Yanson and J.M. van Ruitenbeek, "Observation of shell structure in sodium nanowires," *Nature*, vol. 400, pp. 144-146, 1999.
78. P.N. Chubov, I.K. Yanson and A.I. Akimenko, "Electron-phonon interaction in aluminum microcontacts," (in Russian), *ФНТ*, vol. 8, no. 1, pp. 64-80, 1982.
79. K.S. Ralls, R.A. Buhrman and R.C. Tiberio, "Fabrication of thin-film metal nanobridges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 23, pp. 2459-2461, 1989.
80. P.N. Chubov, I.K. Yanson and A.I. Akimenko, "The method of obtaining clamping microcontacts between metal electrodes," (in Russian), *Патент № 834803*, опубл. в Б.И. 30.05.1981, №20, с. 232. СССР. p. 4., 1981.

81. A.G.M. Jansen, F.M. Mueller and P. Wyder, "Direct measurement of electron-phonon coupling $\alpha^2F(\omega)$ using point contacts: noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1325-1328, 1977.
82. G.V. Kamarchuk, A.V.Khotkevich, I.K. Yanson, "A simple device for measuring the excess current of superconducting weak bonds with direct conductivity," (in Russian), рукопись депонирована в ВИНТИ 11.03.86, № 1656-B86, p. 7, 1986.
83. N.L. Bobrov, L.F. Rybal'chenko, A.V. Khotkevich, P.N. Chubov and I.K. Yanson, "Device for Creation of a Cooled Point Contact between Metal Electrodes," (in Russian), *опубл. 28.02.91, Бюл. N 8, С.168*. А.с. 1631626
84. L.E. DeLong, O.G. Symko and S.C. Wheatley, "Continuously Operating He⁴ Evaporation Refrigerator," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 42, no.1 pp. 147-150, 1971.
85. B.N. Engel, G.G. Ihas, E.D. Adams, C. Fombarlet, "Insert for rapidly producing temperatures between 300 and 1 K in a helium storage Dewar," *Rev. Sci. Instr.*, vol. 55, no. 9, pp. 1489-1491, 1984.
86. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, I.G.Kushch, "Sensors for exhaled gas analysis: an analytical review, in *Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine*, " A.Amann and D.Smith, Editors., Elsevier: Amsterdam. pp. 265-300, 2013.
87. M.D. Sakhnenko, T.O. Nenastina, and G.V. Kamarchuk, "Electrochemical microgenerator of ammonia," (in Ukraine), *Вісник НТУ «ХП»*, (31): pp. 159-165, 2007.
88. O.P. Balkashin, I.K. Yanson and Yu.A. Pilipenko, "Kinetics of relaxation of nonequilibrium phonons in microcontacts made of copper and gold," (in Russian), *ФНТ*, vol. 13, no. 4. pp. 389-400, 1987.
89. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide," *Nature*, 360, pp. 444–446, 1992.

90. X. Duan, C. Wang, A. Pan, R.X. Duan, "Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 24, pp. 8859-8876, 2015.
91. A. Subedi, L. Zhang, D. Singh, J. and Mao-Hua Du, "Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 13 pp. 134514-1 - 134514-6, 2008.
92. A.A. Kordyuk, "ARPES-experiment in the fermology of quasi-two-dimensional metals. (Overview)," (in Russian), *Физика низких температур*, vol. 40, no. 4, pp. 375-388, 2014.
93. Y.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, N.V. Gamayunova, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, G. Fuchs, R. Hühne, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, "Superconducting gaps in FeSe studied by soft point-contact Andreev reflection spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 96, no.9, pp. 094517-1-094517-7, 2017.
94. V. Vescoli, L. Degiorgi, H. Berger and L. Forro, "Dynamics of correlated two-dimensional materials: the 2H-TaSe₂ case," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 2, pp. 453-456, 1998.
95. R. Dong and I. Kuljanishvili, "Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 35, no. 3 pp. 030803, 2017.
96. P. Molinie, E. Faulques, Z. Ouili, J-C. Jumas and C. Ayache, "Dissolution of A-15 in Metallic Dichalcogenides: a Route to New Superconductors and Ferromagnets, in *Spectroscopy of Superconducting Materials*," E. Faulques, Editor., ACS Symp. Ser., ch. 2, American Chemical Society, Oxford University Press: Washington, D.C. pp. 21-40, 1999
97. G.V. Kamarchuk, P.N. Chubov, V.A. Gudimenko, P. Molinie, A. Leblanc-Soreau, E.C. Faulques, "Modern approaches in point-contact spectroscopy

- and their application to probe nanoclusters in mesoscopic materials, in *Spectroscopy of Emerging Materials*,” D.L.P. E.C. Faulques and A.V. Yeremenko, Editor. Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series: Boston/Dordrecht/London. pp. 289-298, 2004.
98. R. Huisman, R. de Jonge, C. Haas, and F. Jellinek, “Trigonal-prismatic coordination in solid compounds of transition metals,” *Journal of Solid State Chem.*, vol. 3, no.1, pp. 56-66, 1971.
 99. J.A. Wilson, F.J. DiSalvo and S. Mahajan, “Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 32, no.16 pp. 882-885, 1974.
 100. A. Leblanc, M. Danot and J. Rouxel, “On the Insertion of the Alkali Metals into CdI_2 Structure SnS_2 ,” *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 1, pp. 87-90, 1969.
 101. J. Rouxel, A. Leblanc and A. Royer, “Etude générale de systèmes M_xNbS_2 (M élément de transition de la première période),” *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 6, pp. 2019-2022, 1971.
 102. M.S. Wittingham, “Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 12, no.1, pp. 41-99, 1978.
 103. D.E. Moncton, J.D. Axe and F.J. DiSalvo, “Study of superlattice formation in 2H-NbSe_2 and 2H-TaSe_2 by neutron scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, no. 12, pp. 734-737, 1975.
 104. D. Jerome, C. Berthier, P. Molinie, and J. Rouxel, “Layer compounds. Charge density waves in transition metal compounds. Electronic properties of transition metal dichalcogenides: connection between structural instabilities and superconductivity,” *J. Phys. C*, vol. 37, no. C4 pp. 125-135, 1976.
 105. C. Berthier, P. Molinié and D. Jérôme, “Evidence for a connection between charge density waves and the pressure enhancement of superconductivity in 2H-NbSe_2 ,” *Solid. State Commun.*, vol. 18, no. 9-10, p p. 1393-1395, 1976.

106. K.Motisuki, ed., "Structural phase transitions in layered transition metal compounds," D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, Holland. 300., 1986.
107. T. Kumakura, T. Handa, M. Morishita and H. Fukuyama, "Charge Density Waves and Superconductivity in 2H-TaSe₂ ," Czechoslovak Journal of Physics, vol. 46, Suppl. S5, pp. 2611-2612, 1996.
108. K.I. Yokota, T. Matsui and H. Fukuyama, "Superconductivity in the quasi-two-dimensional conductor 2H-TaSe₂. ," Physica B: condensed matter. 284-288, Part1, pp. 551-552, 2000
109. A.V. Khotkevich, "Electron-phonon interaction spectroscopy in normal and superconducting metallic microcontacts, " (in Russian), *ФТИИТ*, Харьков. pp. 323, 1990.
110. N.L. Bobrov, L.F. Rybalchenko, M.A. Obolensky, V.V. Fisun, "Microcontact spectra of 2H-NbSe₂ in the superconducting state, " (in Russian), *ФНТ*, vol. 11, no. 9, pp. 925-936, 1985.
111. G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, A.V. Bagatsky, V.M. Ivanov, V.G. Molinie, P. Leblanc A., and Faulques E.C. , "Direct determination of Debye temperature and electron-phonon interaction *1T-VSe₂*. ,"(in Russian), *ФНТ*, vol. 27, no. 1 pp. 73-79, 2001.
112. L.F. Rybalchenko, I.K. Yanson, N.L. Bobrov, V.V. Fisun, "Microcontact spectroscopy of tantalum, molybdenum, and tungsten, "(in Russian), *ФНТ*, vol. 7, no. 2, pp. 169-175, 1981.
113. N.L. Bobrov, L.F. Rybalchenko, V.V. Fisun, I.K. Yanson, "Microcontact function of electron-phonon interaction in tantalum, "(in Russian), *ФНТ*, vol. 13, no. 6, pp. 611-626, 1987.
114. S. Sugai and K. Murase, "Generalized electronic susceptibility and charge-density waves in 2H-TaSe₂ by Raman scattering," Phys. Rev. B, vol. 25, no. 4, pp. 2418 - 2427, 1982.

115. D.E. Moncton, J.D. Axe and F.J. DiSalvo, “ Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in 2H-TaSe₂ and 2H-NbSe₂. ,” Phys. Rev. B, vol. 16, no. 2, pp. 801-819, 1977.
116. J.E. Smith, J.C. Tsang and M.W. Shafer, “ Raman spectra of several layer compounds with charge density waves ,” Solid State Commun., vol. 19, no. 4, pp. 283-286, 1976.
117. I.K. Yanson, N.N. Gribov, O.I. Shklyarevskii , “Trajectory effects in microcontact spectroscopy of the electron-phonon interection,” (in Russian), Письма в ЖЭТФ, vol. 42, no. 4, pp. 159-161, 1985.
118. I.F. Itskovich, I.O. Kulik and R.I. Schechter, “Effects of localization and inelastic scattering of electrons in the electrical conductivity of microcontacts,” (in Russian), ФНТ, vol. 13, no. 11, pp. 1166-1177, 1987.
119. F.J. Pinski, P.B. Allen and W.H. Butler, “Calculated electrical and thermal resistivities of Nb and Pd. ,” Phys. Rev. B, vol. 23, no. 10, pp. 5080-5096, 1981.
120. J.M.E. Harper, T.H. Geballe and F.J. DiSalvo, “Thermal properties of layered transition-metal dichalcogenides at charge-density-wave transitions,” Phys. Rev. B, vol. 15, no. 6, pp. 2943-2951, 1977.
121. N. Sinha, J. Ma, and J.T. Yeow, “Carbon nanotube-based sensors,” J Nanosci Nanotechnol, vol. 6, no.3, pp. 573-90, 2006.
122. S.H. Varghese, R. Nair, B.G. Nair, T. Hanajiri, T. Maekawa, Y. Yoshida, D.S.Kumar, “Sensors Based On Carbon Nanotubes and Their Applications: A Review,” Current Nanoscience, vol. 6, no. 4, pp. 331-346, 2010.
123. I.A. Levitsky, P.T. Kanelos, and W.B. Euler, “Electromechanical actuation of composite material from carbon nanotubes and ionomeric polymer,” J. Chem. Phys., vol. 121, no. 2, pp. 1058-1065, 2004.
124. G.V. Kamarchuk and A.V. Khotkevich, “Phonon spectroscopy in superconducting point contacts of tin and indium,”(in Russian),ФНТ, vol. 13, no.12, pp. 1275-1285,1987.

125. R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes," London: Imperial College Press. 259, 1999.
126. A. Amann and D. Smith, eds. , "Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine," Elsevier: Amsterdam. 570, 2013.
127. J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K.Cho and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors," Science, vol. 287, pp. 622-625, 2000.
128. P.O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K.J. Cho, "Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection," Nano Lett., vol. 3, no.3, pp. 347-351, 2003.
129. P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotube ," Science, vol. 287, pp. 1801-1804, 2001.
130. B. Philip, J.K. Abraham, A. Chandrasekhar and V.K. Varadan, "Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications," Smart Mater. Struct., vol. 12, pp. 935-939, 2003.
131. I.G. Kushch, N.M. Korenev, L.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, Y.L. Alexandrov and G.V. Kamarchuk, "Sensors for Breath Analysis: An Advanced Approach to Express Diagnostics and Monitoring of Human Diseases, in Biodefence. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology," A.K. S. Mikhailovsky, Editor., Springer Science+Business Media B. V., chapter 7. pp. 63-75, 2011
132. I. Kushch, N. Korenev, L. Kamarchuk, A. Pospelov, A. Kravchenko, L. Bajenov, M. Kabulov, A. Amann, G. Kamarchuk, "On the importance of developing a new generation of breath tests for Helicobacter pylori detection," J. Breath Res., vol. 9, no. 4 pp. 047109 (15 pp). 2015.
133. R.S. Tyurin, Yu.S. Lyalikov, S.I. Zhdanov, "Thin-layer Electrochemistry,"(in Russian), Успехи химии, (вып. 12): pp. 2272-2299,1972.

134. M. Ved, M.Glushkova, N. Sakhnenko, "Catalitic properties of binary and ternary alloys based on silver.," *Func. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 87-91, 2013.
135. I.O. Kulik, A.N. Omelyanchuk and R.I. Shekhter, "Electrical conductivity of point microcontacts and the spectroscopy of phonons and impurities in normal metals,"(in Russian), *ФНТ*, vol. 3, no. 12, pp. 1543-1558, 1977.
136. J.O'm. Bockris, A.K.N. Reddy, and M. Gamboa-Aldego, "Modern Electrochemistry, v. 2A Fundamental of Electroics," Vol. 2A. New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002.
137. B.P. Nikolsky, O.N. Grigorov, M.E. Pozin, B.A. Poray-Koshits, V.A. Rabinovich, F.Yu .Rachinsky, P.G. Romankov, D.A. Friedrichsberg, ed. , "Chemist Handbook. T.3. Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes,"(in Russian), vol. 3. ХИМИЯ: Москва-Ленинград. 1005, 1964,
138. A.I. Yanson, I.K.Yanson and J.M.van. Ruitenbeek, "Supershell structure in alkali metal nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, vol 84, pp. 5832-5835, 2000.
139. L.I. Glazman, G.B. Lesovik, D.E. Khmel'nitskii, R.I. Schechter, "Reflectionless quantum transport and fundamental ballistic-resistance steps in microscopic consttictions,"(in Russian), *Письма в ЖЭТФ*,. vol. 48, no. 4, pp. 218-220, 1988.
140. E.N. Bogachek, A.M. Zagoskin and I.O. Kulik, "Conductance jumps and magnetic flux quantization in ballistic point contacts,"(in Russian), *ФНТ*, vol. 16, no. 11, pp. 1404-1411, 1990.
141. A.P.vanGelder, "On the structure of the d^2I/dV^2 characteristics of point contacts between metals". *Solid State Commun.*, vol. 35(1), pp. 19-21, 1980.