

## АНОТАЦІЯ

**Герус А.О. Сенсорні властивості дендритних точково-контактних наноструктур. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «фізика та астрономія». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2023.

*Об'єкт дослідження* – дендритні точково-контакти наноструктури.

*Предмет дослідження* – ефекти нелінійної електропровідності в квантових дендритних точкових контактах Янсона.

**У першому розділі** «Сучасний стан та перспективи розвитку квантових сенсорів, що працюють на принципі зміни електричної провідності» йдеться про фундаментальні основи мікроконтактної спектроскопії (МКС) Янсона та точкових контактів Янсона, які є базовим елементом сучасних квантових сенсорів. Наведено інформацію про моделі точкових контактів Янсона, описано режими протікання струму, розглянуто фундаментальні характеристики точково-контактних структур, такі як електричний потенціал та функція розподілу електронів за імпульсами. Описані принципи детектування газових середовищ. Обговорено особливості роботи квантових сенсорів, що працюють на принципі зміни електричної провідності при кімнатній температурі.

**Другий розділ** «Методичні особливості досліджень та експериментальне обладнання» розповідає про особливості процесу створення точкових контактів Янсона та методи дослідження їх характеристик. Описані переваги та недоліки різних способів створення контактів залежно від поставлених завдань. Наведено опис лабораторного устаткування, описано методологію підготовки електролітів та електродів для створення дендритних точкових контактів Янсона. Описано методологію дисертаційних досліджень в газовому середовищі. Наведено методику обробки результатів та розрахунків гістограм провідності.

**У третьому розділі «Квантування провідності – новий селективний механізм детектування газових середовищ»** запропоновано нову концепцію селективного детектування в газових та рідких середовищах, основу на формуванні оригінальної квантової системи та реєстрації її енергетичних станів у динамічному режимі за допомогою дендритних точкових контактів Янсона, синтезованих електрохімічним шляхом у досліджуваному середовищі. Синтез нанорозмірних дендритних точкових контактів Янсона виконується в процесі циклічного комутаційного ефекту, який має місце в електроліті, що контактує з середовищем, що аналізується. Цей ефект супроводжується послідовними циклами утворення та руйнування електрохімічної безщільної електродної системи. Провідність дендритних точкових контактів Янсона демонструє квантову поведінку, що визначається оболонковим ефектом. Квантовий оболонковий ефект формує геометрію та обумовлює дискретну зміну структури провідних каналів дендритних точкових контактів Янсона в процесі їх синтезу. Динамічний режим сканування енергетичних станів точково-контактних квантових систем, запропонований у даній роботі, дозволяє розробити універсальний метод для вибіркового виявлення багатьох газоподібних і рідких середовищ, включаючи такі важкі для виявлення речовини, як метан і інертні гази. Очікується, що новий підхід доведе свою ефективність у дослідженні квантових ефектів для різних застосувань сенсорів і стимулюватиме розробку наступного покоління високоселективних нанопристроїв.

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи присвячений дослідженню «механізму активації циклічного комутаційного ефекту для квантового селективного детектування за допомогою дендритних точкових контактів Янсона». Розробка квантових селективних сенсорів вимагає детального вивчення природи, кінетичних параметрів і механізмів активації всіх фаз циклічного комутаційного ефекту. Точкові контакти Янсона є основним інструментом для вирішення виникаючих завдань. При розміщенні їх в іонопровідному середовищі провідний канал контакту може функціонувати

як електрохімічна безщілинна електродна система (БЕС). Показано, що безщілинна електродна система в електричному полі є системою з позитивним зворотним зв'язком, що визначає динаміку зміни опору точкового контакту Янсона в іонопровідному середовищі. Аналіз експериментальних даних щодо динаміки електропровідності та часу життя дендритних точкових контактів Янсона під час циклічного комутаційного ефекту дозволяє дослідити особливості процесів, які можуть уможливити реалізацію квантового механізму вибіркового детектування та призвести до підвищення чутливості точково-контактних сенсорів до рідких і газоподібних аналітів. Запропоновано та обговорено математичну модель руйнування аноду дендритних мідних точкових контактів під час циклічного комутаційного ефекту.

**У п'ятому розділі** «Квантовий сенсор – сенсор нового покоління» розглянуто результати досліджень, що були спрямовані на перевірку можливості практичного застосування селективного квантового механізму детектування газових середовищ, який було відкрито при виконанні дисертаційної роботи. Для цього була проведена розробка прототипу нового квантового сенсора, чутливим елементом якого є дендритний точковий контакт Янсона, та досліджено його сенсорні властивості. Виняткова особливість точково-контактних квантових сенсорів, окрім безпосередньо квантової природи точкових контактів Янсона, пов'язана з низкою фундаментальних властивостей. До цих властивостей належать специфічний розподіл потенціалу в контакті, який сприяє прояву мікроконтактного газочутливого ефекту, та безщілинна електродна система, що виникає на каналі провідності точкового контакту в рідкому середовищі та забезпечує протікання циклічного електрохімічного ефекту, завдяки якому можливо зареєструвати широкий набір квантових станів в дендритних точкових контактах Янсона, які знаходяться в середовищах, що досліджуються. Гістограми провідності, які відповідають квантовим станам дендритних точкових контактів в процесі їх перетворень, є маркером певних середовищ і

можуть бути зареєстровані за допомогою прототипу нового квантового сенсора, розробленого в дисертаційній роботі. Дієздатність розробленого прототипу була доведена в експериментах в газових середовищах аргону та оточуючого повітря. Отримані результати забезпечують передумови для розробки квантових сенсорів нового покоління для селективного визначення рідких та газових середовищ.

**Ключові слова:** наноструктура, електрична провідність, мікроконтактна спектроскопія Янсона, мікроконтактний газочутливий ефект, сенсор, дендрит, електричний опір, наноструктурні перетворення, квантування провідності, провідність, транспортні властивості, точкові контакти, квантовий розмірний ефект, скануюча електронна мікроскопія, наноматеріали, квантові ефекти, спектроскопія, Раманівська спектроскопія, транспортні властивості, питомий електричний опір.

## ABSTRACT

**Herus A.O. Sensory properties of dendritic point-contact nanostructures. –  
Manuscript.**

The thesis is submitted to obtain the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 "Physics and Astronomy". - B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023.

*The object of the study* is the nanostructured point-contact sensor.

*The subject of the study* is the effect of nonlinear electrical conductivity in quantum dendritic Yanson point contacts.

**The first chapter**, "Current state and prospects for the development of quantum sensors which operate using the electrical conductivity changing principle", is devoted to the fundamentals of Yanson point-contact spectroscopy, which is the essential element of modern quantum sensors. Information about Yanson's point contact models is provided, current flow modes are described, and fundamental characteristics of point contact structures, such as electric potential and electron pulse distribution function, are considered. The principles for the detection of gaseous media are described. Operation features of quantum sensors acting on the principle based on electrical conductivity change at room temperature are discussed.

**The second chapter**, "Methodological features of research and experimental equipment", is about the features of the process of creating Yanson's point contacts and the methods for investigation of their characteristics. The advantages and disadvantages of different methods of contact creation are described depending on the tasks. The laboratory equipment is described, and the methodology of preparation of electrolytes and electrodes for the creation of Yanson dendritic point contacts is given. The methodology of dissertation research in a gaseous environment is explained. The method of processing results and calculations of conductivity histograms is represented.

**The third chapter**, "Conductance quantization as a new selective sensing mechanism in dendritic point contacts", introduces a new concept of selective detection in gaseous and liquid media. This concept is based on forming an original quantum system and registering its energy states in a dynamic mode using dendritic Yanson point contacts synthesized electrochemically in the studied environment. The synthesis of nano-sized dendritic Yanson point contacts is performed in the process of a cyclic switching effect that takes place in the electrolyte in connection with the medium being analyzed. This effect is accompanied by successive cycles of formation and destruction of the electrochemical gapless electrode system. The conductance of dendritic Yanson point contacts exhibits quantum behavior determined by the shell effect. The quantum shell effect shapes the geometry and causes a discrete change in the structure of the conducting channels of Yanson dendritic point contacts in their synthesis. The dynamic mode of scanning the energy states of point-contact quantum systems, proposed in this work, makes it possible to develop a universal method for the selective detection of many gaseous and liquid media, including such difficult-to-detect substances as methane and inert gases. The new approach is expected to prove effective in investigating quantum effects for various sensor applications and stimulate the development of the next generation of highly selective nanodevices.

**The fourth chapter studies** "Activation Mechanism of the Cyclic Switchover Effect for Quantum Selective Detection with Dendritic Yanson Point Contacts". The development of quantum selective sensors requires a detailed analysis of the nature, kinetic parameters, and activation mechanisms of all phases of the cyclic switchover effect. Yanson point contacts are the main tool for solving emerging problems. The conductive contact channel can function as an electrochemical gapless electrode system (GES) when placed in an ion-conducting medium. It is shown that the gapless electrode system in the electric field is a system with positive feedback, which determines the dynamics of the resistance change of the Yanson point contact in an ion-conducting medium. The analysis of experimental

data on the dynamics of electrical conductivity and lifetime of dendritic Yanson point contacts during the cyclic switching effect makes it possible to investigate the features of processes that can ensure the implementation of a quantum mechanism of selective detection and lead to the increased sensitivity of point-contact sensors to liquid and gaseous analytes. A mathematical model of anode destruction of dendritic copper point contacts during the cyclic switchover effect is proposed and discussed.

**In the fifth chapter**, "Quantum sensor – sensor of a new generation", the research results aimed at verifying the possibility of the practical application of the selective quantum mechanism of detection of gaseous media, which was discovered during the dissertation work, were considered. For this purpose, a prototype of a new quantum sensor was developed, the sensitive element of which was a Yanson dendritic point contact, and its sensor properties were investigated. The exceptional feature of point-contact quantum sensors, in addition to the quantum nature of Yanson point contacts, is related to several fundamental properties. These properties include a specific distribution of the potential in the contact, which contributes to the manifestation of the point contact gas-sensitive effect, and a gapless electrode system that occurs in the conduction channel of the point contact in a liquid medium and provides a cyclic electrochemical effect, thanks to which it is possible to register a wide set of quantum states in dendritic Yanson point contacts located in the environments under investigation. Conductivity histograms, which correspond to the quantum states of dendritic point contacts in the process of their transformations, are a marker of certain environment compositions and can be registered using the prototype of a new quantum sensor developed during the study. The performance of the developed prototype was proven during experiments in gas environments of argon and ambient air. The obtained results provide prerequisites for developing -generation quantum sensors to select liquid and gaseous media.

**Keywords:** nanostructure, electric conductivity, Yanson point-contact spectroscopy, point contact gas-sensitive effect, sensor, dendrite, electric

resistance, nanostructured transformations, conductance quantization, conductivity, transport properties, point contacts, quantum size effect, scanning electron microscopy, nanomaterials, quantum effects, spectroscopy, Raman spectroscopy, transport properties, electrical resistivity.



## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savytskyi, A.O. Herus, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, Conductance quantization as a new selective sensing mechanism in dendritic point contacts, Springer Nature Appl. Sci, 1:244 (2019), Q2, DOI:org/10.1007/s42452-019-0241-x.
2. A. Savytskyi, A. Pospelov, A. Herus, V. Vakula, N. Kalashnyk, E. Faulques, G. Kamarchuk, Portable Device for Multipurpose Research on Dendritic Yanson Point Contacts and Quantum Sensing, Nanomaterials, 13(6), 996 (2023), Q1, <https://doi.org/10.3390/nano13060996>
3. A. Herus, A. Pospelov, A. Savytskyi, Yu. Doronin, V. Vakula, E. Faulques, G. Kamarchuk, Quantum sensor of new generation, Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series Physics, № 32, 65-70 (2020), DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-08
4. G. Kamarchuk, A. Pospelov, A. Savytskyi, V. Gudimenko, V. Vakula, A. Herus, D. Harbuz, L. Kamarchuk, M. F. Pereira, On the prospect of application of point-contact sensors to solving the global security problems: an analytical review, in: M.F. Pereira, A. Apostolakis (Eds), Terahertz (THz), Mid Infrared (MIR) and Near Infrared (NIR) Technologies for Protection of Critical Infrastructures Against Explosives and CBRN, Springer, Dordrecht, 203-225 (2021), Q4, DOI: 10.1007/978-94-024-2082-1\_15



(Герус А.О.)