

**ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Герус Анна Олегівна

УДК 539.21

ДИСЕРТАЦІЯ


**СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕНДРИТНИХ ТОЧКОВО-
КОНТАКТНИХ НАНОСТРУКТУР**

104 — Фізика та астрономія

10 — Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктор філософії

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


_____ А. О. Герус
(підпис здобувача)

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

Харків – 2023

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 безщільна електродна система (БЕС). Показано, що безщільна 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 безщільна 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, 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.](https://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](https://doi.org/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](https://doi.org/10.1007/978-94-024-2082-1_15)

Опубліковані праці апробаційного характеру:

5. **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,

- in: VII International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Abstracts book, June 2016, Kharkiv, 173.
6. **A.O. Gerus**, A.V. Savitsky, A. P. Pospelov and G. V. Kamarchuk, A new quantum method for selective detection in gases, in: VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", Conference Program & Abstracts Book, 29 May - 2 June 2017, 136.
 7. **A.O. Gerus**, A.V. Savitsky, Yu.S. Doronin, A. P. Pospelov and G. V. Kamarchuk. Selective detection of carbon dioxide through the quantum electric conductivity of point contacts, in: IONS Balvanyos 2017, Abstracts book, 25-26 July 2017, Balvanyos, Transylvania, Romania, 86-87.
 8. **A.O. Gerus**, A.V. Savitsky, Yu.S. Doronin, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk. Detection of carbon dioxide through the quantum electric conductivity of point contacts, in: The 18th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science - SPO 2017", 26-29 October 2017, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, 118.
 9. **A.O. Герус**, A.B. Савицький, Ю.С. Доронін, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук. Новий метод визначення рідких та газових середовищ, XIII Міжнародна конференція Фізичні явища в твердих тілах (5-8 грудня 2017 р.), Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 140.
 10. **A.O. Herus**, A.V. Savitsky, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L.Vakula, G.V. Kamarchuk, Selective detection of gases based on registration of sensor quantum states, in: IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", Conference Program & Abstracts Book, 4-8 June 2017, 123.
 11. **A.O. Herus**, A.V. Savitsky, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L.Vakula, G.V. Kamarchuk, Identification of gaseous media through the quantum electric conductivity of point contacts, in: VIII International Conference on

- Optoelectronic Information Technologies, Conference Program & Abstracts Book, 2-4 October 2018, Vinnytsia, Ukraine, 260.
12. M. Bofanova, O. Pospelov, **A. Herus**, G. Kamarchuk, M. Sakhnenko, M. Ved, O. Pletnyov. Modeling of a point-contact dynamic system. In: VIII All-Ukrainian Congress of Electrochemistry and VI scientific and practical seminar of students, graduate students and young scientists "Applied aspects of electrochemical analysis", Lviv, June 4-7, 2018, in: A.O. Omelchuk, R.E. Gladyshevskiy, O.V. Reshetnyak (Eds.), Collection of scientific papers, part 2, Lviv Research and publishing center of the scientific society named after T.G. Shevchenko, 2018, 263-266.
 13. **A. Herus**, A. Savytskyi, A. Pospelov, Yu. Doronin, V. Vakula, G. Kamarchuk, Selective detection of methane through quantum electric conductivity of point contacts, in: Advanced Research Workshop "Terahertz, Mid InfraRed and Near InfraRed Technologies for Protection of Critical Infrastructures against Explosives and CBRN", Book of Abstracts, Chateau Liblice, Czech Republic, 5-9 November 2018, P2.
 14. **А. Герус**. Сучасні квантові наноприлади для аналізу рідких та газових середовищ, in: XV All-Ukrainian student science conference "Physics and technological progress", V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv 2019, 12.
 15. **A. Herus**, A. Savytskyi, A. Pospelov, Yu. Doronin, V. Vakula, G. Kamarchuk, Highly selective nanodevices based on conductance quantization of dendritic point contacts in gases and liquid media, in: X International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", Abstracts Book & Conference Program, June 3-7, 2019, 106.
 16. **A. Herus**, O.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, M.D. Sakhnenko, M.V. Ved, V. Vakula, The peculiarities of point-contact nanostructure behavior in ion-conducting media, in: International research and practice conference: NANO- 2019, Abstract book, 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine, 409.

17. **A. Herus**, A. Savytskyi, A. Pospelov, Yu. Doronin, V. Vakula, E. Faulques, G. Kamarchuk, A new quantum approach to selective detection in gases and liquid media, in: OSA Frontiers in optics, 15-19 September 2019, Washington, District of Columbia, USA, JTU3A.55.
18. **А.О. Герус**, А.В.Савицький, О.П. Поспелов, Ю.С. Доронін, В.Л. Вакула, Г.В. Камарчук. Квантовий сенсор для селективного визначення рідких та газових середовищ, в: Тези доповідей "XIV Міжнародна наукова конференція Фізичні явища в твердих тілах", Харків, Україна, 3-5 грудня 2019 року, 36.
19. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, G.V. Kamarchuk, Quantized conductance of dendritic point contacts as a new sensing mechanism for selective nanodevices, in: International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020", Abstracts book, 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine, 103.
20. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, A new operating principle of selective detection in gases, in: XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12), 1-5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 258.
21. A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, **A.O. Herus**, N.D. Sakhnenko, M. Ved, V.L. Vakula, Activation mechanism of the cyclic switchover effect for quantum selective detection with dendritic Yanson point contacts, In: O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds), Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications, Springer Proceedings in Physics, vol. 246, Springer, Cham, 2021, 627-639.
22. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, G.V. Kamarchuk, Study of the mechanism of the cyclic switchover effect for quantum sensing with dendritic Yanson point contacts, in: II International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low

Temperature Physics", Abstracts book, 6-12 June 2021, Kharkiv, Ukraine, 131.

23. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, G.V. Kamarchuk, Highly selective multifunctional gas detector for gas and liquid media, in: "International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Abstracts book, 6-10 September 2021, Kharkiv, Ukraine, 39.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1	
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ КВАНТОВИХ СЕНСОРІВ, ЩО ПРАЦЮЮТЬ НА ПРИНЦИПІ ЗМІНИ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ.....	27
1.1. Точковий контакт Янсона як базовий елемент сучасних квантових сенсорів.....	27
1.2. Сучасні моделі точкових контактів в мікроконтактній спектроскопії Янсона.....	30
1.3. Елементи теорії мікроконтактної спектроскопії Янсона, які важливі для розуміння роботи квантових точково-контактних сенсорів.....	34
1.4. Режими протікання струму в точкових контактах Янсона.....	35
1.5. Фундаментальні характеристики точкових контактів Янсона: електричний потенціал і нерівноважна функція розподілу електронів	39
1.6. Квантовий характер електропровідності точкових контактів Янсона...	45
1.7. Деякі принципи детектування газових середовищ.....	52
1.8. Приклади роботи сучасних традиційних газових сенсорів.....	56
1.9. Особливості роботи квантових сенсорів, що працюють на принципі зміни електричної провідності при кімнатній температурі.....	61
1.10. Постановка завдань.....	67
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ.....	70
2.1. Способи створення точкових контактів Янсона.....	70
2.2. Підготовка електродів.....	77
2.3. Установка для дослідження електричних та сенсорних властивостей дендритних точкових контактів Янсона.....	82

2.4. Досліди в газових середовищах.....	86
2.5. Обробка результатів.....	88
2.6. Висновки.....	91
РОЗДІЛ 3	
КВАНТУВАННЯ ПРОВІДНОСТІ – НОВИЙ СЕЛЕКТИВНИЙ МЕХА- НІЗМ ДЕТЕКТУВАННЯ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ.....	93
3.1 Вступ.....	94
3.2 Методика проведення експериментів.....	97
3.3 Результати та їх обговорення.....	98
3.4 Висновки до розділу 3.....	106
РОЗДІЛ 4	
МЕХАНІЗМ АКТИВАЦІЇ ЦИКЛІЧНОГО КОМУТАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ ДЛЯ КВАНТОВОГО СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТУВАННЯ ЗА ДОПО- МОГОЮ ДЕНДРИТНИХ ТОЧКОВИХ КОНТАКТІВ ЯНСОНА.....	108
4.1 Вступ.....	108
4.2 Методика проведення експериментів.....	110
4.3 Результати та їх обговорення.....	111
4.4 Висновки до розділу 4.....	125
РОЗДІЛ 5	
КВАНТОВИЙ СЕНСОР – СЕНСОР НОВОГО ПОКОЛІННЯ.....	127
5.1 Вступ.....	127
5.2 Методика проведення експериментів.....	130
5.3 Результати та їх обговорення.....	135
5.4 Висновки до розділу 5.....	141
ВИСНОВКИ.....	142
ПОДЯКИ.....	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	154
ДОДАТОК Б СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	159

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- МКС – мікроконтактна спектроскопія.
- БЕС – безцілинна електродна система.
- ВАХ – вольт-амперна характеристика.
- in situ* – у реальних умовах.
- ХС – хімічні сенсори.
- ПФ – поверхня Фермі.
- КОШ – теорія Кулика, Омелянчука і Шехтера.
- SEM – скануючий електронний мікроскоп.

ВСТУП

Обґрунтування актуальності теми досліджень.

Наразі сенсорні технології є популярним напрямом досліджень, що охоплює фізику, хімію, матеріалознавство, біологію, медицину та інші галузі науки. Це добре видно з прикладу електрохімічних сенсорів, які функціонують за принципом зміни електропровідності під дією досліджуваного агента та досліджуються з залученням вказаних дисциплін. Популярність електропровідних сенсорів обумовлена зручністю роботи з різними типами об'єктів, високими технологічними характеристиками, можливістю створення портативних пристроїв на їх основі та інтеграції в існуючі прилади, швидкістю одержання результатів та невисокою вартістю приладів і простотою їх експлуатації.

Функціонування існуючих сенсорів, що працюють на зміні електричного сигналу чутливого елемента під дію об'єкта, що досліджується, залежить від відношення товщини поверхневого шару зразка, який взаємодіє з зовнішнім агентом, до товщини всього зразка. У зв'язку з цим чутливість традиційного провідного сенсора значною мірою визначається геометричним фактором. Це зумовило перехід до мініатюризації чутливих елементів та використання наноструктурних об'єктів.

Наноструктурні чутливі елементи можуть проявляти квантові властивості. Це є основою для їх використання у якості квантових сенсорів з універсальними можливостями. Квантова сенсорика, що побудована на залученні таких сенсорів, має необхідні передумови, щоб стати однією з передових технологій майбутнього. Для її реалізації потрібно мати відповідні інноваційні методи та інструменти, серед яких ключове місце здатна посісти мікроконтактна спектроскопія Янсона [1]. Цей багатофункціональний інструмент належить до передових методів, які застосовуються як для дослідження широкого спектру фізичних явищ на атомарному рівні, так і для розробки новітніх нанотехнологій. Серед багатьох застосувань мікроконтактної спектроскопії Янсона окремо виділяється мікроконтактний

газочутливий ефект, що має низку оригінальних особливостей у порівнянні з відомими механізмами газової чутливості традиційних провідних зразків. З використанням цього ефекту створені надчутливі точково-контактні наносенсори, які здатні працювати з широким спектром об'єктів та мають параметри, що перевершують параметри існуючих на даний час аналогів [2]. Додаткові можливості точково-контактним сенсорам надає їх квантова природа. Залучаючи до процесу сенсорного аналізу точкові контакти Янсона та застосовуючи унікальні властивості точково-контактної квантової системи, вдається реєструвати енергетичні характеристики квантової системи і легко ідентифікувати широкий спектр об'єктів [2, 3]. З огляду на це, створення точково-контактного зразка квантового сенсора має стати вагомим внеском у процес розробки технологічних вимог до їх промислового виробництва.

Виняткова особливість точково-контактних квантових сенсорів, окрім безпосередньо квантових властивостей точкових контактів Янсона, пов'язана також з низкою інших фундаментальних властивостей. Однією з таких унікальних фізичних властивостей точкових контактів Янсона є специфічний розподіл потенціалу. При протіканні струму в контакті падіння потенціалу зосереджено в області контактного звуження [4]. Це значить, що опір цієї малої області визначає опір всієї системи «масивний електрод - точковий контакт - масивний електрод», яке має назву опір звуження. Як наслідок, взаємодія з газовим оточенням масивних електродів, які формують точковий контакт Янсона, і проводів, що підводять струм, не дає вкладу в опір точкового контакту і не реєструється. Тільки взаємодія газу з областю точково-контактного звуження, яка визначається поперечним перерізом провідного каналу, дає помітний внесок у зміну опору всієї системи. В цьому випадку необхідно всього кілька атомів газу, які контактують з матеріалом в області звуження, щоб викликати зміни електропровідності контакту, що достатні для вимірювання. Ця властивість є основою мікроконтактного газочутливого ефекту, який проявляється при кімнатних температурах і

полягає в зміні електропровідності точкових контактів на 2-3 порядки величини під дією малих концентрацій газів (порядку одиниць ppm і менше) [4-6]. Іншою унікальною особливістю точкових контактів Янсона є перетворення каналу провідності точкового контакту в рідкому середовищі в новий тип електрохімічної електродної системи, яка отримала назву безщільної електродної системи [2, 7]. Даний об'єкт є основою для створення передових, і в той же час недорогих технологій синтезу функціональних атомно-розмірних структур і наноструктурних матеріалів. Враховуючи зазначені фундаментальні властивості точкових контактів Янсона, слід очікувати, що можна реєструвати зміни енергетичного стану досліджуваного об'єкта навіть надмалої концентрації.

В основі дисертаційної роботи лежить вивчення електричної провідності дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту з метою виявлення чутливих властивостей цих наноструктур, які можна використовувати для розробки надчутливих квантових сенсорів, здатних до селективного детектування в газах та рідинах на основі формування вихідної квантової системи та реєстрації її енергетичних станів у динамічному режимі. Синтез *in situ* нанорозмірних дендритних точкових контактів Янсона визначається циклічним комутаційним ефектом, який протікає в електроліті, що знаходиться в контакті з середовищем, що аналізується. Циклічність процесу зумовлює послідовність циклів утворення та руйнування електрохімічної безщелевої електродної системи, що виникає на каналі провідності дендритного точкового контакту Янсона у фазі прямої електронної провідності. Провідність таких точкових контактів демонструє квантову поведінку, обумовлену оболонковим ефектом, що визначає геометрію та обумовлює дискретну зміну структури їх провідних каналів у процесі синтезу.

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

Дисертацію виконано у відділі спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану за наступними науково-дослідними роботами:

«Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер держреєстрації – 0117U002294, термін виконання 2017-2021).

«Провідні, надпровідні, магнітні та сенсорні властивості новітніх функціональних матеріалів» (номер держреєстрації – 0122U001501, термін виконання 2022-2026).

«Селективний квантовий сенсор для виявлення хімічних, біологічних, радіологічних, ядерних речовин у газових і рідких середовищах» (науковий проекту міжнародної програми НАТО «Наука заради миру і безпеки» SPS.MYP 985481 «Selective Quantum Sensor for Detection of CBRN Agents in Gas and Liquid Media» (термін виконання 2018-2023).

Автор дисертаційної роботи приймала участь у зазначених науково-дослідних роботах в якості виконавця.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є вивчення електричної провідності дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту, спрямоване на виявлення сенсорних властивостей цих наноструктур. Справа в тому, що циклічний комутаційний ефект надає унікальні можливості для спостереження квантових перетворень у структурі та електричних властивостях дендритних точкових контактів Янсона у режимі реального часу. Таким чином, цей ефект стає необхідним інструментом для спостереження реакції квантового об'єкта на вплив зовнішнього середовища. Унікальність ситуації полягає також в тому, що в точкових контактах Янсона реалізується стан з надвисокою густиною

струму, що не призводить до руйнації контакту на протигагу однорідним зразкам, які в таких умовах неодмінно миттєво будуть зруйновані.

Для досягнення цієї мети були сформульовані і поставлені наступні завдання:

- дослідити електричну провідність дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту без впливу та під час дії зовнішнього газового середовища;
- здійснити пошук квантових сенсорних ефектів у електропровідності дендритних точкових контактів Янсона;
- розробити феноменологічну модель процесів, що важливі для прояву виявлених сенсорних ефектів;
- провести перевірку можливості практичного застосування виявлених квантових сенсорних ефектів. Для цього потрібно розробити прототип нового квантового сенсора, чутливим елементом якого є дендритний точковий контакт Янсона, та дослідити його сенсорні властивості.

Методи дослідження. Реалізація циклічного комутаційного ефекту та створення дендритних точкових контактів Янсона у заданих умовах здійснювались за допомогою оригінальної комірки, що була спеціально розроблена та виготовлена у ФТІНТ ім Б.І. Веркіна НАН України з використанням технології мікроконтактної спектроскопії Янсона. Дендритні точкові контакти Янсона створювались за методом «голка-ковадло». Дослідження електропровідності дендритних точкових контактів Янсона проводилось за допомогою стандартного обладнання, що включало мультиметри Keithley DMM6500 та Keithley 2450, а також оригінального джерела струму, створеного у ФТІНТ ім Б.І. Веркіна НАН України. За необхідності перевірки отриманих даних використовувався надчутливий мікроконтактний спектрометр, розроблений у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України і всебічно апробований в дослідженнях з мікроконтактної

спектроскопії Янсона. Реєстрація експериментальних даних та обробка результатів здійснювались за допомогою оригінального програмного забезпечення, створеного у ФТІНТ ім Б.І. Веркіна НАН України.

Наукова новизна отриманих результатів. При виконанні дисертаційної роботи були отримані наступні нові результати, що виносяться на захист та мають фундаментальний характер:

1. **Відкрито** квантовий механізм селективного детектування газів та рідких середовищ на основі зміни кондуктансу дендритних точкових контактів Янсона.
2. **Вперше виявлено** відмінність гістограм провідності та енергетичних станів дендритних точково-контактних систем, синтезованих в різних газових середовищах, а також в однакових середовищах різної концентрації.
3. **Вперше запропоновано** динамічний режим сканування енергетичних станів точково-контактних квантових систем, що дозволяє розробити універсальний метод селективного детектування різноманітних газоподібних та рідких середовищ, у тому числі таких важких до визначення речовин, як метан та інертні гази.
4. **Вперше визначено** природу процесів синтезу та руйнування дендритних точкових контактів Янсона у рідкому середовищі.
5. **Вперше показано**, що квантові точково-контактні сенсори спроможні селективно детектувати широке коло газових середовищ, від інертних газів до складних газових сумішей.

Практичне значення отриманих результатів. Результати, що були отримані під час виконання дисертаційної роботи, мають великі перспективи для широкого практичного застосування. Різноманітність методів, що використовуються у сучасних сенсорних нанопристроях, має вирішальне значення для широкомасштабного використання сенсорів у

багатофункціональних пристроях і технологіях. У цьому сенсі квантові сенсори мають неабиякі перспективи. Універсальні можливості квантових точково-контактних чутливих елементів по відношенню до детектування різноманітних газових середовищ, що були виявлені та досліджені в даній дисертаційній роботі, є запорукою залучення цих інноваційних об'єктів до розробки новітніх квантових сенсорних технологій.

В дисертаційній роботі запропоновано нову концепцію селективного виявлення газів та рідин на основі формування вихідної квантової системи за участі об'єкту, що аналізується. Реєстрація енергетичних станів системи здійснюється у динамічному режимі за допомогою дендритних точкових контактів Янсона, які синтезується електрохімічно у досліджуваному газовому середовищі. Запропонований підхід дозволяє розробити універсальний метод селективного виявлення багатьох газоподібних і рідких середовищ, у тому числі таких речовин, що важко піддаються виявленню. До таких речовин, зокрема, відносяться метан і інертні гази. У кінцевому рахунку цей метод може стати основою інноваційної квантової сенсорної технології. Підтвердженням реалістичності цього твердження є розробка прототипу нового квантового сенсора, чутливим елементом якого є точковий контакт Янсона, та його дослідження в рамках даної дисертаційної роботи.

Окрім очевидних перспектив практичного застосування у високотехнологічних розробках, результати дисертаційної роботи мають велике фундаментальне значення. Відкриття та попереднє дослідження механізму селективного детектування складних середовищ на основі квантування кондактансу, що мали місце при виконанні даної дисертаційної роботи, створюють необхідні стартові умови для подальших фундаментальних досліджень квантових сенсорних ефектів, спрямованих на пошук нових сенсорних механізмів та розвиток квантової сенсорики. За великим рахунком, результати дисертаційної роботи дають поштовх до розвитку нового дослідницького напрямку у сенсорних дослідженнях.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем здійснено пошук і аналіз літературних джерел за темою досліджень. Всі результати, що увійшли до дисертаційної роботи, одержані за безпосередньою участю здобувача. Внесок здобувача в результати дисертаційної роботи є визначальним. Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експериментів, обговоренні їх результатів та написанні друкованих праць. Здобувачем особисто створені зразки та виконані експерименти, особисто підготовлені всі робочі матеріали, проведена обробка експериментальних даних. Здобувач брав безпосередню участь у підготовці рукописів та публікації усіх наукових праць, а також у підготовці доповідей за темою дисертаційних досліджень, значна кількість яких була представлена ним персонально на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи, проведеної в рамках дисертаційних досліджень, доповідались на міжнародних наукових конференціях: VII International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". (м. Харків, Україна 6-10 червня 2015 року), VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (м. Харків, Україна 29 травня- 2 червня 2017 року), IONS Balvanyos 2017 (м. Трансільванія, Румунія 25-26 липня 2017 року), International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO 2017 (м. Київ, Україна 26-29 жовтня 2017 року), Міжнародної конференції Фізичні явища в твердих тілах (м. Харків, Україна 5-8 грудня 2017 року), IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics"(м. Харків, Україна 4-8 червня 2017 року), VIII International Conference on Optoelectronic Information Technologies (Вінниця, Україна 2-4 жовтня 2018 року), NATO ARW "Terahertz, Mid InfraRed and Near InfraRed Technologies for Protection of Critical Infrastructures against Explosives and CBRN" (Ліблице, Чеська Республіка, 5-9 листопада 2018 року), XV All-

Ukrainian student science conference "Physics and technological progress" (м. Харків, Україна 15 квітня 2019 року), International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (м. Харків, Україна 3-7 червня 2019 року), NANO- 2019 (м. Львів, Україна 27-30 серпня 2019 року), OSA Frontiers in optics (Вашингтон, округ Колумбія, США 15-19 вересня 2019 року), XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (м. Харків, Україна 3-5 грудня 2019 року), International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" (м. Харків, Україна 8-14 червня 2019 року), II International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics" (м. Харків, Україна 6-12 червня 2021 року), International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications"(м. Харків, Україна 6-10 вересня 2021 року). Здобувач неодноразово виступала с доповідями на семінарах відділу та інституту.

Публікації. Основні результати, що увійшли в дисертацію, викладені в 4 статтях, опублікованих у провідних наукових журналах і матеріалах міжнародних наукових конференцій, 19 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. Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, вступу, 5 розділів, висновків, подяк, списку використаних джерел та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 160 сторінки з них 28 рисунків, список використаних джерел із 117 найменувань на 9 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ КВАНТОВИХ СЕНСОРІВ, ЩО ПРАЦЮЮТЬ НА ПРИНЦИПІ ЗМІНИ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ

1.1. Точковий контакт Янсона як базовий елемент сучасних квантових сенсорів

На даний час сенсорні властивості матеріалів та розробка технологій на їх основі є одним із найбільш популярних напрямків наукових досліджень. Серед широкого спектру відповідних робіт значний відсоток займають сенсорні дослідження різноманітних наноструктур. Це обумовлено істотними перевагами нанооб'єктів у порівнянні з масивними зразками щодо перспектив розробки інноваційних технологій. Нанотехнології стимулюють розвиток нових методів дослідження, відкриття нових фундаментальних властивостей, які притаманні наноматеріалам та наноструктурам і, взагалі, сприяють отриманню більшої кількості перспективних результатів у порівнянні з традиційними підходами. Це добре видно на прикладі електрохімічних сенсорів, які функціонують за принципом зміни електропровідності під дією досліджуваного агента та є одними з найбільш розповсюджених чутливих пристроїв. Популярність електропровідних сенсорів обумовлена зручністю роботи з різними типами об'єктів, високими технологічними характеристиками, можливістю створення портативних пристроїв на їх основі та інтеграції в існуючі прилади, швидкістю одержання результатів, невисокою вартістю приладів та простотою їх експлуатації [8, 9].

Наноструктурні сенсори демонструють переваги не тільки завдяки геометричному фактору, але й завдяки низці фундаментальних властивостей, що притаманні наноструктурним об'єктам. На відміну від наноструктурних сенсорів, робота типових масивних сенсорних зразків, що працюють на принципі зміни електричного сигналу під дію об'єкта, що досліджується, в

значній мірі залежить від відношення товщини поверхневого шару зразка, який взаємодіє з зовнішнім агентом, до розміру всього зразка. В результаті, чутливість традиційного сенсора переважно визначається геометричним фактором, тобто відношенням площі поверхні чутливого елемента до його об'єму. Ця властивість, зокрема, зумовила перехід до мініатюризації сенсорних зразків та використання наноструктурних об'єктів.

Поруч з малими розмірами і пов'язаною з цим підвищеною чутливістю, наноструктурні зразки призвели до можливості використання нових фундаментальних ефектів і переходу до використання принципово нових механізмів детектування рідких та газових середовищ. Серед нових можливостей, які виникли з залученням наноструктурних об'єктів до розробки сенсорних зразків, провідне місце посіли квантові властивості матеріалів, оскільки при розмірах менше 10 нм можуть, зокрема, мати місце квантові обмеження в русі носіїв заряду та спостерігатися квантові розмірні ефекти [10, 11]. Це створило передумови для виникнення квантової сенсорики.

Для розвитку нового перспективного напрямку, якою є квантова сенсорика, потрібно мати відповідні інструменти, що не тільки дозволяють реалізувати необмежені можливості нових квантових механізмів детектування, але й самі по собі приносять низку унікальних можливостей для створення сприятливих умов при розробці інноваційних технологій. До таких інструментів безумовно відноситься мікроконтактна спектроскопія Янсона [1]. Мікроконтактна спектроскопія Янсона належить до передових методів, які застосовуються як для дослідження широкого спектру фізичних явищ на атомарному рівні, так і для розробки новітніх нанотехнологій. За роки досліджень та розробок мікроконтактна спектроскопія Янсона стала багатофункціональним методом, що застосовується для вивчення різноманітних фізичних явищ у різноманітних середовищах та зразках. Серед багатьох застосувань мікроконтактної спектроскопії Янсона окремо виділяється мікроконтактний газочутливий ефект [4], що має низку

оригінальних особливостей у порівнянні з відомими механізмами газової чутливості традиційних провідних зразків. З використанням цього ефекту створені надчутливі точково-контактні наносенсиори, які здатні працювати з широким спектром об'єктів та мають параметри, які перевершують параметри існуючих на даний час аналогів [6, 12]. Додаткові можливості точково-контактним сенсорам надає їх квантова природа. Залучаючи до процесу сенсорного аналізу квантові точкові контакти Янсона, вдається реєструвати енергетичні характеристики квантової системи «точковий контакт Янсона – об'єкт, що аналізується» і легко ідентифікувати широкий спектр газів та рідких середовищ [2]. З огляду на це, створення точково-контактного зразка квантового сенсора має стати вагомим внеском у процес розробки технологічних вимог до їх промислового виробництва.

Виняткова особливість квантових точково-контактних сенсорів, окрім безпосередньо квантової поведінки точкових контактів Янсона, пов'язана також з низкою інших фундаментальних властивостей. Однією з таких унікальних фізичних властивостей точкових контактів Янсона є специфічний розподіл потенціалу. При протіканні струму в контакті падіння потенціалу зосереджено в області контактного звуження [13]. Це значить, що опір цієї малої області визначає опір всієї системи «масивний електрод-точковий контакт-масивний електрод», який має назву опір звуження. Як наслідок, взаємодія з газовим оточенням масивних електродів, які формують точковий контакт Янсона, і проводів, що підводять струм, не дає вкладу в опір точкового контакту і не реєструється. Тільки взаємодія газу з областю точково-контактного звуження, яка визначається поперечним перерізом провідного каналу, дає помітний внесок у зміну опору всієї системи. В цьому випадку необхідно всього кілька атомів газу, які контактують з матеріалом в області звуження, щоб викликати зміни електропровідності контакту, достатні для вимірювання. Ця властивість є основою мікроконтактного газочутливого ефекту, який проявляється при кімнатних температурах і полягає в зміні електропровідності точкових контактів на 2-3 порядки

величини під дією малих концентрацій газів (порядку одиниць ppm і менше) [14]. Іншою унікальною особливістю точкових контактів Янсона є перетворення каналу провідності точкового контакту в рідкому середовищі в новий тип електрохімічної електродної системи, яка раніше була невідома і отримала назву електрохімічної безщільної електродної системи [2]. Ця властивість дендритних точкових контактів Янсона послужила основою для створення оригінальної технології синтезу функціональних атомно-розмірних структур і наноструктурних матеріалів [7]. Перспективність відкриття невідомих властивостей точкових контактів Янсона в рідких середовищах при кімнатних температурах обумовила постановку завдань у даній дисертаційній роботі. Безумовно, вивчення процесів синтезу та поведінки дендритних квантових точкових контактів Янсона та сенсорних структур на їх основі неможливе без знань фундаментальних властивостей цих унікальних квантових об'єктів, що добре вивчені в мікроконтактній спектроскопії Янсона. Тому в наступних розділах дисертаційної роботи ми розглянемо частину з них, що важливі для розуміння проведених дисертаційних досліджень.

1.2. Сучасні моделі точкових контактів в мікроконтактній спектроскопії Янсона

Згідно до визначення, що дано у монографії [1], точковий контакт Янсона – це електричний контакт, що створюється на малій площі між двома електродами, які торкаються один одного. Оригінальні властивості точкового контакту Янсона забезпечують його відмінність від звичайних електричних контактів, що широко відомі та використовуються у науковій та технічній практиці.

Перш за все слід відзначити, що точковий контакт Янсона – це реальний об'єкт, який виготовляється за технологією мікроконтактної спектроскопії Янсона та відповідає низці її критеріїв [1]. Використання цих

критеріїв необхідно для того, щоб створювати наноструктурні об'єкти з задалегідь визначеними та передбачуваними властивостями. У цьому випадку типова поведінка та характеристики точкових контактів Янсона істотно відрізняються від звичайних електричних контактів. Окрім унікальних спектральних властивостей [15, 16], точкові контакти Янсона демонструють квантову поведінку у електропровідності [17, 18], мікроконтактний газочутливий ефект [5, 6], квантовий електрохімічний циклічний ефект [7], тощо. Все це визначає широкі можливості точкових контактів Янсона для застосування у якості наукового, дослідницького та технологічного інструменту.

По-друге, точковий контакт Янсона може бути представлений у вигляді різноманітних теоретичних моделей, що створює зручні умови для теоретичного передбачення його поведінки та розгляду властивостей, виявлених експериментально. Теоретичне моделювання контактів у мікроконтактній спектроскопії Янсона з одного боку достатньо точно зображує реальні наноструктури, а з іншого є досить простим з геометричної точки зору та дозволяє звести опис їх геометрії до одного-двох параметрів. У нашому випадку, для демонстрації існуючих застосувань у мікроконтактній спектроскопії Янсона та у мікроконтактному газочутливому ефекті, ми розглянемо моделі круглого отвору у діелектричній непрозорій для електронів перетинці, що розділяє два металевих напівпростори [13] та модель довгого циліндричного каналу між двома масивними металевими електродами [19].

Модель круглого отвору (рис.1.1) має характерний розмір d , який визначає діаметр контакту. Як буде показано далі, співвідношення діаметру контакту з характеристиками матеріалу контакту та квазічастинкових збуджень, наприклад, з довжиною вільного руху електронів, є дуже важливим для визначення властивостей точкових контактів Янсона. До різновидів моделі можуть бути додані отвори різної форми, зокрема, еліпс, прямокутник, тощо. Теоретичні розрахунки [13, 19] показують, що форма

самого отвору у представлений моделі не має принципового значення, бо опір точкового контакту у загальному випадку визначається тільки площею отвору та не залежить від його форми, тому зазвичай використовують найбільш спрощений її варіант – коло.

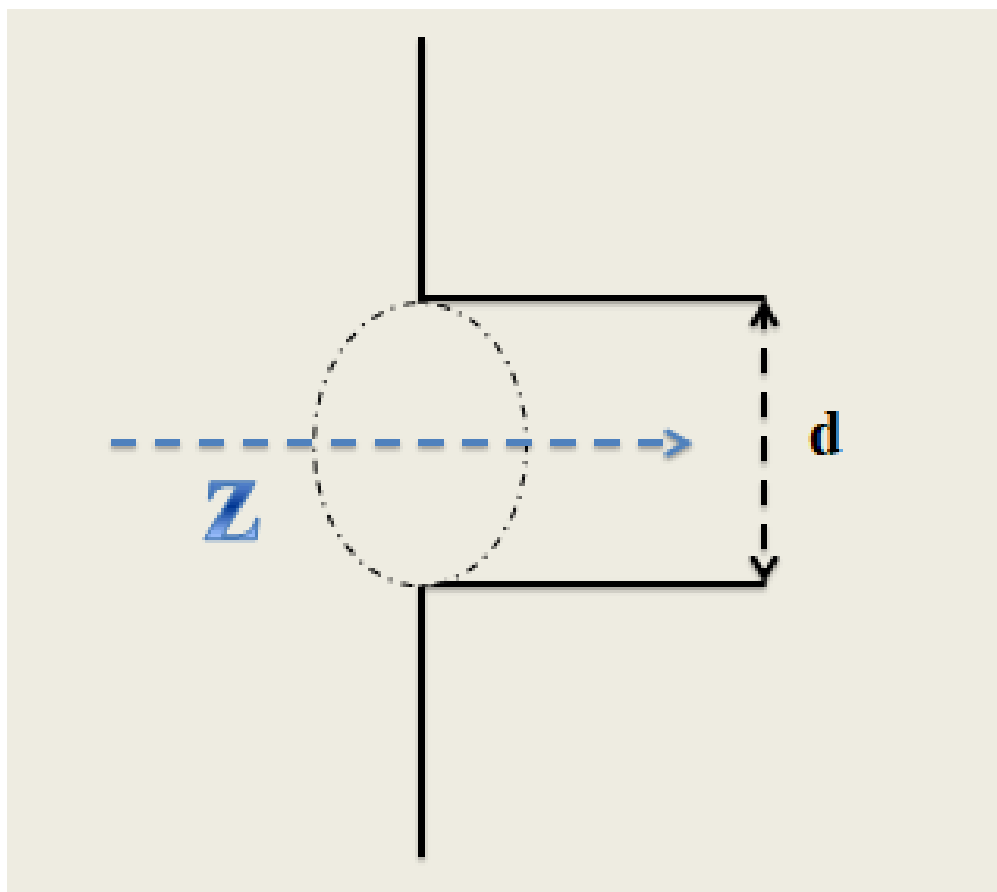


Рис. 1.1. Модель точкового контакту у вигляді круглого отвору в непроникному для носіїв заряду екрані. d – діаметр точкового контакту, Z – вісь симетрії, спрямована перпендикулярно до площини отвору.

Для опису контактів, що виникають між металевими електродами, що можуть бути вкриті достатньо товстим діелектричним шаром (наприклад, оксидом, або штучним покриттям) використовують модель довгого циліндричного каналу, що заповнений металом. Варіант графічного зображення моделі довгого циліндричного каналу представлений на рис. 1.2. У моделі каналу виникає ще один геометричний параметр – довжина каналу

L . Зазвичай передбачається, що $L \gg d$. Існують також модифікації моделі циліндричного каналу, зокрема, модель одно порожнинного гіперболоїду обертання [19].

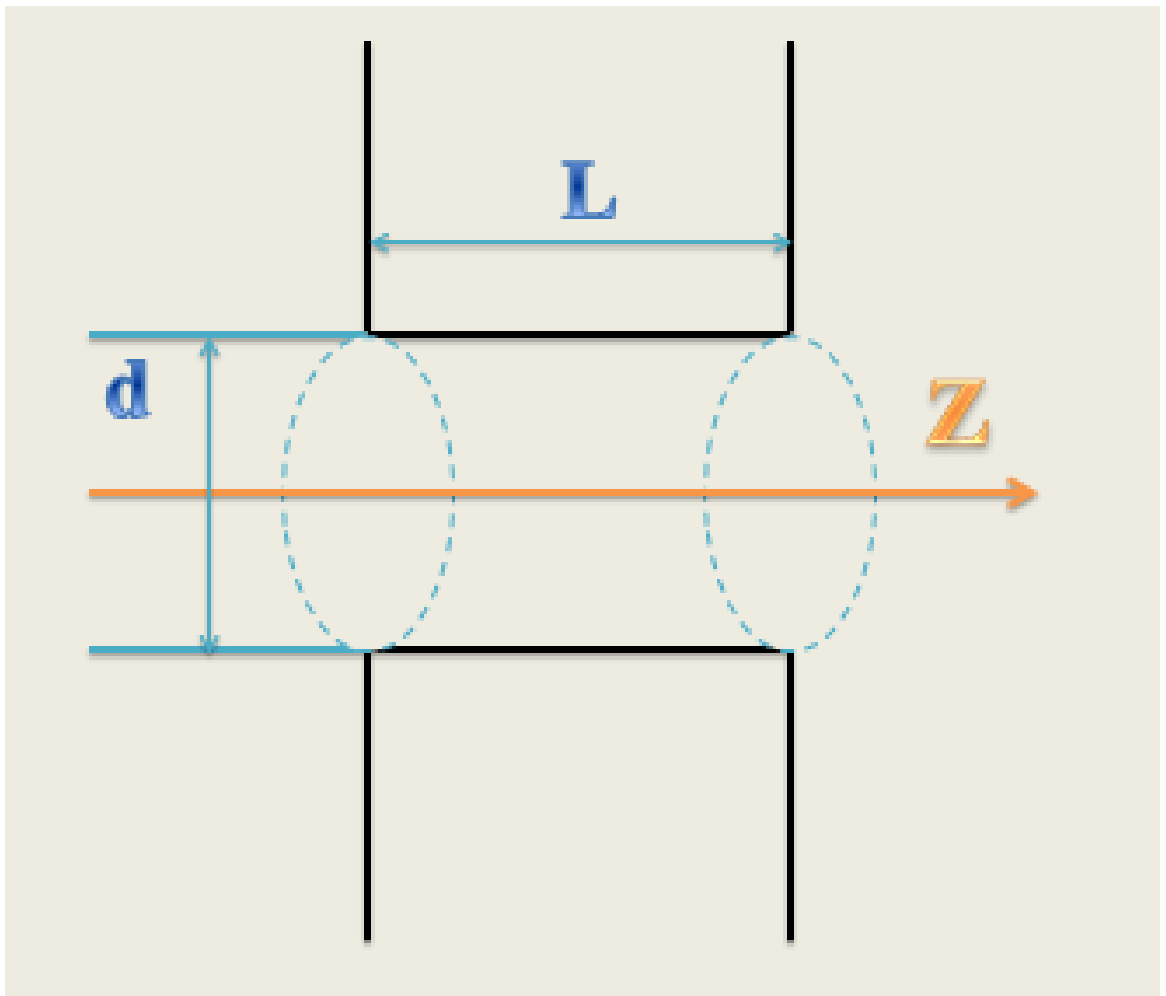


Рис. 1.2. Модель точкового контакту у вигляді довгого циліндричного каналу.

Однією з важливих характеристик точкового контакту Янсона є те, що фізичні процеси в контакті не залежать від його форми. При дотриманні співвідношення між довжиною вільного руху носіїв заряду та розміром точкового контакту Янсона зміна форми контакту не призводить до якісних змін результатів, отриманих під час мікроконтактних експериментів [1]. При описі фізичних процесів, що відбуваються у точковому контакті Янсона, найчастіше використовують модель круглого отвору, оскільки вона забезпечує найпростіші умови для теоретичних розрахунків.

1.3. Елементи теорії мікроконтактної спектроскопії Янсона, які важливі для розуміння роботи квантових точково-контактних сенсорів

На даний час не існує теорії мікроконтактного газочутливого ефекту, тому важливо мати апробований фізичний інструмент, який міг би надати базові знання для розуміння процесів, що мають місце в точкових контактах Янсона в умовах взаємодії з зовнішніми агентами та створював би передумови для дослідження та розробки точково-контактних сенсорів. Таким інструментом є теорія мікроконтактної спектроскопії Янсона, яка створена Куликом, Омелянчуком і Шехтером (КОШ) [13]. Ця теорія побудована з метою розкриття механізму електрон-фононної взаємодії та природи вихідного сигналу при протіканні електричного струму у точкових контактах Янсона при низьких температурах. Вона добре описує спектральні властивості цих наноструктурних об'єктів, пояснює природу мікроконтактної спектроскопії Янсона та надає необхідні дані, які потрібні для аналізу експериментальних результатів, що реєструються під час спектральних експериментів з точковими контактами Янсона.

Нажаль, теорія КОШ не була орієнтована на розкриття механізмів взаємодії та поведінки точкових контактів Янсона у газових та рідких середовищах при кімнатних температурах, тому у нашій роботі ми можемо скористатися лише тими її основними положеннями, які стосуються загальних властивостей цих наноб'єктів. Зокрема, теоретичні моделі точкового контакту Янсона, деякі з яких уже представлені у попередньому параграфі дисертації, були запропоновані та розвинуті в рамках робіт з теорії КОШ.

Важливе значення для формування властивостей точкових контактів Янсона і подальшого розуміння їх поведінки у газових та рідких середовищах має режим протікання електричного струму. Знання режиму протікання струму дозволяє зорієнтуватися щодо ймовірної поведінки точкових контактів Янсона у газових та рідких середовищах та передбачити

можливість спостереження ефектів, які не можуть проявлятися у звичайних однорідних провідниках при кімнатних температурах. Це у першу чергу стосується квантування провідності [2] та спостереження відгуку точково-контактних сенсорів різного типу [20].

Розуміння природи мікроконтактного газочутливого ефекту неможливе без знання фундаментальних характеристик точкових контактів Янсона, таких як електричний потенціал і нерівноважна функція розподілу електронів. Ці оригінальні характеристики формують природу електричної провідності точкових контактів Янсона. Саме оригінальний розподіл електричного потенціалу в контакті створює передумови для прояву мікроконтактного газочутливого ефекту [5, 6]. Функція розподілу системи електронів у нерівноважному стані, що формується під час протікання струму у точковому контакті Янсона, здатна пояснити деякі властивості точково-контактних сенсорів у газових середовищах [21]. Таким чином, незважаючи на відсутність теорії мікроконтактного газочутливого ефекту, ми можемо скористатися основними положеннями теорії КОШ для обговорення та трактування отриманих результатів.

1.4. Режими протікання струму в точкових контактах Янсона

В МКС Янсона розрізняють три основні режими протікання струму в точковому контакті Янсона. Це баллістичний, дифузійний та тепловий режими [1]. Струмовий режим визначає спектральні властивості та дослідницькі можливості зразка у разі його використання в якості спектрального, або сенсорного інструмента. Режим протікання струму в контакті залежить від співвідношення розміру контакту та довжини вільного пробігу електронів у навколо контактній області. В кінцевому рахунку це відбивається на поведінці та характерному вигляді вольт-амперної характеристики (ВАХ) точкового контакту Янсона.

Оскільки для дослідів з використанням точкових контактах Янсона найбільш перспективними вважаються зразки, що мають ідеальну кристалічну ґратку, яка не має дефектів та домішок, розглянемо у першу чергу режим протікання струму, який відповідає цій ситуації. Що таке ідеальна кристалічна решітка, можна представити на прикладі міді, яка використовувалась у дисертаційній роботі. У випадку міді розташування атомів у кристалічній ґратці відповідає кубічній щільній упаковці однакових атомів. Координаційне число кожного атома – 12, координаційний поліедр – кубооктаедр. Кристалічна структура є структурою Браве, тобто атоми розташовані у вузлах відповідних ґраток Браве [22]. Така структура дозволяє електрону без перешкод проходити крізь метал, тобто у цьому випадку довжина вільного пробігу велика. Ця ситуація, зокрема, найкраще підходить також для вивчення квантування провідності та мікроконтактного газочутливого ефекту.

У математичному вигляді співвідношення, що характеризує наявність в контакті ознак, вказаних вище, може бути представлено за допомогою порівняння діаметру контакту та довжини вільного пробігу електронів при протіканні струму. Для простоти розгляду візьмемо контакт у моделі круглого отвору [13]. Якщо діаметр контакту d істотно менше за пружну l_i та непружну l_e довжини вільного пробігу електронів, тобто $d \ll l_i, l_e$, то в контакті має місце балістичний режим протікання струму. Розглянута нерівність виконується і для випадку середньої довжини вільного пробігу електронів l : $d \ll l$. Середня довжина вільного пробігу електронів визначається із рівняння $1/l = 1/l_i + 1/l_e$. Характерною особливістю балістичного режиму є те, що траєкторії руху носіїв заряду в області контакту мають вигляд прямих ліній у випадку, коли енергія eV носіїв заряду, що формують струм, є значно меншою за енергію Фермі (рис. 1.4). Тут e – заряд електрона, V – напруга, що прикладена до контакту.

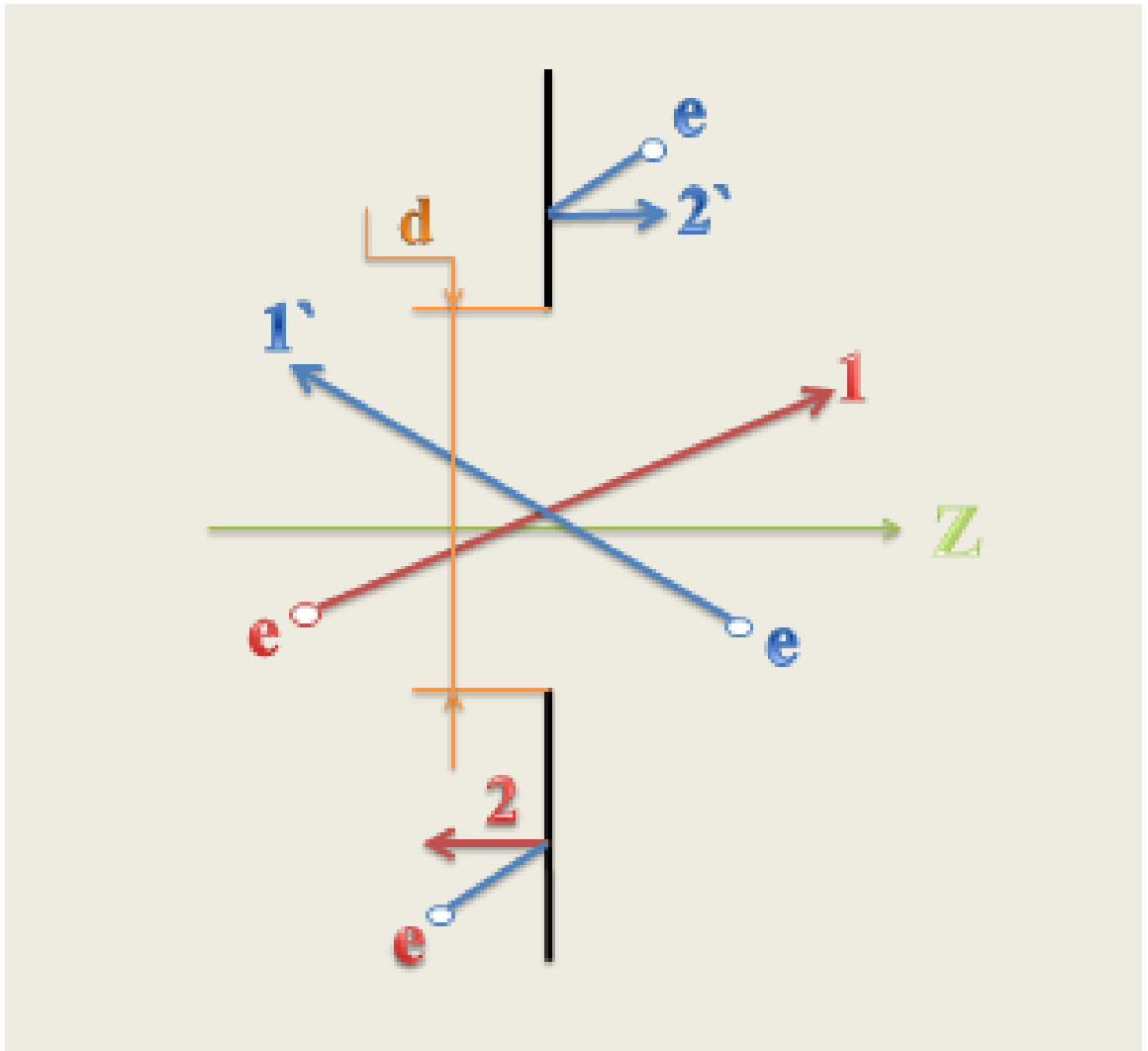


Рис. 1.3. Траекторія руху електронів через точковий контакт у балістичному режимі протікання струму. На малюнку показані пролітні (1, 1') та не пролітні (2, 2') типи траєкторій при русі електронів в області точкового контакту.

В реальних матеріалах наявність домішок і інших дефектів призводить до зменшення імпульсної довжини пробігу електронів аж до величини $l_i \ll d$. Така ситуація найбільш ймовірна у випадку розупорядкованих 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 Янсона. Якщо дифузійна довжина енергетичної релаксації $L = \sqrt{l_i l_\varepsilon} / 3$ залишається досить великою і задовольняє співвідношенню $l_i \ll d \ll L$, то МКС Янсона можлива з тією ж роздільною здатністю, що і в балістичному режимі [23, 24]. Цей режим протікання струму через точковий контакт називається дифузійним.

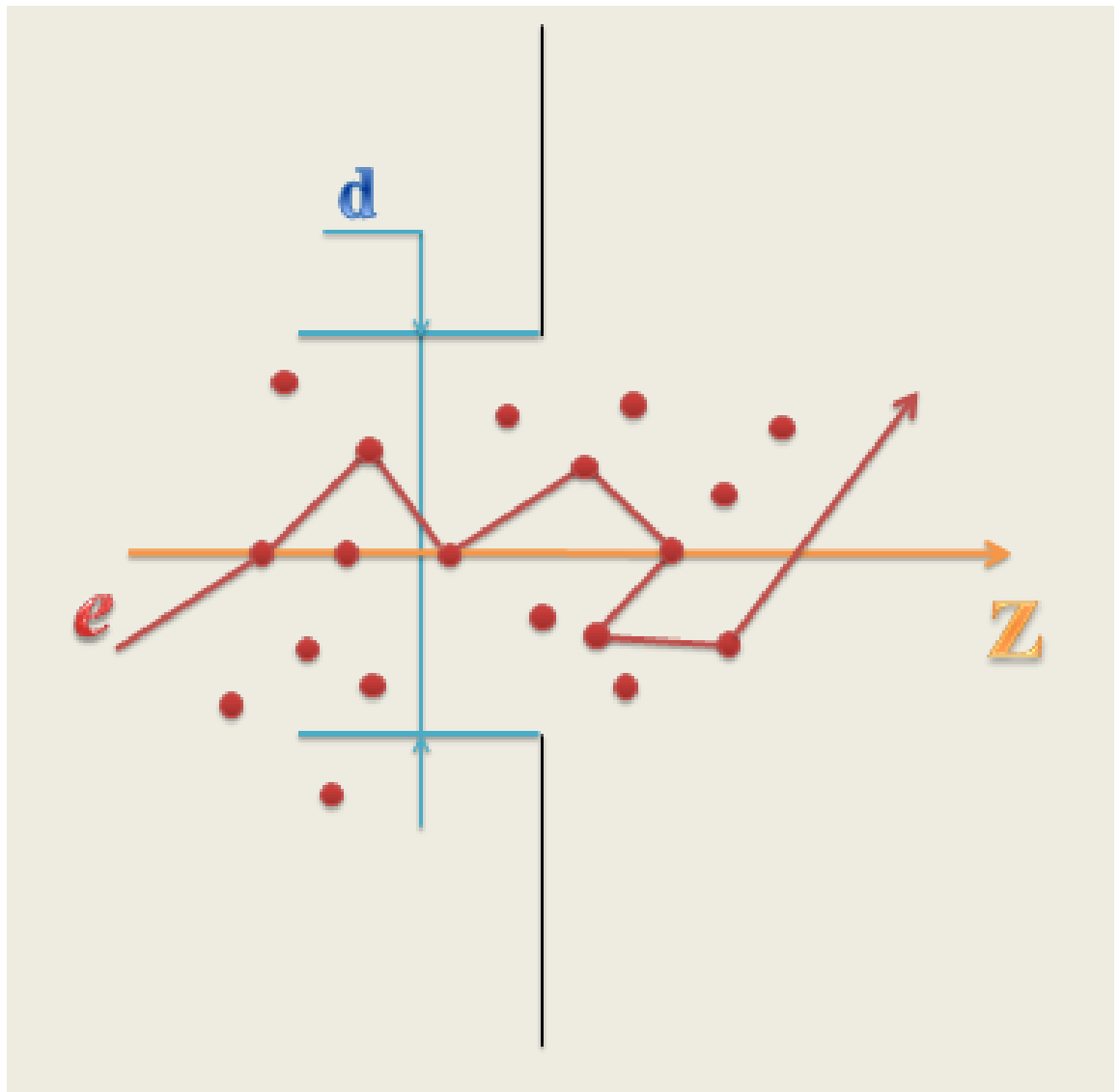


Рис. 1.4. Траєкторія руху електрона через точковий контакт у дифузійному режимі протікання струму.

У точкових контактах може також існувати тепловий режим, який реалізується у великих та сильно забруднених зразках. Цей режим є

характерним для контактів, які відповідають умовам $d \gg l_i$, $d \gg L$. Він ще називається брудною межею [25, 26]. У цьому випадку через малі значення непружної довжини вільного пробігу фононів у процесі протікання струму через точковий контакт 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. У цьому випадку точковий контакт веде себе майже як масивний провідник. З погляду спектроскопії тепловий режим найменш інформативний. Він також є несприятливим для прояву та спостереження мікроконтактного газочутливого ефекту.

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

Розглянемо найбільш яскравий приклад, що стосується застосування точкових контактів в рамках мікроконтактної спектроскопії Янсона [15, 1]. Електричний струм, що тече в контактній області, призводить до надбання електронами надлишкової енергії в електричному полі контакту. Це забезпечує формування нерівноважної функції розподілу електронів за імпульсами в точковому контакті Янсона. МКС Янсона реалізується в тому випадку, коли 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 [13, 27]:

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

де $\Omega_0(\mathbf{r})$ – тілесний кут, під яким видно отвір із точки з радіусом-вектором \mathbf{r} , що відлічується 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 [13]. Це означає, що електричне поле в точковому контакті Янсона 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, 13]

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

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

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

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 унікальним та становить одну з найважливіших фундаментальних властивостей, які відрізняють точковий контакт Янсона від інших наноструктурних або однорідних масивних провідних об'єктів. Така унікальна властивість відіграє ключову роль не тільки у МКС Янсона, але й у прояві мікроконтактного газочутливого ефекту [12, 5, 6].

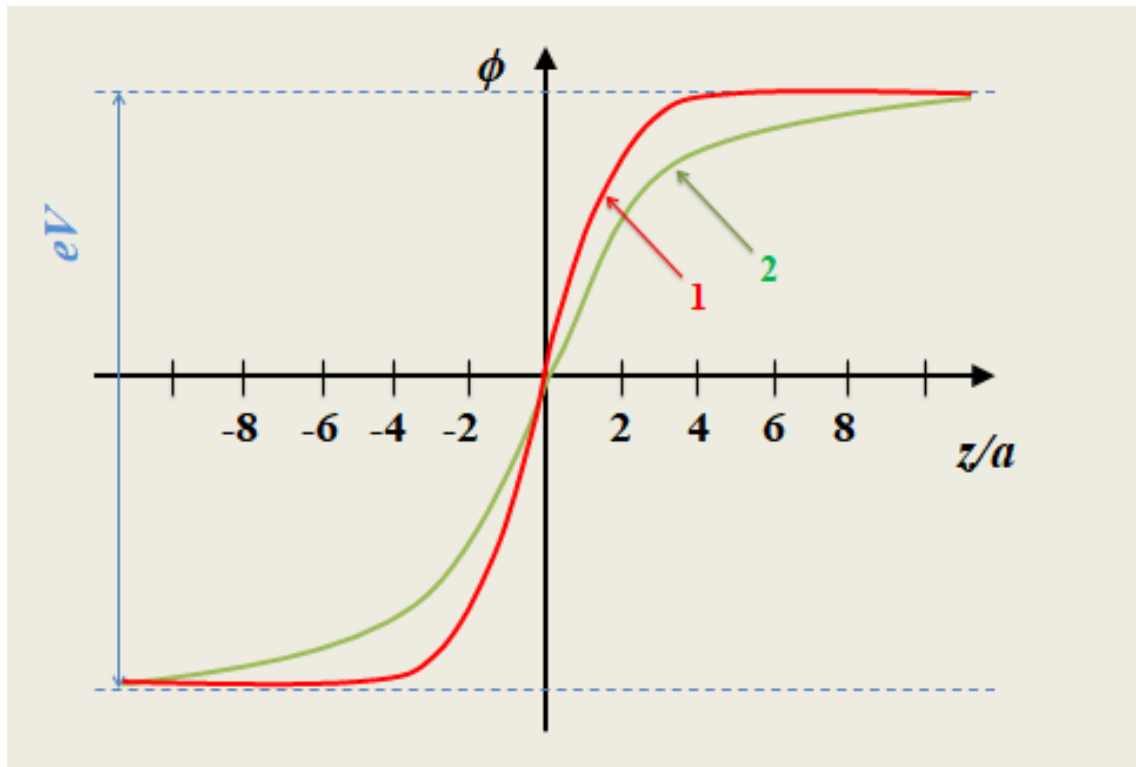


Рис. 1.5. Розподіл електростатичного потенціалу уздовж осі z для контакту у формі отвору. 1 – чиста межа; 2 – дифузійний режим.

Повернемось до більш детального розгляду процесів, що формують нерівноважну функцію розподілу електронів за імпульсами в точковому контакті Янсона. Якщо до чистого точкового контакту прикладена напруга V , то її падіння, згідно з розподілом потенціалу, що визначається формулою (2), 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 [28]. 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_B – стала Больцмана. При температурі $T = 0$ у випадку квадратичного ізотропного закону дисперсії нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами складається з двох напівсфер поверхні Фермі з однаковим центром та радіусами, що відрізняються на eV (рис 1.6).

У довільній точці простору навколо контактного отвору нерівноважна функція розподілу електронів також складається з двох сферичних секторів поверхні Фермі, зміщених на eV відносно один одного [28]. Вдалині від отвору частка електронів з надлишковою енергією eV зменшується пропорційно до тілесного кута $\Omega_0(\mathbf{r})$, під яким отвір видно з даної точки з радіус-вектором \mathbf{r} (рис 1. 6). При цьому в кожній точці незалежно від відстані до отвору об'єм збудженої поверхні Фермі в \mathbf{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 поверхні Фермі завжди становить eV , то при взаємодії електронів з фононами в точковому контакті Янсона 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.

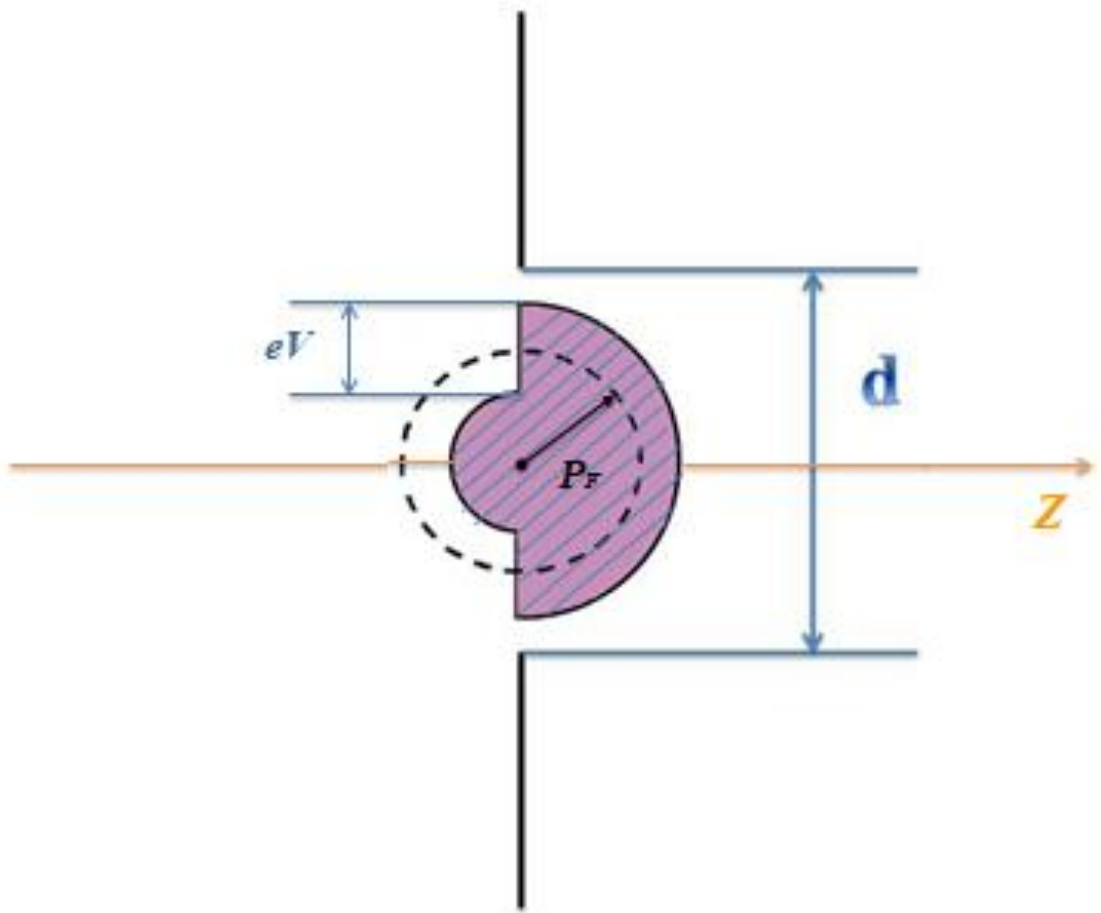


Рис. 1.6. Нерівноважна функція розподілу електронів за імпульсами у струмовому стані в балістичному режимі для точки, що лежить у центрі точкового контакту Янсона. Пунктирною лінією показана рівноважна функція розподілу електронів.

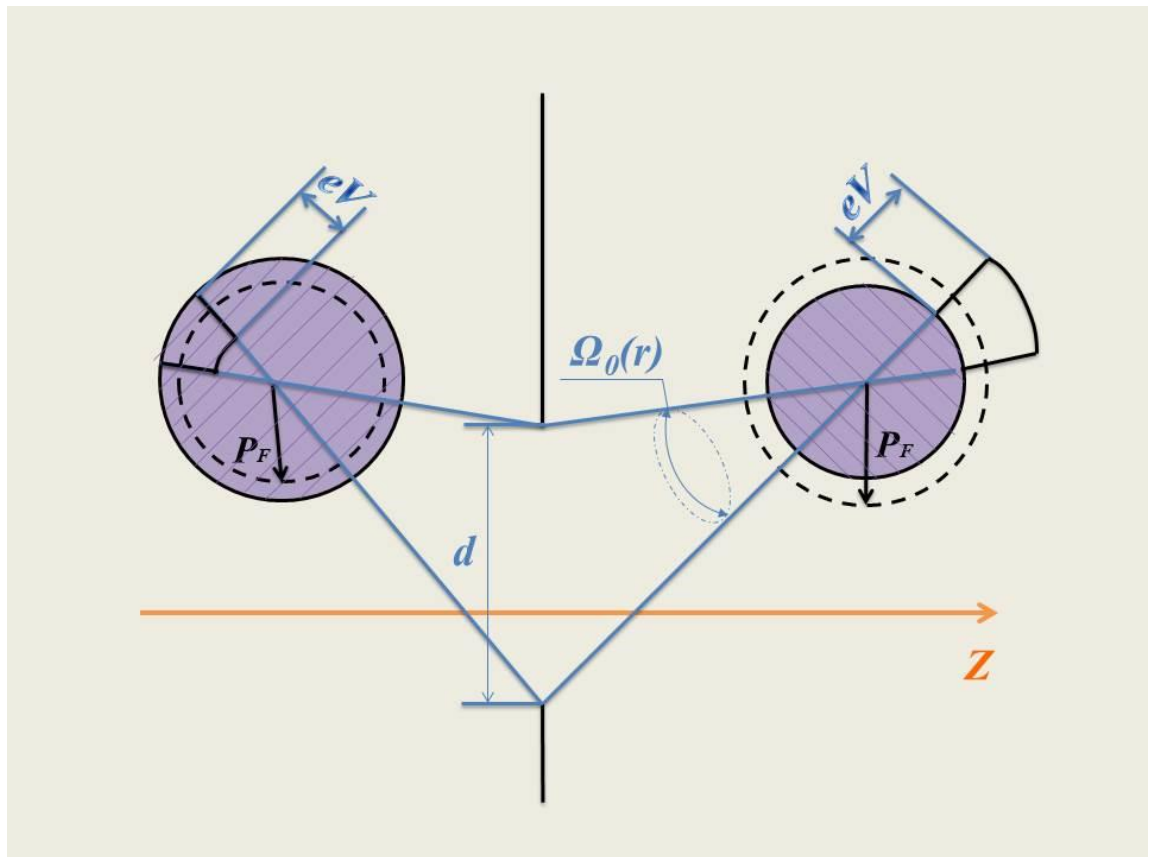


Рис. 1.7. Нерівноважні функції розподілу електронів за імпульсами у струмовому стані в балістичному режимі для точок, що лежать вдалині від центру точкового контакту. Пунктирною лінією показана рівноважна функція розподілу електронів.

Між струмовими станами у точкових контактах Янсона і однорідних провідниках існує істотна відмінність. В точкових контактах Янсона, 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 характеристиці.

Завдяки значній величині вільного пробігу електронів, основна частина енергії, яку отримують електрони, виділяється у вигляді теплових квазірівноважних фононів в області, що значно перевершує розміри області формування електричного опору контакта. При формуванні точкового контакту Янсона між двома масивними електродами, ця властивість забезпечує умови ефективного поглинання теплової енергії, що, у свою чергу, визначає відсутність нагріву металу в контакті. Інша ситуація має місце у випадку однорідного зразка. 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, що порівняна з характерними енергіями фононів $\hbar\omega_D$, необхідно забезпечити густину струму порядку 10^9 А/см², що випливає 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, досить незначні в порівнянні з характерними фононними енергіями.

1.6. Квантовий характер електропровідності точкових контактів Янсона

Вивчення об'єктів на атомарному рівні було мрією великих вчених минулого, але недостатній рівень розвитку техніки робив неможливим вивчення таких надмалих систем на відміну від сьогодення. Наявність сучасних приладів надає необхідні умови для швидкого розвитку в цьому напрямі. Для початку розглянемо трішки історії. Квантова фізика – це розділ фізики, який розкриває природу квантово-механічних та квантово-польових систем і закони їх руху. Основні закони квантової фізики вивчаються в рамках квантової механіки і квантової теорії поля та застосовуються в інших розділах фізики [29]. Всі сучасні космологічні теорії також спираються на

квантову механіку, яка описує поведінку атомних і субатомних частинок. Реальні або модельні системи, що підкоряються законам квантової фізики, називають квантовими системами. Опис складних квантових систем часто будується на мові квазічастинок, особливо у фізиці конденсованого стану. До квантових систем відносяться, наприклад, електрон в атомі водню, вільні електрони або інші елементарні частинки, електрони в кристалі, атоми в кристалі, спіни, що взаємодіють у ґратці, тощо. При цьому квазічастинками, що переносять негативний заряд є електрони, а позитивний – дірки. Квант енергії коливань атомів у кристалі називається фононом. А квант системи спінів, що взаємодіють, називається магноном.

В класичній теорії електропровідності металів прийнято, що електрони провідності можуть мати будь-які значення енергії, тоді як згідно з квантовою теорією енергія електронів в будь-якому кристалічному тілі (зокрема, в металі) так само, як і енергія електронів в атомі, квантується. Це означає, що енергія може приймати лише дискретні (тобто розділені кінцевими проміжками) значення, які називаються рівнями енергії. Відповідно, така властивість притаманна і іншим квантовим об'єктам. Отже, маючи на увазі фундаментальні властивості квантових систем, розглянемо з цієї точки зору точкові контакти Янсона, які були одночасно об'єктом і інструментом дисертаційних досліджень. Точковий контакт Янсона – це електричний об'єкт, який у загальному вигляді представляє собою звуження між двома широкими електропровідними областями (електродами) [1]. Якщо представити це звуження у вигляді довгого провідного каналу [30], то його розміри можна порівняти з довжиною хвилі електронів [31]. Особливістю точкових контактів Янсона є те, що вони демонструють у прямому вигляді наявність низки квантових ефектів, зокрема, електрон-фононної взаємодії [15] та квантування балістичної провідності [17]. Провідність точкових контактів Янсона квантується в одиницях $2e^2/h$. Це так званий квант провідності, який позначається символом G_0 і вважається квантовою одиницею електронної провідності. Геометрично квантовий точковий

контакт Янсона є звуженням в поперечному напрямку, яке чинить опір руху електронів. Прикладання напруги V на точковий контакт викликає проходження струму, величина якого визначається виразом $I = GV$, де G – провідність контакту, тобто величина зворотно пропорційна електричному опору. Ця формула нагадує закон Ома для макроскопічних провідників. Однак тут є важлива різниця, пов'язана з малим розміром системи, що вимагає квантово-механічного аналізу [13, 17].

Вперше про квантові напівпровідникові точкові контакти повідомили у 1988 році голландська група з Делфтського технологічного університету та Philips Research Laboratories [32] і, незалежно, британська група з Кавендіської лабораторії [33]. Вони експериментально показали, що у одновимірній напівпровідниковій системі при наявності балістичного транспорту спостерігається квантування електричної провідності. Можливість квантування провідності у металевих точкових контактах Янсона теоретично була показана в роботі [17].

Геометричне звуження точкового контакту Янсона перетворює вивчення провідності електронного газу у разі його проходження через отвір при протіканні струму на вивчення властивостей одновимірної системи, тобто дозволяє спростити об'єкт, що досліджується. Квантово-механічний опис такої системи дозволяє виявити вклади в електропровідність точкового контакту Янсона, що пов'язані із взаємодією з квантовими квазічастинками [13], та квантовий характер самої електропровідності [17]. Електричний струм через точковий контакт Янсона рівномірно розподіляється між одновимірними підзонами або поперечними модами в звуженні. При низьких температурах і напругах нерозсіяні і незахоплені (на пастках) електрони, які вносять внесок у струм, мають певну енергію/імпульс/довжину хвилі, яка характеризується енергією/імпульсом/довжиною хвилі Фермі. Як і в хвилеводі, поперечне обмеження в квантовому точковому контакті Янсона призводить до «квантування» поперечного руху електронів – поперечний рух не може змінюватися безперервно, але має набувати вигляду однієї з серії

дискретних мод. Аналогія з хвилеводом працює до тих пір, поки когерентність руху електронів не втрачається через розсіювання, наприклад, на дефектах або пастках. Електронна хвиля може пройти через контактне звуження лише в тому випадку, якщо вона конструктивно інтерферує, що для даної ширини звуження відбувається лише для певної кількості мод N . Електричний струм, який переноситься таким квантовим станом, є добутком швидкості на щільність електронів. Як наслідок, кожен стан вносить однакову кількість e^2/h для кожного спіна в повну провідність системи $G = NG_0$. Це – фундаментальний результат: провідність не набуває довільних значень, а квантується кратно кванту провідності $G_0 = 2e^2/h$, який виражається через заряд електрона e та сталу Планка h . Ціле число N визначається поперечним розміром точкового контакту і приблизно дорівнює перетину, поділеному на половину довжини хвилі електрона [32]. Залежно від діаметру точкового контакту провідність демонструє ступінчасту поведінку, оскільки все більше і більше мод (або каналів) роблять внесок у перенесення електронів [17]. Висота сходинки визначається кількістю квантів G_0 .

Варто зазначити, що квант провідності не означає, що провідність будь-якої системи має бути цілим числом, кратним G_0 . Натомість він описує провідність двох квантових одновимірних каналів (один канал для спіна вгору і один канал для спіна вниз), якщо ймовірність проходження електрона, що входить у канал, дорівнює одиниці, тобто якщо транспорт через канал є балістичним. Якщо коефіцієнт проходження менше одиниці, то провідність каналу менша G_0 . Повна провідність системи дорівнює сумі провідності всіх паралельних квантових каналів, що становлять систему [34].

А тепер повернемося до розгляду квантової провідності точкових контактів Янсона. Вперше квантовий характер провідності та наявність сходинок на вольт-амперній характеристиці спостерігались на контактах Na-Na [35]. Вибір натрію для піонерських досліджень квантової провідності був обумовлений тим, що його електронні властивості близькі до

властивостей вільного електронного газу. Контакти створювались за допомогою методу розламних контактів (break junction), який забезпечує отримання надмалих механічно стабільних контактів у широкому діапазоні розмірів, включаючи одноатомні зразки [36]. Спостереження квантового характеру провідності точкових контактів при кімнатній температурі було вперше виконано з використанням золотих контактів, що створювались у високому вакуумі за допомогою скануючого тунельного мікроскопа [37]. Методика розламних контактів дозволила спостерігати динаміку зміни провідності точкових контактів Na-Na. Це найбільш наочно проявлялось на прикладі одноатомного контакту. Наближаючись до розриву електроду, коли розмір контакту досягав рівня одного атому, вдавалось спостерігати відтворення провідності на рівні квантової одиниці $G_0 = 2e^2/h$. Інші метастабільні стани у провідності показували помітний, але не ідеальний збіг із квантованими значеннями. Дані експерименти показали, що зміну провідності у металевих контактах атомного масштабу різного розміру можна розглядати, як квантування провідності. Контролюючи дискретність розмірів контакту та маючи характерну послідовність квантових чисел, що спостерігаються на гістограмі провідності для натрію, вдалося отримати переконливі докази домінуючої присутності квантованих каналів провідності, що визначаються властивостями вільних електронів. Навіть для такого d-металу як мідь, картина квантування також може бути розпізнана в нижньому діапазоні провідності, але у цьому випадку роль атомної геометрії помітніша [38, 39]. Детальна інформація щодо досліджень з квантування провідності у точкових контактах наведена у огляді [40].

Переважає більшість експериментів з дослідження квантування провідності проводились за методом розламних контактів, тобто базувались на штучному методі переведення зразка із одного квантового стану до іншого. А чи можливо змусити квантову систему працювати у цьому сенсі самостійно, тобто демонструвати свою квантову природу без зовнішнього впливу? Для цього потрібно стимулювати об'єкт пройти весь діапазон його можливих

перетворень від зародження до умовно кажучи закінчення його життя. А якщо домогтися того, щоб такі перетворення були циклічними, то напевно можливо буде побачити широкий набір квантових станів об'єкта, що з'являються з певною ймовірністю. Така нагода була надана з відкриттям електрохімічного циклічного комутаційного ефекту (the cyclic switchover effect), що виникає при синтезі дендритних точкових контактів Янсона [7]. Цей ефект полягає в автоматичному повторенні циклів росту та розчинення дендритів, що призводять до створення та руйнування дендритних точкових контактів Янсона. Він виникає і реалізується завдяки оригінальному розподілу потенціалу в точковому контакті Янсона (див. попередній розділ). При протіканні струму через контакт, що знаходиться в рідкому середовищі, на каналі провідності контакту формується безщілинна електрохімічна електродна система [2].

Процес електрохімічного циклічного ефекту можна представити наступним чином. Найпростіше він реалізується у конфігурації електродної системи «голка-ковадло», що використовується як один із базових методів для створення точкових контактів Янсона [1, 3]. Помістимо електродну систему «голка-ковадло» в рідке середовище, в якості якого може бути використаний електроліт, або навіть чиста вода. У цьому разі ми маємо звичайну двохелектродну електрохімічну комірку, у якій можуть протікати електрохімічні процеси при відповідних умовах. Якщо в такій ситуації до системи докласти різницю потенціалів з позитивною полярністю до ковадла та негативною полярністю до голки, то при протіканні через електроліт іонного струму на кінці голки, що виконує роль катода, почнеться зростання дендриту в напрямку ковадла. Як тільки вершина дендриту торкнеться протилежного електрода, у точці їх торкання утворюється дендритний точковий контакт Янсона з прямою провідністю та виникає безщілинна електродна система на каналі провідності [2, 7]. При цьому потенціал рівномірно розподілений уздовж каналу провідності точкового контакту Янсона. Завдяки безщілинній електродній системі, на каналі провідності

точкового контакту Янсона формується анодний простір з боку ковадла та катодний простір з боку голки. Внаслідок цього починається процес розчинення матеріалу контакту в області анодного простору, який закінчується повним розчиненням дендритного каналу провідності. В цей момент система повертається до відтворення класичної двохелектродної електрохімічної комірки. На цьому цикл наноструктурних перетворень дендритного точкового контакту Янсона закінчується, і автоматично без зовнішнього втручання запускається новий цикл росту дендрита, в якому стадії описаних процесів повторюються.

Унікальність електрохімічного циклічного комутаційного ефекту полягає у тому, що всі процеси перетворень дендритного точкового контакту Янсона управляються квантовим оболонковим ефектом. Під керуванням квантового оболонкового ефекту відбувається формування кристалічної структури контакту з переходом від одного метастабільного квантового кристалічного стану до іншого. Кожен метастабільний стан точкового контакту Янсона характеризується певною величиною квантованої електропровідності [18, 41]. Тому протягом життя метастабільного стану електропровідність наноструктури залишається незмінною. При переході від одного метастабільного кристалічного стану до іншого електропровідність змінюється стрибкоподібно на певну величину квантів провідності. Після цього знову настає період спокою з постійним рівнем електропровідності протягом життя нового метастабільного кристалічного стану дендритного точкового контакту Янсона. Такий характер поведінки електропровідності призводить до появи оригінальної залежності електричного опору системи R від часу t [7]. Сходинок електропровідності в залежності $R(t)$ характеризує певний квантовий стан дендритного точкового контакту Янсона, а набір всіх сходинок показує сукупність всіх метастабільних квантових станів системи дендритних контактів, які формуються в певних умовах і є інтегральним портретом всієї системи [2]. При цьому, як було показано в роботі [2], зміна умов, наприклад, додавання газового агента призводить до появи нового

набору квантових станів дендритної точково-контактної системи, що виявляються в нових конкретних умовах. Додавання газу у реакційний об'єм відтворюваним чином змінює квантовий портрет всієї системи. Унікальність і відтворюваність квантового портрета об'єкта, що досліджується, може бути продемонстрована у вигляді гістограми провідності. Таким чином, квантування кондактансу дендритних точкових контактів Янсон служить новим квантовим механізмом селективного детектування газів і рідин.

1.7. Деякі принципи детектування газових середовищ.

Центральною ланкою будь-якого сенсорного приладу є чутливий елемент або перетворювач, де відбувається процес його взаємодії з речовиною, яка аналізується. Саме принцип роботи перетворювача характеризує тип сенсорного пристрою. Наприклад, механізм дії електрохімічних напівпровідникових сенсорів, які належать до одних з найбільш широко розповсюджених сенсорних аналогів, базується на перерозподілі електронної густини в чутливому елементі під час його взаємодії з аналізованою речовиною.

Експлуатаційні характеристики сенсорного пристрою значною мірою визначаються особливостями технічної реалізації чутливого елемента. Прагнення до оптимізації параметрів сенсорів призвело до їхньої мініатюризації, що було досягнуто здебільшого за рахунок плівкових технологій. Такий підхід був продиктований необхідністю підвищити ефективність процесів на поверхні перетворювача, пов'язаних з адсорбцією. Серйозну конкуренцію плівковим сенсорам уже становлять прилади на основі нанооб'єктів альтернативних конфігурацій. Ці структури дуже перспективні для вирішення широкого кола завдань завдяки наявності специфічних властивостей, не характерних для масивних зразків. Зокрема, висока питома поверхня зразків, сформованих на основі наноструктурних об'єктів, забезпечує їхню високу чутливість до газоподібних речовин [42].

Цікавим об'єктом для розробки сенсорів є також нанопровода. Дослідження показують, що сенсори на їхній основі мають величезний потенціал застосування у різноманітних областях. Вони можуть з успіхом використовуватися як детектори газових середовищ, для аналізу біохімічних об'єктів, у різних медичних технологіях і т. і. Безсумнівно, перехід до нанооб'єктів дає нові, невідомі досі можливості в області сенсорної техніки. У той же час, очевидно, що значне поліпшення параметрів розроблюваних пристроїв неможливе без залучення нових підходів, принципів і фізичних явищ. Якісно нові характеристики сенсорів можуть бути досягнуті лише з використанням передових фундаментальних науково-технічних досягнень, що не застосовувалися дотепер.

Дослідження сучасних сенсорних властивостей матеріалів 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 саме ті прилади, які побудовані на застосуванні сучасних сенсорних технологій, мають значні перспективи посісти провідне місце [12, 43-45]. Високий інтерес до практичного використання конкретних типів сенсорів виникає при виконанні відповідних умов, таких як простота конструкції та функціонування, економічна ефективність, портативність тощо.

Успіхи в суміжних областях (фізика твердого тіла, мікроелектроніка, мікропроцесорна техніка, матеріалознавство) призвели до появи широкого класу хімічних сенсорів (ХС) [46, 47]. Хімічні сенсори можуть працювати автономно, без втручання оператора, причому вони здатні бути пов'язані із системами накопичення й автоматизованої обробки інформації. Значення ХС

і створених на їхній основі аналізаторів у контролі стану навколишнього середовища й охороні здоров'я людини важко переоцінити.

ХС складається з хімічного селективного шару чутливого елемента, що дає відгук на присутність визначуваного компонента й зміну його вмісту, і фізичного перетворювача (трансд'юсера) [48]. Останній перетворює енергію, що виникає в ході реакції селективного шару з визначуваним компонентом, в електричний або світловий сигнал, що потім вимірюється за допомогою світлочутливого і/або електронного пристрою. Цей сигнал і є аналітичним, оскільки дає пряму інформацію про вміст середовища (розчину). ХС можуть працювати на принципах хімічних реакцій, коли аналітичний сигнал виникає внаслідок хімічної взаємодії визначуваного компонента із чутливим шаром, або на фізичних принципах, коли вимірюється фізичний параметр (поглинання або відбиття світла, маса, провідність). У першому випадку чутливий шар виконує функцію хімічного перетворювача. На основі ХС конструюють сенсорні аналізатори – прилади, призначені для визначення якої-небудь речовини в заданому діапазоні її концентрацій. Ці аналізатори можуть мати малі габарити (іноді наближаються до розмірів калькулятора або авторучки).

Серед ХС одержали поширення мініатюрні пристрої, побудовані на польових транзисторах [49]. Взаємодія визначуваного компонента з матеріалом затвора викликає зміну електричного поля в області затвора й, отже, граничного потенціалу й струму в транзисторі, що й обумовлює аналітичний сигнал. Ці пристрої чутливі до деяких газів, наприклад: H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S .

Оптичні ХС працюють на принципах поглинання світла, або відбиття первинного світлового потоку, або виникаючої люмінесценції [50]. Ці сенсори вигідно відрізняються від провідних сенсорів тим, що нечутливі до електромагнітних і радіаційних полів і здатні передавати аналітичний сигнал без викривлення на великі відстані. Крім того, вони мають невисоку вартість у порівнянні з деякими іншими типами ХС і можуть конкурувати з

останніми, особливо у випадках, коли застосування інших типів ХС неефективне. Серед оптичних ХС перспективне місце посідають сенсори на основі волоконної оптики.

В газових сенсорах резистивного типу механізм газової чутливості заснований на процесах адсорбції, яка супроводжується зміною концентрації носіїв заряду в поверхневому шарі напівпровідника [51, 52]. Це призводить до зміни електричної провідності чутливого елемента. В якості газочутливих елементів зазвичай використовуються напівпровідникові оксиди металів такі як, наприклад: CuO_2 , WO_3 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , тощо. Висока адсорбційна здатність поверхні оксидів обумовлена наявністю вільних електронів в зоні провідності, поверхневих і об'ємних кисневих вакансій, а також активно хемосорбованого кисню.

Розглянемо випадок, коли напівпровідниковий сенсор працює у контакті з повітрям. Найактивнішим компонентом у повітрі є молекули кисню, які взаємодіють з поверхнею 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.

Електропровідність широкозонних напівпровідників при температурах 300-800 К істотно залежить від стану поверхні оксидів, на яких відбуваються окислювально-відновні реакції [53, 54]. 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 [55, 56].

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 [57, 58]. При взаємодії гетероструктур з газовою фазою може змінюватися електронний стан як межі розподілу, так і об'єму шарів, які формують структуру.

1.8. Приклади роботи сучасних традиційних газових сенсорів

Газові сенсори мають дуже широкий спектр застосування – від великих виробництв до нанотехнологічних процесів. Вони можуть використовуватись, зокрема, як на небезпечних підприємствах, таких як

шахти, так і в достатньо безпечному середовищі лікарень у якості інструментів медичної діагностики. Серед розповсюджених задач, які успішно розв'язуються за допомогою сенсорних пристроїв слід зазначити виявлення горючих, легкозаймистих і токсичних газів. Цей тип пристроїв широко використовується в промисловості і тому їх можна знайти у різних місцях, навіть на нафтових платформах. В історії людства було немало випадків витоку шкідливих газів, що приводили до дуже страшних трагедій, тому застосування сенсорів, які можуть реагувати навіть на дуже малі зміни концентрації в повітрі, це порятунок для багатьох.

У загальному сенсі сенсорний пристрій має чутливий елемент, який може працювати на різних принципах, включаючи фотоіонізацію, інфрачервону спектроскопію, розповсюдження ультразвуку, електрохімічні реакції, провідність метал-оксидних структур, тощо [59]. Детектори газу можна класифікувати за механізмом роботи: хімічні, електрохімічні, оптичні, напівпровідникові, окислювальні, каталітичні, фотоіонізаційні, інфрачервоні, тощо. Їх також можна класифікувати за розмірами та доступністю: від дуже дорогих стаціонарних до маленьких та портативних з відносно низькою вартістю.

Портативні детектори завдяки їх розмірам можна тримати в руках або носити на одязі чи на поясі або ремені, і тому вони широко використовуються для моніторингу атмосфери навколо персоналу. Ці детектори газу зазвичай працюють автономно від батарейок. Вони генерують попереджувальні сигнали тривоги за допомогою звукових чи світлових імпульсів, коли виявляють небезпечні рівні парів газу. Детектори газу фіксованого типу можна використовувати для виявлення одного або кількох типів газу. Сповіщувачі фіксованого типу зазвичай встановлюються поблизу технологічної зони заводу чи диспетчерської, або зони, що підлягає захисту, наприклад житлової спальні. Як правило, промислові датчики встановлюються на стаціонарних конструкціях, а кабель з'єднує детектори з

системою диспетчерського контролю та збору даних для постійного моніторингу.

Один із принципів роботи електрохімічних газових сенсорів базується на процесі дифузії молекул газу, що досліджується, через пористу мембрану до електроду, який хімічно або окислюється, або відновлюється [50, 60]. Виробники можуть налаштовувати електрохімічні детектори газу, змінюючи дифузійний пористий бар'єр, щоб дозволити проводити виявлення речовини у певному діапазоні концентрації газу. Крім того, оскільки дифузійний бар'єр є фізичним/механічним бар'єром, детектори, як правило, більш стабільні та надійні протягом усього терміну служби сенсора, тому потребують менше обслуговування, ніж інші попередні технологічні розробки. Однак електрохімічні сенсори піддаються впливу корозійних процесів або хімічного забруднення і можуть прослужити лише 1–2 роки. Після цього з'являється потреба у їх заміні.

Сенсорні елементи з каталітичними кульками (пеллістори) зазвичай використовуються для вимірювання горючих газів, які є вибухонебезпечними, коли концентрації знаходяться між нижньою межею вибуховості (LEL) і верхньою межею вибуху (UEL). Принцип роботи полягає в тому, що активні та контрольні кульки, що містять котушки платинового дроту, розташовані на протилежних плечах мостової схеми Уїтстона та нагріваються до кількох сотень градусів Цельсія. Активна кулька містить каталізатор, який дозволяє горючим сполукам окислюватися, тим самим нагріваючи кульку ще більше та змінюючи її електричний опір. Результуюча різниця напруг між активними та пасивними кульками пропорційна концентрації всіх присутніх горючих газів і парів. Відібраний газ потрапляє в чутливий елемент через спечену металеву фритту, яка створює бар'єр для запобігання вибуху, коли прилад переноситься в атмосферу, яка містить горючі гази [61]. Пеллістори вимірюють практично всі горючі гази. При цьому вони більш чутливі до менших молекул, які швидше дифундують через агломераційний матеріал. Діапазони вимірюваної концентрації

зазвичай становлять від кількох сотень частин на мільйон до кількох об'ємних відсотків. Такі датчики є недорогими та міцними, але для перевірки їм потрібно мінімум кілька відсотків кисню в атмосфері, і вони можуть бути отруєні або пригнічені такими сполуками, як силікони, мінеральні кислоти, хлоровані органічні сполуки та сполуки сірки.

Напівпровідникові сенсорні елементи, також відомі як сенсори метал-оксид-напівпровідник (MOS) [62], виявляють гази за допомогою хімічної реакції, яка відбувається, коли газ вступає в безпосередній контакт із сенсором. Одним з найпоширеніших матеріалів, що використовуються в напівпровідникових чутливих елементах є діоксид олова. Електричний опір у таких сенсорах змінюється, коли вони вступають в контакт з газом, що контролюється. Наприклад, опір плівки діоксиду олова зазвичай становить близько 50 кОм на повітрі, але може впасти приблизно до 3,5 кОм у присутності 1% метану [63]. Ця зміна опору використовується для розрахунку концентрації газу, який досліджується. Напівпровідникові сенсори зазвичай використовуються для виявлення водню, кисню, парів алкоголю та шкідливих газів, таких як чадний газ. Сенсорні газоаналізатори на виявлення чадного газу є прикладом широкого застосування цього типу сенсорів [64]. Вони також використовуються в алкотестерах [65, 66]. Оскільки напівпровідникові сенсори мають контактувати з газом, щоб виявити його, вони працюють на меншій відстані, ніж інфрачервоні чи ультразвукові сенсори.

Газові сенсори мають також широке застосування в медицині. Серед напрямків медичного застосування сенсорів значне місце посідає медична діагностика. Перевага надається розробці неінвазивних методів діагностики. У цьому сенсі найбільш перспективним є використання газу, що видихається людиною. Існує два фундаментальних підходи до аналізу видихуваного газу. Це реєстрація окремих компонентів складної газової суміші, що можуть служити маркерами певних станів організму, та вимірювання сенсорного профілю, який надає інформацію про енергетичний стан газу, що

видихається. Спектральний профіль надає необхідну інформацію в режимі реального часу і забезпечує високу відтворюваність результатів [67, 68].

Вимірювання спектрального сенсорного профілю газу, що видихається людиною, виконується за допомогою квантових сенсорів. Поширення цього підходу на широке коло традиційних сенсорів має фундаментальні обмеження. Проблема у тому, що спектральні процеси – це квантові процеси, що відбуваються із перетворенням енергії. А це означає, що для їхньої реєстрації та аналізу потрібні відповідні інструменти. У той же час, традиційні сенсори і наносенсори, зважаючи на природу використовуваних ними принципів детектування, навряд чи здатні демонструвати спектральний характер відгуку. Сама природа функціонування традиційних сенсорів призводить до обмеження їх можливостей. У результаті традиційні електропровідні сенсори не можуть використовуватися для реєстрації спектральних процесів і, відповідно, спектральний підхід не може бути реалізований на їх основі. Профіль видихуваного газу, зареєстрований за допомогою точково-контактного сенсору, відображає квантові процеси з залученням взаємодії нерівноважних електронів з молекулами газового середовища, які адсорбовані на поверхні каналу провідності точкового контакту Янсона [69, 70]. Така взаємодія буде ефективною і здатною викликати відчутну зміну електропровідності точкового контакту в тому випадку, коли надмірну енергію електронів можна порівняти з енергією адсорбції молекул газу. У точковому контакті Янсона така ситуація стає реальною завдяки оригінальному розподілу потенціалу. Саме внаслідок такого розподілу при протіканні струму в контакті електрони можуть прискорюватися в електричному полі контакту та набувати енергію, яку можна порівняти з енергіями адсорбції молекул газу на поверхні контакту. Спостереження та реєстрація процесів взаємодії електронів провідності з молекулами газу, адсорбованими на поверхні каналу провідності, стають можливими завдяки іншій оригінальній властивості точкового контакту Янсона, вже зазначеній вище. Ця властивість полягає у просторовому поділі

нерівноважних процесів взаємодії квазічастинкових збуджень у контакті та процесів виділення тепла шляхом винесення останнього далеко за межі точкового контакту Янсона. Таку можливість забезпечує велика довжина вільного пробігу квазічастинок у контакті та винесення теплової енергії молекул газу з області контакту після їх десорбції.

1.9. Особливості роботи квантових сенсорів, що працюють на принципі зміни електричної провідності при кімнатній температурі

Квантові сенсори – це принципово нові детектори, в основі яких лежать фундаментальні квантові механізми та концепції. Саме квантові механізми забезпечують максимально високу ефективність таких пристроїв. Концепції квантового детектування створюють основу для розробки інноваційних моделей, які практично неможливо реалізувати шляхом створення традиційних сенсорів і наносенсорів.

Розглянемо деякі особливості роботи квантових чутливих елементів на прикладі електропровідних сенсорів. При зменшенні розмірів наноструктур, що використовуються в якості чутливих елементів сенсорів, змінюється природа їхньої поведінки аж до прояву квантових обмежень для руху носіїв заряду та появи квантових розмірних ефектів [10, 11]. Квантові обмеження виявляються у випадку, коли розмір області локалізації вільних електронів, наприклад, один з характерних розмірів чутливого елементу сенсора або частинок матеріалу сенсора, можна порівняти з довжиною хвилі де Бройля

$$\lambda_D = \hbar / (2mE)^{1/2}, \quad (1.5)$$

де \hbar – постійна Планка, m – ефективна маса електронів, E – енергія електронів. Для напівпровідників таким критерієм є Боровський радіус екситону. Як правило, довжина хвилі де Бройля у металах знаходиться в межах 0,1-10 нм, а величина Боровського радіусу екситону у напівпровідниках – 1-10 нм.

У наноструктурах вільний рух електронів може бути обмежений одним, двома або трьома напрямками. При зменшенні характерних розмірів нанооб'єкту енергія зв'язку екситону збільшується, внаслідок чого квантові обмеження можуть виявлятися навіть за кімнатних температур. Внаслідок квантових обмежень електрони, що знаходяться в обмеженій області простору, можуть займати лише дискретні рівні енергії. Обмеження вільного переміщення електронів та дискретність їх енергетичних станів на відміну від випадку вільного переміщення в масивних об'єктах призводить до відмінності властивостей чутливих наноструктурних елементів від їх масивних аналогів. Наприклад, наноструктурні сенсори виявляють хімічну активність, що значно відрізняється від масивних об'єктів [71]. У нанокристалічних матеріалах швидкість переносу заряду в основному визначається ефектами квантового обмеження і суттєво відрізняється від ситуації у класичних однорідних зразках, що характеризуються вільним рухом електронів. Як наслідок, у наноструктурних чутливих елементах стає можливим прояв нетрадиційних механізмів детектування. Це дозволяє розробляти нові принципи функціонування та напрямки роботи сенсорних пристроїв.

Одним із таких напрямків є підхід, що базується на енергетичних принципах детектування та аналізу [69]. Квантова система має набір метастабільних енергетичних станів, які формують її енергетичний портрет та однозначно її характеризують. Звідси випливає, що знання енергетичного портрета системи надає необмежені можливості для її розпізнавання та аналізу. Таким чином, можна зробити простий висновок – для ефективного детектування та аналізу системи достатньо визначити енергії метастабільних квантових станів [2]. Здавалося б, тепер у руках дослідника з'являється засіб розробки універсального інструменту, що здатен селективно детектувати будь-який квантовий об'єкт. Однак не все так просто. При кімнатних температурах у гру вступають конкуруючі явища, які приховують прояв квантових ефектів, і створення квантових інструментів дуже ускладнюється.

Наприклад, спостереження квантових ефектів в електричних провідниках при кімнатних температурах стає дуже проблематичним через конкуруючий вплив теплових явищ, які можуть викликати повне нівелювання квантової природи об'єкта. Це призводить до того, що в більшості випадків при кімнатних температурах електропровідні матеріали, відомі як один з найперспективніших об'єктів для створення хімічних сенсорів і наносенсорів, у класичному варіанті їх використання стають непридатними для реалізації квантових механізмів детектування та створення квантових сенсорів. До того ж, у традиційних сенсорах, на противагу вимогам щодо усунення теплових ефектів, здатних нівелювати прояв квантових процесів, часто використовують підхід, спрямований на нагрівання чутливого елемента з метою збільшення інтенсивності відгуку та прискорення десорбції атомів з поверхні чутливого елемента [72].

Щоб реалізувати енергетичну концепцію квантового детектування, необхідно мати інструмент визначення енергії конкретних станів досліджуваних об'єктів. У випадку сенсорів, що використовуються для детектування атомів і молекул, така інформація може накопичуватися за допомогою вимірювання енергії адсорбції атомів і молекул на поверхні сенсора або визначення енергії взаємодії систем квазічастинкових збуджень, що представляють матеріал сенсора і об'єкт, що аналізується. Найнаочніше це можна розглянути на прикладі сенсорів, що працюють на принципі зміни електропровідності [70].

Властивості традиційного електричного провідника значною мірою характеризуються двома основними системами квазічастинок – електронів та фононів. Ці системи квазічастинок мають квантові властивості. Система електронів визначає електропровідність провідника. Фонони описують коливання кристалічної ґратки матеріалу [31]. Квантові системи електронів і фононів у металі можуть бути інструментом для селективного детектування різних зовнішніх агентів [5, 6, 69]. Взаємодія електронів і фононів один з одним або з атомами та молекулами, що адсорбуються ззовні на поверхню

чутливого елемента сенсора, дозволяє отримати всю необхідну енергетичну інформацію про матеріал сенсора, а також дані для визначення агента, що аналізується [69]. Енергетичний підхід – це універсальний принцип, що забезпечує абсолютну селективність квантових сенсорів [2]. Така перспектива є дуже привабливою для створення інноваційних приладів. Проте реалізація цього принципу при кімнатних температурах має певні труднощі. Однією з головних перешкод у цьому випадку, як вже було сказано, є теплові ефекти. Тому, наприклад, щоб уникнути впливу теплових ефектів, дослідження квантових властивостей матеріалів зазвичай проводиться при низьких температурах [1].

Теплові ефекти здатні приховати нелінійні нерівноважні процеси в матеріалах і призвести до пригнічення квантових явищ, які можуть використовуватись у роботі чутливих елементів сенсорів. Одним із способів усунення такого негативного впливу може бути роз'єднання у просторі теплових та нерівноважних процесів, що характеризують квазічастинкові взаємодії зі зміною енергії.

Щоб реалізувати роботу електронів у якості зонду для реєстрації енергії фононів, що характеризують коливання атомів кристалічної ґратки або атомів, адсорбованих на поверхні детектора, необхідно створити нерівноважність електронної системи на рівні енергій фононів. При цьому не повинно бути прояву ефектів розігріву кристалічної ґратки. Іншими словами, електрони повинні мати надмірну енергію, яку вони могли б передати фононам та призвести до зміни їхнього енергетичного стану. При цьому нерівноважні енергетичні процеси, що є результатом такої взаємодії, та теплові процеси, що викликають хаотичні коливання атомів та порушують взаємодію систем квазічастинок у чистому вигляді, мають бути рознесені у просторі. У рамках однорідного провідника таку ситуацію реалізувати навряд чи можливо навіть за низьких температур. У той же час у неоднорідній провідній системі поділ у просторі теплових та нерівноважних процесів може бути успішно досягнутий. Прикладом такої системи є точковий контакт

Янсона [3, 31]. Істотною відмінністю точкового контакту Янсона від випадку однорідного провідника є можливість розділити у просторі теплові та нелінійні струмові явища, пов'язані з нерівноважністю електронного газу [28].

Гіпотетично, у випадку однорідного провідника, навіть якби було можливо отримати електрони з надмірними енергіями, достатніми для порушення коливань решітки, практично неможливо реалізувати спостереження нелінійної вольт-амперної характеристики (ВАХ) однорідного зразка, оскільки вже на початковому етапі реєстрації ВАХ сталося б руйнування (плавлення) матеріалу досліджуваного об'єкта. Це пов'язано з тим, що в однорідному провіднику процеси непружного розсіювання електронів, що формують електричний опір провідника, та процеси енергетичної релаксації поєднані у просторі та відбуваються по всьому об'єму зразка. На практиці однорідний зразок встигне розплавитися до того, як електронний газ зможе придбати надмірну енергію, що порівняна з енергією коливань решітки. Дійсно, для того щоб електрони могли придбати в електричному полі надлишкову енергію, порівняну з характерними енергіями фононів $\hbar\omega_D$, необхідно забезпечити щільність струму порядку 10^9 А/см², що випливає із співвідношення $eEl \sim \hbar\omega_D$ [1]. Плавлення металу настає вже при щільності струму порядку $10\text{-}10^3$ А/см², тобто середні надлишкові енергії електронів, які можуть досягатися на практиці в однорідному випадку, є малими в порівнянні з характерними фононними енергіями. Таким чином, теплові явища є серйозною перешкодою реалізації квантових ефектів.

Щоб уникнути впливу теплових ефектів, необхідно передусім забезпечити бездефектність та однорідність кристалічної структури зразка. Це дозволяє досягти великих довжин пробігу носіїв заряду у провідниках. Бездефектність та однорідність кристалічної структури можуть бути реалізовані у високо досконалих монокристалах. Плівкові структури, які дуже часто використовуються для створення сенсорів, вже не є такими,

виходячи з технології їх виготовлення. Довжина вільного пробігу електронів у таких об'єктах набагато менша, ніж у монокристалічних зразках.

Величина довжини вільного пробігу електронів у металі є обмежуючим чинником спостереження квантових ефектів. Вона визначає можливість реалізації балістичного режиму протікання струму в провіднику, що дозволяє у ряді випадків уникнути впливу теплових ефектів. В ідеалі, що більша довжина вільного пробігу носіїв заряду, то простіше розділити теплові та струмові явища, зумовлені нерівноважністю електронного газу. Точковий контакт Янсона дозволяє досягти цього в малій нанорозмірній області простору за рахунок неоднорідності своєї структури та унікальних фізичних властивостей. Як зазначалося, точковий контакт Янсона – це нанооб'єкт, що має характерні розміри, які охоплюють діапазон від розмірів одного атома до кількох десятків нанометрів [3]. В області низьких температур, наприклад, при 4.2К (температура рідкого гелію), довжина вільного пробігу електронів у металах може досягати величини мікрометрів і вище. В цьому випадку діаметр d точкового контакту Янсона з хорошим запасом відповідає співвідношенню $d \ll l$, при якому реалізується балістичний режим протікання струму [28]. В результаті, у балістичному режимі створюється сприятлива ситуація, коли у малій області матеріалу можуть у чистому вигляді відбуватися спектральні квантові явища взаємодії електронів з фононами. Електрони розсіюються на фононах, передають їм свою надмірну енергію, набуту в електричному полі точкового контакту Янсона, і збуджують коливання атомів контакту. При цьому за рахунок великої довжини вільного пробігу фононів теплова енергія виноситься далеко за межі контакту і поглинається масивними берегами-електродами, що забезпечує відсутність розігріву матеріалу контакту. Завдяки цьому квантові явища електрон-фононної взаємодії можуть бути легко зареєстровані, забезпечуючи реалізацію мікроконтактної спектроскопії Янсона [31, 73].

При кімнатних температурах реалізувати балістичний режим протікання струму набагато складніше, оскільки при цьому довжина вільного

пробігу електронів значно зменшується у порівнянні з ситуацією в умовах низьких температур. Тим не менш, спеціальна технологія, запропонована в роботі [7], дозволяє створити, наприклад, дендритний точковий контакт Янсона з ідеальною кристалічною структурою, в якій може бути досягнута максимальна для даних умов довжина вільного пробігу електронів. За оцінками в роботі [74], при кімнатній температурі довжина вільного пробігу електронів у чистій міді досягає 300 Å. Це означає, що у дендритних точкових контактах Янсона, що мають ідеальну кристалічну структуру, ми можемо отримати балістичний режим протікання струму у діапазоні опорів 10 Ом - 12,9 кОм. Електрохімічний синтез матеріалу під час створення точкових контактів Янсона забезпечує ідеальну кристалічну структуру і бездефектність матеріалу в області контакту. Це дозволяє розділити нелінійні струмові явища в контакті та теплові ефекти шляхом перенесення проявів останніх у простір далеко за межами контакту. В результаті точковий контакт Янсона може бути використаний як чутливий елемент квантового сенсора, що ефективно працює при кімнатній температурі [2, 68, 69]. При цьому слід зазначити, що використання багаторазово апробованої технології мікроконтактної спектроскопії Янсона забезпечує створення точкових контактів з добре відтворюваними властивостями. Внаслідок цього можуть бути легко виготовлені наноструктурні точково-контактні сенсори, в яких спостерігаються ефекти квантового обмеження [2, 7].

1.10. Постановка завдань

Останні десятиріччя спостерігається активне зростання кількості досліджень та наукоємних розробок у сфері сенсорики. Ця тенденція яскраво виявила себе на прикладі одного з найбільш перспективних типів хімічних сенсорів, що функціонують на принципі зміни електропровідності під дією речовини, що аналізується. На відміну від традиційних сенсорів, які зазвичай орієнтовані на виявлення однокомпонентних агентів, квантові сенсори

завдяки своїм унікальним властивостям можуть бути здатні вирішити проблему детектування складних газових сумішей, що є доволі обнадійливим для їх подальшого широкого використання. З огляду на таку велику перспективність квантових пристроїв були сформульовані мета та завдання даної дисертаційної роботи, предметом дослідження якої стали квантові дендритні точкові контакти Янсона.

Метою дисертаційної роботи є вивчення електричної провідності дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту, спрямоване на виявлення сенсорних властивостей цих наноструктур. Справа в тому, що циклічний комутаційний ефект надає унікальні можливості для спостереження квантових перетворень у структурі та електричних властивостях дендритних точкових контактів Янсона у режимі реального часу. Таким чином, цей ефект стає необхідним інструментом для спостереження реакції квантового об'єкта на вплив зовнішнього середовища. Унікальність ситуації полягає також в тому, що в точкових контактах Янсона реалізується стан з надвисокою густиною струму, що не призводить до руйнації контакту на протигагу однорідним зразкам, які в таких умовах неодмінно миттєво будуть зруйновані.

Для досягнення цієї мети були сформульовані і поставлені наступні завдання:

- дослідити електричну провідність дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту без впливу та під час дії зовнішнього газового середовища;
- здійснити пошук квантових сенсорних ефектів у електропровідності дендритних точкових контактів Янсона;
- розробити феноменологічну модель процесів, що важливі для прояву виявлених сенсорних ефектів;
- провести перевірку можливості практичного застосування виявлених квантових сенсорних ефектів. Для цього потрібно розробити прототип нового квантового сенсора, чутливим

елементом якого є дендритний точковий контакт Янсона, та дослідити його сенсорні властивості.

Виконання поставлених задач, які поєднують у собі фундаментальну компоненту та перевірку можливості практичного застосування виявлених ефектів, забезпечує високу актуальність та перспективність дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ

2.1. Способи створення точкових контактів Янсона

В арсеналі експериментальної фізики існує декілька методів створення точкових контактів Янсона. Вибір метода звичайно залежить від багатьох факторів, таких, наприклад, як умови проведення досліджень, або матеріал електродів, що запланований до використання. Важливу роль при виборі метода також відіграє задача, яка стоїть перед дослідником. В даній роботі використовувався метод голка-ковадло, модифікований під умови проведення експериментів, хоча циклічний комутаційний ефект можливо спостерігати і в конфігурації методу Чубова та з використанням інших технічних засобів. Тому не буде зайвим стисло розглянути відповідні методи.

Одним із широко використовуваних у МКС Янсона є розривний метод або *break junction*, який застосовується, коли потрібно створити контакти надмалого розміру та з гарантовано заданою геометрією [36]. Специфіка цього методу полягає в тому, що точкові контакти створюються шляхом розриву монолітного провідника у місці звуження і подальшого зведення електродів, що виникли внаслідок розриву, до моменту появи прямої провідності. Цей спосіб створення точкових контактів дозволяє точно контролювати розміри мікро(нано)звуження провідника навіть до одноатомного рівня завдяки точному вимірюванню квантованої електричної провідності надмалих точково-контактних зразків. Його відрізняє підвищена механічна стабільність атомно-розмірних контактів, що створюються. Проте він має і свої недоліки. Серед ускладнень, що мають місце при його використанні, слід зазначити тривалість процесу виготовлення зразків. Зокрема, на підготовку електродів за цим методом потрібно витратити значно більше часу та зусиль, ніж, наприклад, у методі Чубова [75]. Метод

«break junction» потребує додаткового обладнання для попередньої обробки електродів перед його застосуванням.

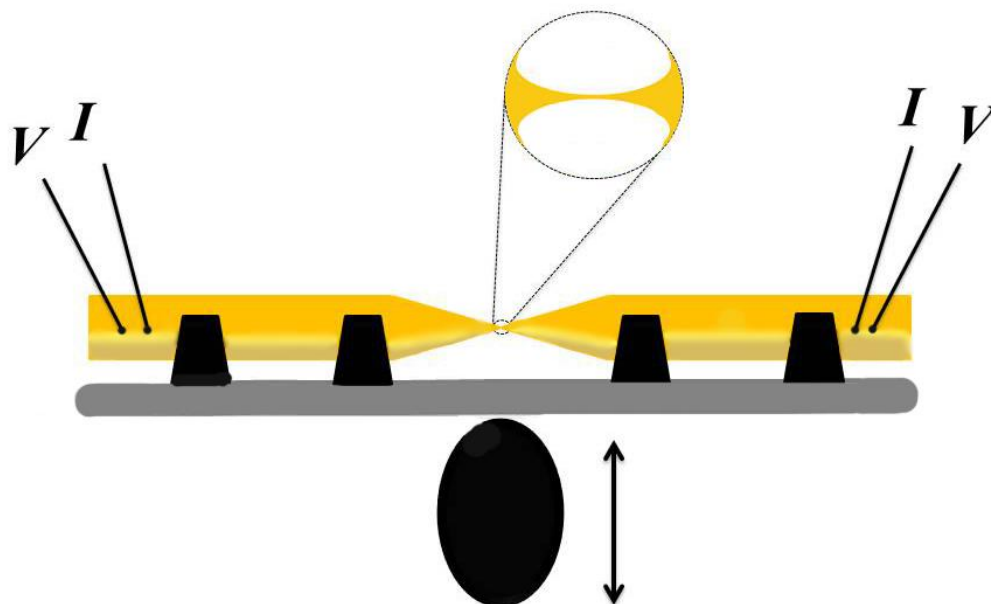


Рис. 2.1 Метод «break junction».

Оскільки "місце" розриву монолітного електроду доводиться робити вручну, це також зумовлює ряд проблем, що пов'язані з можливістю механічної деформації матеріалу. Внаслідок такої обробки, кристалічна решітка матеріалу, що досліджується, також зазнає деформації. Це, відповідно, впливає на якість експериментальних результатів. Тому, щоб позбутися впливу деформації та дефектів, дротяний електрод відпалюється при певній для кожного матеріалу температурі, яка, як правило, дорівнює половині температури плавлення матеріалу. Процес відпалу триває кілька годин. Після цього дріт з надрізом підлягає очищенню шляхом хімічної обробки у певному розчині. Очищений зразок закріплюється спеціальним клеєм на підкладці. Також потрібно зазначити, що при багаторазовому зведенні-розведенні частин електрода у місці розриву виникає пластична деформація матеріалу, що супроводжується зростанням концентрації дефектів та зниженням довжини вільного пробігу носіїв струму в

новоствореному точковому контакті. Ще одним обмеженням для цього методу є неможливість його застосування до гетероконтактів.

Доволі популярним є метод, який був винайдений П.М. Чубовим у 1979 р. [75, 76], який ще має назву метод зсуву Чубова. При використанні зсувної методики точкові контакти Янсона створюються між масивними металевими електродами високої чистоти шляхом їх торкання боковими поверхнями та подальшого зсуву один щодо одного (рис 2.2).

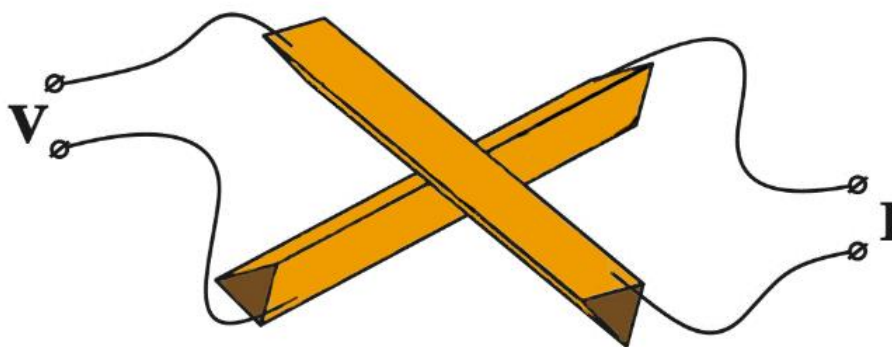


Рис. 2.2. Метод зсуву Чубова.

Як правило, електроди вирізаються на електроіскровому верстаті і мають форму призми розміром $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$. В результаті розвитку зсувного методу та його адаптації до різних умов була реалізована одна з основних переваг даної технології при проведенні експерименту, що полягає у можливості створення великої кількості якісних зразків за короткий проміжок часу на тих самих електродах під час одного експерименту. При створенні зразків за методикою зсуву Чубова має місце ефективне видалення

діелектричного шару з області точкового контакту. Процес супроводжується суттєво меншою деформацією матеріалу порівняно з контактами «голка-ковадло». У разі застосування зсувного методу метал у контакті після його створення може бути в такому ж хорошому стані, яким він був до цього у однорідних електродах, тобто стан металу в контакті практично не відрізняється від стану металу в глибині електродів. Це забезпечує створення великої кількості точкових контактів Янсона з яскраво вираженими спектральними та газочутливими властивостями.

Метод голка-ковадло є одним із перших методів, що були застосовані та розвинуті у МКС Янсона. Цей метод, як і раніше, продовжує широко використовуватись не тільки у МКС Янсона, а й в дослідженнях з мікроконтактного газочутливого ефекту [1, 3, 31, 77]. Для створення точкових контактів Янсона за цим методом звичайно використовують два металеві електроди, один з яких виготовляється у вигляді голки з радіусом вістря порядку 1 мкм, а другий, ковадло, виготовляється плоским і містить добре оброблену та дзеркально відполіровану поверхню. У модифікації методу, що використовувався у дисертаційній роботі, частина поверхні ковадла має невелике заглиблення для розміщення електроліту. У той же час, у традиційному варіанті технології створення контактів за методом «голка-ковадло» поверхня контрелектроду повинна бути ідеально гладкою і не має заглиблення. При створенні дендритних точкових контактів Янсона за модифікованим методом «голка-ковадло» вістря голки розташовується над центром заглиблення у поверхні ковадла (рис. 2.3).

Загалом за нормальних умов поверхні електродів вкриті шаром оксиду або продуктів взаємодії матеріалів, з яких вони виготовлені, з компонентами атмосфери. На практиці величина опору створюваних контактів значною мірою залежить від складу та товщини цього шару. Оксид виконує важливу

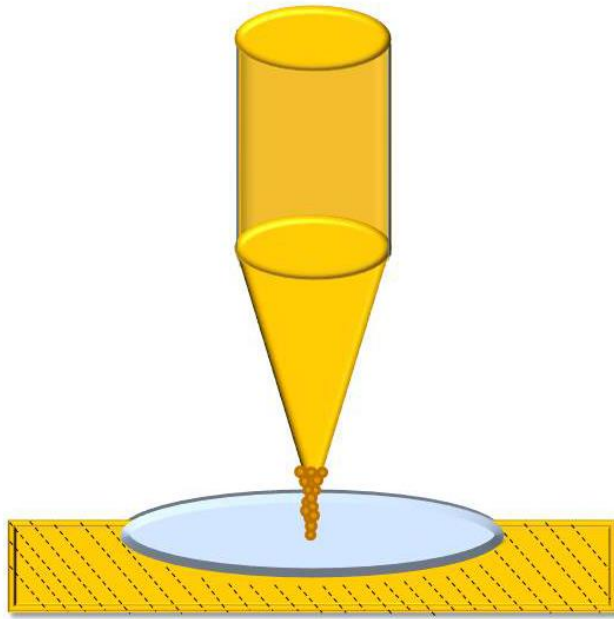


Рис. 2.3. Метод голка-ковадло, адаптований для створення дендритних зразків.

опорну функцію у процесі механічної стабілізації прямого металевого контакту. Контакт «голка-ковадло» створюється при продавленні оксиду в області найбільших механічних напруг між електродами.

До недоліків методу «голка-ковадло» відноситься висока ймовірність деформації голки під час притискання електродів (рис. 2.4), що призводить до небажаного збільшення концентрації дефектів структури матеріалу в контактній області та пов'язаного з цим зменшення довжини вільного пробігу носіїв заряду. В результаті це обмежує кількість одержуваних в одному експериментальному циклі точкових контактів, що володіють спектральними та газочутливими властивостями.

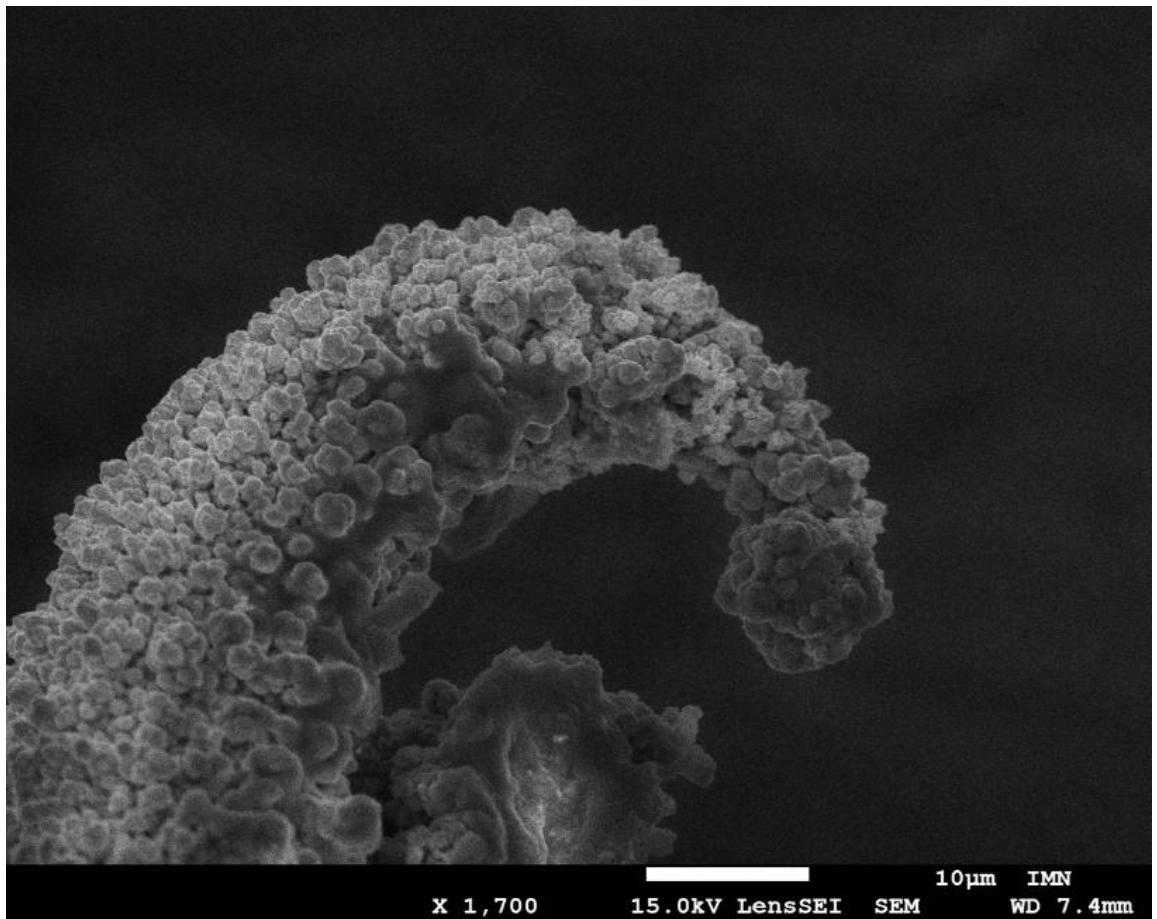


Рис. 2.4. SEM фото вістря голки при механічній деформації.

При виникненні деформації вістря голки необхідно призупинити дослідження та провести її повторну хіміко-механічну обробку. У результаті це ускладнює експеримент, збільшує його тривалість і трудомісткість. Перевагою методу «голка-ковадло» є можливість створення точкових контактів Янсона, орієнтованих уздовж певних кристалографічних напрямків. До переваг методу також потрібно додати можливість створення гетероконтактів.

Дендритні точкові контакти Янсона (рис. 2.5) можна створювати у різноманітних розчинах електролітів, які знаходяться між двома електродами, при протіканні струму через всю систему «електрод-електроліт-електрод» до появи прямої електронної провідності [7, 12].

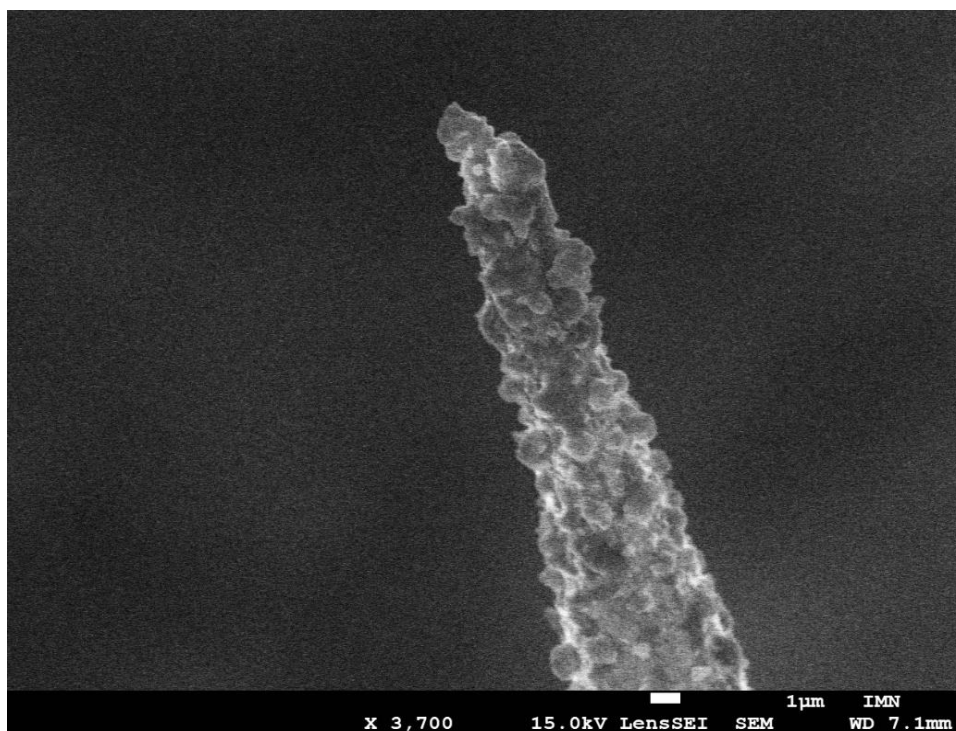


Рис. 2.5 SEM зображення вістря голки, на який видно дендрити.

Найбільша відмінність розробленого у нашій науковій групі методу створення дендритних точкових контактів Янсона від зазначених та інших традиційних методів полягає в тому, що дендритні точкові контакти Янсона виготовляються без будь-якого механічного впливу дослідника. Науковець лише задає параметри процесу росту дендрита та очікує появи контакту. Досліднику треба лише вмонтувати досліджувані електроди в спеціальний пристрій, додати електроліт в спеціально відведене для цього місце та увімкнути струм. Таким чином можливо отримувати дендритні точкові контакти Янсона з атомно-роздільною здатністю [7]. В таких контактах під час росту дендрита формується довершена кристалічна структура. Під час створення дендритного точкового контакту Янсона в рідкому середовищі виникає наноструктурна безщілинна електродна система, що є якісно новим фізичним об'єктом, який утворюється на основі каналу провідності точкового контакту Янсона, що занурений в рідину [2, 7]. Електрохімічна безщілинна електродна система може працювати в умовах надвисоких густин

струму та значного падіння напруги на коротких нанометрових відстанях [12], які недосяжні для всіх відомих сучасних електрохімічних комірок [78]. Унікальні фундаментальні властивості дендритних точкових контактів Янсона стали передумовою до створення новітніх сенсорних технологій, які не мають аналогів на даний час.

До недоліків процесу створення дендритного точкового контакту слід зазначити складність «збирання» продуктів реакції дендритного точкового контакту через неможливість безпечного видалення електроліту без пошкоджень дендрита. Але це скоріше не недолік самої технології, а складність, яка виникає при намаганні розширити перелік об'єктів у подальших дослідженнях. До недоліків також слід віднести можливий вплив умов навколишнього середовища на процес, зокрема, температуру протікання хімічної реакції. Однак саме завдяки росту та розчиненню дендритних точкових контактів був відкритий і успішно досліджується електрохімічний циклічний комутаційний ефект, який супроводжується процесами, що керуються квантовим оболонковим ефектом [2, 7, 79].

Вибір способу створення дендритних точкових контактів Янсона для проведення дисертаційних експериментів був обумовлений вимогами поставленого завдання. Специфічні особливості створення дендритних точкових контактів Янсона будуть наведені в розділах, що стосуються окремих експериментальних досліджень, які виконувались в даній дисертаційній роботі.

2.2. Підготовка електродів

Для створення точкових контактів Янсона насамперед необхідно підготувати спеціальні робочі інструменти та аксесуари. При використанні методу голка-ковадло у якості елементів технології синтезу дендритних точкових контактів Янсона на початковому етапі підготовки основна увага приділялась виготовленню та обробці голчастого та плоского електродів. Для

створення голчастого електрода оптимально підходить мідний дріт діаметром 0,1-0,3 мм. У нашому випадку ми використовували дріт діаметром 0,22 мм. Як показує практика, мідний дріт, незважаючи на велику кількість дефектів, що виникають у ньому в процесі виготовлення, забезпечує досить велику довжину вільного пробігу електронів при протіканні струму.

Підготовка плоского електрода-ковадла у наших експериментах дещо відрізнялась від звичайної технології методу «голка-ковадло» та мала свої особливості. Звичайно для приготування цього електроду використовувалась мідна пластина, яка мала розміри 10x5x2 мм³. У центрі пластини створювалось заглиблення сферичної форми діаметром 2 мм на величину у 75-85% від товщини самої пластини. Заглиблення виконувало роль своєрідної мідної ванни для розміщення електроліту та забезпечувало можливість контролю кількості електроліту, що використовувався у різних експериментах.

Монтаж голчастого електрода та його підготовка до експерименту виконувались наступним чином. Процес включав два етапи: механічний монтаж електроду та подальша технологічна обробка, метою якої було приведення електродного зразка до стану, що відповідає умовам проведення експерименту. На етапі монтажу проводилось закріплення голчастого електрода на демпфері. Демпфер служив для стабілізації точково-контактних зразків в часі та послаблення можливого впливу зовнішніх механічних коливань на стабільність дендритних точкових контактів Янсона, що створюються під час експериментів. Він виготовлявся у вигляді пружини, що мала звичайно 3-5 витків. Матеріалом демпферу служила берилієва бронза, яка володіє достатньою гнучкістю і практично не втрачає цієї властивості протягом тривалого часу. Далі демпфер з електродом монтувався на підкладку з матеріалу, який має високу електричну провідність. Таким вимогам добре відповідає звичайна мідь. Підкладка виконувала роль тримача електроду та забезпечувала його легкий та швидкий монтаж у комірку. Перед

використанням поверхня підкладки очищалась від можливого забруднення та оксидів механічними та хімічними засобами в залежності від потреби.

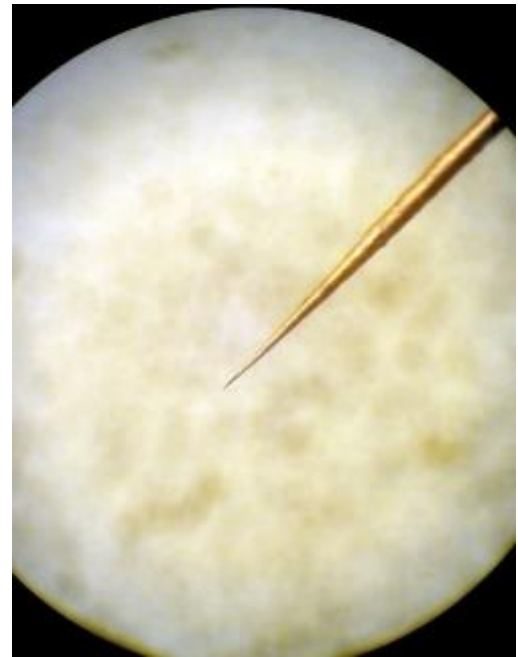
Важливим елементом технологічного процесу підготовки голчастого електроду до експерименту було очищення його поверхні від оксидів та загострення самої голки. Звичайно для цього було достатньо хімічних засобів. Процес загострення мідного електроду відбувався електрохімічним шляхом у слабкому розчині азотної кислоти, що розведена чистою (бідистильованою) водою у пропорції 1:1. Особливістю електрохімічного процесу на цьому етапі було використання спиралеподібного мідного електроду у якості катоду (рис. 2.6 а), що забезпечував рівномірну очистку та полірування бічної поверхні голчастого електроду, який був підключений у електричний ланцюг як анод, з відповідним загостренням вістря голки (рис. 2.6 б). Процес електрохімічної обробки дозволяв отримати загострення голки з діаметром на верхівці на рівні 1 мкм.

Після очищення поверхні ковадла, яке також проводилось у слабкому розчині азотної кислоти, обидва електроди промивалися у дистильованій воді та спирті. Після цього відбувався їх монтаж в робочу комірку. Наступним кроком було додавання чистої (дистильованої, або бідистильованої) води у заглиблення на поверхні електроду-ковадла. Вода додавалась за допомогою шприца до повного заповнення всього об'єму заглиблення.

Оскільки у більшості дисертаційних експериментів ми використовували чисту воду замість електроліту, слід звернути увагу на підґрунтя такого підходу. Проведення експериментів з використанням чистої води у якості середовища для створення дендритних точкових контактів Янсона було спрямоване на запобігання можливого впливу домішок та побічних ефектів. У звичайних умовах протікання електрохімічних процесів у чистій воді неможливо, що обумовлено наднизькою електропровідністю цієї рідини. Однак на нанорозмірному рівні, який має місце при синтезі дендритних



a



b

Рис. 2.6. Зразок катоду для електрохімічної обробки голчастого електроду (a) та загальний вигляд голки після такої підготовки (b).

точкових контактів Янсона, вода в місті створення цієї наноструктури представляє собою не діелектричне середовище, а електроліт з іонами міді, що забезпечують протікання електрохімічних реакцій в малій нанорозмірній області [79]. Справа в тому, що при розміщенні голчастого електроду у чистій воді ми маємо наступну ситуацію. У вузлах кристалічної ґратки електроду знаходяться позитивно заряджені іони міді. При розміщенні мідного електроду у воді дипольні молекули води виривають позитивні іони металу, гідратуєчи їх. Завдяки цьому у нанорозмірному просторі створюються умови, достатні для протікання електрохімічних реакцій. Таким чином, гідратовані іони міді в даному випадку відіграють важливу роль у процесах синтезу та розчинення дендритного точкового контакту Янсона під час циклічного комутаційного ефекту. В кінцевому рахунку, за допомогою цих процесів вдається опосередковано реєструвати енергетичні характеристики точково-контактної квантової системи.

На заключному етапі підготовки до проведення експерименту проводились технологічні операції з залученням у процес комірки з змонтованими у ній голкою та ковадлом. Комірка щільно зачинялась та відкачувалась вакуумним насосом до рівня 10^{-3} мм рт. ст. При досягненні такого вакууму спостерігалось замерзання краплі чистої води у ванні-заглибленні ковадла. Це свідчило про те, що вода очистилась від компонентів газів оточуючого повітря, що проникають до неї під час підготовки електродів та комірки до експерименту. Відповідно, ці газові домішки видалялись із комірки за допомогою вакуумного насосу. Остаточо, щоб надійно очистити внутрішній об'єм комірки від летючих домішок, що могли залишитись у комірці, проводилась її обробка потоком інертного газу. У якості інертного газу найчастіше використовувався аргон.

Наведемо також деякі особливості процесу безпосереднього створення дендритних точкових контактів Янсона на початковій стадії експерименту. За допомогою пристрою прецизійного переміщення електродів, що змонтований на комірці [2], максимально повільно та акуратно опускали голку у напрямку ковадла до першого торкання. Процес торкання визначався за різким падінням опору структури, що виникала. Після цього дуже плавно проводилось переміщення голки у зворотному напрямі таким чином, щоб відстань між електродами була якнайменша після розриву прямої провідності, тобто досягненні опору структури вищого за опір одноатомного контакту, що дорівнює 12,9 кОм [35]. У цьому разі «запуск» циклічного комутаційного ефекту [7] відбувався через короткий час після початку пропускання струму в системі. Зазвичай цей час коливався від кількох секунд до кількох хвилин.

2.3. Установка для дослідження електричних та сенсорних властивостей дендритних точкових контактів Янсона

Реєстрація результатів експериментальних досліджень проводилась з використанням наявного мікроконтактного спектрометра [80]. Мікроконтактний спектрометр – це набір електронного обладнання, об'єднаного в єдину експериментальну установку, яка дозволяє досліджувати характеристики точкових контактів Янсона. На даний час – це багатофункціональна установка, що відповідає найвищим світовим вимогам, встановленим до відповідного наукового устаткування в провідних лабораторіях світу.

У класичному варіанті мікроконтактний спектрометр працює у багатоканальному режимі і складається зі схем для реєстрації ВАХ точкових контактів Янсона, першої та другої похідної ВАХ, надлишкового струму в надпровідному стані, тощо. Цей багатофункціональний комплекс призначений для вирішення широкого спектра задач, серед яких, зокрема, дослідження твердих тіл за 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, електрохімічний циклічний комутаційний ефект, квантовий оболонковий ефект, поляризацію спіна, параметри об'єктів в надпровідному стані, розмірні ефекти, тощо. Процес вимірювань повністю автоматизований.

Виходячи із постановки задачі, в дисертаційній роботі для реєстрації результатів був використаний канал мікроконтактного спектрометра для вимірювання ВАХ точкових контактів Янсона. Блок-схема каналу вимірювання ВАХ представлена на рис. 2.7. Схема включає точковий контакт Янсона, джерело розгортання струму, мультиметри Keithley

DMM6500 та персональний комп'ютер. Зазвичай у експериментах з МКС Янсона при реєстрації ВАХ через контакт протікає постійний струм, який може бути лінійно розгорнутий у широкому діапазоні. Розгортання струму



Рис. 2.7. Загальна схема каналу вимірювання ВАХ мікроконтактного спектрометра. 1 – точковий контакт Янсона, сформований за методом зсуву Чубова; 2 – джерело струму; 3, 4 – мультиметри Keithley DMM6500; 5 – персональний комп'ютер.

забезпечувалось прецизійним джерелом (генератором) струму. Цей прилад розроблено та виготовлено в рамках проєкту НАТО членами нашої наукової групи. Джерело струму надавало можливість встановлювати будь-яку величину струму в межах від «-3А» до «+3А» із кроком 10 рА. В наших дослідження наряду з цією опцією використовувався режим проведення експериментів з заданим значенням постійного струму через дендритну точково-контактну систему. Зазначимо, що при цьому величина струму не змінювалась протягом всього часу проведення тривалого експерименту, незважаючи на циклічну зміну опору дендритного точкового контакту Янсона на кілька порядків. Це забезпечувалось високими технічними параметрами та стабільністю джерела живлення.

Канал мікроконтактного спектрометра, що забезпечує вимірювання ВАХ точкового контакту Янсона, працює наступним чином. Постійний струм від джерела струму 2 подається на точковий контакт Янсона 1, який підключений у електричний ланцюг за класичною 4-х зондовою схемою, тобто має 2 струмові підводи та 2 підводи для вимірювання напруги. Ця схема забезпечує відсутність вкладу опору струмонесучих проводів у електричні характеристики об'єкту, що досліджується. Мультиметр 3 фіксує різницю падіння потенціалів в точковому контакті 1. Мультиметр 4 вимірює струм, який протікає в електричному контурі точкового контакту Янсона. При правильному налаштуванні електричного ланцюга та всіх приладів покази величини струму на генераторі розгортання струму 2 та на мультиметрі 4 мають співпадати. Сигнали напруги та струму, що вимірюються мультиметрами Keithley DMM6500 подаються на персональний комп'ютер, де реєструються за допомогою оригінального програмного забезпечення, розробленого у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України. Швидкість реєстрації даних в комп'ютері знаходиться на рівні 30 точок за секунду. Це дозволяє забезпечувати високу достовірність результатів при проведенні сенсорних експериментів.

Програмне забезпечення працює в операційному середовищі Microsoft Windows та забезпечує автоматизацію процесу реєстрації даних. Воно дозволяє виконувати одночасну реєстрацію всіх експериментальних даних, що вимірюються під час проведення наукового дослідження та використовуються у подальшому в якості вихідних матеріалів для аналітичних процедур. Програмне забезпечення спрямоване на реалізацію декількох важливих функцій, серед яких слід звернути увагу на:

- управління процесом проведення експерименту і фіксацію результатів в один з файлів архівної бази;
- визначення калібрувальних коефіцієнтів для характеристик, що реєструються;

- візуалізацію даних під час проведення експерименту. Завдяки програмному забезпеченню, є можливість спостерігати на екрані монітору за основними характеристиками досліджуваного об'єкта, як в числовому, так і графічному форматах;

- забезпечення можливостей подальшої роботи з даними архівної бази.

Процес підготовки та проведення експерименту з дослідження дендритних точкових контактів Янсона включає в себе наступні стадії:

- введення інформації про експеримент у діалогове вікно програми;

- реєстрація усіх необхідних залежностей і керування цим процесом в ході експерименту;

- запис інформації про проведення експерименту в поточний файл бази даних.

Загальний вигляд діалогового вікна програми під час проведення експерименту показаний на рис. 2.8.

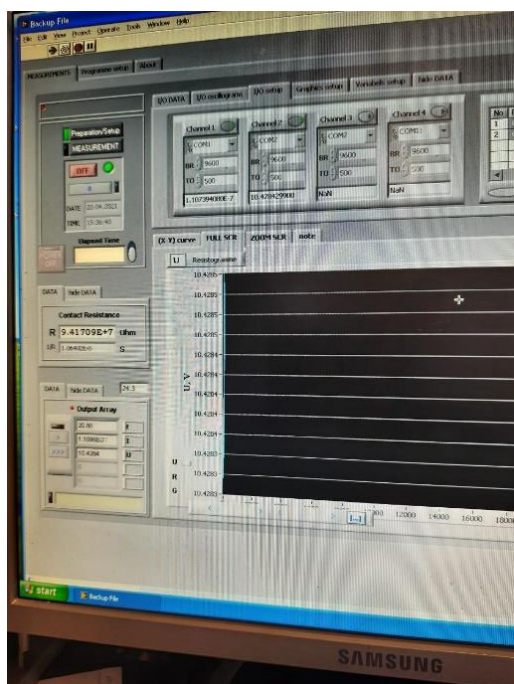


Рис. 2.8. Загальний вигляд діалогового вікна програми, що використовувалась для проведення досліджень сенсорних властивостей дендритних точково-контактних наноструктур.

Програма надає можливість відкривати (закривати) вікна графіків, змінювати інтервал реєстрації характеристик, не зупиняючи експеримент. При перегляді результатів, що реєструються під час експерименту, надається

можливість спільного перегляду графіків окремих експериментів у режимах накладання та зсуву. Це дозволяє оперативно проводити попередній аналіз даних і корегувати хід експерименту.

Робота з матеріалами бази даних після проведення експерименту включає перегляд результатів експериментів, експорт даних, а також видалення з бази забракованих дослідником результатів.

2.4. Досліди в газових середовищах

Відкриття у 2006 році мікроконтактного газочутливого ефекту [5] надало великий поштовх до розвитку нового напрямку досліджень властивостей точкових контактів Янсона в газових середовищах при кімнатних температурах. Фундаментальні властивості точкових контактів Янсона створили надійні передумови для застосування їх в якості сенсорів нового типу, які забезпечили реалізацію інноваційних квантових підходів в сенсорній техніці. При проведенні відповідних досліджень важливу роль відіграли оригінальні інструменти, що створювались для вирішення задач, нетрадиційних для класичної сенсорики.

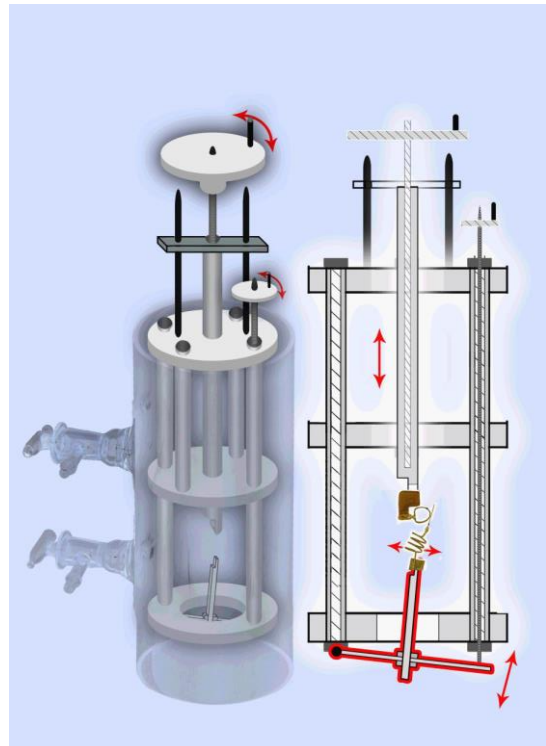
Одним з таких інструментів є спеціальна комірка, що була розроблена в нашій науковій групі для дослідження сенсорних властивостей точкових контактів Янсона в газових середовищах (рис. 2.9а) [2]. Комірка представляє собою скляну колбу з двома кранами для входу та виходу газу, що досліджується.

Точкові контакти Янсона створюються всередині комірки за допомогою спеціального пристрою (рис. 2.9 б), який забезпечує мікрозміщення електродів один відносно одного та плавне регулювання сили притискання електродів. Усі деталі цього пристрою виготовлені з хімічно нейтральних матеріалів. Механізм мікрозміщень електродів знаходиться ззовні колби комірки, щоб уникнути небажаного його контакту з агресивними газовими середовищами. Це дозволяє використовувати мастила

для його змащування, не турбуючись, що їх присутність вплине на результати газових досліджень. Механізм мікрозміщень електродів надає можливість переміщення електродів один відносно одного із кроком 0,025 мкм. Комірка має герметичні ущільнювачі,



а



б

Рис. 2.9. Комірка для дослідження сенсорних властивостей точкових контактів Янсона в газових середовищах. (а) Зовнішній вигляд пристрою. (б) Принципова будова комірки.

що дозволяє досягати умов вакууму з тиском до 10^{-3} кПа шляхом відкачування парів перед проведенням експериментів у газових середовищах. Пристрій забезпечує створення точкових контактів Янсона за методом «голка-ковадло» [3, 77], методом зсуву Чубова [81] та методом розриву (break junction) [36]. Можливе також формування точкових контактів дендритного типу із застосуванням електрохімічної технології. Пристрій дозволяє виконувати експерименти з наноструктурними об'єктами.

Для проведення досліджень електропровідності точкових контактів Янсона в газових середовищах необхідні калібровані суміші газів. Досліджувані гази та суміші мають бути високочисті та з точно заданою концентрацією. Використання каліброваних сумішей будь-якого з газів-окиснювачів, або газів-відновників, або інертних газів забезпечує високу достовірність результатів сенсорних експериментів. Двокомпонентні газові середовища, що досліджувались у даній роботі, виготовлялись Ю.С. Дороніним за допомогою устаткування для створення та вивчення нанокластерів у газових струменях [82]. Контроль складу та концентрації сумішей «метан – аргон» і «аргон – двоокис вуглецю» виконувався спектроскопічними методами.

2.5. Обробка результатів

Обробка отриманих результатів має ключове значення у вирішенні поставлених задач та потребує великої уваги. Враховуючи це, в нашій науковій групі було розроблено оригінальне програмне забезпечення, яке дозволяє оперативно проводити аналіз даних, що були зареєстровані. Основною експериментальною залежністю, яка вимірювалась в дисертаційних експериментах, була часова залежність електричного опору $R(t)$ дендритних точкових контактів Янсона, що реєструвалась протягом циклічного комутаційного ефекту. Процес квантових перетворень дендритних точкових контактів Янсона супроводжується стрибкоподібною зміною їх кристалічної структури під управлінням квантового оболонкового ефекту [3, 7]. Ці перетворення обумовлені переходами від одного метастабільного кристалічного стану до іншого. Кожен такий стан характеризується своєю постійною квантованою провідністю, що можна спостерігати у вигляді сходинок на залежностях $R(t)$. Сходинка визначає стан з підвищеною стабільністю та відповідає певному діаметру дендритного точкового контакту Янсона. Частина такої залежності приведена в якості

прикладу на рис. 2.10, на якому для наочності деякі з таких сходинок визначені червоними колами, або овалами. Тривалість часу життя кожного метастабільного стану варіюється, тому і довжина сходинок провідності на залежностях $R(t)$ відрізняється одна від одної.

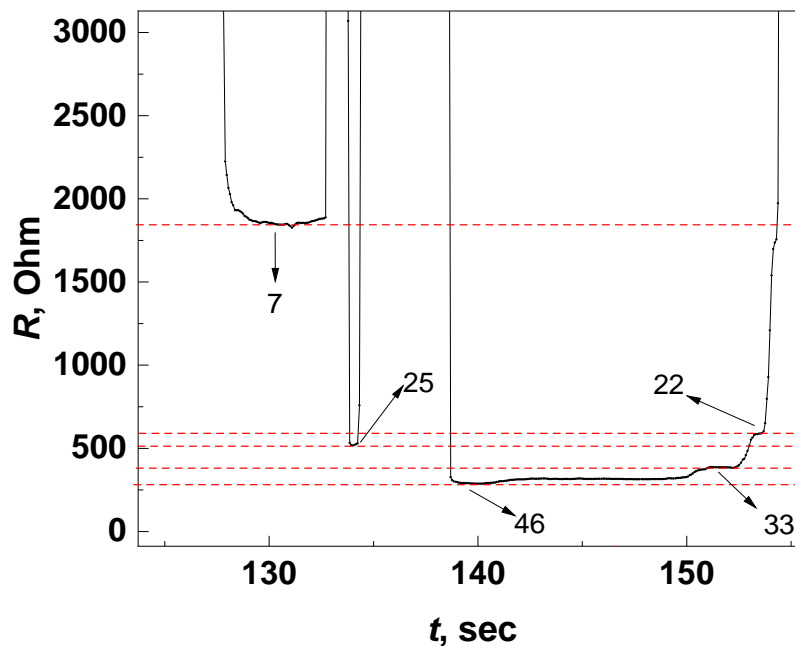


Рис. 2.10. Метастабільні стани дендритної точково-контактної системи у вигляді сходинок на залежності $R(t)$. Цифри вказують кількість квантів провідності

Процедура аналізу отриманих результатів включала декілька кроків. Перш за все проводилось зворотне перетворення експериментальної залежності $R(t)$ у часову залежність кондактансу точково-контактної дендритної системи $G(t)$. Після цього ми мали змогу при аналізі експериментальних результатів оперувати у термінах сходинок провідності. Визначення сходинок на залежності $G(t)$ у автоматичному режимі проводилось за допомогою відповідної процедури. Спочатку виконувався візуальний огляд експериментальної кривої, а потім в програмі задавалась мінімальна довжина відповідної горизонтальної ділянки кривої, яка потім

використовувалась для визначення сходинок провідності. Тобто ми задавали мінімальну тривалість життя метастабільного стану для врахування всіх більш тривалих процесів з постійною квантованою провідністю. При цьому відрізки більшої довжини з постійною квантованою провідністю могли розглядатися як сходинок провідності. Для врахування розкидання значень у вертикальному напрямку вводилось обмеження на відхилення значень сигналу на сходинок від заданого рівня, що визначався рівнем електричних шумів. Якщо варіації сигналу на певній ділянці кривої $G(t)$ відповідали зазначеним обмеженням у горизонтальному та вертикальному напрямкам, то програма враховувала її як сходинок провідності, значення якої визначалось усередненням провідності на початку та кінці сходинок. Кількість квантів, що відповідають кондактансу певного метастабільного стану визначалась із відношення G/G_0 .

Визначивши всі сходинок провідності на експериментальній кривій можна було побудувати гістограму провідності, яка характеризує вірогідність появи певних метастабільних квантових станів системи, що досліджувалась. На рис. 2.11 наведено приклад такої залежності.

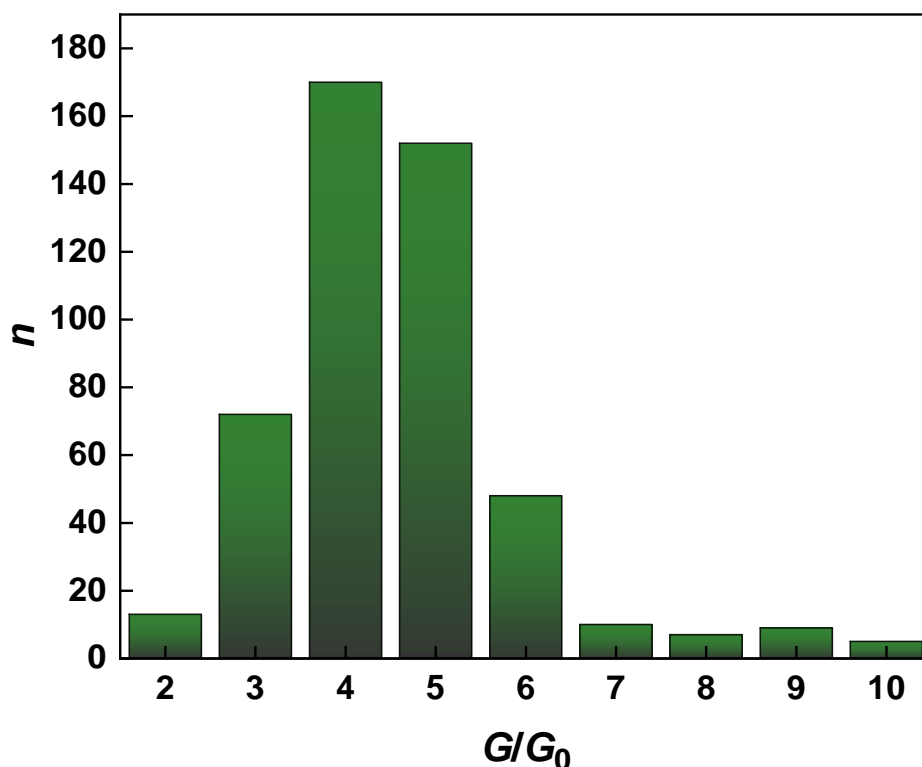


Рис. 2.11. Загальний вигляд гістограми провідності. G/G_0 – значення квантів провідності, n – кількість спостережень станів з відповідною квантованою провідністю.

Таким чином, програмне забезпечення, що використовувалось для обробки експериментальних результатів в дисертаційній роботі дозволило підвищити продуктивність праці та забезпечило оперативність та надійність аналізу кондактансу системи дендритних точкових контактів Янсона.

2.6. Висновки

Отже, при виконанні дисертаційних досліджень було здійснено комплекс робіт, які забезпечили проведення експериментів на сучасному рівні та високу достовірність отриманих експериментальних даних.

1. В процесі виконання дисертаційної роботи було розроблено та оптимізовано технологічний процес обробки поверхні мідних електродів, що використовувались для створення дендритних точкових контактів Янсона.

2. Розроблено методологію створення дендритних точкових контактів Янсона та спостереження циклічного комутаційного ефекту в середовищі чистої (дистильованої) води.

3. Розроблено та оптимізовано унікальну технологію виготовлення та дослідження дендритних точкових контактів Янсона у газових середовищах, яка дозволяє створювати прототипи інноваційних наноструктурних точково-контактних сенсорних пристроїв.

РОЗДІЛ 3

КВАНТУВАННЯ ПРОВІДНОСТІ – НОВИЙ СЕЛЕКТИВНИЙ МЕХАНІЗМ ДЕТЕКТУВАННЯ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ

При виконанні дисертаційної роботи було відкрито новий селективний механізм визначення речовин на основі квантування кондактансу дендритних точкових контактів Янсона. Це дозволило запропонувати нову концепцію для селективного детектування газових та рідких середовищ, засновану на формуванні оригінальної квантової системи та реєстрації її енергетичних станів у динамічному режимі з використанням 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, розташованому в аналізованому середовищі, і включає послідовні цикли формування та руйнації електрохімічної безщільної електродної системи. Провідність таких точкових контактів демонструє квантову поведінку, обумовлену оболонковим ефектом. Цей ефект визначає геометрію каналу провідності дендритного точкового контакту Янсона під час його синтезу. Часова залежність електричного опору дендритних точкових контактів Янсона, що вимірюється в динамічному режимі, має сходинкоподібну структуру. Ці сходинки характеризують метастабільні квантові стани системи, які можна аналізувати за допомогою гістограм провідності. Гістограма є унікальним відбитком (маркером) досліджуваного середовища і може використовуватися для однозначної ідентифікації різноманітних об'єктів. Запропонований динамічний режим сканування енергетичних станів точково-контактних квантових систем дозволяє розробити універсальний метод селективного детектування різноманітних газоподібних та рідких середовищ, у тому числі таких важких до визначення речовин, як метан та інертні гази. Очікується, що новий підхід доведе свою

ефективність і стимулюватиме розробку наступного покоління високоселективних сенсорних нанопристроїв.

3.1. Вступ

В останні роки сенсорні технології стали однією з областей досліджень, що найбільш динамічно розвиваються. Це вже призвело до появи великої різноманітності сенсорних пристроїв, у тому числі нанорозмірних. Крім традиційного використання сенсорів для дослідження газоподібних та рідких середовищ [83-85] в даний час все більша увага приділяється новим областям сенсорних технологій, орієнтованим, наприклад, на мобільні телефони та автомобілі [86-92]. Сенсори стали невід'ємною частиною технологій, спрямованих на підвищення рівня комфорту життєдіяльності людини, також вони мають широке застосування в медичній діагностиці, моніторингу навколишнього середовища, тощо [12, 44, 45, 87, 93]. Принцип роботи сенсора багато в чому визначає його характеристики, функціональність та здатність надійно працювати при мінімальній концентрації аналіту. Одним із перспективних напрямів сенсорних досліджень є розробка пристроїв на основі нанорозмірних чутливих елементів, які можуть відкрити нові можливості для значного покращення характеристик сенсорів. Пошук нових інноваційних принципів та їхнє ретельне тестування можуть значно стимулювати розробку сенсорних нанопристроїв наступного покоління.

Досягнення мети дисертаційної роботи, що була спрямована на вивчення електричної провідності дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту, створювало передумови для формулювання оригінальної концепції сенсорного детектування, що заснована на унікальних квантових властивостях дендритних точково-контактних наносистем, які електрохімічно синтезуються під дією невеликої кількості досліджуваної речовини. В такому разі оригінальним базовим

елементом інноваційних квантових сенсорів міг стати дендритний точковий контакт Янсона [12, 31].

Точкові контакти Янсона – це добре відомі нанорозмірні об'єкти з унікальними квантовими властивостями, які, зокрема, використовувалися як модельні системи для вивчення квантування провідності [18, 35, 39]. Нові якості цієї наноструктури проявилися у рідкому середовищі. Занурений у рідке середовище металевий канал точкового контакту Янсона під дією прикладеної різниці потенціалів перетворюється на електрохімічну безщільну електродну систему (рис. 3.1d). На попередньому етапі досліджень БЕС моделювалася у вигляді електрохімічного елемента подовженої форми, що імітував собою суцільний канал провідності з точкою інверсії поляризації [7, 79, 94]. Точковий контакт Янсона дав можливість спостерігати ефекти, що пов'язані з БЕС, на наноструктурному рівні. Після експериментів, проведених у роботах [2, 7], стало очевидним, що БЕС – це особливий тип електрохімічної електродної системи, яка дозволяє електрохімічно синтезувати велику кількість різноманітних наноструктур та функціональних матеріалів. На відміну від традиційної електрохімічної електродної системи, що складається з двох і більше електродів, розділених електролітом, а отже не мають прямого каналу електронної провідності, БЕС представляє собою монолітний провідник в електричному полі з потенціалом, який рівномірно розподілений уздовж осі каналу провідності точкового контакту Янсона. Раніше було показано, що макроскопічною моделлю БЕС є суцільний металевий провідник, занурений в електроліт [95]. Основною умовою правильної роботи БЕС є створення на її кінцях різниці потенціалів, що перевищує напругу розкладання електродної системи [96] для запуску електрохімічних процесів. Цього можна легко досягти на нанорівні в точкових контактах Янсона завдяки унікальному розподілу потенціалу, характерному для цього нанооб'єкта [5, 28]. У поточному стані системи з двома електродами, що утворюють точкові контакти Янсона (рис. 1a), практично весь потенціал падає в

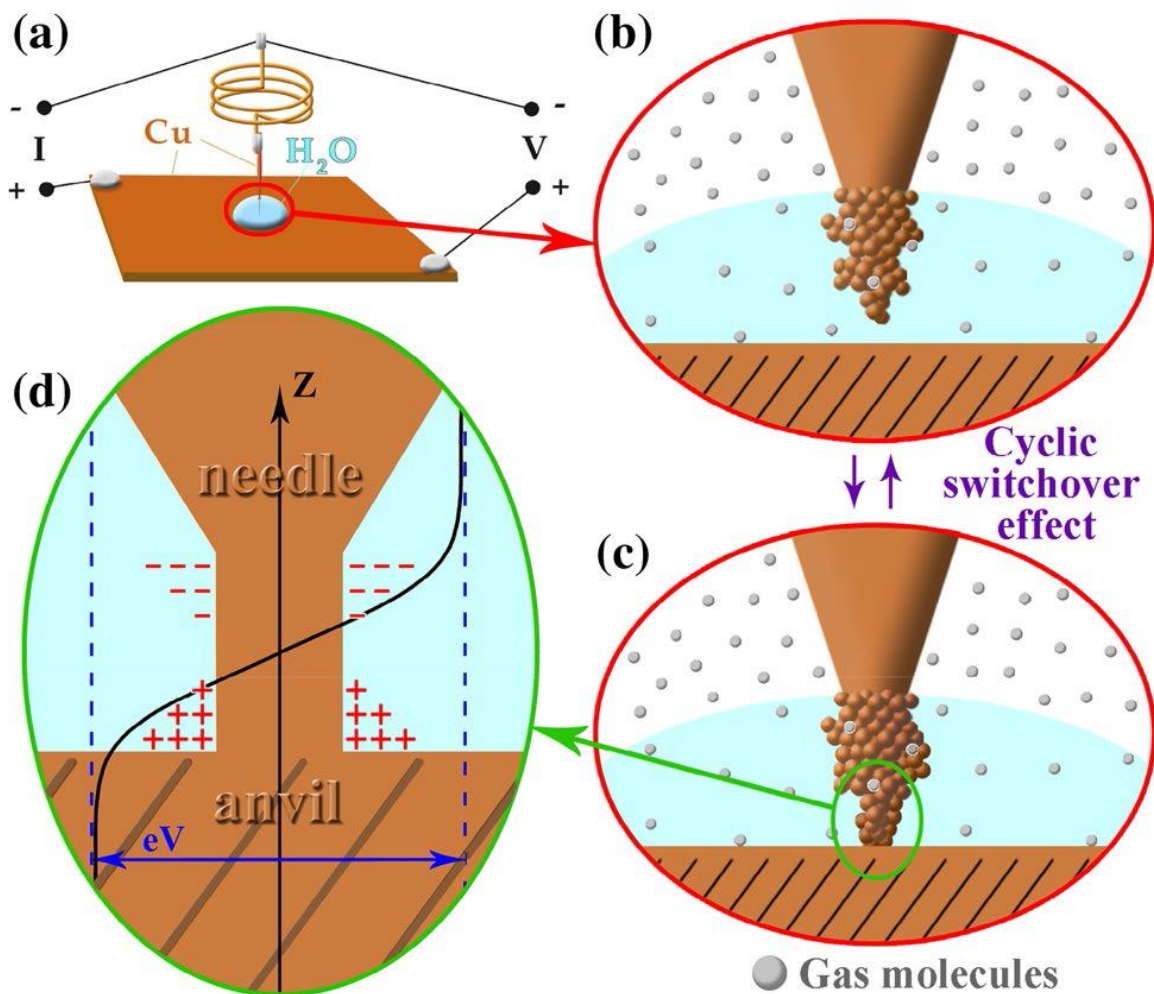


Рис. 3.1. Реалізація нової концепції селективного детектування для наносенсорних пристроїв за допомогою дендритних точкових контактів Янсона.

(a) Схематичне зображення метода «голка–ковадло»;

(b), (c) зростання та розчинення дендриту в краплі бідистильованої води (циклічний комутаційний ефект), що оточена газовим середовищем;

(d) загальний вигляд БЕС;

V – напруга, I – струм, Z – вісь контакту.

Рисунок взято з роботи [2].

нанорозмірній області каналу провідності контакту. Завдяки цьому електричне поле концентрується в такому малому просторі (рис. 3.1d).

3.2. Методика проведення експериментів

Загальні положення методології створення дендритних точкових контактів Янсона викладені у попередньому розділі дисертації. У поточному параграфі ми додаємо конкретну інформацію, що стосується особливостей технології експерименту у даному дослідженні. Дендритні точкові контакти формувалися в геометрії «голка-ковадло». Спочатку голчастий електрод був заточений електрохімічним шляхом у розчині HNO_3 та H_2O (відношення об'ємів 1:1). Другий електрод, «ковадло», був оброблений в тому ж розчині. Потім електроди дуже ретельно промивались водою та оброблялись спиртом. Голка закріплювалась на пружинному демпфері над плоским електродом "ковадлом" перпендикулярно до його поверхні. Точкові контакти створювалися в спеціальній скляній комірці (рис. 2.9), що містить оригінальний пристрій, який дозволяє обережно і плавно регулювати міжелектродну відстань. Металеві дендрити вирощували в електрохімічних умовах за кімнатної температури. Перед дослідженням скляну комірку відкачували до вакууму 10^{-2} мм рт. ст. Після цього в комірку вводили досліджуване середовище. Усі виміри проводилися при атмосферному тиску. Для усунення впливу струмових дротів живлення, була реалізована схема з чотирьох-зондовим підключенням, завдяки чому опір струмопідводів і місць комутації не впливав на провідність точкового контакту. Електричний опір зразка (тобто системи «голка-електроліт-ковадло») вимірювали на змінному струмі згідно [7, 79]. Щоб уникнути можливого впливу фонових речовин у рідкому середовищі на отримані результати, точкові контакти створювалися в краплі бідистильованої води (рис. 3.1a), яка використовувалася як електроліт. Незважаючи на вкрай низьку провідність бідистильованої води, на катодній та анодній ділянці спостерігаються електрохімічні процеси, а саме, на каналі провідності точкового контакту утворюється електрохімічна безщілинна електродна система. В результаті процесу гідратації частина

поверхневих іонів міді, що контактують з водою, мігрує з вузлів кристалічної решітки у розчин. Цей процес з часом слабшає, оскільки утворений на межі фаз подвійний електролітичний шар ускладнює подальший відтік іонів із кристала.

В результаті досліджуванім середовищем, що контактує з поверхнею точково-контактного каналу провідності, є розчин електроліту, що містить іони міді. Деяке рівноважне значення концентрації цих іонів визначатиме потенціал відповідного мідного електрода. За відсутності напруги, прикладеної до каналу провідності точкового контакту, цей потенціал має постійне значення по всій довжині каналу. Як тільки каналом провідності протікає певний струм, на межах фаз виникають дві області: катод з боку негативного полюса джерела напруги і анод з протилежного боку. Тому при будь-яких ненульових зсувах відбуватиметься процес відновлення іонів міді та утворення кристала на негативно поляризованій поверхні каналу та процес окислення з поверненням іонів міді в розчин на позитивно поляризованій поверхні до повного переривання прямої провідності.

3.3. Результати та їх обговорення

Виявлений у попередніх роботах нашої наукової групи циклічний комутаційний ефект, що спостерігається у процесі синтезу дендритних точкових контактів Янсона [7], полягає в циклічних фазах утворення та розчинення точкових контактів і може бути ефективним інструментом реєстрації різноманітних квантових станів системи в динамічному режимі (рис. 3.1b, c). Циклічний комутаційний ефект виникає через унікальну електрохімічну природу електричної провідності точкових контактів Янсона і дозволяє напряму продемонструвати квантовий характер провідності цих нанооб'єктів. Поєднання фундаментальних характеристик нанорозмірного каналу провідності точкових контактів Янсона [31] з протилежно спрямованими електрохімічними процесами на поверхні дозволяє селективно

виявляти різні аналіти через квантові стани системи. Квантовий оболонковий ефект відповідає за синтез дендритних точкових контактів і за метастабільні стани провідного каналу точкових контактів, які у свою чергу, визначають дискретні значення провідності, що відображають енергетичні стани системи. Циклічний комутаційний ефект дозволяє реєструвати ці стани в динамічному режимі.

Використовуючи можливості, які надають циклічний комутаційний ефект та оболонковий ефект, ми запропонували нову концепцію селективного детектування [2], що ґрунтується на квантових властивостях дендритних точкових контактів Янсона (рис. 3.1). Ідея була нав'язана немонотонною залежністю провідності G дендритних точкових контактів Янсона від концентрації електроліту [7]. Виходячи з результатів, описаних у роботі [7], показано, що навіть незначна зміна концентрації електроліту призводить до суттєвої зміни провідності, а отже і гістограм провідності, що реєструються при синтезі дендритних точкових контактів Янсона. Відповідно до виявленої залежності будь-яка зміна концентрації електроліту може впливати на умови синтезу дендритних точкових контактів і тим самим визначати найбільш ймовірний набір його квантованих енергетичних станів, який, таким чином, повинен залежати від середовища, в якому проводиться синтез. Це означає, що молекули газу, проникаючи в краплю електроліту, можуть впливати на розподіл метастабільних структур дендритних точкових контактів Янсона і пов'язаних з ними енергетичних станів. У цьому випадку гістограма провідності фактично підсумовує унікальність квантових станів, які є чіткими маркерами процесу точково-контактної взаємодії з газовим аналітом. Це означає, що будь-який газ можна охарактеризувати унікальною гістограмою провідності дендритних точкових контактів Янсона, вирощених в досліджуваному середовищі.

Автором дисертації було виміряно та проаналізовано часові залежності електричного опору $R(t)$ електродної системи та дендритних точкових контактів Янсона під впливом різних газових середовищ. Для кожного з

досліджених газових середовищ отримано не менше 10 залежностей, що дають таку саму кількість гістограм провідності, які в свою чергу відтворюються одна до одної. Гістограми були побудовані, щоб охарактеризувати розподіл провідності точкових контактів Янсона за максимальними значеннями. Максимум гістограми відповідає найбільш енергетично вигідному стану точкового контакту впродовж експерименту.

При протіканні струму через систему голка-електроліт-ковадло (голка – катод, ковадло – анод, рис. 3.1a) на активних ділянках поверхні голки з найбільшою щільністю силових ліній електричного поля (рис. 3.1b) відбувається синтез дендритної кристалічної структури на поверхні катода. Якщо струм продовжує бути стабільним, то в системі через період від декількох сотень мілісекунд до декількох хвилин розвивається циклічний процес [7] (рис. 3.1b,c). При цьому опір дендритних точкових контактів змінюється протягом часу, проходячи фази росту, падіння та стабілізації (Рис. 3.2a,b). Фази повторюються багаторазово, що пояснює циклічну зміну фізичних та хімічних властивостей об'єкта. Повторення циклічних змін відбувається автоматично і не вимагає якогось зовнішнього втручання. Зміни міжелектродної напруги при автоколиваннях опору проявляються у вигляді чітко видимих сходинок на кривих залежності $R(t)$ (рис. 3.2b) і пояснюються квантуванням електронної провідності та оболонковим ефектом в дендритних точкових контактах Янсона [7].

Часові залежності провідності $G(t)$ в дендритних точкових контактах Янсона були отримані шляхом зворотного перетворення експериментальних кривих резистограм $R(t)$. Метастабільні сходинок провідності, що виникають у великій кількості послідовних циклів в процесі життя дендритних точкових контактів, були використані для побудови гістограм провідності, що відображають розподіл дискретних значень провідності точкових контактів.

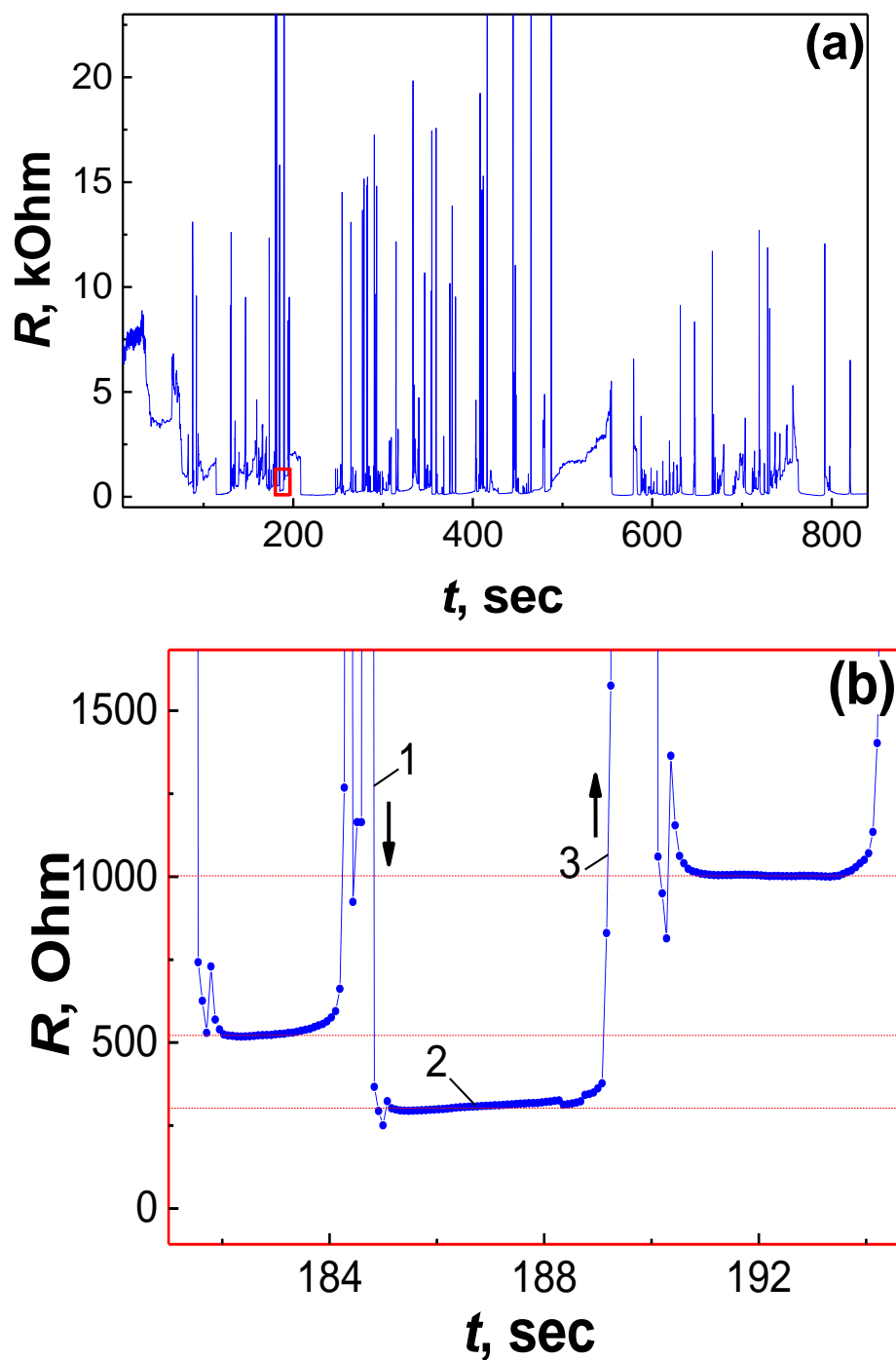


Рис. 3.2. Залежність опору дендритного точкового контакту Янсона в часі в середовищі Ar (80%) + CO_2 (20%).

(a) Загальний вигляд кривої $R(t)$.

(b) збільшене зображення частини залежності $R(t)$ в області, що зосереджена у червоному прямокутнику на рис. 3.2а. Пунктирними лініями позначені сходинки провідності та метастабільні стани контакту. Стрілками вказаний напрямок процесу: 1 – фаза зниження опору, 2 – фаза стабілізації, 3 – фаза зростання опору.

Детально процедуру обробки експериментальних даних описано в попередньому розділі дисертації. Гістограми провідності дендритних точкових контактів, що утворилися в газових середовищах аргону (100%) та аргону (80%) + CO₂ (20%), представлені на рис. 3.3а, б. Гістограми відображають можливість появи певних квантових станів провідності дендритних точкових контактів Янсона, що утворилися в конкретних експериментальних умовах. Як впливає з теорії мікроконтактної спектроскопії Янсона [28], в спектральних режимах протікання струму опір точкового контакту обернено пропорційний його діаметру. Для точкового контакту Янсона, що розглядається в рамках моделі довгого каналу, це означає, що будь-яке збільшення або зменшення його опору в діапазоні 0-12,9 кОм, відповідає випадку прямої провідності дендритних точкових контактів (тобто електронної провідності без наявності тунельних бар'єрів) та супроводжується відповідним зменшенням або збільшенням діаметра його каналу провідності. Враховуючи, що провідність одноатомного контакту з опором 12,9 кОм становить один квант провідності G_0 , можна зробити висновок, що початкова ділянка гістограми провідності відповідає контактам малого діаметра з розмірами, близькими до одного атома, а ділянка з великими значеннями G містить інформацію про контакти великого діаметра. Положення високих стовпців на гістограмі провідності, що відповідають найбільш вірогідним метастабільним енергетичним станам, пов'язане зі сприятливою геометрією структури каналу дендритних точкових контактів Янсона, вирощених в процесі циклічного комутаційного ефекту. Максимум гістограми відповідає найбільш ймовірному точковому контакту, що виникає впродовж експерименту.

Як і слід було очікувати, у разі чистого інертного газу гістограма провідності досить проста [12]. Як було попередньо показано в роботі [7], аргон незначно впливає на процес синтезу дендритних точкових контактів. Цей вплив ще менш виражений, ніж на процеси, що відбуваються при

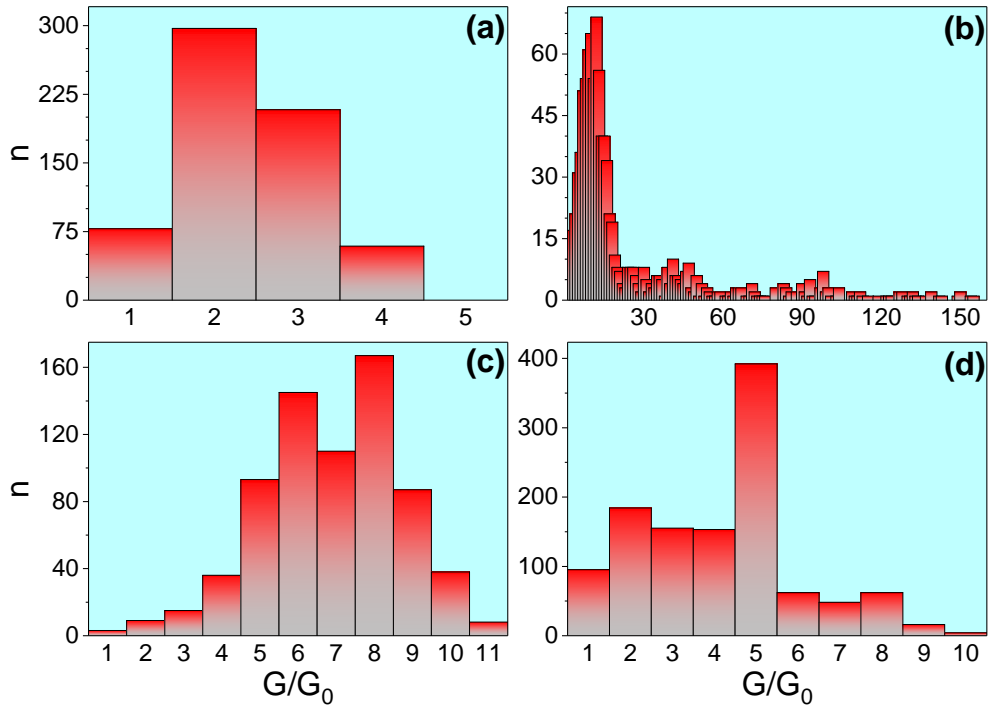


Рис. 3.3. Гістограми провідності мідних дендритних точкових контактів Янсона, які були вирощені в нанощарі бідистильованої води поблизу поверхні мідної голки під дією різних газових середовищ:

- (a) дендритні точкові контакти Янсона у 100% середовищі Ar;
- (b) дендритні точкові контакти Янсона у середовищі Ar (80%) + CO₂ (20%);
- (c) дендритні точкові контакти Янсона у середовищі Ar (99.99%) + CO₂ (0.01%);
- (d) дендритні точкові контакти Янсона у середовищі Ar (99.99%) + CH₄ (0.01%).

G – кондактанс, G_0 – квант кондактансу, n – кількість відліків станів з відповідною квантованою провідністю.

синтезі дендритних точкових контактів в дуже слабкому електроліті. Тим не менш, висока чутливість запропонованого нами методу, що заснований на квантуванні кондактансу, дозволяє легко реєструвати найменші зміни в квантових станах провідності дендритних точкових контактів Янсона навіть у разі присутності в аналізованому середовищі інертного компонента. Взаємодія точкового контакту з атомом лише однієї молекули розчиненого газу може призвести до зміни питомого опору не менше ніж на величину $12,9/n$ кОм, де n – число атомів у контакті. Це значення може бути легко зареєстроване з використанням більшості звичайних вимірювальних приладів, а процес взаємодії надійно визначається за допомогою гістограми провідності дендритного точкового контакту Янсона.

Набагато багатшу картину можна побачити при додаванні до аргону вуглекислого газу (рис. 3.3b). У разі чистого аргону переважно спостерігаються гістограми із значеннями піків порівнянними з кондактансом одноатомного контакту, тоді як вуглекислий газ сприяє синтезу різноманітних структур дендритних точкових контактів Янсона. Контакти, що утворюються під дією розчиненої у воді суміші Ar-CO₂, характеризуються діаметром каналів провідності від кількох атомів до десятків і навіть більше сотні атомів. В результаті квантові стани електропровідності точкових контактів, синтезованих у середовищі, що містить вуглекислий газ, кардинально відрізняються від представлених гістограмою провідності точкових контактів, вирощених в середовищі аргону без вуглекислого газу. Таким чином, підхід з використанням гістограми провідності дозволяє ефективно ідентифікувати гази, навіть хімічно інертні.

Щоб продемонструвати високу чутливість відкритого нами квантового механізму детектування газів та запропонованого на його основі принципу реєстрації, було суттєво знижено концентрацію вуглекислого газу в суміші та виявлено, що це суттєво впливає на процес циклічних автоколиваний та провідність метастабільних квантових станів дендритних точкових контактів Янсона (рис. 3.3c).

Значна зміна гістограми провідності спостерігалася в електроліті, на який вчинено вплив газоподібного метану. Метан – це речовина, яку важко виявити, і реакція, що чітко спостерігається, на дію його низьких концентрацій (рис. 3.3d) є ще одним підтвердженням високої чутливості запропонованого підходу. Рисунок 3.3 наочно демонструє, що гістограми, отримані для дендритних точкових контактів Янсона, які синтезовані у чотирьох різних газових середовищах, мають виражені якісні та кількісні відмінності. У найпростішому випадку достатньо знати положення та інтенсивність основного максимуму на гістограмі, щоб мати можливість ідентифікувати об'єкт, що досліджується. Для більш глибокого аналізу можна взяти до уваги параметри інших екстремумів, такі як їх амплітуда та ширина, а також ширину всієї гістограми, її площу і т. п. Використовуючи добірку параметрів, можна знайти навіть незначні відмінності між гістограмами. Такий підхід дозволяє створювати бібліотеки даних, які можна використовувати для надійного виявлення окремих газів та газових сумішей, і тим самим передбачає абсолютну селективність запропонованого методу виявлення газів.

Цю вибірковість легко зрозуміти, якщо взяти до уваги квантову природу оболонкового ефекту, який чітко проявляється на гістограмах провідності. Цей ефект визначає формування метастабільних конфігурацій у структурі дендритних точкових контактів Янсона, що характеризуються квантованими значеннями енергії та провідності. Таким чином, наноструктуру дендритного точкового контакту Янсона можна розглядати, як фізичну квантову систему з набором власних енергетичних станів, що відповідають її локальним мінімумам енергії. Було показано, що ці стани можуть шикуватися в групи вироджених або близько розташованих рівнів, які називаються оболонками [7, 18, 39, 97]. Існує чіткий зв'язок між геометрією системи дендритних точкових контактів, сформованою оболонковим ефектом та її електричними властивостями. Діаметри поперечного перерізу металевих каналів дендритних точкових контактів

безпосередньо корелюють з їх електротранспортними параметрами [7, 18, 41, 98]. Зміни провідності у структурі дендритних точкових контактів Янсона пояснюють стани підвищеної стабільності, що відповідають певним діаметрам точкового контакту [7]. Плато на сходинкоподібній залежності $G(t)$ відповідають метастабільним станам контакту. Кожен стабільний стан перетворюється на інший за допомогою стрибків опору (провідності). Це призводить до утворення сходинок на кривій, що вказує на ефект квантування (рис. 3.2b). Мінімуми та максимуми провідності дендритних точкових контактів Янсона відтворюються у багатьох циклах автоколивального процесу.

3.4. Висновки до розділу 3

На підставі аналізу отриманих результатів можливо зробити наступні висновки:

1. Відкрито квантовий механізм селективного детектування газів та рідких середовищ на основі зміни кондактансу дендритних точкових контактів Янсона.
2. Вперше виявлено відмінність гістограм провідності та енергетичних рівнів дендритних точково-контактних систем, синтезованих в різних газових середовищах.
3. Вперше показано відмінність гістограм провідності дендритних точкових контактів Янсона, синтезованих в однакових середовищах різної концентрації. Це свідчить про високу чутливість квантового механізму визначення речовин, відкритого у даній роботі.
4. Вперше запропоновано динамічний режим сканування енергетичних станів точково-контактних квантових систем, що дозволяє розробити універсальний метод селективного детектування різноманітних газоподібних та рідких середовищ, у тому числі таких важких до визначення речовин, як метан та інертні гази.

5. Вперше продемонстровано, що нова концепція селективного виявлення речовин, заснована на зміні характерних енергій взаємодії структури дендритних точкових контактів Янсона з газовими та рідкими середовищами через параметри її квантової провідності, надає необмежений вибір можливостей для розробки широкого спектру нових методів та пристроїв, оскільки знання енергетичних параметрів будь-якої фізико-хімічної системи є ключовим фактором для визначення та прогнозування її властивостей.
6. Показано, що висока чутливість у поєднанні з гарною відтворюваністю та високою селективністю методу квантового детектування демонструють ряд беззаперечних переваг квантових сенсорів: можливість проведення вимірювань у реальному часі, простоту та портативність пристроїв, які будуть створюватись в рамках інноваційної технології, а також велику різноманітність газоподібних та рідких речовин, які можна виявляти у такий спосіб.

РОЗДІЛ 4

МЕХАНІЗМ АКТИВАЦІЇ ЦИКЛІЧНОГО КОМУТАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ ДЛЯ КВАНТОВОГО СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТУВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ДЕНДРИТНИХ ТОЧКОВИХ КОНТАКТІВ ЯНСОНА

4.1. Вступ

Теоретичні та експериментальні дослідження, проведені останніми роками, однозначно показали, що точковий контакт Янсона [12, 31], розміщений в іонопровідному середовищі, можна розглядати як електрохімічну безщільну електродну систему [2, 7]. Цей ефект реалізується за рахунок здатності точкового контакту Янсона концентрувати електричне поле, зберігати свою ідентичність при надвисокій щільності струму і забезпечувати протилежно спрямовану електрохімічну активність, розташовану на кінцях каналу провідності точкового контакту. Однією з характерних особливостей поведінки БЕС є перенесення заряду по двох паралельних гілках, що відповідають електронному та іонному каналам провідності [95, 99]. Електронний канал реалізований в об'ємі провідника та відповідає за так звану пряму провідність. Іонний канал локалізований в електроліті поблизу межі метал-електроліт. Процеси перенесення в цих двох каналах сполучені, що спричиняє появу ряду фізико-хімічних ефектів і перетворень. Одним із найцікавіших результатів такої взаємодії є точково-контактний циклічний комутаційний ефект [7]. Циклічні процеси синтезу та розчинення дендритних точкових контактів, на яких він базується, відбуваються відповідно до квантового оболонкового ефекту [100] і характеризуються низкою особливостей, які явно демонструють квантові властивості точкових контактів Янсона. Це дає змогу застосувати інноваційний принцип роботи нового класу селективних квантових чутливих елементів для аналізу рідких і газоподібних середовищ [2].

Визначальним фактором функціонування нових селективних квантових сенсорів є вплив аналізованого агента на циклічний процес формування та руйнації точкових контактів Янсона в електричному полі. Тому розвиток квантової сенсорики передбачає детальне вивчення природи та кінетичних параметрів всіх фаз циклічного комутаційного процесу: зародження та зростання металевого дендриту, формування каналу провідності та дендритного точкового контакту Янсона в місці зіткнення вершини дендриту з контрелектродом, електролітичне розчинення каналів між електродами.

Даний розділ дисертації присвячений вивченню наноструктурної точково-контактної системи у ключовій фазі циклічного комутаційного процесу [7] – у фазі електрохімічного розчинення каналу провідності точкового контакту. Метою роботи є виявлення особливостей поведінки дендритних точкових контактів Янсона в електричному полі шляхом реєстрації їх опору та часу життя, а також розробка моделі процесу, в якому спостерігається руйнування мідного точкового контакту Янсона та повне переривання прямої провідності. Важливість розуміння природи процесів на цій стадії обумовлена тим, що дендритний точковий контакт Янсона має унікальний набір квантових фізико-хімічних перетворень та є чутливим елементом квантового сенсора нового типу [2].

В основі аналітичних можливостей дендритних точково-контактних сенсорів лежить акт взаємодії атомів та молекул аналіту з поверхневими атомами каналу провідності, що впливає на параметри комутаційного процесу та, як наслідок, на відгук квантового сенсора. Основними елементами системи, що визначають циклічний комутаційний ефект та можливості квантового детектування, є металеві наноструктури, які зростають та руйнуються в електричному полі в кожному новому циклі. Одним із ключових завдань, що виникають при дослідженні природи цього процесу, є виявлення специфіки поведінки діахронічно розподілених точково-контактних чутливих елементів, яка може бути важливою для аналітичних процедур, оскільки знання фізико-хімічних властивостей,

структурних та енергетичних особливостей активної поверхні точкових контактів Янсона є передумовою для оптимізації процесів вдосконалення конструкції та метрологічних характеристик квантових сенсорних пристроїв.

4.2. Методика проведення експериментів

Методика проведення експериментів в даній роботі відповідала основним принципам, що описані у другій главі дисертації. У цьому параграфі ми лише звернемо увагу на ключові елементи підготовки та проведення досліджень, результати яких будуть у подальшому обговорюватись. В даній роботі об'єктом дослідження були мідні дендритні точкові контакти Янсона [2, 7]. Контакти створювалися за модифікованою методикою «голка-ковадло» [12]. Для цього використовувався спеціальний пристрій [101], який забезпечував прецизійне переміщення голчастого та пластинчастого електродів один відносно другого. Голчастий електрод кріпився на пружинному демпфері, що дозволяло знизити ймовірність механічного руйнування структури. У проміжок між електродами вводився електроліт для формування БЕС, на основі якої в електричному полі ініціювався комутаційний процес [7]. Електролітом служив $0,05$ моль/дм³ водний розчин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, приготований із бідистільованої води та солі кваліфікації «осч». Електродна система створювалася в герметичній комірці, яка потім продувалася аргоном протягом 30 хвилин. Дендритний точковий контакт Янсона формувався в електричному полі, що генерується стабілізованим джерелом постійного струму. Негативний полюс джерела підключався до голки, а позитивний до «ковадла». Для проведення вимірювань використовувалася спеціальна багатоканальна установка – мікроконтактний спектрометр [102], який дозволяв, зокрема, контролювати параметри досліджуваних процесів, реєструвати електричні характеристики точкових контактів, одночасно вимірювати вольт-амперну характеристику точкового контакту та її першу та другу похідні. Вимірювання проводилися

при підключенні контакту за чотиризондовою схемою, що виключало вплив струмопідвідних провідників.

4.3. Результати та їх обговорення

На рисунку 4.1a представлена типова крива залежності опору R від часу t , що реєструється в процесі циклічного електрохімічного ефекту для системи, що включає дендритний точковий контакт Янсона, занурений в електроліт. Особливістю наведеної характеристики є те, що вона спостерігалася в умовах контакту електроліту із сумішшю газів. Ця крива відбиває циклічні зміни електричного опору дендритних точкових контактів Янсона у процесі їх синтезу і руйнації в електричному полі. Низькі значення електричного опору відповідають контактам, що мають великі діаметри каналу провідності, а великі значення опору відносяться до контактів малого діаметра, аж до одноатомних [7]. Зазначимо, що опір одноатомного металевого контакту складає 12,9 кОм. Сходинок в залежності $R(t)$ (рис. 4.1b) відображають наявність метастабільних енергетичних квантових станів в контактах з певними діаметрами, що утворюється в процесі їх еволюції.

Процес циклічного електрохімічного комутаційного ефекту можна описати наступним чином. У момент подачі електричного струму на вістря голки починає зростати дендрит по силових лініях поля в напрямку «ковадла» (фаза предкомутації) [7]. Через деякий час вершина дендриту стикається з поверхнею контрелектроду. У цій точці дотику формується дендритний точковий контакт Янсона (фаза комутації). Подальше пропускання стабілізованого струму через систему призводить до розчинення каналу провідності точкового контакту Янсона (фаза роскомутації). Фаза розчинення ініціюється БЕС, яка виникає на каналі провідності при утворенні точкового контакту. Процес набуває циклічного характеру, у якому відбувається чергування стадій формування та

розчинення дендритних точкових контактів, що можна побачити на рис. 4.1 а, у вигляді циклічної зміни електричного

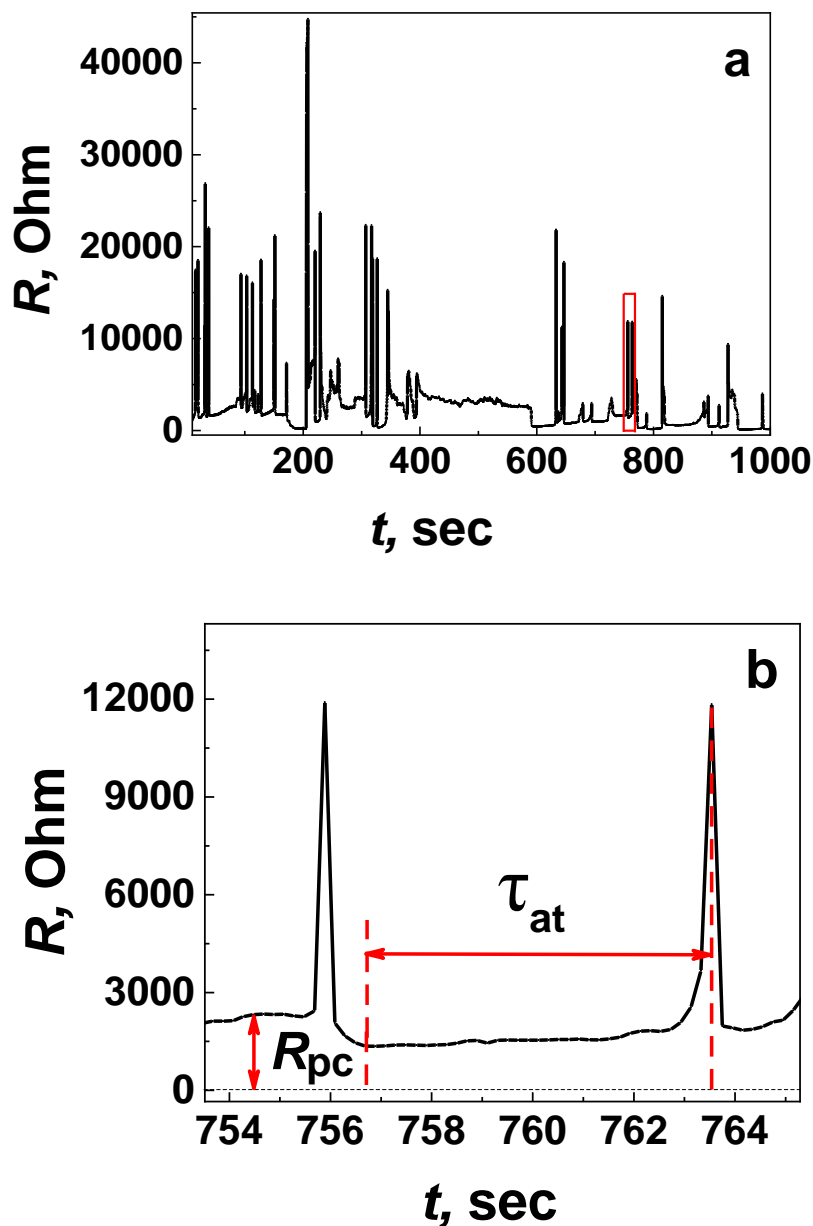


Рис. 4.1. Типова залежність опору R дендритних точкових контактів в електричному полі від часу t (циклічний комутаційний ефект). (а) загальний вигляд залежності $R(t)$; (б) збільшена частина залежності $R(t)$, позначена на кривій «а» червоним прямокутником. Монотонні горизонтальні ділянки кривої на рис. «б» відповідають початковому опору дендритного точкового контакту Янсона. τ_{at} – час розчинення точкового контакту до одноатомного розміру; R_{pc} – опір точкового контакту. Струм через канал провідності $I = 20$ мкА.

опору досліджуваної системи. Виникає електрохімічний циклічний комутаційний ефект [7]. Наноструктурні перетворення точкових контактів Янсона керуються квантовим оболонковим ефектом [100] і характеризуються наявністю метастабільних квантових станів з певними діаметрами каналу провідності [17], які можуть бути зареєстровані у вигляді сходинок (рис. 4.1b) на залежності електричного опору R точкового контакту від часу t [12]. Набір метастабільних квантових станів системи, що виявляються у процесі її еволюції, є унікальною характеристикою системи. Його реєстрація у вигляді гістограми провідності дендритних точкових контактів дозволяє використовувати останні як ефективний інструмент для селективного детектування газових та рідких середовищ [2]. Таким чином, вихідною характеристикою селективних квантових сенсорів на базі циклічного комутаційного ефекту є гістограма провідності точкових контактів Янсона, синтезованих в досліджуваному середовищі [2, 7]. Гістограма провідності характеризує можливість виникнення метастабільних квантових станів системи в процесі її еволюції. Як було показано у розділі 3, розподіл ймовірностей утворення точкових контактів, що мають певні значення кондактансу каналу провідності, безпосередньо корелює з параметрами середовища, в якому відбувається формування та руйнування точково-контактних структур. Для отримання кількісних даних у процесі детектування важливо виділити диференціал відгуку, що обумовлений впливом аналіту на чутливий елемент. При цьому як базовий рівень можна використовувати вихідну фонову характеристику, отриману в чистому середовищі, в якій практично відсутні агенти впливу на чутливий елемент і на аналізовані речовини. Тому вкрай важливо мати відомості про фундаментальні особливості процесів, що формують таку фонову характеристику, у нашому випадку – гістограму провідності точково-контактних структур, які комутуються в міжелектродному просторі під час циклічного ефекту. Важливим джерелом інформації, необхідної для побудови гістограм провідності, служить фаза анодного руйнування

точкового контакту Янсона від моменту його створення до переривання прямої провідності (фаза роскомутації). Ключову роль в цьому процесі грає БЕС, яка виникає на каналі провідності точкового контакту в процесі його створення. Інформацію про природу функціонування БЕС можна отримати шляхом аналізу часу життя дендритних точкових контактів Янсона в ході еволюції наноструктури від початкового стану з початковим діаметром каналу до провідності одноатомного перерізу.

У кожному циклі комутаційного процесу у електричному полі «народжується і гине» новий точковий контакт. Нехтуючи дрейфом параметрів системи у процесі точково-контактної комутації, кожен цикл можна розглядати як паралельний експеримент. Таким чином, можна отримати великі обсяги вибірки характеристичних властивостей цих наноструктур з високим рівнем достовірності параметрів кожного циклу. Одним із таких параметрів є залежність часу життя точкового контакту від його початкового опору. Зіставлення модельних уявлень про цей взаємозв'язок з експериментальними даними дозволить скоригувати опис процесу, виявити особливості поведінки наноструктури, що розглядається. Цьому завданню підпорядкований подальший виклад матеріалу у представленому розділі дисертації.

Розглядаючи функціонування БЕС, припускаємо, що інтенсивність деструкції наноструктури (фаза роскомутації), що розглядається, безпосередньо обумовлюється щільністю електрохімічного струму на позитивно поляризованій поверхні каналу провідності. Припустимо, що властивості поверхневого шару провідника практично не відрізняються від об'ємних властивостей матеріалу. У цьому випадку ми нехтуємо впливом більш насичених енергетично поверхневих шарів на провідність, а також впливом сполук, які можуть утворитися на поверхні провідника при контакті з електролітом. Анодна поляризація однозначно корелює зі швидкістю анодного розчинення. У припущенні про те, що позитивна поляризація в досліджуваному середовищі визначається гальмуванням електронного

переносу, можна записати рівняння, що описує зв'язок прикладеної різниці потенціалів, що активує процес перенесення електронів через межу розділу, з кінетикою електродного процесу, що реалізується при цьому [78].

$$j_{el} = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F V}{2 R T}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F V}{2 R T}\right) \right] \quad (4.1)$$

(4.1)

де j_{el} – щільність струму, що відбиває швидкість розчинення матеріалу на одиницю поверхні; j_0 – струм обміну; α – коефіцієнт перенесення; F – стала Фарадея; z – кількість електронів, що переноситься в елементарному електродному акті; RT – універсальна газова постійна та термодинамічна температура відповідно; V – напруга, прикладена до каналу провідності.

Згідно з наведеним рівнянням, для визначення питомої швидкості розчинення каналу провідності необхідно знати величину анодної поляризації, яка пов'язана з напругою на цьому каналі. Оскільки ефект циклічних перетворень електрохімічної точково-контактної комутації найбільше просто реалізується в гальваностатичному режимі [7, 79], в розрахунках передбачається, що через точковий контакт тече постійний електричний струм. Отже, зміна напруги на контакті у процесі розчинення визначатиметься опором каналу провідності. Виходячи з цього, у роботі було розглянуто повторювані ділянки зміни опору контактів у фазі роскомутації циклічного процесу та проведено математичне моделювання з метою вибору функції їхнього аналітичного опису. В результаті, використовуючи метод послідовних наближень, було підібрано функцію, яка перебуває у достатній відповідності до експериментальних даних (рис 4.2).

Виявилось, що динаміка зростання опору дендритних точкових контактів Янсона під час реалізації циклічного комутаційного ефекту [7, 96,

103] дозволяє розглядати роботу БЕС у цій фазі як функціонування системи з позитивним зворотним зв'язком виду

$$\frac{dR_{\text{pct}}}{dt} = kR_{\text{pct}}^3, \quad (4.2)$$

де R_{pct} – опір точкового контакту як функція часу t ; k – керуючий параметр.

Вирішивши це рівняння, ми отримуємо вираз, що відображає динаміку зміни опору точкового контакту в іонопровідному середовищі при пропусканні через контакт постійного струму певної величини:

$$R_{\text{pct}} = \frac{R_{\text{pc0}}}{1 - \frac{t}{\tau_{\text{at}}} \left(1 - \frac{R_{\text{pc0}}}{1,664 \cdot 10^8}\right)} \quad (4.3)$$

де R_{pc0} і R_{pct} – вихідна та поточна величина опору точкового контакту відповідно; τ_{at} – час розчинення каналу провідності точкового контакту від вихідного діаметра до розміру одноатомного контакту.

З урахуванням рівняння (4.3) в умовах протікання постійного струму через канал провідності точкового контакту Янсона легко знайти напругу, яка падає на точковому контакті в процесі розчинення в будь-який момент часу. В результаті формування БЕС максимальна поляризація поверхні каналу провідності, до якого прикладена напруга V дорівнює $|\Delta E_{\text{max}}| = V/2$. Приймемо, що максимальні значення анодної та катодної поляризації дорівнюють один одному за абсолютною величиною та локалізовані на протилежних кінцях каналу. Якщо діаметр каналу по всій його довжині постійний, то в його точках, які лежать на площині, перпендикулярній осі каналу і перетинає цю вісь в її геометричному центрі, поляризація відсутня. Ці точки належать межі поляризації інверсії [95, 99]. По обидва боки від цієї

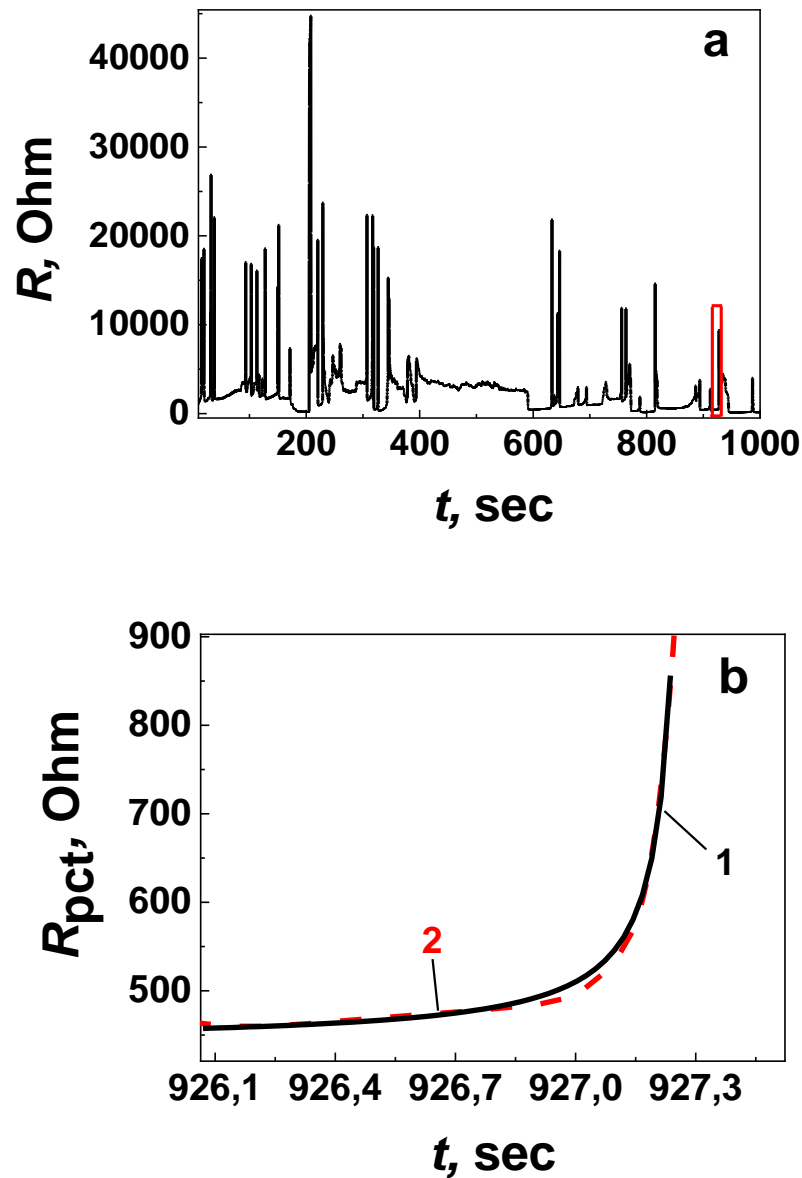


Рис. 4.2. Порівняння модельної функції, яка використовується для опису процесу розчинення дендритного точкового контакту Янсона, з експериментальними даними. (а) загальний вид циклічної залежності опору R дендритних точкових контактів в електричному полі від часу t . Червоним прямокутником виділено ділянку, яка використовується на рисунку б для порівняння; (б) розрахункова (1) та експериментальна (2) залежності опору точкового контакту R_{pct} від часу експозиції t в іонопровідному середовищі в процесі циклічного електрохімічного комутаційного ефекту. Струм через канал провідності 20 мкА.

увної площини в області поляризаційної межі розділу «поверхня каналу провідності – електроліт» протікають протилежно спрямовані електрохімічні процеси: якщо частина каналу прилегла до позитивного полюса джерела струму, то тут протікають анодні процеси, а на протилежному боці, відповідно, – катодні. Електроліт замикає ланцюг іонного каналу провідності. У цьому каналі заряд переносять як автохтонні іони електроліту, так і іони, які переходять у розчин з кристалічної ґратки металу в результаті обмінних процесів на межі розділу. В електричному полі зоною переважного переходу іонів у розчин є позитивно поляризована поверхня, що знаходиться за визначенням у зоні дії анодних процесів. Відповідно, на негативно поляризованій поверхні реалізуються процеси відновлення [96]. На позитивно поляризованій ділянці поверхні формується звуження каналу провідності, що прогресує з часом, яке практично повністю визначає опір точкового контакту. Вочевидь, переривання прямої провідності має відбутися на ділянці каналу, де має місце максимальна щільність анодного струму. Ця ділянка знаходиться в зоні контакту вершини дендриту та масивного протиелектроду («ковадла»), де реалізується максимальна анодна поляризація $\Delta E_{\max} = V/2$.

Використання рівняння (4.1) явно передбачає зв'язок параметрів процесу електрохімічного розчинення з матеріалом системи. Чутливими до природи матеріалу є параметри j_0 і α . Оскільки в експериментах ми досліджували мідні дендритні точкові контакти в умовах циклічного комутаційного ефекту, тому для подальших розрахунків використовуємо фізико-хімічні характеристики міді. Рівняння (4.3) дозволяє розрахувати часову залежність максимальної анодної густини струму. Ця залежність, з урахуванням того, що в основі досліджуваного явища лежать фарадіївські процеси, дозволяє встановити кореляцію між перебігом анодної реакції і лінійними розмірами каналу. Справді, у припущенні про 100% вихід струму справедливе співвідношення [78]

$$t = \frac{\Delta\delta\gamma}{k_e j_{el}} \quad (4.4)$$

де $\Delta\delta$ – товщина шару, що розчиняється; k_e – електрохімічний еквівалент; j_{el} – щільність струму; t – час перебігу процесу; γ – щільність матеріалу.

Відповідно до рівняння (4.4), визначення товщини шару, що розчиняється в анодному процесі протягом часу при монотонній зміні щільності струму ($\Delta\delta_{calc}$), зводиться до обчислення інтеграла

$$\Delta\delta_{calc} = \frac{k_e}{\gamma} \int_0^{\tau} j_{el} dt \quad (4.5)$$

Внаслідок високої крутості фронту залежності опору точкового контакту від часу його експозиції в електричному полі в кінцевій фазі розчинення (рис 4.1), природно припустити, що час τ_{at} , тобто, час розчинення точкового контакту до одноатомного розміру, мало відрізняється від часу повного переривання прямої провідності.

В даній роботі контрольним параметром кінетики локального розчинення каналу провідності є електричний опір точкового контакту. Це зумовлено наступними обставинами. Відомо, що опір провідника неоднорідного перерізу значною мірою визначається опором ділянки з найменшим діаметром. Причому чим більше ступінь неоднорідності, тим більше виправдана така оцінка. Як кількісний захід впливу монотонної неоднорідності перерізу можна прийняти довжину провідника, опір якого дорівнює половині сумарного опору. Якщо провідник з неоднорідним перерізом апроксимувати усіченим конусом висотою L і діаметрами нижньої та верхньої основ d_1 і d_2 відповідно ($d_1 > d_2$), то легко отримати, що довжина

ділянки половинного опору, прилеглого до основи з меншим діаметром, визначається з рівняння

$$L_{1/2} = \frac{L}{3 \frac{d_1}{d_2} - 1} \quad (4.6)$$

Вочевидь, якщо $d_1 = d_2$, тобто у разі однорідного провідника $L_{1/2} = L/2$. Якщо ж $d_2 = 0,1d_1$, то на ділянці довжиною $L/29$ опір становить половину опору всього провідника. Прогресуюче збільшення конусності, що моделює анодне розчинення каналу провідності БЕС, призводить до того, що в межі опір точкового контакту визначається опором ділянки дотику вершини дендриту і протиелектроду. Таким чином, у процесі роботи БЕС ми переходимо від опису точкового контакту Янсона у моделі довгого каналу до моделі отвору [1].

Раніше було показано, що точкові контакти, що формуються в місці зіткнення вершини мідного дендриту, що росте, з мідним протиелектродом, характеризуються балістичним режимом прольоту електрона через канал провідності, великими значеннями довжини вільного пробігу електронів при кімнатній температурі і є точковими контактами Янсона [2, 7]. До таких контактів може бути застосовна формула Шарвіна [28, 104]:

$$R_0 = \frac{16}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2}, \quad (4.7)$$

де R_0 – опір точкового контакту при нульовому зміщенні; ρl – добуток питомого електричного опору ρ на середню довжину вільного пробігу електрона l , що є характеристичною константою кожного металу.

Добуток ρl можна оцінити, виходячи з таких міркувань. Відомо, що середня довжина вільного пробігу електрона провідності визначається співвідношенням

$$l = v_F \tau_r \quad (4.8)$$

де v_F – швидкість електрона на поверхні Фермі; τ_r – час релаксації.

Швидкість електронів на поверхні Фермі можна оцінити з рівняння [105]

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (4.9)$$

де m – маса електрона; n – концентрація ферміївських електронів у металі, \hbar – постійна Планка.

Якщо визначити час релаксації як

$$\tau_r = \frac{m}{\rho n e^2} \quad (4.10)$$

де e – елементарний заряд, і підставити (4.9) і (4.10) в (4.8), то можна отримати рівняння у наступному вигляді:

$$\rho l = \frac{\hbar (3\pi^2)^{1/3}}{e^2 n^{2/3}} \quad (4.11)$$

Прийнявши, що на кожен атом міді, що формує канал точкового контакту Янсона, приходиться по одному ферміївському електрону, тобто електрону провідності, можна отримати $n = 8,49 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тоді, згідно з рівнянням (4.11), отримуємо значення $\rho l = 0,658 \cdot 10^{-15} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$, яке підтверджується літературними даними для чистої міді $\rho l = 0,66 \cdot 10^{-15} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ [16, 106, 107]. З довідкової літератури відомо, що у міді при $T = 293\text{К}$ $\rho =$

$1,673 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [108], отже, середня довжина вільного пробігу електронів за кімнатної температури становить $l = 394 \text{ \AA}$, що добре узгоджується з оцінкою, яка наведена в роботі [64].

Для руйнування каналу провідності БЕС досить розчинити шар металу $\Delta\delta_{pc}$, що дорівнює половині діаметра каналу, тобто $\Delta\delta_{pc} = d/2$. Оцінивши діаметр каналу провідності за формулою Шарвіна (4.7), можна записати

$$\Delta\delta_{pc} = \frac{2}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{\rho l}{R_0}} \quad (4.12)$$

Таким чином, основою контрольної функції при встановленні залежності τ_{at} від опору каналу може бути різниця $\Delta\delta_{pc} - \Delta\delta_{calc}$.

Для знаходження $\Delta\delta_{calc}$, відповідно до рівняння (4.5), ми використали чисельний метод інтегрування Сімпсона [109]. Ітераційні процедури з критерієм переривання $(\Delta\delta_{pc} - \Delta\delta_{calc})/\Delta\delta_{calc} \leq 0,01$ дозволяли розрахувати залежність часу повного переривання прямої провідності (часу життя контакту) від величини початкового опору точкового контакту. Отримані часові залежності зіставлялися з часом життя точкових контактів, що експериментально спостерігалися на кривих $R(t)$ протягом циклічного комутаційного процесу (рис. 4.1 б). При цьому приймалося, що експериментально визначеним тривалостям життя контактів відповідають довжини ділянок локальних мінімумів на кривих $R(t)$, а опорам контактів – ординати цих ділянок. В результаті обробки п'яти хронорезистограм автоколивального комутаційного процесу отримано залежність часу життя контактів від їхнього опору із зазначенням довірчих інтервалів при вірогідності 95% (рис. 4.3). В результаті порівняння експериментальної (1) і розрахункової (2) залежностей виявилось, що розрахункові значення часу життя точкових контактів значно вище, ніж отримані експериментально для тих самих опорів. Причиною такої невідповідності можуть бути як похибки вимірів, так і недосконалість моделювання. Систематична похибка

вимірювань відноситься до малоїмовірного фактора, оскільки в даній роботі використовувалася добре відпрацьована техніка дослідження резистивних властивостей точкових контактів Янсона [12, 31], що виключає будь-які похибки при проведенні вимірювань. В основу принципів моделювання цієї системи покладено фундаментальні закономірності електрохімічної кінетики. Це гарантує надійність і достовірність кореляцій, що розглядаються.

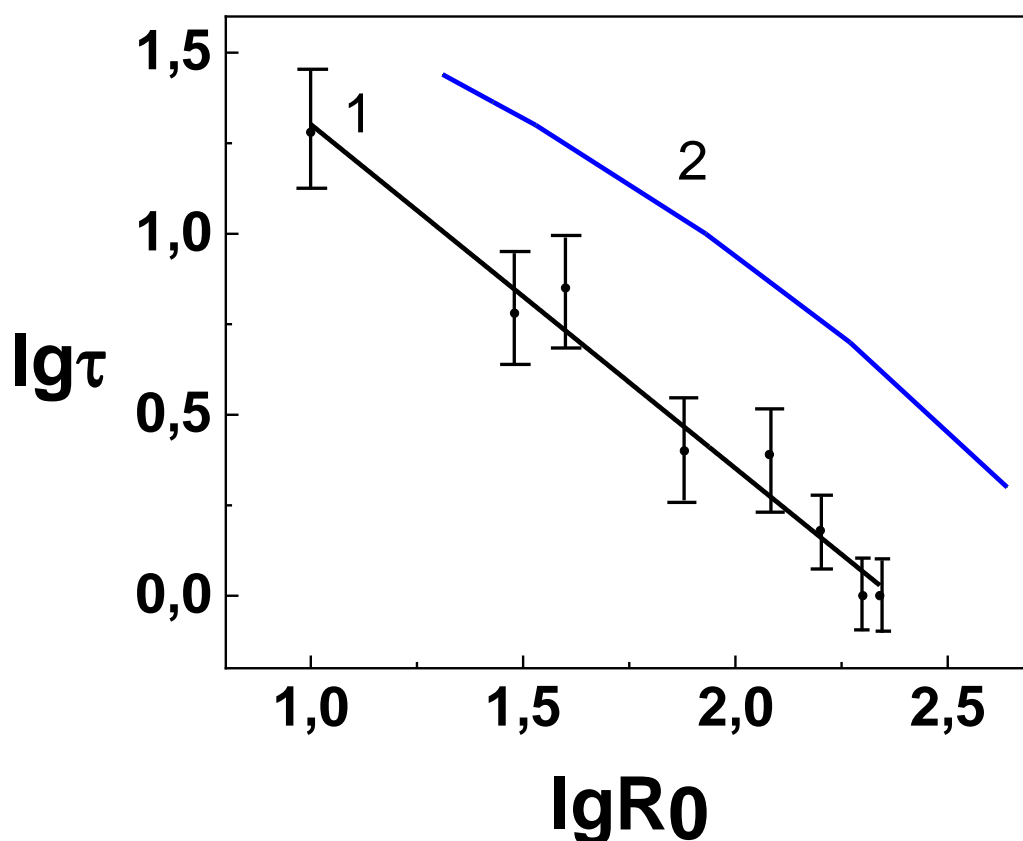


Рис. 4.3. Експериментальна (1) та розрахункова (2) залежності часу переривання прямої провідності точкового контакту від його початкового опору. Струм через канал провідності 20 мкА. (Логарифмічні координати).

У такому разі проблемними можуть виявитися рівні параметрів, що використовуються. Проаналізуємо вплив цих рівнів на розрахунковий час життя. У роботі прийнято, що вихід струму процесу анодного розчинення міді близький до 100%. У той же час нижчі значення виходу струму при

розчиненні міді могли б призвести тільки до збільшення розрахункового часу. Згідно з моделлю, порівняні з експериментом часи життя можна отримати тільки при зниженні середньої довжини вільного пробігу в 10 разів. Але раніше проведені дослідження показали, що дендритні точкові контакти, що формуються в автоколивальному комутаційному процесі, є контактами Янсона з балістичним режимом прольоту електронів через канал провідності, тобто з високими значеннями середньої довжини вільного пробігу електронів [7]. Одним із найбільш чутливих до структури матеріалу та стану його поверхні параметрів, що використовуються в моделі, є струм обміну. Однак навіть при максимальному з відомих для міді значень щільності струму обміну, отриманому на межі 110 монокристалу міді ($j_0 = 20,0 \text{ A/m}^2$) [110], яке більш ніж на порядок більше, ніж прийняте в розрахунках значення ($j_0 = 1,0 \text{ A/m}^2$) [78], розрахункові часи переривання прямої провідності значно вищі, ніж часи, отримані експериментально.

Таким чином, можна вважати, що розбіжності між модельними та експериментальними значеннями можуть бути пов'язані з тим, що модель електрохімічної кінетики, яка використовується для розрахунків, не враховує підвищену вільну поверхневу енергію, якою володіє наноструктура, що аналізується. Ця підвищена вільна поверхнева енергія може бути результатом ефекту розміру [111, 112], або бути наслідком участі новоутвореної поверхні в анодному процесі [78, 110]. Експерименти з дистильованою водою як рідким середовищем, в якому успішно створено дендритні мідні точкові контакти [2, 79], підтверджують це припущення. Високий хімічний потенціал наноструктури міді викликав легкий перехід атомів міді з металевої решітки в рідку фазу з наступною гідратацією. У результаті приповерхневий шар каналу провідності збагачувався носіями заряду, необхідними для ефективного функціонування безцілинної електродної електрохімічної системи.

Отримані результати проливають світло на один із аспектів високої ефективності нового механізму вибіркового детектування в газових і рідких

середовищах, що базується на квантованій електропровідності дендритних точкових контактів Янсона та циклічному комутаційному ефекті [2, 7]. Окрім квантованого росту та квантованої провідності, що проявляються в циклічному комутаційному ефекті, дендритні точкові контакти Янсона володіють усім набором властивостей, типових для поверхні новоутворених нанорозмірних структур. Кінчик дендритного точкового контакту на всіх фазах циклічного процесу є новою наноструктурою з підвищеною вільною поверхневою енергією. Фундаментальна тенденція системи до зниження вільної енергії відповідає за високу адсорбційну здатність поверхні, що призводить до вищої ймовірності ефективної взаємодії між цими структурами та аналітом і зрештою, до утворення нових фізичних або хімічних зв'язків. Оскільки ці процеси відбуваються одночасно з квантовими перетвореннями в дендритних точкових контактах Янсона під час їх синтезу, вони створюють додаткові можливості для нового квантового механізму селективного детектування [2]. У результаті квантові точково-контактні сенсори апріорі характеризуються не тільки практично абсолютною селективністю, але й підвищеною чутливістю до рідких і газоподібних аналітів.

4.4. Висновки до розділу 4

На підставі аналізу отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

1. Розроблено феноменологічну модель процесів, що важливі для прояву сенсорних ефектів, виявлених при дослідженні квантового механізму селективного детектування складних газових сумішей.
2. За допомогою концепції БЕС визначено локалізацію ділянки руйнування каналу провідності дендритного точкового контакту Янсона в рідкому середовищі в умовах протікання електричного струму.

3. Вперше показано, що БЕС в електричному полі дендритного точкового контакту Янсона функціонує як система з позитивним зворотнім зв'язком, що визначає динаміку зміни опору точкового контакту в іонопровідному середовищі.
4. Визначено природу процесів синтезу та руйнування дендритних точкових контактів Янсона у рідкому середовищі.

РОЗДІЛ 5

КВАНТОВИЙ СЕНСОР – СЕНСОР НОВОГО ПОКОЛІННЯ

5.1. Вступ

Сучасний стан сенсорної діяльності здебільшого характеризується якнайшвидшим залученням отриманих фундаментальних результатів до створення технологічних рішень, які можуть стати основою інноваційних сенсорних технологій. Це добре видно на прикладі сенсорів, що функціонують на принципі зміни електропровідності під дією речовини, що аналізується [8, 9, 113]. Популярність електропровідних сенсорів обумовлена зручністю роботи з різними типами об'єктів, високими технологічними характеристиками, можливістю створення портативних пристроїв на їх основі, невисокою вартістю приладів, простотою їх експлуатації, тощо. Але надвисока конкуренція у цій галузі потребує пошуку сенсорних явищ, які можуть створити значні переваги новому сенсорному продукту. Такі можливості безумовно надає квантова сенсорика. В основі принципів роботи квантових сенсорів лежать фундаментальні квантові механізми, які забезпечують їх функціонування на якісно іншому рівні порівняно з класичними аналогами. Унікальна природа та необмежені можливості для різноманітного кола застосувань ставлять квантові сенсори на одне з провідних місць серед кандидатів на вирішення складних сенсорних задач. Технологія квантових сенсорів передбачає залучення квантових процесів, які практично неможливо реалізувати при функціонуванні традиційних сенсорів і наносенсорів. Тому при розробці квантових сенсорних технологій на перше місце виходить пошук квантових механізмів детектування та їх дослідження.

Один з таких механізмів, відкритий при виконанні дисертаційної роботи, було розглянуто в розділі 3. Нами було виявлено, що квантова система дендритних точкових контактів Янсона має набір певних метастабільних квантових станів, які однозначно характеризують її у будь-

яких умовах оточуючого середовища. Спостереження квантових станів системи стає можливим завдяки наявності певної різниці в їх енергіях, що призводить до формування дискретних кристалічних утворень. Наявними інструментами, які дозволяють спостерігати такі перетворення, є квантовий циклічний комутаційний ефект, електрохімічна безщільна електродна система та квантування електричної провідності дендритних точкових контактів Янсона. Циклічний комутаційний ефект та БЕС забезпечують необхідні умови для багаторазового послідовного синтезу та розчинення каналу провідності точкового контакту Янсона без зовнішнього втручання. В результаті перехід від одної кристалічної наноструктури до іншої відбувається у чистому вигляді, тобто без впливу небажаних факторів, що дозволяє спостерігати квантові енергетичні стани, які притаманні точково-контактній дендритній системі. Найкращим чином і у найпростішому вигляді таке спостереження стає можливим при вимірюванні кондактансу системи у кожному квантовому метастабільному стані.

Відкриття квантового механізму селективного детектування газових та рідких середовищ, який було описано у попередніх розділах дисертаційної роботи, а також широкі можливості для розробки інноваційних підходів до дизайну квантових сенсорів, створює запит на розробку нових пристроїв і технологічних елементів майбутніх квантових сенсорних технологій. Залучення наноструктур та квантових сенсорних механізмів дозволяє перевести технології створення квантових сенсорів на якісно новий рівень [3]. Зокрема, при такому підході відкриваються необмежені можливості для використання звичайних і доступних матеріалів для створення сенсорів. Наприклад матеріали, які раніше не були цікавими для розробників або рідко використовувалися, можуть перетворитися на високотехнологічний об'єкт і невичерпне джерело сировини для квантових сенсорів нового покоління. Характерним прикладом може бути звичайна мідь, що добре зарекомендувала себе під час створення дендритних точкових контактів Янсона [2, 3], досліджених, зокрема, у дисертаційній роботі. У цьому випадку

може бути легко реалізований простий технологічний ланцюжок, який дозволяє активувати квантовий механізм селективного детектування в газах і рідких середовищах. Він включає набір технологічно легко реалізованих операцій, таких як вибір міді в якості матеріалу для створення макроскопічних електродів, що беруть участь у створенні точкового контакту Янсона [12]; використання циклічного комутаційного ефекту в системі мідних електродів [7]; синтез наноструктур у вигляді дендритних точкових контактів Янсона [114]; спостереження квантових ефектів в електропровідності та використання їх для селективного детектування газів та рідин [2].

Метою даної частини дисертаційної роботи є перевірка можливості практичного застосування виявлених квантових сенсорних ефектів шляхом розробки прототипу квантового сенсора, чутливим елементом якого є точковий контакт Янсона. Серед елементів технології, які є найважливішими для демонстрації роботи прототипу квантового сенсора слід відзначити наступні: методологія синтезу дендритних точкових контактів Янсона, комірка для створення необхідних умов щодо забезпечення чистоти процесу детектування, методологія надійної активації циклічного комутаційного ефекту, методологія вимірювання кондактансу дендритних точкових контактів Янсона, програмне забезпечення для обробки отриманих експериментальних кривих та побудови гістограм провідності. Основи значної частини зазначених елементів створені при виконанні даної дисертаційної роботи та в дослідженнях нашої наукової групи. Методологія синтезу дендритних точкових контактів Янсона в умовах циклічного комутаційного ефекту та комірка для їх досліджень детально описані у розділі 2 дисертації. Методологія вимірювання кондактансу надійно опрацьована в МКС Янсона шляхом реєстрації залежності електричного опору точкового контакту від часу t , таким чином, немає ніякої складності в реєстрації квантових характеристик інноваційного квантового сенсору на основі дендритного точкового контакту Янсона. Програмне забезпечення,

розроблене в нашій науковій групі, продемонструвало свою високу ефективність під час дисертаційних досліджень та сенсорних досліджень в рамках проєкту НАТО. Як наслідок, воно зарекомендувало себе як добре апробований елемент технології квантового сенсора. Дієздатність розробленого прототипу у значній мірі доведена в експериментах, що описані у розділах 3 та 4 дисертаційної роботи. Для остаточного підтвердження широких спроможностей квантового точково-контактного сенсора потрібно ще отримати дані щодо детектування складного середовища. Це було нами успішно зроблено, що дозволяє представити результати таких експериментів у даному розділі. Ми показали, що квантовий точково-контактний сенсор надійно розрізняє однокомпонентні та багатокомпонентні середовища, що забезпечує необхідні передумови для розробки технології квантових сенсорів нового покоління для селективного визначення рідких і газових середовищ.

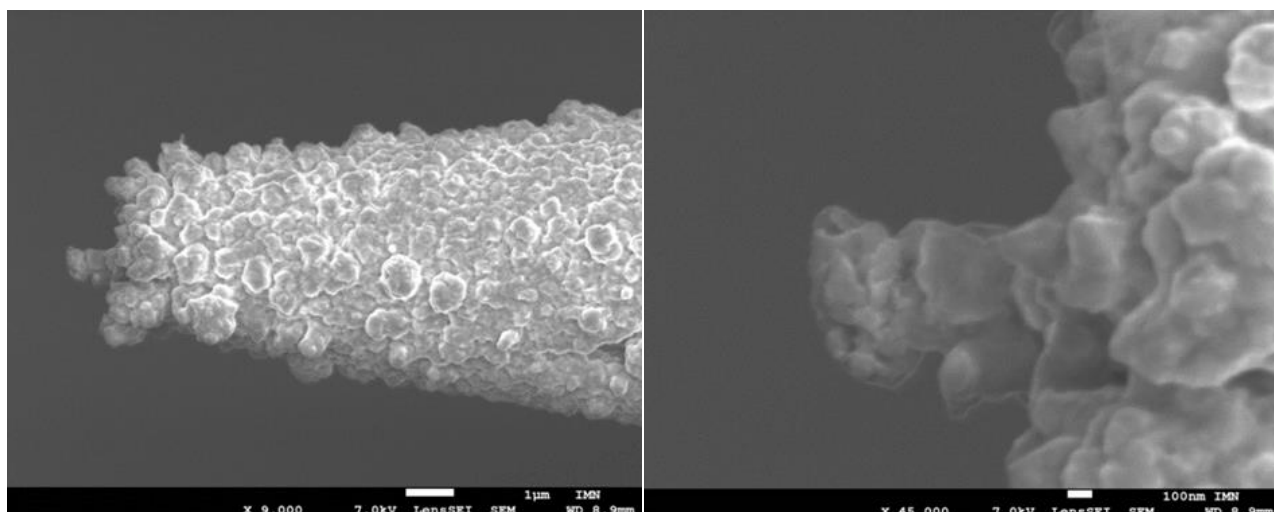
5.2. Методика експерименту

В даних експериментах, як і у всіх попередніх дисертаційних дослідженнях, були використані мідні дендритні точкові контакти Янсона. Загальні елементи технології їх виготовлення описані у розділі 2 дисертації. У цьому параграфі ми звернемо увагу на низку специфічних особливостей методології, що важливі для успішного виконання подібних досліджень.

Для створення точкових контактів Янсона у якості катоду була використана електрохімічно заточена та відполірована мідна голка. Контрелектродом, який одночасно служив анодом, була мідна пластина прямокутної форми $10 \times 5 \text{ мм}^2$, в якій існувало невелике заглиблення малого діаметру. Перед експериментом електроди знежирювались і піддавались хімічному травленню в суміші HNO_3 та бідистильованної води для видалення оксидів з металевої поверхні. Для електродів у формі голки використовувалися відрізки дроту довжиною 10-15 мм і діаметром 0,1-0,2

мм, які загострювалися за допомогою електрохімічної розмірної обробки в розчині HNO_3 та бідистильованої води. Зразки промивалися в дистильованій воді, потім у спирті й висушувалися після кожної окремої процедури. Під час процесу електрохімічного полірування форма й стан поверхні голки контролювалися за допомогою мікроскопа. Для одержання точкових контактів використовувався спеціальний пристрій, розроблений в нашій науковій групі з використанням технології, запропонованій у роботі [115]. Він забезпечував можливість тонкого регулювання відстані між електродами. Комірка з пристроєм для створення дендритних точкових контактів Янсона у загальному вигляді представлена у розділі 2 дисертації (див. рис. 2.9). Голчастий електрод монтувався в пристрій через з'єднання, яке має пружинку (демпфер), щоб зменшити ймовірність руйнування контакту внаслідок механічних вібрацій. Під час досліджень мідні точкові контакти були занурені в бідистильовану воду. Крапля води розміщувалась в області майбутнього контакту між вістрям голки й ковадлом за допомогою шприца. Щоб уникнути впливу дротів, що підводять струм, на результати вимірювань контакти підключалися до відповідної вимірювальної схеми за чотирьох зондовою методикою. Вимірювання виконані за методикою, описаною у розділі 2.3. Через всю систему пропускався постійний електричний струм. В результаті на кінчику мідної голки (катоді) утворювався дендрит (рис. 5.1), який в подальшому торкався поверхні контрелектрода і створював точковий контакт Янсона.

Елементарною одиницею циклічного комутаційного ефекту є один цикл, що включає процес повного перетворення системи «голка-ковадло» від початку росту дендритів до створення дендритного точкового контакту Янсона з подальшим розчиненням його каналу провідності і поверненням системи у вихідний стан. Зростання дендритів починається при появі провідності між катодом і анодом. Тривалість циклічного комутаційного



а

б

Рис. 5.1. (а) Скануюча електронна мікрофотографія (SEM) мідного наконечника голки після проходження струму через систему голка-електроліт-ковадло [114]. Видні чіткі ділянки зростання дендритів. (б) Зображення у збільшеному масштабі найбільш розвиненого дендрита, який в подальшому створює точковий контакт Янсона.

ефекту визначається кількістю повторюваних елементарних одиниць. Стан бічної поверхні голчастого електрода під час експерименту залежить від початкових умов експерименту. Якщо на початку експерименту голка (катод) знаходиться досить далеко від ковадла (анода), то ми маємо ситуацію, подібну до класичної двохелектродної електрохімічної комірки. У масштабі точкових контактів Янсона далекими можна вважати відстані на рівні мікронів. У такому випадку зростання дендритів починається на значній частині бічної поверхні голки (рис. 5.2). В таких умовах дендрити, що виростають під час тривалого експерименту, не беруть участі у формуванні прямої електронної провідності та створенні точкових контактів Янсона. На бічній поверхні електрода утворюється «шуба». Дендрити на бічній стороні голки ростуть набагато повільніше, ніж основні дендрити на кінчику голки, оскільки поляризація бічної поверхні електрода, яка визначає швидкість електрохімічного процесу є незначною. Напрямок їх зростання збігається з лініями електричного поля. Якщо на початку експерименту кінчик голки

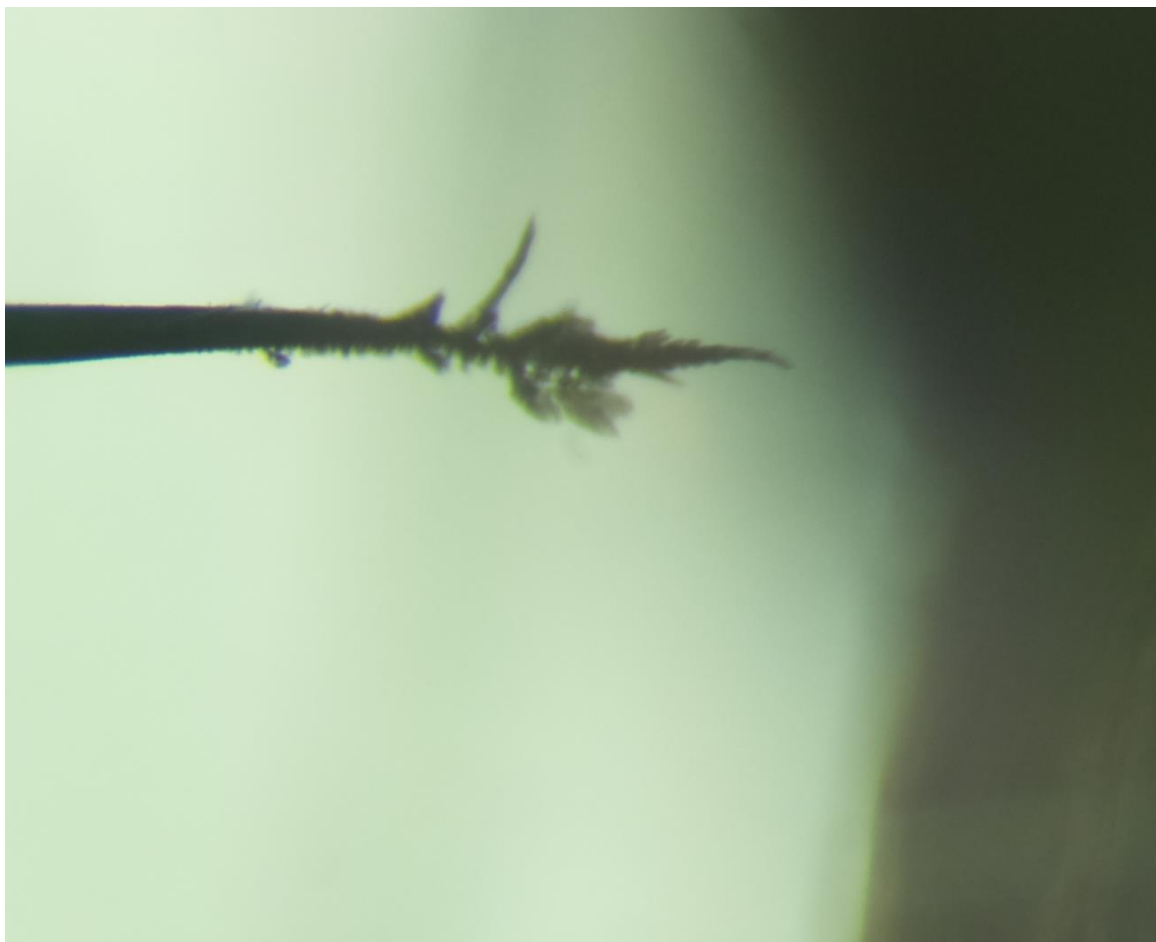


Рис. 5.2. Зображення голки на значно віддаленій відстані від ковадла, на якій почався ріст дендритів.

знаходиться досить близько до поверхні контрелектрода, то такого ефекту не спостерігається. У масштабі, характерному для точкових контактів Янсона, ці відстані мають величину порядку кількох десятків нанометрів. Загальний вигляд процесу створення дендритних точкових контактів зображений на рис. 5.3. На цьому рисунку на відміну від рисунку 2.9, де електроди змонтовані за методом Чубова, конфігурація електродів типова для методу «голка-ковадло». Після монтажу електродів до комірки приєднувався вакуумний насос. В робочому об'ємі комірки за допомогою насосу створювався вакуум до повного замерзання бідистильованої води. Це гарантувало видалення можливих домішок газів, які могли потрапляти до

бідистильованої води під час розміщення краплі на мідній пластині в області голки. Потім на протязі

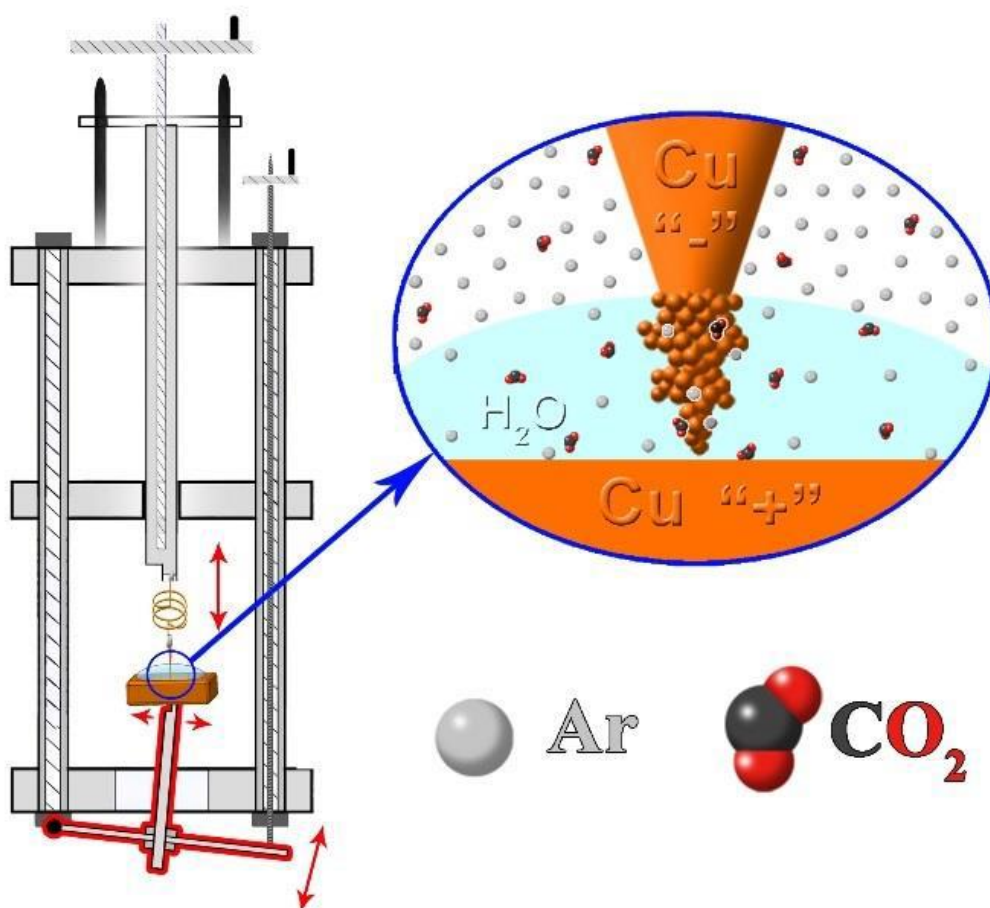


Рис. 5.3. Процес створення дендритних точкових контактів Янсона та дослідження їх сенсорних властивостей у газових середовищах. На вставці показано збільшене зображення області, в якій мають місце процеси росту та розчинення дендритів, створення дендритних точкових контактів та взаємодії точкових контактів з газовим середовищем.

кількох хвилин здійснювалась продувка комірки інертним газом в умовах атмосферного тиску. Після цього в комірку за допомогою шприца поміщався газовий агент для дослідів.

При проведенні досліджень для кожного аналізованого середовища було отримано понад 20 часових залежностей електричного опору точкових контактів Янсона $R(t)$, що утворюються в процесі циклічного комутаційного ефекту. Отримані криві були використані для побудови гістограм провідності. Всі групи гістограм, одержаних для кожного середовища, містили не менш ніж 7 гістограм з гарною відтворюваністю.

5.3. Результати та їх обговорення

Прототип квантового точково-контактного сенсору працює за умов, коли поверхня каналу провідності точкового контакту занурена в бідистильовану воду. Вибір бідистильованої води обумовлений можливістю створення умов для синтезу дендритних точкових контактів в рідкому середовищі, що близьке за властивостями до електроліту з мінімальною концентрацією діючої речовини. Це забезпечує чистоту експерименту та виключає можливі впливи складових електроліту на характеристики дендритних точкових контактів Янсона, які синтезуються.

Ідеологія вимірювань базується на тому, що досліджуваний газ розчиняється в дистильованій (чистій) воді та дифундує до поверхні каналу провідності дендритного точкового контакту Янсона. Це призводить до появи нового метастабільного стану системи «точковий контакт Янсона - газове середовище» та забезпечує інформаційний вміст вихідного сигналу чутливого елемента. Чиста вода у звичайній ситуації не проводить електричний струм і таким чином блокує протікання електрохімічних процесів. Однак, як було показано в роботах [2, 79], це рідке середовище стає провідним в тонкому нанорозмірному шарі, прилеглому до металу завдяки гідратації іонів міді, які переходять в рідку фазу з поверхні електродів, що

формують дендритний точковий контакт Янсона, і набуває електропровідних властивостей.

На початку роботи прототипа квантового точково-контактного сенсора шляхом плавного зведення електродів вістря голки розміщується на відстані кількох десятків нанометрів від «ковадла». При цьому в струмовому режимі все електричне поле зосереджено в малому міжелектродному просторі, що забезпечує синтез одиночного дендриту (рис. 5.1). Дендритний точковий контакт Янсона формується в гальваностатичному режимі за рівня струму 20 мкА.

Безпосередня процедура вимірювання за допомогою квантового точково-контактного сенсора полягає в реєстрації електричного опору R чутливого елемента, що контактує з аналітом в процесі циклічного комутаційного ефекту. В результаті реєструється сигнал відгуку квантового точково-контактного сенсора у вигляді часової залежності $R(t)$. Приклад такої залежності можна бачити на рис. 3.2. Уся залежність $R(t)$ складається з ділянок, протягом кожної з яких відбувається формування та руйнування чергового дендритного точкового контакту Янсона, що виникає в автоколивальному процесі. Така поведінка є результатом перетворень під впливом квантового оболонкового ефекту, що відбувається під час циклічного комутаційного ефекту. Нижнім рівням опорів залежності $R(t)$ відповідають контакти з великими діаметрами, а верхнім рівням опорів – контакти із малими діаметрами. Контактні наноструктури в діапазоні опорів від тих, що мінімальні, до опору 12,9 кОм, характерного для одноатомного контакту [116], характеризуються прямою електронною провідністю. Квантова природа перетворень кристалічної структури каналу провідності дендритного точкового контакту Янсона зумовлює появу на залежності $R(t)$ перегинів і сходинок, що відповідають певним провідностям відповідних структур і їхньому часу життя [3]. Цей ефект має таке пояснення. Кожен метастабільний кристалічний стан характеризується певною провідністю. Це призводить до появи горизонтальних ділянок (сходинок) на залежності $R(t)$,

які існують протягом часу життя метастабільного стану [7, 18]. Перехід з одного кристалічного стану до іншого відбувається стрибкоподібно під керуванням квантового оболонкового ефекту. Цей процес супроводжується також різкою зміною кондуктансу та появою нової сходинки в електропровідності квантового об'єкта [39, 117].

На основі сукупності таких станів, що виникають протягом автоколивального процесу, будується гістограма провідності. Вона відображає можливість появи квантових метастабільних станів системи дендритних точкових контактів Янсона, що характеризуються певними значеннями квантованої провідності [2]. Як було показано в роботі [2] та в попередніх розділах дисертації, гістограми провідності дендритних точкових контактів Янсона залежать від умов синтезу останніх в процесі циклічного комутаційного ефекту і є характерною ознакою середовища, в якому цей синтез відбувається. Завдяки цьому точково-контактні чутливі елементи здатні селективно виявляти будь-які гази та рідини.

Залежно від складу середовища, що оточує дендритний точковий контакт Янсона, змінюється розподіл ймовірностей появи метастабільних квантових станів даного наноб'єкта з певною провідністю в автоколивальному процесі [2]. Для кількісної оцінки впливу складу довкілля на конфігурацію гістограми провідності необхідно мати деякий базовий розподіл ймовірностей метастабільних квантових станів, що виникають за певних умов. Як було показано в роботі [2], відповідний базовий розподіл може бути отриманий експериментально у певному стандартному середовищі. В результаті дисертаційних досліджень було досягнуто розуміння, що найкращим кандидатом на роль стандартного середовища є деіонізована (чиста) вода, яка піддавалась обробці аргоном для видалення розчинених газоподібних домішок. Таким шляхом ми прийшли до рішення вимірювання сигналу відгуку точково-контактного сенсора на дію аргону. Під час вимірювань тиск аргону на поверхню води становить один бар. В процесі додаткових експериментів, що проводилися для підтвердження

спроможності прототипа квантового точково-контактного сенсора демонструвати відтворюваність результатів, було ще раз показано, що гістограма провідності дендритних точкових контактів Янсона у середовищі аргону має найбільш простий вигляд і добре відтворюється (рис. 5.4а). Це свідчить про те, що гістограма провідності, характерна для інертного середовища аргону, може бути базовим елементом для порівняння при проведенні досліджень складних об'єктів.

Велике значення для демонстрації універсальності і подальших перспектив практичного застосування квантового точково-контактного сенсора має показ можливості детектування складних середовищ. Існує багато прикладів газових сумішей, які є цікавими для вимірювання і аналізу. У цьому сенсі для модельних експериментів логічно вибрати легко доступну суміш. Тому для перевірки спроможності квантового сенсора працювати із складними об'єктами, ми вибрали оточуюче повітря. Це середовище забезпечує існування людини, тому воно привертає велику увагу і є головним об'єктом при розробці технологій моніторингу повітря в цілому та, зокрема, визначення таких небезпечних поліутантів, як оксид та діоксид вуглецю, метан, сірководень, тощо. Методика та загальні умови проведення дисертаційних експериментів в оточуючому повітрі не відрізнялась від вимірювань у середовищі аргону. В результаті було визначено, що і у випадку складної газової суміші прототип дендритного точково-контактного сенсора дозволяє реалізувати циклічний електрохімічний ефект. Це дає змогу спостерігати квантову поведінку електропровідності дендритного точкового контакту Янсона. Залежності електричного опору контактів $R(t)$ мають типовий вигляд (див. рис. 3.2) і характеризуються наявністю східчастої структури, що відбиває існування метастабільних квантових станів контакту з незмінною електричною провідністю.

Метастабільні квантові стани контакту добре відтворюються в процесі циклічного комутаційного ефекту. Це дозволяє побудувати гістограму провідності дендритних точкових контактів Янсона у середовищі оточуючого

повітря (рис. 5.4b). Як і слід було очікувати, завдяки тому, що оточуюче повітря має у своєму складі декілька компонентів, воно по іншому впливає на процес синтезу та розчинення дендритних точкових контактів Янсона. Присутність різних складових у оточуючому повітрі у порівнянні з однокомпонентним газовим середовищем призводить до збільшення метастабільних станів квантової системи «дендритний точковий контакт Янсона – оточуюче повітря». Це призводить не тільки до значного збільшення довжини гістограми провідності по відношенню до відповідної характеристики у середовищі аргону, але також до більш складної структури сигналу відгуку квантового точково-контактного сенсора (рис. 5.4).

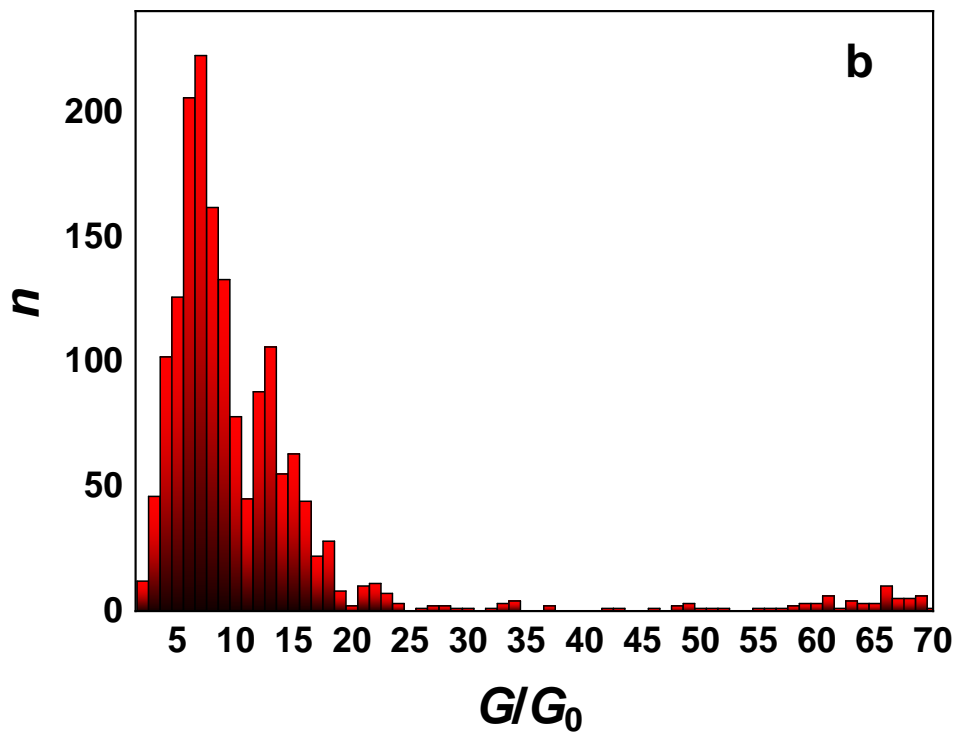
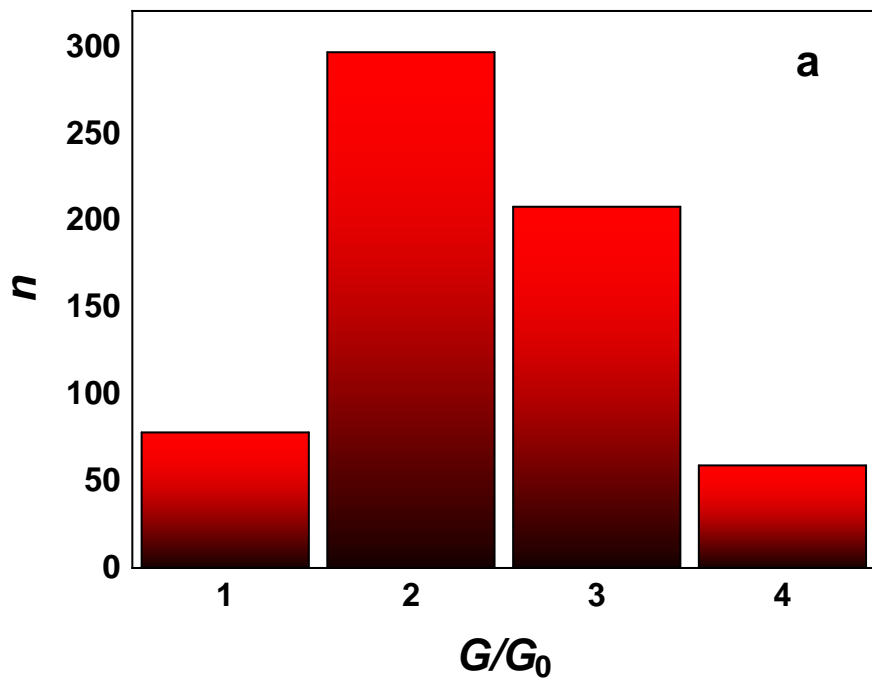


Рис. 5.4. Порівняння гістограм провідності дендритних точкових контактів Янсона в середовищах аргону (а) та оточуючого середовища (b). G_0 - квант провідності, n – кількість відліків.

Таким чином, демонстрація успішного детектування інертного газу та складної газової суміші свідчить не тільки про можливість, але і значні перспективи практичного застосування квантового механізму на основі зміни кондактансу та точково-контактних сенсорів на його основі. Розробка інноваційної технології квантових точково-контактних сенсорів потребує подальших фундаментальних досліджень квантового механізму, відкритого при виконанні дисертаційної роботи, та практичних напрацювань, зокрема, по створенню бази даних гістограм провідності дендритних точкових контактів Янсона у різноманітних газових середовищах. Велика кількість задач та інноваційність проблем, які потребують вирішення, свідчить про те, що розвиток ідей і результатів дисертаційної роботи здатен перерости у новий напрямок сенсорних досліджень.

5.4. Висновки до розділу 5

1. Доведено можливість практичного використання квантових сенсорних ефектів, виявлених при виконанні дисертаційної роботи.
2. Показано, що квантові точково-контактні сенсори спроможні селективно детектувати широке коло газових середовищ, від інертних газів до складних газових сумішей.

ВИСНОВКИ

Метою дисертаційної роботи було вивчення електричної провідності дендритних точкових контактів Янсона в процесі циклічного комутаційного ефекту, спрямоване на виявлення сенсорних властивостей цих наноструктур. Циклічний комутаційний ефект надає унікальні можливості для спостереження квантових перетворень у структурі та електричних властивостях дендритних точкових контактів Янсона у режимі реального часу. Таким чином, цей ефект стає необхідним інструментом для спостереження реакції квантового об'єкта на вплив зовнішнього середовища. Унікальність ситуації полягає також в тому, що в точкових контактах Янсона реалізується стан з надвисокою густиною струму, що не призводить до руйнації контакту на противагу однорідним зразкам, які в таких умовах неодмінно миттєво будуть зруйновані.

Висока достовірність результатів, які були отримані в даній дисертаційній роботі, гарантована завдяки застосуванню сучасного експериментального обладнання, яке використовувалось у нашій науковій групі, використанню оригінальних методів та методик, які показали свою ефективність та були апробовані під час попередніх досліджень, визнаних науковою спільнотою, а також високому фаховимову рівню співавторів наукових публікацій.

Результати досліджень, що лягли в основу дисертаційної роботи, були апробовані на багатьох вітчизняних та міжнародних конференціях.

Узагальнюючи результати, отримані під час виконання даної дисертаційної роботи, та висновки, які були представлені в кінці кожного розділу, можна виділити такі основні положення, які виносяться до захисту:

1. **Відкрито** квантовий механізм селективного детектування газів та рідких середовищ на основі зміни кондактансу дендритних точкових контактів Янсона.

2. **Вперше виявлено** відмінність гістограм провідності та енергетичних станів дендритних точково-контактних систем, синтезованих в різних газових середовищах, а також в однакових середовищах різної концентрації.
3. **Вперше запропоновано** динамічний режим сканування енергетичних станів точково-контактних квантових систем, що дозволяє розробити універсальний метод селективного детектування різноманітних газоподібних та рідких середовищ, у тому числі таких важких до визначення речовин, як метан та інертні гази.
4. **Вперше визначено** природу процесів синтезу та руйнування дендритних точкових контактів Янсона у рідкому середовищі.
5. **Вперше показано**, що квантові точково-контактні сенсори спроможні селективно детектувати широке коло газових середовищ, від інертних газів до складних газових сумішей.

ПОДЯКИ

Під кінець роботи хочу висловити свою щирю вдячність усім, хто в той чи інший спосіб сприяв успішному завершенню цієї наукової роботи та оформленню її у вигляді дисертації на ступень доктора філософії.

Я би хотіла висловити щирю подяку моєму науковому керівнику доктору фіз.-мат. наук, професору, завідувачу відділу ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України *Геннадію Васильовичу Камарчуку* за всебічну підтримку, мудре керівництво та за можливості представляти наші роботи на чисельних міжнародних конференціях. Час, що я пробула під цим керівництвом надав мені неоціненний досвід роботи у сфері науки.

Також хочу висловити свою подяку постійному співавтору всіх наших наукових робіт, людини, яка має великих багаж знань та нескінченний потік ідей, кандидату технічних наук, доценту НТУ «ХПІ» *Олександрю Петровичу Поспелову*.

Окрема велика подяка керівнику групи, який завжди допомагав у вирішенні всіх технічних проблем та реалізації будь-яких пропозицій кандидату фіз.-мат. наук *Андрію Володимировичу Савицькому*.

Окрема подяка к. ф.-м. н. *Василю Олександровичу Гудименку* за плідні наукові дискусії та за підтримку.

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

Також окрема велика подяка моїй родині мамі *Антоніні Михайлівни* та батьку *Олегу Вікторовичу* за необмежену віру в мої можливості. А також *Антону Валерійовичу* та *Mr & Mrs Б та Н*.

Щиро дякую всій молоді ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за дружні поради та безцінний досвід.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson, *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*. 1995, Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers. 168.
2. 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*. SN Applied Sciences, 2019. **1**:244.
3. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, L.V. Kamarchuk, A.V. Savytskyi, D.A. Harbuz, V.L. Vakula, *Point-Contact Sensors as an Innovative Tool in Defense Against Chemical Agents, Environment and Health Risks: A Review*, in *Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security* A. Sidorenko, Hahn, H., Editor. 2020, Springer: Dordrecht. p. 245-270.
4. Г.В. Камарчук, А.П. Поспелов, А.В. Еременко, Е. Faulques, И.К. Янсон. *Новые наносенсоры для мониторинга газовых сред*. in *2-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-2). Тези доповідей*. с. 23. 26-30 червня 2006 р. Одеса, Україна.
5. 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., 2006. **76**(4): p. 575-581.
6. 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, 2008. **134**(2): p. 1022-1026.
7. A.P. Pospelov, A. I. Pilipenko, G. V. Kamarchuk, V. V. Fisun, I. K. Yanson and E. Faulques, *A New Method for Controlling the Quantized Growth of Dendritic Nanoscale Point Contacts via Switchover and Shell Effects*. J. Phys. Chem. C, 2015. **119**(1): p. 632-639.
8. N. Barsan, K. Schierbaum ed., *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications. 1st Edition*. Metal Oxides Series. 2018, Elsevier. 292.
9. A. Mirzaei et al., *Resistive-Based Gas Sensors Using Quantum Dots: A Review*. Sensors (Basel), 2022. **22**(12).
10. R. Landauer, *Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction*. IBM Journal of Research and Development, 1957. **1**(3): p. 223—231.
11. L.A. Cipriano et al., *Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction*. Quantum confinement in group III–V semiconductor 2D nanostructures. Nanoscale, 2020. **12**(33): p. 223—231.
12. 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. 2015, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. p. Chapter 11, p. 327-379.
13. И.О. Кулик, А.Н. Омелянчук, Р.И. Шехтер, *Электропроводность точечных микроконтактов и спектроскопия фононов и примесей в нормальных металлах*. ФНТ, 1977. **3**(12): p. 1543-1558.
 14. G. Kamarchuk, A. Pospelov, A. Yeremenko, E. Faulques, I. Yanson, *Point-Contact Sensors: New Prospects for a Nanoscale Sensitive Technique*. in *21st General Conference of the EPS Condensed Matter Division. Europhysics Conference Abstracts. Volume 30A*. 2006. Dresden.
 15. И.К. Янсон, *Нелинейные эффекты в электропроводности точечных контактов и электрон-фононное взаимодействие в нормальных металлах*. ЖЭТФ, 1974. **66**(3): p. 1035-1050.
 16. И.К. Янсон, *Микроконтактная спектроскопия электрон-фононного взаимодействия в чистых металлах. (Обзор)*. ФНТ, 1983. **9**(7): p. 676-709.
 17. Л.И. Глазман, Г.Б. Лесовик, Д.Е.Хмельницкий, Р.И.Шехтер, *Безотражательный квантовый транспорт и фундаментальные ступени баллистического сопротивления в микросужениях*. Письма в ЖЭТФ, 1988. **48**(4): p. 218-220.
 18. A.I. Yanson, I. K.Yanson and J. M. van Ruitenbeek, *Observation of shell structure in sodium nanowires*. Nature, 1999. **400**: p. 144-146.
 19. И.О. Кулик, Р.И. Шехтер, А.Г. Шкорбатов, *Микроконтактная спектроскопия электрон-фононного взаимодействия в металлах с малой длиной свободного пробега электронов*. ЖЭТФ, 1981. **81**(6): p. 2126-2141.
 20. 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 *Terahertz (THz), Mid Infrared (MIR) and Near Infrared (NIR) Technologies for Protection of Critical Infrastructures Against Explosives and CBRN*, M.F. Pereira, Apostolakis, A., Editor. 2021, Springer: Dordrecht. p. 285.
 21. A. Sidorenko and H. Hahn ed., *Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. 2020, Springer Netherlands,: Dordrecht. 320.
 22. N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart, and Winston, 1976.
 23. I.O. Kulik and I.K. Yanson, *Microcontact spectroscopy of phonons in the dirty limit*. Sov. J. Low Temp. Phys., 1978. **4**(10): p. 1267-1278.
 24. I.K. Yanson and O.I. Shklyarevsky, *Point-contact spectroscopy of metallic alloys and compounds (Review article)*. Sov. J. Low Temp. Phys., 1986. **12**(9): p. 899-933.
 25. B.I. Verkin, I.K.Yanson, 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., 1979. **30**(4): p. 215-218.
26. B.I. Verkin, I.K. Yanson, I.O. Kulik, O.I. Shklyarevskii, A.A. Lysykh, Yu.G. Naidyuk, *Modulation temperature spectroscopy of elementary excitations in ferromagnetics using microcontacts*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Fizicheskaya, 1980. **44**(7): p. 1330-1338.
 27. А.Н. Омелянчук, И.О. Кулик, Р.И. Шехтер, *К теории нелинейных эффектов в электропроводности металлических микромостиков*. Письма в ЖЭТФ, 1977. **25**(10): p. 465-469.
 28. I.O. Kulik, A.N. Omelyanchuk, R.I. Shekhter, *Electrical Conductivity of Point Microcontacts and the Spectroscopy of Phonons and Impurities in Normal Metals* Sov. J. Low Temp. Phys., 1977. **3**(12): p. 1543-1558.
 29. Л.Д. ЛАНДАУ, Е.М. Лифшиц, *КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА*. 3. 1974.
 30. I.K. Yanson and I.O. Kulik, *Point-contact spectroscopy of phonons in metals*. J. de Phys., 1978. **39**(coll. C6): p. 1564-1566.
 31. Yu.G. Naidyuk and I.K. Yanson, *Point-contact spectroscopy*. 2005, New York: Springer. 300.
 32. B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, *Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas*. Phys. Rev. Lett., 1988. **60**, **848**.
 33. D.A. Wharam, J. Phys. C: Solid State Phys., 1988. **21** **L209**.
 34. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press,, 1995.
 35. 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, 1995. **375**: p. 767-769.
 36. C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek and L.J. de Jongh, *Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction*. Physica C, 1992. **191**(3-4): p. 485-504.
 37. Zheng Gai, Yi He, Hongbin Yu, and W. S. Yang, *Observation of conductance quantization of ballistic metallic point contacts at room temperature*. Phys. Rev. B **53**, 1042, 1996.
 38. C. Z. Li, A. Bogozzi, W. Huang, N. J. Tao, *Fabrication of stable metallic nanowires with quantized conductance*. Nanotechnology, 1999. **10**: p. 221–223.
 39. 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, 2005. **72**: p. 205402.
 40. N. Agraït, *Quantum properties of atomic-sized conductors*. Physics Reports, 2003. **377**.
 41. L.I. Glazman, G.B. Lesovik, D.E. Khmel'nitskii, R.I. Shekhter, *Reflectionless quantum transport and fundamental ballistic-resistance steps in microscopic constrictions*. JETP Letters, 1988. **48**(4): p. 218-220.

42. J. Fraden, *Handbook of modern sensors. Physics, designs, and applications*. 4th ed. 2010, New York: Springer. 663.
43. D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris, *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. **204**: p. 250-272.
44. 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*, 2015. **213**: p. 515-533.
45. S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, *Recent advances in graphene based gas sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. **218**: p. 160-183.
46. Md. Sazzad Hossain Ador, Prattusha Bhattacharjee, Sarower Kabir, Md. Tanvir Ahmed, Fuad Ahmed, Imtiaz Ahmed Choudhury, *Review of new developments in different types of sensors over the past 15 years*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2023.
47. M. Mittal, S. Sardar, A. Jana, *Nanofabrication techniques for semiconductor chemical sensors*. *Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications*., 2021: p. 119-137.
48. С.Д. Варфоломеев, *Биосенсоры*. Соросовский Образовательный Журнал. Химия **1**., 1997.
49. D.N. Reinhoudt, *Durable chemical sensors based on field-effect transistors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995. **24**(1-3): p. 197-200.
50. T.M. Swager and K.A. Mirica, *Introduction: Chemical Sensors*. *Chemical Reviews*, 2019. **Volume 119**, (1): p. 1-726.
51. J. Huang, *Crystal packing of TCNQ anion pi-radicals governed by intermolecular covalent pi-pi bonding: DFT calculations and statistical analysis of crystal structures*. *Physical chemistry chemical physics*, 2008. **10**(19): p. 2625-2635.
52. 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. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 265-300.
53. N. Yamazoe, *Toward innovations of gas sensor technology*. *Sensors and Actuators B*, 2005. **108**: p. 2-14.
54. G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, *Metal-Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring*. *Sensors*, 2010. **10**: p. 5469-5502.
55. G. Blaser, T. Ruhl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, *Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects*. *Physica A*, 1999. **266**(1): p. 218-223.
56. R.B. Vasiliev, L.I. Ryabova, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, *Inorganic structures as materials for gas sensors*. *Russian Chemical Reviews*, 2004. **73**(10): p. 939-956.

57. J. Yu, S. J. Ippolito, W. Wlodarski, M. Strano, K. Kalantar-zadeh, *Nanorod-based Schottky contact gas sensors in reversed bias conditions*. Nanotechnology, 2010. **21**: p. 265502 (8 pp).
58. Youfan Hu, Jun Zhou, Ping-Hung Yeh, Zhou Li, Te-Yu Wei, Zhong Lin Wang, *Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts*. Adv. Mater., 2010. **22**(30): p. 3327-3332.
59. N. Altawell, *Introduction to Machine Olfaction Devices*. 2022.
60. D.E. Williams, *Electrochemical sensors for environmental gas analysis*. Current Opinion in Electrochemistry, 2020. **22**: p. 145-153.
61. C.K. Ho, M. T. Itamura, M.I Kelley, and R. C. Hughes, *Review of chemical sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants*. Sandia Report SAND2001-0643 Unlimited release, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 2001.
62. Sun Jianhai, Geng Zhaoxin, Xue Ning, Liu Chunxiu, Ma Tianjun, *A Mini-System Integrated with Metal-Oxide-Semiconductor Sensor and Micro-Packed Gas Chromatographic Column*. Micromachines, 2018. **9** (8): p. 408.
63. Tahani Aldhafeeri, Manh-Kien Tran, Reid Vrolyk, Michael Pope and Michael Fowler, *A Review of Methane Gas Detection Sensors: Recent Developments and Future Perspectives*. Nano Devices and Nano Sensors, 2020, . **5**(3): p. 28.
64. Shixi You, Guangjun Li, Zengchang Fan, Xingxing Li, Li Fu, Weihong Wu, *Nanotechnology-assisted sensors for the detection of carbon monoxide: A review*. International Journal of Electrochemical Science, 2023. **18**: p. 100314.
65. A. Staerz, Udo Weimar, N. Barsan, *Current state of knowledge on the metal oxide based gas sensing mechanism*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022. **358**.
66. A.W. Jones, *Alcohol: Breath Analysis*. Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine (Second Edition), 2016: p. 119-137.
67. 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., 2015. **9**(4): p. 047109 (15 pp).
68. L.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, D.A. Harbuz, V.I. Belan, Yu.V. Volkova, A.A. Tkachenko, G.V. Kamarchuk, *Noninvasive real-time breath test for controlling hormonal background of the human body: detection of serotonin and melatonin with quantum point-contact sensors*. J. Breath Res., 2022. **16**(016002): p. (12 pp).
69. A.P. Pospelov, V.I. Belan, D.O. Harbuz, V.L. Vakula, L.V.Kamarchuk, Y. V. Volkova, G.V. Kamarchuk, *Selective detection of complex gas mixtures using point contacts: concept, method and tools*. Beilstein J. Nanotechnol., 2020. **11**: p. 1631-1643.
70. G. Kamarchuk, A. Pospelov, L. Kamarchuk, V. Belan, A. Herus, A. Savytskyi, V. Vakula, D. Harbuz, V. Gudimenko & E. Faulques, *Quantum mechanisms for selective detection in complex gas mixtures using*

- conductive sensors*. Scientific Reports, **13**, 21432 (2023).
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-48207-0>
71. G. Di Francia, L. Quercia, I. Rea, P. Maddalena and S. Lettieri, *Nanostructure reactivity: Confinement energy and charge transfer in porous silicon*. Sensors and Actuators B: chemical, 2005. **111-112(11)**: p. 117-124.
 72. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, G. Pan and Z.L. Wang, *Stable and high sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts*. Appl. Phys. Lett., 2002. **81**: p. 1869-1871.
 73. I.K. Yanson, *Microcontact spectroscopy of the electron-phonon interaction in clean metals: (review article)* Sov. J. Low Temp. Phys., 1983. **9(7)**: p. 676-709.
 74. I.K. Yanson and Yu.N. Shalov, *Electron-phonon interaction spectrum in copper*. Sov. Phys. JETP, July 1976. **44(1)**: p. 148-155.
 75. П.Н. Чубов, И.К. Янсон, А.И. Акименко, *Электрон-фононное взаимодействие в алюминиевых микроконтактах*. ФНТ, 1982. **8(1)**: p. 64-80.
 76. П.Н. Чубов, А.И. Акименко, И.К. Янсон, *Способ получения прижимных микроконтактов между металлическими электродами*. Патент № 834803, in *опубл. в Б.И.* 30.05.1981, №20, с. 232 Ф.-т.и.н.т.А.У. ССР, Editor. 1981: СССР. p. 4.
 77. 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, 1977. **16(4)**: p. 1325-1328.
 78. В.В. Damaskin, О.А. Petriy, G.A. Tsirlina, *Electrochemistry. (in Russian)*. 2006, Moscow: KolosS. 672.
 79. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savitsky, L.V. Koval', *Nonlinear cyclic transport phenomena in copper point contacts*. Low Temp. Phys., 2014. **40(10)**: p. 1198-1205.
 80. A.V. Savitsky, A.S. Zaika, A.M. Pletnev, V.A. Gudimenko, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, *Modern research complex for problems solution by Yanson point-contact spectroscopy*. Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics, 2014(35): p. 189-195.
 81. P.N. Chubov, I.K. Yanson, A.I. Akimenko, *Electron-phonon interaction in aluminum point contacts*. Fizika Nizkikh Temperatur, 1982. **8(1)**: p. 64-80.
 82. Доронін Ю.Д., *Релаксація електронних збуджень в однокомпонентних нанокластерах інертних газів*, дисертаційна робота, НАН України. 2020, Національна академія наук України, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна p. 141.
 83. S. Yang, Chengbao Jiang and Su-huai Wei, *Gas sensing in 2D materials*. Appl. Phys. Rev., 2017. **4**: p. 021304 (34pp).
 84. M. Kaisti, *Detection principles of biological and chemical FET sensors*. Biosensors and Bioelectronics, 2017. **98**: p. 437-448.
 85. T. Lim, J. Lee, J. Lee and S. Ju, *Detection of chemicals in water using a three-dimensional graphene porous structure as liquidvapor separation filter*. Nano Res 10:971–979, 2017.

86. D. Quesada-González, A. Merkoçi, *Mobile phone-based biosensing: An emerging “diagnostic and communication” technology*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017. **92**: p. 549-562.
87. A. Priye, S.W. Bird, Y.K. Light, C.S. Ball, O.A. Negrete, R.J. Meagher, *A smartphone-based diagnostic platform for rapid detection of Zika, chikungunya, and dengue viruses*. *Scientific Reports*, 2017. **7**: p. Article number: 44778.
88. S. Ali and S. Khusro, *Mobile Phone Sensing: A New Application Paradigm*. *Indian Journal of Science and Technology*, 2016. **9**(19): p. 1-42.
89. R. Piyare, *Internet of Things: Ubiquitous Home Control and Monitoring System using Android based Smart Phone*. *International Journal of Internet of Things*, 2013. **2**(1): p. 5-11.
90. U.M. Patel, K.S. Padole, *Overview of MEMS Sensors in Automotive Industry*. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2018. **7**(1): p. 160-163.
91. Yanbing Yang, Xiangdong Yang, Yaning Tan, Quan Yuan, *Recent progress in flexible and wearable bio-electronics based on nanomaterials*. *Nano Res* 10:1560–1583, 2017.
92. X. Li, H. Hu, T. Hua, B. Xu, S. Jiang, *Wearable strain sensing textile based on one-dimensional stretchable and weavable yarn sensors*. *Nano Res* 99:99., 2018.
93. J. Fraden, *Handbook of modern sensors. Physics, designs, and applications. Fifth Edition* fifth ed. 2016, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer International Publishing Switzerland. 753.
94. 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. 2004, Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series: Boston/Dordrecht/London. p. 331-338.
95. 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*, 2011. **18**(3): p. 324-327.
96. 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*. *Functional Materials*, 2017. **24**(3): p. 463-468.
97. T.P. Martin, *Shells of atoms*. *Phys. Rep.*, 1996. **273**: p. 199-241.
98. 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.*, 2011. **2**: p. 740-745.
99. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, D.A. Harbuz, V.A. Gudimenko, L.V. Kamarchuk, A.S. Zaika, A.M. Pletnev, A.V. Kravchenko, *Nanostructural point-contact sensors for diagnostics of carcinogenic strains of Helicobacter pylori*. *Biophysical Bulletin*, 2017. **2**(38): p. 66-78.

100. A.I. Yanson, I.K. Yanson and J.M.v. Ruitenbeek, *Observation of shell structure in sodium nanowires*. Nature, 1999. **400**: p. 144-146.
101. N.L. Bobrov, L.F. Rybal'chenko, A.V. Khotkevich, P.N. Chubov, I.K. Yanson, *Device for creation of a cooled point contact between metal electrodes*, in *Published in B. I. No. 8, 168*. 1991: USSR.
102. А.В. Савицький, О.С. Заїка, О.М. Плетньов, В.О. Гудименко, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук, *Сучасний дослідницький комплекс для розв'язання завдань методом мікроконтактної спектроскопії Янсона*. Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics., 2014(35): p. 189-195.
103. М. Бофанова, О. Поспелов, А. Герус, Г. Камарчук, М. Сахненко, М. Ведь, О. Плетньов, *Моделювання точково-контактної динамічної системи*. in *В: VIII Всеукраїнський зїзд з електрохімії та VI науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», Збірник наукових праць, частина 2*. 2018. Львів 4-7 червня 2018 р: Дослідно-видавничий центр наукового товариства ім. Т.Г. Шевченка, с. 263-266.
104. Ю.В. Шарвин, *Об одном возможном методе исследования поверхности Ферми*. ЖЭТФ, 1965. **48**(3): p. 984-985.
105. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 2005, New York: John Wiley & Sons, Inc. 680.
106. J.J. Gniewek, J.C. Moulder and R.H. Kropschot, *M.90. Electrical conductivity of high purity copper*. in *In: Proceeding of the Xth international conference on low temperature physics. Moscow, USSR, August 31 - September 6, 1966. P. 366-370*.
107. Б.Н. Александров, *Остаточное сопротивление как критерий чистоты металлов*, in *В кн.: Физика конденсированного состояния*. 1978: Харьков: ФТИНТ АН УССР. p. 52-101.
108. R.A. Matula, *Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium and Silver*. J.Phys.Chem. Ref. Data, 1979. **8**(4): p. 1147-1298.
109. P. J. Davis, P. Rabionowitz, *Methods of numerical integration*. . Academic Press,, 1984: p. p 612.
110. John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy, Maria E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry, v. 2A Fundamental of Electrodicts. 2nd Edition*. Vol. 2A. 2002, New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow: Kluwer Academic Publishers. 764.
111. N. Kumar, S. Kumbhat, *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*. 2016: Wiley. 486.
112. E. Roduner, *Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena*. 2006: Cambridge. 286.
113. C. Thirstrup and L. Deleebeeck, *Review on Electrolytic Conductivity Sensors*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2021. **70**: p. 1-22.

114. 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*, 2023. **13**(6).
115. 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 *Published in B.I. No. 8, p. 168*, B.V.I.f.L.T.P.a. Engineering, Editor. 1991: USSR. p. 4.
116. A.I. Yanson, *Atomic Chains and Electronic Shells: Quantum Mechanisms for the Formation of Nanowires*. 2001, Universiteit Leiden: Universiteit Leiden, The Netherlands. p. 137.
117. 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.*, 2011. **2**: p. 740-745.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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](https://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 2023, 13(6), 996, Q2
<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 (2020) 65-70,
[DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-08](https://doi.org/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, 2021, 203-225, Q4
DOI: [10.1007/978-94-024-2082-1_15](https://doi.org/10.1007/978-94-024-2082-1_15)

Опубліковані праці апробаційного характеру:

5. **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, in: VII International Conference for Young Scientists "Low temperature physics", Abstracts book, June 2016, Kharkiv, 173.
6. **A.O. Gerus**, A.V. Savitsky, A. P. Pospelov and G. V. Kamarchuk, A new quantum method for selective detection in gases, in: VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", Conference Program & Abstracts Book, 29 May - 2 June 2017, 136.
7. **A.O. Gerus**, A.V. Savitsky, Yu.S. Doronin, A. P. Pospelov and G. V. Kamarchuk. Selective detection of carbon dioxide through the quantum electric conductivity of point contacts, in: IONS Balvanyos 2017, Abstracts book, 25-26 July 2017, Balvanyos, Transylvania, Romania, 86-87.
8. **A.O. Gerus**, A.V. Savitsky, Yu.S. Doronin, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk. Detection of carbon dioxide through the quantum electric conductivity of point contacts, in: The 18th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science - SPO 2017", 26-29 October 2017, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, 118.
9. **А.О. Герус**, А.В. Савицький, Ю.С. Доронін, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук. Новий метод визначення рідких та газових середовищ, XIII Міжнародна конференція Фізичні явища в твердих тілах (5-8 грудня 2017 р.), Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 140.
10. **A.O. Herus**, A.V. Savitsky, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L.Vakula, G.V. Kamarchuk, Selective detection of gases based on registration of sensor quantum states, in: IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", Conference Program & Abstracts Book, 4-8 June 2017, 123.

11. **A.O. Herus**, A.V. Savitsky, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, G.V. Kamarchuk, Identification of gaseous media through the quantum electric conductivity of point contacts, in: VIII International Conference on Optoelectronic Information Technologies, Conference Program & Abstracts Book, 2-4 October 2018, Vinnytsia, Ukraine, 260.
12. M. Bofanova, O. Pospelov, **A. Herus**, G. Kamarchuk, M. Sakhnenko, M. Ved, O. Pletnyov. Modeling of a point-contact dynamic system. In: VIII All-Ukrainian Congress of Electrochemistry and VI scientific and practical seminar of students, graduate students and young scientists "Applied aspects of electrochemical analysis", Lviv, June 4-7, 2018, in: A.O. Omelchuk, R.E. Gladyshevskiy, O.V. Reshetnyak (Eds.), Collection of scientific papers, part 2, Lviv Research and publishing center of the scientific society named after T.G. Shevchenko, 2018, 263-266.
13. **A. Herus**, A. Savytskyi, A. Pospelov, Yu. Doronin, V. Vakula, G. Kamarchuk, Selective detection of methane through quantum electric conductivity of point contacts, in: Advanced Research Workshop "Terahertz, Mid InfraRed and Near InfraRed Technologies for Protection of Critical Infrastructures against Explosives and CBRN", Book of Abstracts, Chateau Liblice, Czech Republic, 5-9 November 2018, P2.
14. **A. Герус**. Сучасні квантові наноприлади для аналізу рідких та газових середовищ, in: XV All-Ukrainian student science conference "Physics and technological progress", V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv 2019, 12.
15. **A. Herus**, A. Savytskyi, A. Pospelov, Yu. Doronin, V. Vakula, G. Kamarchuk, Highly selective nanodevices based on conductance quantization of dendritic point contacts in gases and liquid media, in: X International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", Abstracts Book & Conference Program, June 3-7, 2019, 106.

16. **A. Herus**, O.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, M.D. Sakhnenko, M.V. Ved, V. Vakula, The peculiarities of point-contact nanostructure behavior in ion-conducting media, in: International research and practice conference: NANO- 2019, Abstract book, 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine, 409.
17. **A. Herus**, A. Savytskyi, A. Pospelov, Yu. Doronin, V. Vakula, E. Faulques, G. Kamarchuk, A new quantum approach to selective detection in gases and liquid media, in: OSA Frontiers in optics, 15-19 September 2019, Washington, District of Columbia, USA, JTU3A.55.
18. **А.О. Герус**, А.В.Савицький, О.П. Поспелов, Ю.С. Доронін, В.Л. Вакула, Г.В. Камарчук. Квантовий сенсор для селективного визначення рідких та газових середовищ, в: Тези доповідей "XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах", Харків, Україна, 3-5 грудня 2019 року, 36.
19. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, G.V. Kamarchuk, Quantized conductance of dendritic point contacts as a new sensing mechanism for selective nanodevices, in: International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020", Abstracts book, 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine, 103.
20. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, A new operating principle of selective detection in gases, in: XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12), 1-5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 258.
21. A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, **A.O. Herus**, N.D. Sakhnenko, M. Ved, V.L. Vakula, Activation mechanism of the cyclic switchover effect for quantum selective detection with dendritic Yanson point contacts, In: O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds), Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications, Springer Proceedings in Physics, vol. 246, Springer, Cham, 2021, 627-639.

22. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, G.V. Kamarchuk, Study of the mechanism of the cyclic switcher effect for quantum sensing with dendritic Yanson point contacts, in: II International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics", Abstracts book, 6-12 June 2021, Kharkiv, Ukraine, 131.
23. **A. Herus**, A.V. Savytskyi, A.P. Pospelov, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, G.V. Kamarchuk, Highly selective multifunctional gas detector for gas and liquid media, in: "International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Abstracts book, 6-10 September 2021, Kharkiv, Ukraine, 39.

Додаток Б.
Відомості про апробацію результатів дисертації

- VII International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Kharkiv, Ukraine, June 6-10, 2015)
- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, Ukraine, May 29 - June 2, 2017)
- IONS Balvanyos 2017 (Transylvania, Romania, July 25-26, 2017)
- International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO 2017 (Kyiv, Ukraine, October 26-29, 2017)
- International conference Physical phenomena in solids (Kharkov, Ukraine, December 5-8, 2017)
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkov, Ukraine, June 4-8, 2017)
- VIII International Conference on Optoelectronic Information Technologies (Vinnytsia, Ukraine, October 2-4, 2018)
- NATO ARW "Terahertz, Mid InfraRed and Near InfraRed Technologies for Protection of Critical Infrastructures against Explosives and CBRN" (Liblice, Czech Republic, November 5-9, 2018)
- XV All-Ukrainian student science conference "Physics and technological progress" (Kharkiv, Ukraine, April 15, 2019)
- International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkov, Ukraine, June 3-7, 2019)
- NANO- 2019 (Lviv, Ukraine, August 27-30, 2019)
- OSA Frontiers in optics (Washington, DC, USA September 15-19, 2019)
- XIV International Scientific Conference "Physical Phenomena in Solids" (Kharkov, Ukraine, December 3-5, 2019)
- International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" (Kharkiv, Ukraine, June 8-14, 2019)

- II International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics" (Kharkiv, Ukraine, June 6-12, 2021)
- International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications" (Kharkiv, Ukraine, September 6-10, 2021)