

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР  
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**САДАНОВ Євгеній Вікторович**

УДК 539.211:535.827

**СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, НАДМІЦНІСТЬ І РАДІАЦІЙНА  
СТІЙКІСТЬ НАНО- ТА ПІКОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України.

**Науковий консультант:** Доктор фізико-математичних наук, професор,  
*Михайловський Ігор Михайлович*,  
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, провідний науковий співробітник.

**Офіційні опоненти:** Доктор фізико-математичних наук, професор  
*Бойко Юрій Іванович*,  
Харківський національний університет  
ім. В. Н. Каразіна МОН України,  
професор кафедри фізики кристалів.

Доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
*Паль-Валь Павло Павлович*,  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
ім. Б.І. Веркіна НАН України,  
завідувач відділу фізики реальних кристалів.

Доктор фізико-математичних наук, професор,  
*Багмут Олександр Григорович*,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут» МОН України,  
професор кафедри фізики.

**Захист відбудеться** «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р. о \_\_\_\_\_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01 у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

**З дисертацією можна ознайомитись** у бібліотеці Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

**Автореферат розіслано** «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 64.845.01



Мануйленко О.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Теоретичне визначення та експериментальне досягнення граничної міцності матеріалів є одною із актуальних проблем сучасної фізики твердого тіла, що вимагає для свого вирішення, розробки нових методів виготовлення ідеально бездефектних зразків для досліджень. Успіхи, досягнуті останніми роками в області фізичного матеріалознавства і технології наноелектроніки, привели до підвищення інтересу до проблеми руйнування мікрокристалів та ниткоподібних кристалів при навантаженнях, близьких до граничної міцності. До теперішнього часу методами математичного моделювання з використанням досконалих потенціалів взаємодії проведений ряд розрахунків максимальної міцності ідеальних кристалів. Разом з тим, експериментальні значення були отримані для невеликої кількості бездислокаційних нанокристалів. Встановлено, що нанокристали характеризуються високими значеннями міцності, що в значній мірі обумовлює технологічний потенціал їх застосування у високороздільній тунельній та польовій мікроскопії, та різноманітних нанотехнологічних пристроях.

Матеріали ядерних і термоядерних енергетичних установок працюють в умовах інтенсивного радіаційного впливу. При цьому поверхня металів піддається ерозії та модифікації при опроміненні швидкими іонами та нейтральними атомами внаслідок розпилення. Такі процеси є об'єктом великої кількості сучасних досліджень у зв'язку з необхідністю вирішення проблем термоядерного синтезу, плазмових технологій та вакуумної електроніки. Створення радіаційно стійких реакторних матеріалів і модифікація фізичних властивостей поверхні металів іонно-променевої опромінення пов'язане з необхідністю розгляду та вирішення різних аспектів цих складних і багатогранних проблем. Це стимулювало створення загальної, уніфікованої теорії радіаційної ерозії поверхні. Успіхи цієї теорії в феноменологічному описі еволюції мікро топографії та морфології поверхні твердих тіл базується, крім іншого, на врахуванні явища радіаційно-стимульованої поверхневої самодифузії, експериментальні дослідження якого на атомному рівні були започатковані в Харківському фізико-технічному інституті і теоретично розвинуті в ряді провідних лабораторій світу. Однак, фізична природа та атомні механізми складних взаємопов'язаних радіаційних явищ на поверхні матеріалів є ще не до кінця розкритими. Вивчення цих явищ на атомному рівні розрізнення дозволяє отримувати важливі дані про механізми та параметри процесів, що контролюють радіаційну стійкість матеріалів.

Відомості про процеси на поверхні твердих тіл, що протікають в умовах радіаційного впливу і наявності на поверхні сильних електричних полів, які викликають появу наближеної до теоретичної міцності механічної напруги Максвелла, є важливими з практичної точки зору. Ця інформація необхідна при розробці способів виготовлення польових іонних і електронних емітерів та нанозондів для сучасних нанотехнологічних пристроїв, що базуються на принципах скануючої тунельної мікроскопії. Їх використання є перспективним у ряді областей, таких, як іонна і електронна мікроскопія, іонне легування, електронна і іонна літографії, прискорювачі заряджених частинок і імпульсні рентгенівські апарати.

Вирішення цих проблем вимагає подальшу розробку і залучення високороздільних експериментальних і розрахункових методів дослідження. В зв'язку з цим проведення широких досліджень структурно-енергетичних властивостей, надміцних станів і радіаційної стійкості нано- та пікорозмірних об'єктів є **актуальним** напрямком розвитку сучасного радіаційного матеріалознавства та нано- і пікотехнологій.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження виконувалися за темами ДКНТ: «Дослідження атомної будови меж зерен нанокристалевих і кристалоаморфних магнітних сплавів» (номер держреєстрації 0194U025324, 1992-1995 рр.), «Дослідження нерівноважних шарів конструкційних матеріалів ядерних і термоядерних пристроїв в умовах радіаційного і механікотермічного впливу» (номер держреєстрації 0194U025313, 1992-1995 рр.), за «Програмою робіт з атомної науки і техніки Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» на 1993-2000 рр. (Постанова Кабінету Міністрів України 08.05-КМ/03-93), а також за проектом Науково-технологічного центру в Україні – «Розробка високопольової нанотехнології обробки поверхні металів при низьких температурах» (№1804, 2001-2004 рр.), за «Програмою проведення фундаментальних досліджень з атомної науки і техніки Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» (номер держреєстрації 080901UP0009, 2001-2005 рр.), а також за програмами АНТ ННЦ ХФТІ «Дослідження взаємозв'язку структури, сформованої із застосуванням інтенсивних пластичних деформацій і конденсації при криогенних температурах, ультразвукових, термічних і магнітних дій, і фізико-механічних властивостей металів, сплавів і сполук, перспективних для використання в атомній енергетиці», шифр теми III-5-06 (ІФТТМТ), 2006-2010 рр., «Експериментальні та теоретичні дослідження впливу різних фізичних полів (температурно-силових, радіаційних, магнітних, електричних) на формування структури і фізичних властивостей матеріалів атомної енергетики» (номер держреєстрації 011U008994, 2011-2015 рр.), «Дослідження змін структурного стану і властивостей під впливом інтенсивних пластичних деформацій, опромінення, магнітних і градієнтних електричних полів, та при поглинанні летучих продуктів ділення ядерного палива, в металах, сплавах і адсорбентах перспективних для використання в ядерній енергетиці» (номер держреєстрації 0116U005253, 2016-2020 рр.), а також за державною цільовою науково-технічною програмою «Нанотехнології та наноматеріали», проект «Дослідження високочастотної втоми нанокластерного металевого скла» (відповідно постанови Кабінету Міністрів України від 28.10.09 № 1231, відповідно до розпорядження Президії НАН України від 20.08.10. №524, № 1.1.1.48 ) 2010-2014 рр., за програмою «Фізична природа гранично високої міцності нанокристалів та технологія її реалізації в нанорозмірних голчастих кристалах: отримання та атестація наноголчастих зразків з вольфраму і молібдену»- за договорами № 32-08-14/1 від 16 квітня 2014 р. та № 32-08-15/1 від 5 травня 2015 р. відповідно до конкурсу спільних наукових проектів НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень 2014 року (номер держреєстрації 0115U007124), у яких дисертант був відповідальним виконавцем і виконавцем.

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є вирішення наукової проблеми встановлення атомної структури нано- та пікорозмірних металевих і вуглецевих об'єктів, визначення закономірностей та фізичної природи процесів, що контролюють формування їх аномально високих фізико-механічних і структурно-енергетичних властивостей та радіаційну стійкість, та практична реалізація надвисокоміцних станів у бездефектних нано- і пікооб'єктах.

**Для досягнення цієї мети вирішувались наступні основні завдання:**

- Розробка, розвиток та оптимізація методології дослідження з використанням польових емісійних мікроскопів надвисокого розрізнення, а також пристрою для проведення радіаційної модифікації поверхні металів.
- Проведення комплексу досліджень атомної будови вуглецевих трубок в субнанометровому діапазоні діаметрів, лінійних карбінових моноатомних ланцюжків і вуглецевих ланцюжків у різних стереоконформаційних конфігураціях.
- Вивчення основних закономірностей польової електронної емісії пікорозмірних вуглецевих об'єктів та підвищення латерального розрізнення польових електронних мікроскопів до рівня, достатнього для прямого спостереження внутріатомної електронної структури.
- Вирішення задачі визначення гранично можливих рівнів міцності в металевих нанооб'єктах та практична реалізація цих надвисокоміцних станів, а також встановлення характеру пластичної деформації, яка передуює руйнуванню голчастих нанокристалів.
- Встановлення закономірностей руйнування та випаровування карбінових вуглецевих ланцюжків в надпотужних електричних полях при навантаженні поверхневими силами Максвела в умовах криогенних температур. Визначення міцності ланцюжків при підвищених температурах.
- Дослідження руйнування графенових нанолістів при напруженнях близьких до теоретичної межі міцності та визначення їх міцності в нано і субнанометровому діапазоні розмірів.
- Дослідження особливостей процесів накопичення вакансій в об'ємі нанокристалів при опромінюванні протонами з енергією порядку 1 МеВ.
- Експериментальне встановлення на атомному рівні спектра радіаційних пошкоджень при опромінюванні голчатих вольфрамових нанокристалів осколками поділу каліфорнію та визначення просторової структури радіаційних пошкоджень.
- Дослідження ерозії поверхні вольфраму під дією бомбардування прискореними атомами гелію в кеВ-ному діапазоні енергій. Визначення розподілу адатомів радіаційного походження на терасах і поверхневих атомних сходинках опромінених нанокристалів.
- Розробка методу визначення енергії утворення власних міжвузлових атомів на внутрішніх поверхнях розділу на базі комплексного дослідження елементарних актів виходу на поверхню міжвузлових атомів радіаційного походження і використання цього методу для визначення енергій утворення міжвузлових атомів на великокутових межах зерен.
- Дослідження методами низькотемпературної польової іонної мікроскопії взаємодії поверхневих атомів радіаційного походження з власними міжвузловими

атомами та встановлення особливостей формування атомної топографії поверхні в результаті такої взаємодії.

- Визначення методами польової іонної мікроскопії та математичного моделювання атомного механізму явища радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії та її ролі в ерозії поверхні та процесах релаксації поверхневих ушкоджень.

*Об'єкт дослідження* – природа фізичних процесів механічного руйнування кристалів під дією надпотужних електричних полів та пошкодження внутрішньої і поверхневої атомної структури внаслідок радіаційного впливу.

*Предмет дослідження* – атомна структура, радіаційна стійкість, механічні і польові емісійні властивості металічних та вуглецевих нано- та пікорозмірних об'єктів.

**Методи дослідження:** низькотемпературна польова іонна мікроскопія високого розрізнення, польова електронна мікроскопія, високороздільна скануюча електронна мікроскопія, високороздільна трансмісійна електронна мікроскопія, математичне моделювання польових іонно-мікроскопічних зображень, математичне моделювання атомної будови та енергетичних характеристик матеріалів методами молекулярної статистики та динаміки.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше проведені системні дослідження на атомному рівні нано- та пікорозмірних об'єктів: їх виготовлення, встановлення структурно-енергетичних властивостей, формування їх надміцних станів. В результаті у роботі:

1. Вперше розроблена аналітична модель розрізнення польових іонних зображень нанооб'єктів: вуглецевих нанотрубок, нанодротів та лінійних моноатомних ланцюжків і експериментально реалізовано надвисоке розрізнення на рівні ( $0.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ).

2. Вперше експериментально виявлені найтонші вуглецеві нанотрубки субнанометрового діаметра, атомна будова яких суттєво відрізняється від структури фулеренових нанотрубок.

3. Досягнення межі розрізнення у далекій суббангстремній області дозволило вперше отримати пряме динамічне зображення кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків зі зламами на різних фазах конформаційних перетворень і крутильних коливань.

4. Вперше, з застосуванням електронної емісійної мікроскопії, вдалося розрізнити просторові конфігурації атомних орбіталей, що відповідають різним квантовим станам атома на кінці вуглецевого атомного ланцюжка.

5. Вперше встановлено, що в процесі нанотопографічних змін поверхні в момент переміщення гвинтових дислокацій крім утворення поверхневої сходинки з висотою, що дорівнює нормальній компоненті вектора Бюргерса, має місце зміщення поверхневих атомів в метастабільні положення.

6. Вперше експериментально виміряна міцність на розрив моноатомних вуглецевих ланцюжків і графенових нанолістів. Межа міцності вуглецевих ланцюжків істотно перевищила межу міцності всіх відомих матеріалів, включаючи вуглецеві нанотрубки і графен.

7. Методом молекулярної динаміки встановлено, що локальні значення відносної деформації атомних зв'язків всередині карбінового ланцюжка при кімнатних і підвищених температурах можуть істотно перевищувати критичні значення деформації руйнування атомних зв'язків при абсолютному нулі.

8. Вперше в нанокристалах, опромінених високоенергетичними протонами, експериментально визначена залежність концентрації вакансій від дози опромінення і розмірів нанокристалів, що дозволило встановити співвідношення ефективності процесів рекомбінації міжвузлових атомів на шляху до стоків та зробити висновок про одновимірність міграції власних міжвузлових атомів у вольфрамі.

9. Методами польової іонної мікроскопії виявлено існування явища далекодіючої підповерхневої взаємодії власних міжвузлових атомів з адатомами радіаційного походження. Встановлено, що в результаті такої взаємодії при опроміненні вольфраму гелієвими атомами в кеВ-ному діапазоні енергій відбувається самоузгоджене формування поверхневих ланцюжків адатомів з міжатомними відстанями близько одного нанометра.

10. Вперше розроблено метод визначення енергії утворення власних міжвузлових атомів на внутрішніх поверхнях розділу та за його допомогою визначена енергія утворення власних міжвузлових атомів на великокутових межах зерен з несумірною атомною структурою. Встановлено зниження рухливості власних міжвузлових атомів по межах зерен.

11. Вперше методами польової іонної мікроскопії та математичного моделювання визначено атомний механізм явища радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії та її роль в ерозії поверхні та релаксаційних процесах поверхневого самолікування.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у створенні наукової бази для опису широкого класу радіаційно-стимульованих фізичних процесів у твердих тілах в умовах дії надпотужних електричних полів, що відіграють певну роль при вирішенні прикладних проблем у матеріалознавстві та наноелектроніці. Вперше одержана експериментальна інформація про структуру, емісійні та механічні властивості атомних вуглецевих ланцюжків, що ініціювала розробку нових напрямків теоретичних досліджень вуглецевих матеріалів, а також створення пікотехнології виготовлення та формування одновимірних вуглецевих структур. Розроблена сукупність нових методик дослідження атомної структури кристалів та низькорозмірних структур дозволили вивчати дефекти та параметри дефектів з роздільною здатністю, що в декілька разів перевищує межу розрізнення традиційної польової мікроскопії. Аномально висока роздільна здатність, яку було досягнуто на польових емісійних зображеннях вуглецевих ланцюжків і графена дозволила візуалізувати картину електронних орбіталей верхніх атомів цих об'єктів. Дані результати лягли в основу розробки фізичних основ польової електронної спектроскопії атомарного рівня для піко- і нанорозмірних вуглецевих структур. Результати, одержані методами польової емісійної мікроскопії, створили наукове підґрунтя для розробки та розвитку високопольової нанотехнології обробки та направленої модифікації поверхні металів і вуглецевих матеріалів. Розроблений та захищений патентом на винахід високопольовий метод формування поверхні

металів було застосовано для виготовлення точкових польових емітерів та вістрійних нанозондів. Його може бути використано для оптимізації роботи різноманітних електронних нанопристроїв, які містять польові емітери іонів та електронів. Компанія Quantum Silicon Inc. (Canada) застосувала цю високопольову методику для розробки максимально компактних електронних пристроїв атомного масштабу, здатних замінити транзисторні схеми в комп'ютерах і нанотехнологічних пристроях нового покоління. Результати досліджень висвітлювалися в науково-популярних повідомленнях редакцій журналів «Nature», «Scientific American», «New Scientist», «Science et vie», «Фізика в школах України», «Винаходи та інновації» та інших, а також включені в сучасні підручники з фізики та хімії для студентів вишів, колективні монографії наукових видавництв Taylor & Francis (USA), Formatex Res. (Spain) і Wiley-VCH Verlag (Germany) та використовуються в підготовці аспірантів за спеціальністю «фізика твердого тіла».

**Особистий внесок здобувача** полягає у формуванні теми досліджень, виборі напрямків польових іонно- і електронно-мікроскопічних досліджень, розробці оптимальних шляхів вирішення сформульованої їм проблеми, проведенні експериментів, фізичному обґрунтуванні програм комп'ютерного моделювання, аналізі отриманих результатів та узагальненні результатів дослідження структури та механічних властивостей нанокристалів. Роботи [19,39] виконані здобувачем без співавторів. Результати досліджень, викладені в дисертації, які виконані в співавторстві, отримані при визначальній участі автора на всіх етапах проведення досліджень. В опублікованій роботі [1] здобувач самостійно розробив, налагодив та модернізував джерела моноенергетичних прискорених нейтральних атомів інертних газів для *in situ* досліджень радіаційної стійкості нанокристалів. У роботах [2,20,23-25,27,] авторові належать формулювання задач експериментів, їх проведення та фізичне обґрунтування використаних моделей математичного моделювання структурно-енергетичних властивостей нанорозмірних об'єктів. У роботах [36,46,47,54] здобувач брав безпосередню участь у вдосконаленні методики опромінення поверхні нанокристалів іонами інертних газів із енергетичним спектром, близьким до плазмового. В публікаціях [31,32,34-38,40-42,51,61-64] автор брав участь в формулюванні, плануванні та проведенні іонно-мікроскопічних та модельних досліджень радіаційних пошкоджень голчатих нанокристалів, обробці та обговоренні результатів досліджень, підготовці матеріалів для публікацій. В роботах [3,6-17,26,28-30,33,48-50,52,53,55] особисто здобувачем виконано аналіз проблеми високопольового формування пікорозмірних об'єктів і особливостей реалізації граничного розрізнення їх польових іонних зображень, обґрунтовані задачі і виконанні основні експерименти на нано- та пікорозмірних вуглецевих об'єктах. В публікаціях [18,21,22,44,45,56-60,] автор брав участь в плануванні та проведенні іонно-мікроскопічних досліджень по встановленню граничної міцності металевих нано- та вуглецевих пікорозмірних об'єктів. У авторському свідоцтві [43] та патентах на корисну модель [4] і на винахід [5] автором розроблені ідеї винаходів та їх мотивація, а також особисто виконана визначальна частина експериментів.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались, обговорювались та отримали позитивну оцінку на: «Міжгалузевій



нараді по польоїй емісійній мікроскопії» (Харків, 1989); «Intern. Field Emission Symp.» (Moscow, 1996); Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства (Алушта, 2002, 2004, 2008, 2012); Kharkov nanotechnology assembly. (Харків, 2007); Конференції «Нанорозмірні системи. Будова - властивості – технології», (НАНСИС), (Київ, 2007, 2007, 2013, 2013); Міжнародній конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2009, 2017). Міжнародній конференції «Наноструктурні матеріали - 2010: Білорусь, Росія, Україна». (Київ, 2010); Міжнародній конференції «Актуальні проблеми міцності», (Харьков, 2014, 2014); International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO) (Буковель, 2013, Чернівці, 2017); Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (Харків, 2013, 2017, 2019).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 64 наукових роботах [1-64] (нумерація подається за авторефератом), а саме, у 3 главах у монографіях [11,18,22] наукових видавництв Taylor & Francis (USA), Wiley-VCH Verlag (Germany) і Formatex Res. (Spain), 37 статтях у фахових наукових журналах, серед яких 36 включено до міжнародних наукометричних баз Scopus і Web of Science [1-3,6-10,12-16,19-21,23-42], ([6,7,9,13-15,26,32,33] – **Q1** (9 статей), [20,21,23-25,27,28,34-39] – **Q2** (13 статей), [1,2,16,19,29,40-42] – **Q3** (8 статей), [3,8,10,12,30,31] – **Q4** (6 статей)) за Scimago Journal & CountryRank, [www.scimagojr.com](http://www.scimagojr.com)), у 1 статті [17] у науково-технічних журналах, що додатково характеризують дисертацію, у 21 матеріалах та тезах доповідей на міжнародних та національних наукових конференціях [44-64]. За результатами досліджень, що виконані у дисертації, дисертант має 3 патенти України [4,5,43].

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертація складається із анотації, вступу, семи розділів з 116 рисунками та 1 таблицею, висновків, списку використаних джерел літератури з 433 найменувань на 43 сторінках та 1 додатку. Загальний обсяг дисертації – 361 сторінка (включаючи рисунки, список використаних джерел та додаток А). Обсяг основного змісту дисертації складає 284 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** розкрито стан і суть наукової проблеми, обґрунтовано важливість і актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **Першому розділі** «Достиження и проблемы физики нано- и субнаноразмерных структур. Литературный обзор» проаналізовано сучасний стан досліджень вуглецевих нано і пікорозмірних матеріалів (об'єктів) зокрема таких, як карбіни і графен. Триваюча мініатюризація пристроїв наноелектроніки потребує розробки нових методів виготовлення квантових вуглецевих дротів. У цьому сенсі моноатомні вуглецеві ланцюжки (карбіни), що мають унікальні електричні властивості, є перспективними для використання в якості міжкомпонентних з'єднань молекулярних схем. Можливість реалізації цих функціональних властивостей карбінів у значній мірі контролюється їх видатними механічними характеристиками.

Більш того, пружна деформація карбіну в умовах напружень, близьких до теоретичної межі міцності, дозволяє кардинально впливати на електричні, магнітні та інші властивості цих об'єктів. З іншого боку, величина граничного транспортного струму через карбінові ланцюжки, а також технологічний ресурс карбінових виробів контролюється їх термічною стабільністю. Підвищений інтерес до дослідження карбінів обумовлений, перш за все, їх науковою значимістю і значним нанотехнологічним потенціалом. До початку виконання даної дисертаційної роботи дослідження в цій області були представлені тільки деякими ідейно роз'єднаними роботами. Експериментальна інформація на атомному рівні про структуру та механічний відгук вуглецевих наноструктурних матеріалів, які знаходяться під дією екстремальних механіко-термічних і радіаційних впливів, була практично повністю відсутня.

Крім вуглецевих пікооб'єктів у розділі детально проаналізовані дослідження ідеальної міцності металевих монокристалічних нанооб'єктів, таких як вуса і наноголки. Крім цього особлива увага була приділена дослідженням механічних характеристик нового покоління наноструктурних полікристалічних матеріалів, розробка яких пов'язана з великими успіхами в області удосконалення технологій їх створення та розвитком експериментальних методів дослідження меж зерен на субмікронному та нанорівнях, які включають і методи математичного моделювання. Зменшення величини зерномежевої когезії є однією з типових причин, яка обмежує міцність реальних матеріалів. Але з іншого боку, встановлено, що унікальні механічні властивості можуть бути отримані в нанокристалічних матеріалах завдяки обробкам, що пов'язані зі збільшенням кількості створених меж зерен. Роль меж в цих матеріалах багаторазово зростає завдяки екстремальному збільшенню частки атомів, що розташовані поблизу внутрішніх поверхонь розділу – меж і потрійних стиків зерен. Розглянуто та проаналізовано найбільш поширені моделі опису структури меж зерен і двійників в металах, які базуються на геометричних уявленнях, що випливають з уявлень про решітку співпадаючих вузлів (PCB), зерномежевих дислокацій і зерномежевих структурних одиниць. Концепція розробки полікристалічних матеріалів з поліпшеними механічними властивостями заснована на збільшенні частки меж зерен, що мають низьку зворотну щільність співпадаючих вузлів  $\Sigma$  або частки меж зерен, що утворюються шляхом контакту площин з низькими індексами Міллера. Ці підходи мають велике значення для опису енергетики меж зерен і механічного відгуку при розвитку атомних процесів зерномежевої деформації і руйнування.

Для з'ясування мікромеханізмів, що контролюють руйнування нанополікристалічних матеріалів, потрібні детальні знання основних механічних властивостей меж зерен. Внаслідок наявності принципових експериментальних труднощів при вимірюванні граничних механічних характеристик окремих меж зерен, в останні роки значні зусилля було сконцентровано на моделюванні процесів межзеренного руйнування на атомному рівні. З цих досліджень стало вочевидь, що теоретичну межу міцності меж зерен можна порівняти з міцністю ідеальних об'ємних монокристалів, яка в той же час значно перевищує експериментально отримані значення міцності реальних бі- та полікристалів, включаючи надміцні

нанокристалічні матеріали. Незважаючи на велику кількість проведених експериментальних і теоретичних досліджень наноструктурованих матеріалів, фундаментальною проблемою залишається експериментальна оцінка істинної міцності меж зерен, вирішення якої буде сприяти досягненню високих міцностних характеристик цих матеріалів.

Після розробки ефективних засобів утримання і нагрівання плазми в сучасних ТОКАМАКАХ, а також з початком робіт по створенню досліdnих термоядерних реакторів, на перший план вийшли технологічні проблеми. Одна з найбільш гострих проблем пов'язана з пошуком і розробкою радіаційно-стійких матеріалів для елементів конструкцій, які безпосередньо звернені до плазми. Це, перш за все, перша стінка, дивертор і внутрішньокорпусні дзеркала оптичної діагностики плазми. Під дією гелій-водневої плазми ці матеріали еродують і руйнуються, призводячи до радіаційного охолодження плазми, і зниженню терміну служби та енергетичної ефективності реактора. В дисертаційній роботі основна увага приділена вольфраму, тому, що завдяки ряду унікальних фізико-механічних характеристик, таких, як висока температура плавлення і малий коефіцієнт розпилення, він розглядається як найбільш перспективний матеріал для майбутніх енергетичних термоядерних пристроїв.

У даному розділі дисертації проведений аналіз досліджень радіаційної стійкості наноструктурних матеріалів. Поведінка цих матеріалів під опроміненням в значній мірі визначається аномально високим впливом меж і потрійних стиків зерен на процеси самовідновлення в момент опромінення. Ці, притаманні полікристалам дефекти, є ефективними центрами анігіляції точкових дефектів, а також водночас є місцями захоплення та локалізації атомів водню та гелію, які проникають в матеріал при бомбардуванні інтенсивними потоками плазми. Вплив на ці процеси дозволяє контролювати і істотно підвищити радіаційну стійкість наноструктурованих матеріалів тих конструкцій, що в термоядерних пристроях звернені до плазми.

У підсумку на підставі аналітичного огляду проведених раніше досліджень висвітлено основні проблеми та сформульовано коло завдань, вирішення яких є необхідним для досягнення мети дисертаційної роботи.

**Другий розділ «Апаратура і методики польових електронно- і іонно-мікроскопічних досліджень»** містить опис конструкції низькотемпературного польового емісійного мікроскопа, який був розроблений та модернізований при вирішальній участі дисертанта. Наведена інформація про використані матеріали та зразки, а також про особливості техніки польових емісійних досліджень. Описано та розглянуто головні технічні аспекти роботи, що створювали методичну базу, адекватну меті і задачам роботи. Це - апаратура, методики польових іонно- та електронно-мікроскопічних досліджень, а також методики мат. моделювання. Для польових іонно-мікроскопічних (ПІМ) досліджень структури та фізичних властивостей нано- і пікооб'єктів було розроблено комплекс апаратури та специфічні методичні прийоми:

- Сконструйовано польовий іонний мікроскоп зі шлюзуванням зразків, обладнаний внутрішнім підсилювачем яскравості, та охолодженням зразків до 4.2 К,

на якому було реалізовано теоретичний рівень контрастності і розрізнення зображень. Для отримання кількісної інформації про атомну будову і топографію поверхні нано- і пікооб'єктів необхідною є можливість визначення локальних зсувів, які значно менші номінального розрізнення мікроскопу. Тому, при визначенні локальних зміщень на вільній поверхні і в ядрах дислокацій застосовувався метод непрямого збільшення, що дозволяє реєструвати взаємні зсуви з точністю до 20 пм.

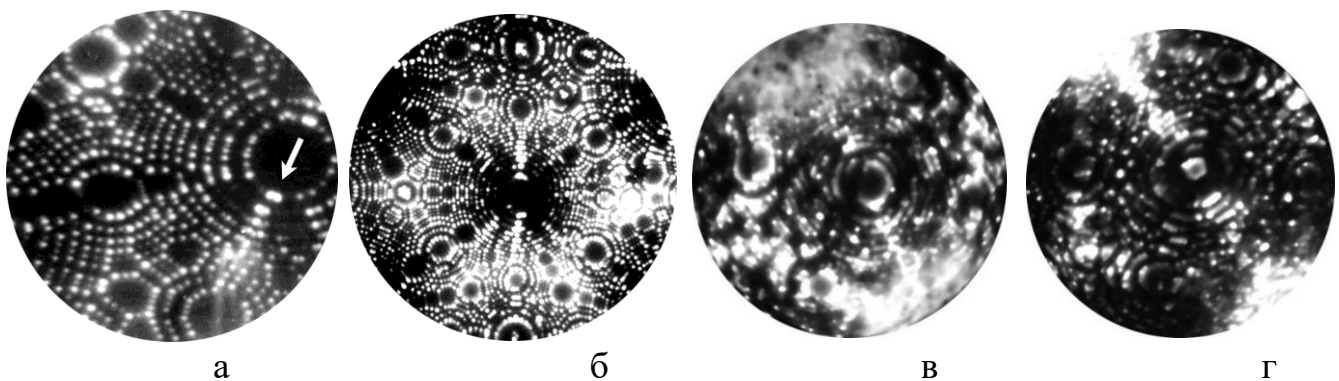
- Розроблено високопольову методику вимірювання міцності голчатих нанокристалів шляхом навантаження поверхневими напруженнями Максвелла при комбінованій подачі на них постійного та імпульсного потенціалів. Тривалість імпульсу складала  $2 \cdot 10^{-8}$  с, а амплітуда регулювалась в межах від 0.5 до 7 кВ.

- Розроблено та виготовлено малогабаритне джерело моноенергетичних прискорених атомів інертних газів, яке вбудоване у вакуумну камеру польового іонного мікроскопа [2]. Вдосконалено методику опромінення іонами інертних газів з енергетичним спектром, що є близьким до плазмового в ТОКАМАК.

- Розроблені і вдосконалені методи високопольових досліджень, для досягнення необхідного рівня розрізнення та продуктивності іонно-мікроскопічних досліджень. Оптимізовані умови модифікування структури и форми поверхні голчатих зразків *in situ* в камері польового мікроскопа, що дозволило збільшити загальний об'єм досліджень та відновлювати високий рівень розрізнення іонних зображень [4,5].

Структура і мікротопографія поверхні нанокристалів після формування в електричному полі контролювалися за допомогою електронних просвічуючих мікроскопів УМВ- 100в, Philips EM400 та скануючого електронного мікроскопу Gemini 1540 - SEM.

Для оптимізації параметрів високопольової обробки польове випаровування здійснювалось при температурах рідкого гелію (4.2 К), водню (21 К) та азоту (78 К), а також при 1200 К (рис.1).



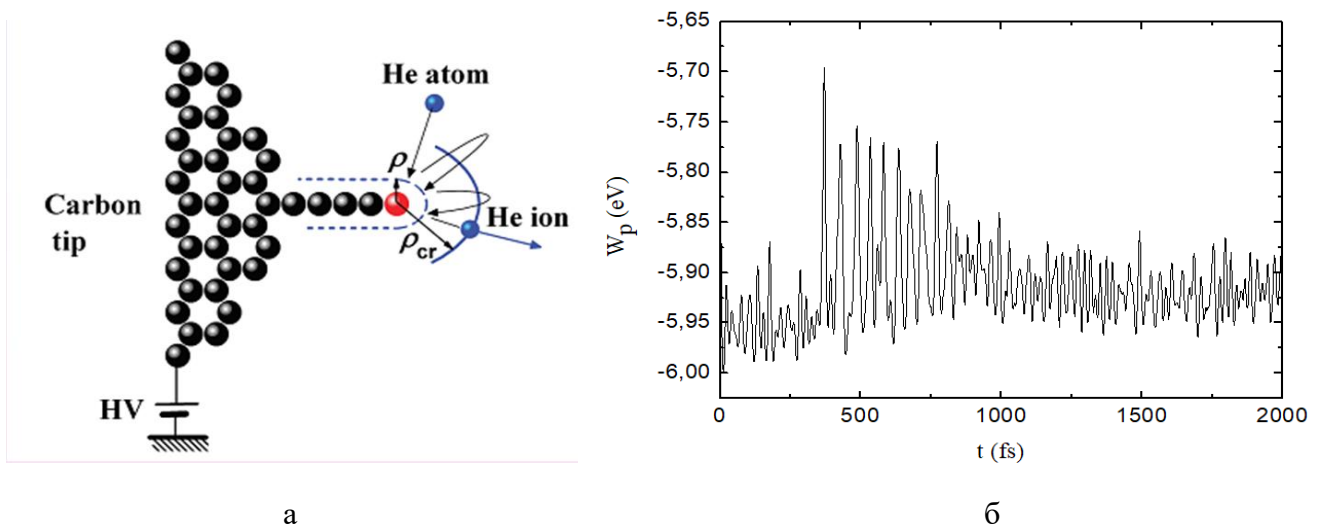
**Рис. 1.** Іонно-мікроскопічні зображення поверхні вольфрамівих голчастих нанокристалів, сформованих польовим випаровуванням у високому вакуумі при 4.2 (а), 21 (б), 1050 (в) и 1200 К (г).

Було встановлено, що найбільш близька до ідеальної (атомно-гладка) поверхня формується шляхом польового випаровування при криогенних температурах. Напроти, при підвищених температурах спостерігається суттєва ерозія поверхні, пов'язана з

особливостями процесу поверхневої дифузії у надпотужних електричних полях. Більшість експериментів проводилась при позитивній постійній напрузі, яка створювала напруженість електричного поля більш, ніж 30 В/нм. Окрім формування зображень таке поле є необхідним для формування захисного польового іонізаційного бар'єру, що екранує поверхню нанокристалів від адсорбції атомів залишкового газу (тиск  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  Па). У більшості експериментів у якості зображувачого газу застосовувався гелій при тиску  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па. В експериментах по опроміненню *in situ* атоми гелію було використано в якості бомбардуючих частинок.

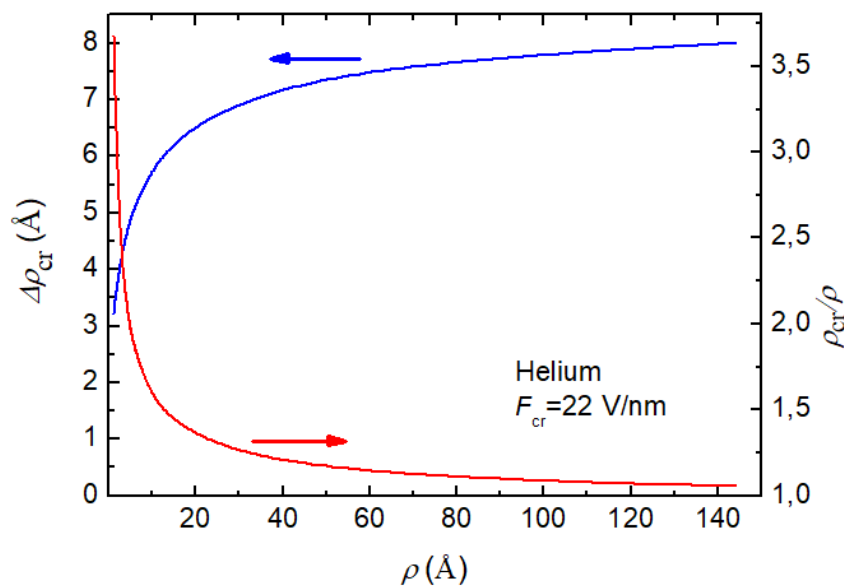
Основні результати розділу опубліковано у роботах [1-5] і доповідалися на конференції [50].

У Третьюму розділі «Високопольове формування пікорозмірних об'єктів і особливості реалізації граничного розрізнення їх польових іонних зображень» розроблено фізичні основи формування атомно-гладкої поверхні методом польового випаровування, стимульованого активними газами, з метою отримання металевих вістрійних емітерів електронів та іонів, на поверхні яких є напівсферичні нано- або піко-виступи. Виступи створюють високі градієнти потенціалу, забезпечуючи аномально високу локалізацію польової і тунельної емісії. Виявилось, що найбільша локалізація досягається на моноатомних вуглецевих ланцюжках (карбінах), які також вважаються перспективними струмопровідними елементами для використання в цільновуглецевих наноелектронних пристроях. На рис. 2 показано розташування вуглецевої ланцюжка в камері польового іонного мікроскопа (ПІМ) та енергія коливань кінцевого атома лінійного ланцюжка в часі, які індуковані бомбардуванням поляризованими атомами зображувачого газу (гелію).



**Рис. 2.** Польова іонна мікроскопія моноатомного вуглецевого ланцюжка, який закріплений на графітовому параболічному вістрі. (а) Схематичне зображення польового іонного мікроскопа зі зразком у вигляді атомного ланцюжка. Блакитною лінією відзначене положення еквіпотенціальної критичної поверхні. (б) Енергія коливань кінцевого атома лінійного ланцюжка, індукованих бомбардуванням поляризованими атомами гелію.

Було розроблено високопольовий метод їх виготовлення. Карбінові ланцюжки утворюються під дією механічної напруги Максвелла в електричних полях напруженістю  $10^{10}$  -  $10^{11}$  В/м в результаті розпускання краю графенових шарів комерційних вуглецевих волокон. Математичне моделювання показало, що утворення і подовження ланцюжків під дією поверхневих напружень Максвелла відбувається за рахунок вибіркового розриву атомних зв'язків на краю графена [6-8]. Карбінові ланцюжки є мінімальними за розміром вістрійними об'єктами. Їх використання у ПМ дослідженнях дозволило досягти субангстремного рівня розрізнення. Цей феномен пов'язано з існуванням поблизу поверхні зони, де діє квантово-механічна заборона на іонізацію. Іонізація відбувається тільки на деякій критичній відстані від зразка на поверхні іонізації (критичній) поверхні. При радіусах кривизни зразків менш 5 нм має місце зменшення ширини забороненої зони, пов'язане зі зростанням градієнтів поля та збільшенням напруженості поля поблизу ефективної електричної поверхні. Було встановлено, що при переході від традиційних зразків субмікронних розмірів до моноатомних ланцюжків співвідношення радіуса кривизни критичної поверхні до радіуса кривизни ефективної електричної поверхні зразка змінюється від 1 до 3.75 (рис. 3). Це суттєво впливає на розрізнення, призводячи до його покращення [9,10].



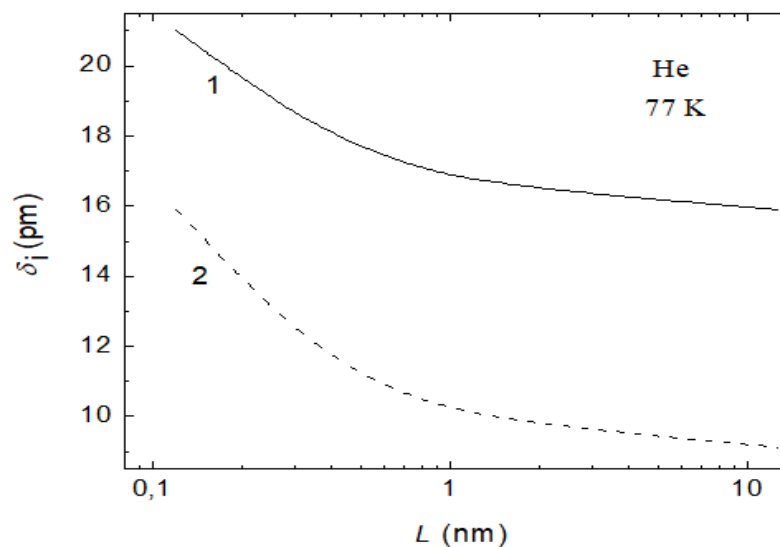
**Рис.3.** Залежність абсолютних і наведених значень ширини забороненої зони польової іонізації від радіуса кривизни у вершини голчастого зразка.

Розроблена кількісна аналітична модель розрізнення польових зображень нанооб'єктів, таких як вуглецеві нанотрубки та лінійні моноатомні ланцюжки, що закріплені на підтримуючих електродах параболічної форми. Модель заснована на обчисленні середньої поперечної швидкості іона інертного газу в потужних електричних полях, що обумовлена температурою зразка та принципом невизначеності Гейзенберга:

$$\delta = \left\{ \delta_0^2 + 4 \left( \frac{\beta^2 \hbar^2 \rho}{2e\chi m F} \right)^{1/2} + 16 \left( \frac{\beta^2 k T \rho}{e\chi F} \right) \right\}^{1/2}$$

де  $\delta_0$  - діаметр елементарної зони іонізації,  $\hbar$  - постійна Планка,  $e$  - заряд електрона,  $k$  - константа Больцмана,  $m$  - маса зображуючого атома і  $\chi$  - геометричний фактор поля;  $F = V/(\chi\rho)$ , де  $V$  - робоча напруга. Для звичайних нанорозмірних зразків  $\beta \approx 1.5$ , а геометричний фактор поля  $\chi$  має наближене значення, що дорівнює 5. Однак, як було встановлено, для одновимірних пікорозмірних зразків ці параметри виявилися істотно вищими. Для нано- і пікооб'єктів розширення іонного пучка, що пов'язане із принципом невизначеності Гейзенберга та тепловою швидкістю іона зображуючого газу (рис. 4, криві 1 і 2, відповідно), залежить від довжини вуглецевого моноатомного ланцюжка  $L$  та досягає значень 16 і 9 пм ( $F = 42$  В/нм,  $\rho = 0.12$  пм).

При температурі 5 К, при якій проводилась частина експериментів, величина термічного компонента розсіювання не перевищує 4 пм і розрізнення польових іонних зображень наноозразків практично цілком визначається розмірами зони іонізації  $\delta_0$ , що залежить, як від радіуса зображуючого атома, так і від локального розподілу поля на поверхні зразка над даним атомом. Встановлено, що в субнанометровому діапазоні розмірів зразків польове іонне зображення характеризується появою додаткового аномального збільшення. Атоми на вершині нанозразка проектується на критичну поверхню з додатковим збільшенням, що є відбиттям розподілу локальної напруженості поля на критичній поверхні. Для гелієвого польового іонного зображення теоретична межа латерального розрізнення становить  $0.14 \pm 0.02$  Å.

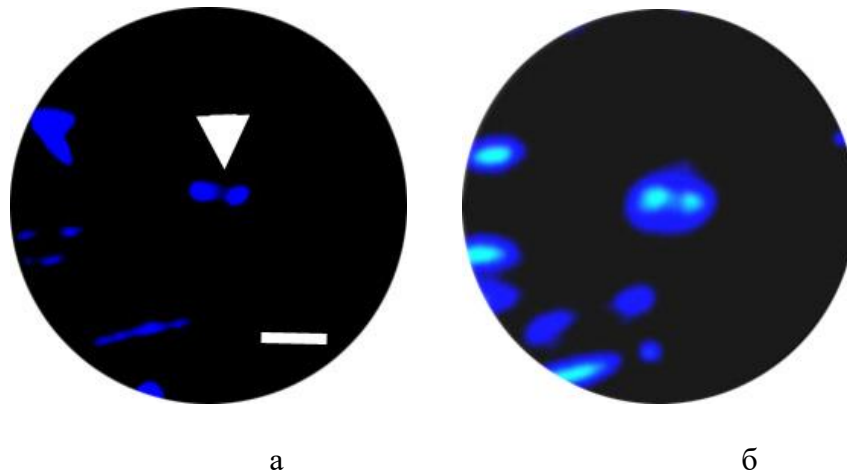


**Рис. 4.** Залежності діаметрів кіл розсіювання на польових іонних зображеннях атомів від довжини вуглецевого атомного ланцюжка, обумовлених впливом квантово-механічного розмивання (1) і тепловою швидкістю іона зображуючого газу (2).



Таким чином, встановлено, що завдяки існуванню аномального екстразбільшення польових іонних зображень, теоретична межа розрізнення може бути зміщена з ангстремного діапазону (2.5-3.0 Å) для традиційних зразків субмікронних діаметрів у субангстремну область для нано- та пікооб'єктів. Експериментальне визначення межі розрізнення польових іонних зображень, яке засновано на вимірюванні діаметрів плям розсіяння іонних пучків, показало, що розрізнення поліпшується від  $0.34 \pm 0.05$  Å для зразків у вигляді елементарних вуглецевих нанотрубок до  $0.24 \pm 0.04$  Å для моноатомних вуглецевих ниток. Слід зазначити, що тестові об'єкти, придатні для визначення розрізнення в далекій субангстремній області, відсутні.

Використовуючи режим надвисокої роздільної здатності вперше експериментально було продемонстровано існування таких пікорозмірних вуглецевих утворень, як димерні ланцюжки (рис. 5) та елементарні субнанотрубки (рис. 6).



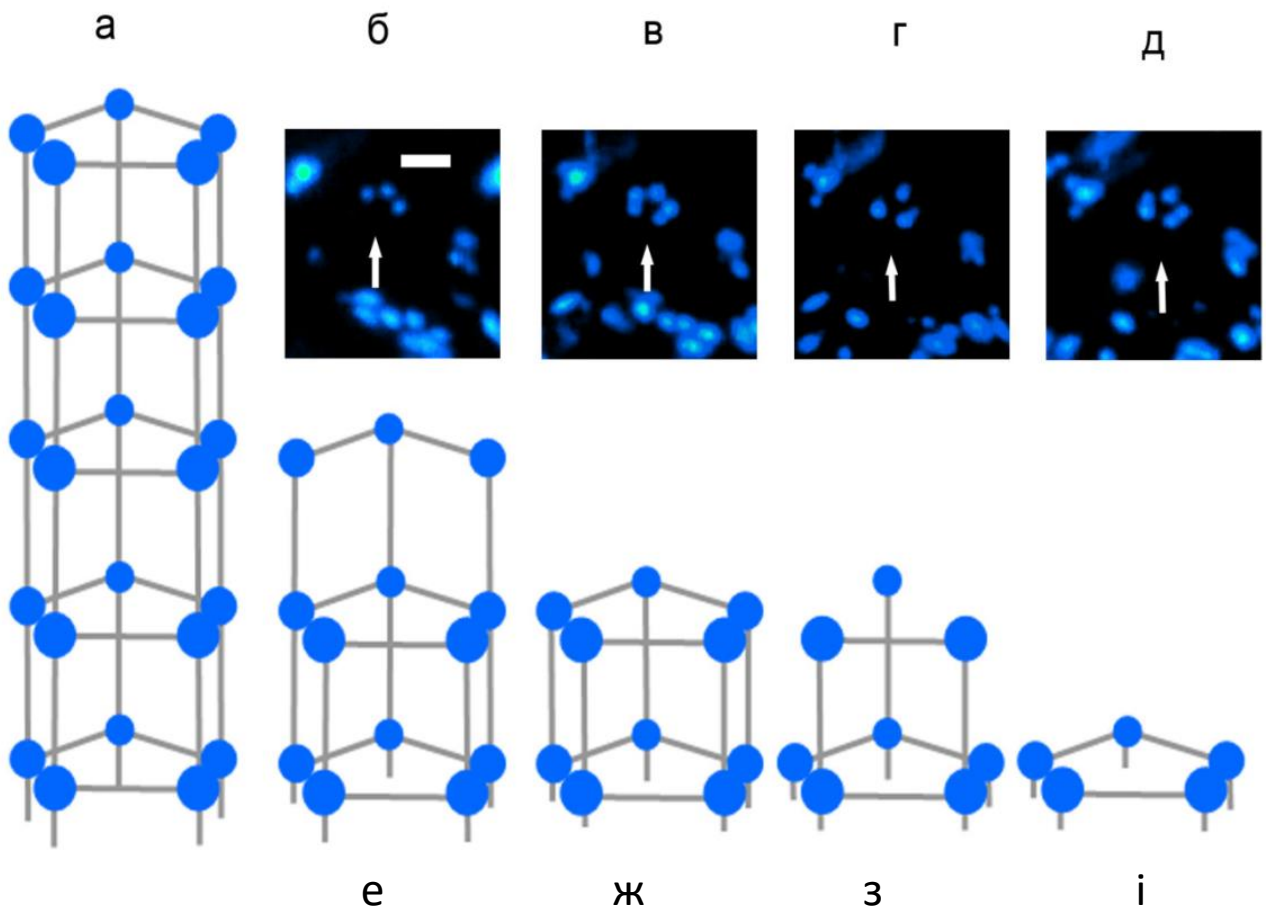
**Рис.5.** Польова іонна мікроскопія димерного вуглецевого атомного ланцюжка. Зображення димерного ланцюжка (відзначена трикутником), отримані при напругах 13.40 (а) і 13.70 кВ (б).

Можливість формування та стабільність цих об'єктів було передбачено теоретично. Точність, з якою може бути визначене положення одного із двох атомів на верхівці димерного ланцюжка суттєво вище наведеного діаметра кола розсіювання й становить приблизно  $\pm 5$  пм. Димерні ланцюжки, яким відповідають парні (дублетні) іонні зображення, характеризуються підвищеною механічною стабільністю у надпотужних електричних полях. Це вказує на ковалентний характер взаємодії між атомами двох лінійних вуглецевих ланцюжків. Рівноважна відстань між атомами вуглецю у димерному ланцюжку становить 1,4 Å. Знання цієї величини дозволило провести масштабування іонно-мікроскопічних зображень на рис.5 і визначити діаметр кола розсіювання іонів. Експериментальне значення розрізнення для таких димерних ланцюжків склало  $0.37 \pm 0.05$  Å.

Послідовне по-атомне польове випаровування елементарних субнанотрубок показало, що їх будова істотно відрізняється від фулеренових і може бути



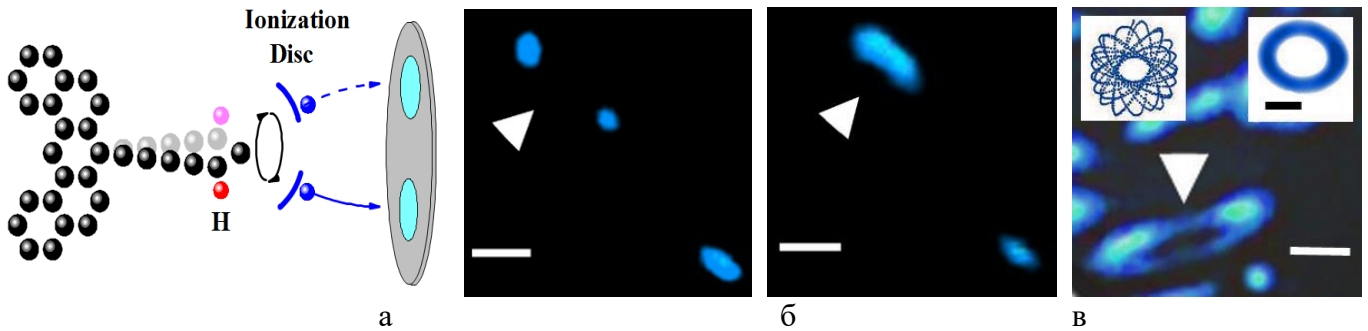
представлена у вигляді стопки пентагональних призм з прямокутними елементарними осередками на бічних гранях [11].



**Рис.6.** Польова іонна мікроскопія пентагональної субнанометрової вуглецевої нанотрубки. (а) Атомна конфігурація пентагональної субнанотрубки. ПІМ зображення отримані в процесі по-атомного польового випаровування субнанотрубки при напругах 14.30(б), 14.60 (в), 14.60 (г) і 14.8 кВ (д), і відповідні до різних фаз випаровування кристало-геометричні схеми (е-і).

Крім цього, високе розрізнення пікооб'єктів дозволило вперше зареєструвати прямі динамічні зображення, що виникають в процесі стереоконформаційних перетворень вуглецевих ланцюжків зі злами -C-C-C- зв'язків. Утворення зламів здійснювалося при наявності у вакуумній камері мікроскопа водню при тиску вище  $10^{-7}$  Па. Моделювання, яке виконане методом молекулярної динаміки з використанням багаточасткового потенціалу Терсова-Бреннера, показало, що атомарний водень, хемосорбований на ідеальному моноатомному лінійному вуглецевому ланцюжку, викликає злам -C-C- зв'язку. У процесі такої хемісорбції водню відбувається трансформація  $sp^1$  гібридного -C-C- зв'язку в  $sp^2$ -гібридний, що супроводжується зменшенням кута між вуглецевими зв'язками -C-C-C- від  $\pi$  до  $\sim 2\pi/3$  (рис. 7). Було показано, що в цьому разі спостерігаються динамічні зображення, пов'язані з переходами ланцюжків в різні просторові конфігурації.

Переходи викликані передачею ланцюжку енергії поляризації атомів зображуючого газу в електричному полі і енергією віддачі при кожному акті іонізації. Встановлено, що ланцюжки зі зламами можуть робити обертальні рухи, формуючи кругові і еліпсні картини. Такі зображення виникають через присутність в структурі ланцюжка одинарних зв'язків, що вказують на його полііновий характер. В окремих



**Рис. 7.** Вуглецеві ланцюжки зі зломом, викликаним хемосорбцією атома водню. (а) Схема формування іонного зображення у вигляді двох плям підвищеної яскравості, що відповідають перебуванню ланцюжка у двох стереоконформаційних станах; (б) зображення верхнього атома ланцюжка, що робить конформаційні переходи ( $V=14.30$  кВ); (в) зміна конформаційного стану ланцюжка при збільшенні напруги до 14.6 кВ; (г) еліптичне іонне зображення верхнього атома ланцюжка зі зломом у вершини, що обертається навколо осі зразка.

випадках спостерігалися багатоточкові картини, які пояснюються високою торсійною жорсткістю конкретного ланцюжка, що є наслідком його кумуленової структури. Показано, що динамічні зображення формуються шляхом послідовного влучення на екран іонів гелію, які утворюються поблизу поверхні кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків на різних фазах конформаційних перетворень і торсійних коливань. Розподіл яскравості плям на динамічному зображенні відображає ймовірність перебування ланцюжка в тій, чи іншій конформаційній конфігурації [11].

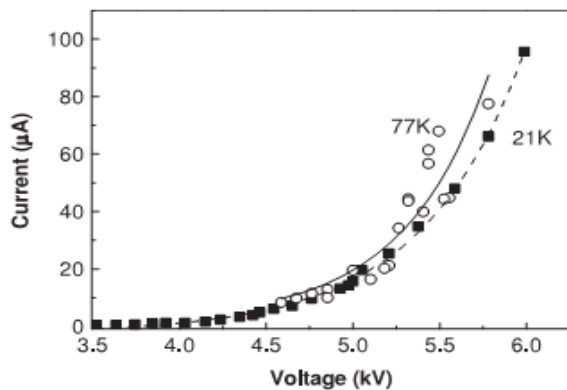
Основні результати розділу опубліковано у роботах [6-12] і доповідалися на конференціях [48,49,53,55].

У четвертому розділі «Польова емісія та високорозрізнявальна польова електронна мікроскопія вуглецевих матеріалів: конфігурація атомних орбіталей» наведено результати досліджень польової електронної емісії з вуглецевих піко- і наноматеріалів, що дозволяє отримати локалізовані пучки електронів, використання яких перспективне для низки областей науки та нанотехнологій. Було встановлено, що із зростанням робочої напруги на 10-12% польовий емісійний струм з вуглецевих моноатомних ланцюжків підвищується більш ніж на порядок (рис. 8). Збільшення емісійного струму понад 10-15  $\mu\text{A}$  супроводжується руйнуванням вуглецевих ланцюжків. Для отримання значних електронних струмів виготовлялись мультиемітерні вуглецеві мікровістря з декілька десятками емісійноактивних вуглецевих ланцюжків на яких було досліджено вольт-амперні характеристики в координатах Фаулера- Нордгейма (рис. 9).

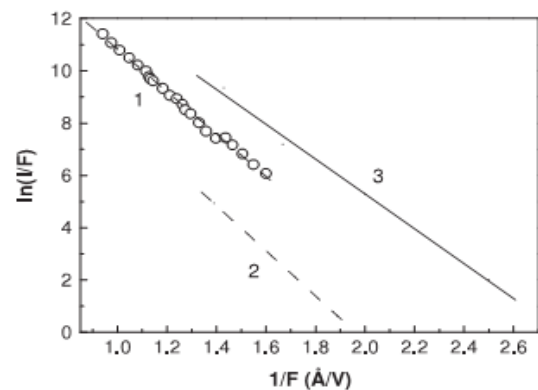
Приймаючи до уваги одновимірний характер емісії електронів в моноатомних ланцюжках, встановлено, що в рівнянні Фаулера-Нордгейма для струму польової емісії  $I$  - передекспоненціальний множник є лінійним по напруженості електричного поля  $F$ :

$$I = aF \exp\left(\frac{-b\phi^{3/2}}{F}\right),$$

де  $a$  і  $b$  – константи,  $\phi$  - робота виходу електрона. Максимальна густина струму в моноатомних вуглецевих ланцюжках досягала значень  $3 \times 10^{13}$  А/м<sup>2</sup>. Таким чином, вуглецеві атомні ланцюжки мають надзвичайно високу стабільність і густина струму руйнування, що зумовлює можливість їх використання в цілісно вуглецевій молекулярній електроніці.



**Рис. 8.** Залежність інтегрального польового електронного струму мульті-емітерного вуглецевого мікрівістря від робочої напруги при 21 і 77 К



**Рис. 9.** Емісійна здатність мультіемітерного вуглецевого мікрівістря при 21 К в модифікованих координатах Фаулера-Нордгейма (1) та відповідні теоретичні дані для  $C_{10}$  (2) і  $C_{11}$  (3) моноатомних вуглецевих ланцюжків.

В даному розділі було встановлено аномально високий рівень розрізнення польових електронних зображень вуглецевих атомних ланцюжків, контрольоване формування яких на мезоскопічних вістрях відбувалося внаслідок розвитку високопольового анравелінгу. Атомні ланцюжки довжиною 3-7 нм було отримано *in situ* у камері мікроскопа (при тиску  $\sim 10^{-7}$  Па) під дією позитивної електричної напруги 1 – 15 кВ. У процесі такої обробки напруженість електричного поля підтримувалася постійною на рівні  $10^{11}$  В/м. Вакуумні умови запобігали потраплянню атомів залишкового газу на поверхню, яка вивчалася. Глибоке охолодження зразка перешкоджало міграції молекул залишкових газів, адсорбованих на поверхні підтримуючого вуглецевого вістря.

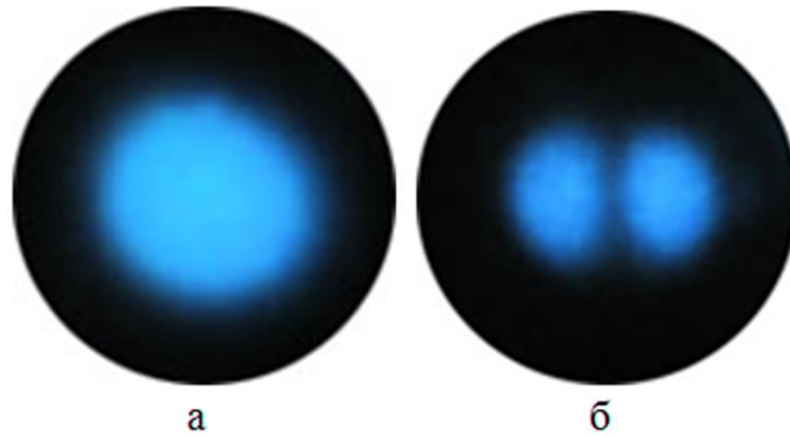
Автоемісійне зображення карбінового ланцюжка при 4.2 К в умовах надвисокого вакууму створювалася на екрані емісійного мікроскопа пучком електронів, емітованих кінцевим атомом ланцюжка. Струм польової емісії може

бути представлено, як добуток частоти падіння вільних електронів на поверхневий бар'єр та відповідного коефіцієнта їх проникнення. У зв'язку з тим, що внесок у польову емісію дають стани, які лежать тільки поблизу рівня Фермі, потік електронів, що тунелюють у вакуум з металів, є пропорційним густині електронних станів. Однак, моноатомної ланцюжок фактично є молекулою з дискретним набором енергетичних рівнів, внаслідок чого електрони тунелюють у вакуум з рівня ВЗМО (вищої заповненої молекулярної орбіталі). Врахування цього факту дозволяє стверджувати, що кутовий розподіл емісійного струму з вершини моноатомного вуглецевого ланцюжка описується квадратом хвильової функції. Таким чином польове електронне зображення ланцюжка є двовимірним зображенням молекулярної орбіталі в проекції на екран (рис.10) [13].

Отримані зображення демонструють незначне зниження контрасту, пов'язане з тим, що електрони, емітовані з деякої точки зразка, мають поперечну швидкість, внаслідок чого відбувається розмиття зображення на люмінесцентному екрані. Розрізнення мікроскопа може виражатися в термінах параметра  $\delta$ , який визначається, як відношення мінімального діаметра плями зображення до збільшення зображення  $M$ . Існує як мінімум три чинники, які визначають розрізнення, а саме: швидкість електрона поблизу рівня Фермі, принцип невизначеності та залежний від форми вершини зразка геометричний коефіцієнт збільшення. Розрізнення автоелектронних зображень нанооб'єктів зі збільшенням  $M > 10^6$  визначається в основному принципом невизначеності. У цьому наближенні розрізнення можна подати як  $\delta = (2\hbar\tau / m_e M)^{1/2}$ , де  $m_e$  - маса електрона, а  $\tau$  - час його прольоту від вістря до екрана. Використовуючи аналітичні співвідношення для коефіцієнтів стиснення та посилення електричного поля  $\gamma$ , було отримано вираз для мінімального розміру емісійних плям, що розрізняються, на польових електронних зображеннях лінійних нанооб'єктів:

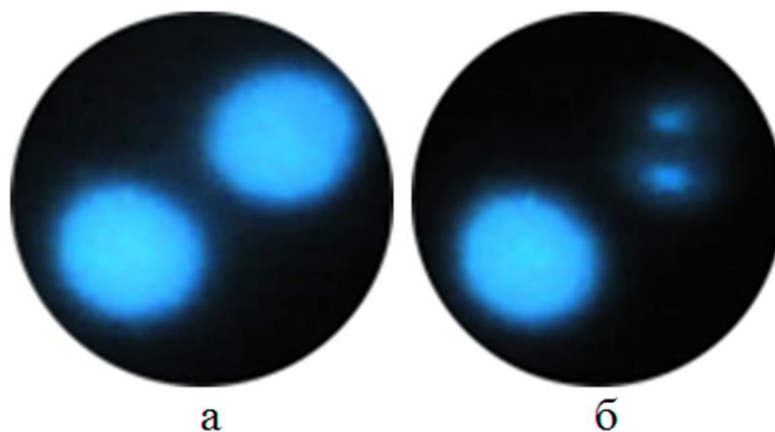
$$\delta = (2\hbar\xi\rho_0)^{1/2} \left[ \frac{em_e}{\gamma} LF \ln(2R/r_0) \right]^{-1/4},$$

де  $\xi$  - чисельна константа, яка майже не залежить від конфігурацій ланцюжків і підтримуючого вістря, і має значення 1.145; напруженість поля  $F$  у дослідженнях вуглецевих атомних ланцюжків звичайно варіювалась у вузькому інтервалі значень близько  $10^9$  В/м. Високе розрізнення польових електронних зображень  $\delta$  визначається коефіцієнтом збільшення зображення, яке у першу чергу визначається радіусом  $\rho_0$  і довжиною  $L$  ланцюжка чи нанотрубки і лише в другу - розмірами підтримуючого електрода  $r_0$ . Було встановлено, що розрізнення для атомних ланцюжків і нанотрубок перевищує стандартне розрізнення польового емісійного електронного мікроскопа на порядок. Напруженість поля, збільшення та розрізнення зростають у міру зменшення радіуса циліндрової частини зразка. Застосування таких нанозразків радикально підвищує розрізнення аж до субангстремного рівня, що дозволяє не тільки виявити окремий атом, а й отримати його детальне зображення орбіталей (рис.10).



**Рис.10.** Польові електронні зображення моноатомних вуглецевих ланцюжків: (а) синглетні ( $s$ -подібний стан), (б) дублетні ( $p$  – подібний стан).

Для проведення систематичних досліджень конфігурації квадрата хвильової функції в циліндричних координатах  $|\psi(\rho, z, \varphi)|^2$  використовувався низькотемпературний польовий електронний мікроскоп. Більшість отриманих електронних зображень кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків мала форму синглетів і дублетів. Синглетні польові електронні зображення кінцевого атома мали центральносиметричний розподіл яскравості з максимальною інтенсивністю в центрі, що властиво для  $s$ -подібного стану, тоді як на дублетному зображенні в центрі присутня вузлова лінія, характерна для  $p$ -подібного стану. Зникнення або переміщення тільки частини зображення ніколи не реєструвалося: синглети та дублети завжди поводитися як єдине ціле. При електронних струмах більше ніж 100 пА синглет міг випадковим чином перебудуватися в дублет і навпаки (рис.11). Як правило стан без вузлової лінії, тобто  $s$ -подібний стан, дає більший струм, ніж  $p$ -подібний стан за однієї й тієї самої напруги. Було показано, що такі переходи можуть бути наслідком структурних кумулен-поліінових перебудов ланцюжків, котрі викликали хемосорбцією атомарного водню в місцях кріплення ланцюжків до графену [14].



**Рис.11.** Польові електронні зображення атомів на кінці двох вуглецевих ланцюжків до (а) і після (б) спонтанного  $s - p$  перетворення одного з атомів за постійної напруги (340В)

У рамках хвилеводної моделі, що пояснює більшість експериментальних результатів, природа молекулярних зображень пов'язується з розповсюдженням електронних хвиль уздовж циліндричного «хвилеводу», сформованого молекулярним комплексом. Згідно з цією моделлю знаходять пояснення низка експериментальних фактів, проте механізм спонтанних перетворень атомних електронних зображень завдяки структурним трансформаціям поки залишається контроверсійним.

Для порівняння виду квадрата хвильової функції, що спостерігається, із розрахунковим її значенням, ми використовували представлення основного стану лінійних вуглецевих ланцюжків, що демонструють осьову симетрію за допомогою розкладання хвильової функції  $\psi$  в ряд за ортогональною системою функції Бесселя першого роду  $n$ -го порядку, помноженої на хвильову функцію плоскої хвилі, що розповсюджується у напрямі осі ланцюжка, і на азимутальний фазовий коефіцієнт  $\exp(\pm n\varphi)$  або  $\cos(n\varphi)$ . Радіальна локалізація призводить до квантового характеру руху електрона у напрямку, перпендикулярному осі ланцюжка.

Контраст емісійних картин відповідає квадрату хвильової функції окремих станів з концентричним розподілом яскравості для  $s$ -стану та з явно вираженою вузловою лінією, характерною для  $p$ -стану. Таким чином, ми можемо якісно пояснити контраст електронних зображень відповідністю  $s$ - і  $p$ -подібними станами. Встановлено, що розподіл локального тунельного струму над нанооб'єктом в основному відображає розподіл густини вірогідності  $|\psi(\rho, z, \varphi)|^2$  в реальному просторі. Близька відповідність розрахованих просторових картин з реальними зображеннями ілюструють, що деякі особливості орбіталей кінцевого атома вуглецевих ланцюжків можуть відтворюватися в межах моделі розподілу густини вірогідності електронів, близької до хвилеводної моделі А.П. Комара і А.А. Комара (1960). Деяке розмиття експериментальних зображень може бути пов'язано з наявністю поперечних моментів емітованих електронів. Для оцінки можливого внеску теплових коливань у розмиття емісійних зображень, проводилося математичне моделювання механічних осциляцій вуглецевого одноатомного ланцюжка, закріпленого на краю графена. Розрахунки виконувалися методом молекулярної динаміки із залученням потенціалу Терсова – Бреннера. Амплітуди теплових коливань вуглецевих атомних ланцюжків порівняно великі і дають певний внесок ( $\sim 0.2$  рад) у збільшення кута електронної емісії з вершини. Проте це значення істотно менше типового повного кута польової емісії ( $2/3 \pi$ ) і незначно впливає на розмиття електронних зображень. Таким чином, можна зробити висновок, що електронні зображення в цілому відображають просторовий розподіл електронів атомів лінійних ланцюжків вуглецю. Розробка високопольової методики виготовлення вуглецевих атомних ланцюжків дозволила досягти в субангстремного розрізнення, яке може бути використано для прямого спостереження в реальному просторі двовимірних зображень електронних орбіталей окремих атомів. На прикладі моноатомних вуглецевих ланцюжків встановлено, що польові електронні зображення нано- та пікоразмерних об'єктів успадковують просторову конфігурацію електронних орбіталей. Цей висновок підтверджений в серії експериментальних досліджень атомної структури і електронних емісійних властивостей графена,

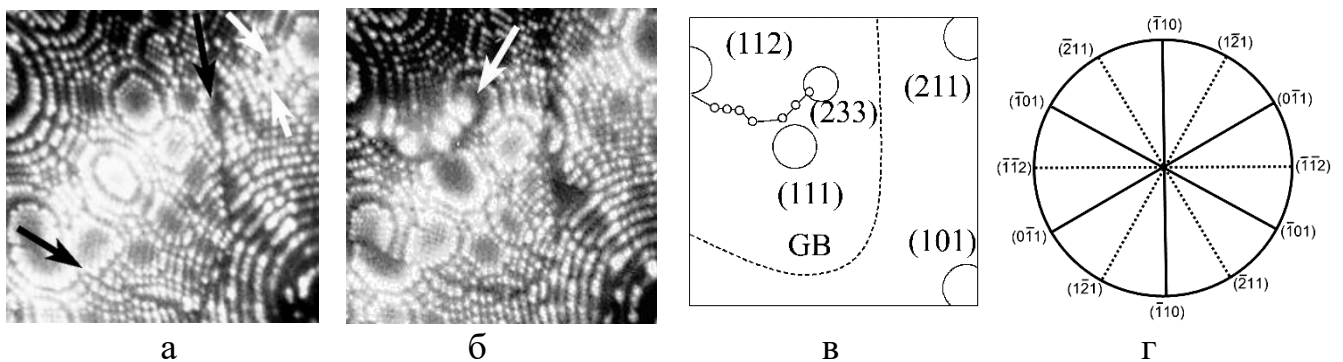


виконаних Сайто і співр. в 2012-2016 рр. Описані в цьому розділі експериментальні результати і розвинена в роботах Кройцера і співр. (2014-2016рр.) послідовна теорія формування польових емісійних зображень вуглецевих наноб'єктів є основою для розробки нового методу дослідження на атомному рівні електронної структури реальних наноб'єктів.

Основні результати розділу опубліковано у роботах [6,13-17] і доповідалися на конференціях [48,52,53,].

**П'ятий розділ «Ідеальна міцність вольфрамових і молібденових нанокристалів»** присвячено вивченню процесів руйнування голчастих нанокристалів в надміцному стані із застосуванням високопольової методики механічних випробувань. У розділі розвинені методи навантаження голчастих зразків поверхневими силами Максвелла, що дозволяють досягати гігапаскальних навантажень. Показано, що при такому рівні навантаження відбувається видалення з матеріалу рухомих дефектів. Це дозволило піддавати механічному тестуванню ідеальні бездефектні нанокристали W, Mo, Nb та NbTi, доводячи їх до руйнування. Експерименти показали відсутність розмірної залежності міцності у зразків з розмірами менше 50 нм, що вказує на досягнення істинної міцності матеріалів, які досліджувалися. Було визначено гранично можливі рівні міцності нанорозмірних зразків вольфраму і молібдену, які склали відповідно 21.9 ГПа і 13.5 ГПа. Слід зазначити, що отримані значення близькі до теоретичної ідеальної міцності цих матеріалів. Після тестування шляхом пошарового польового випаровування залишків зразків аналізувалися фрактограми руйнування, що дало змогу встановити характер пластичної деформації, яка передує руйнуванню [18].

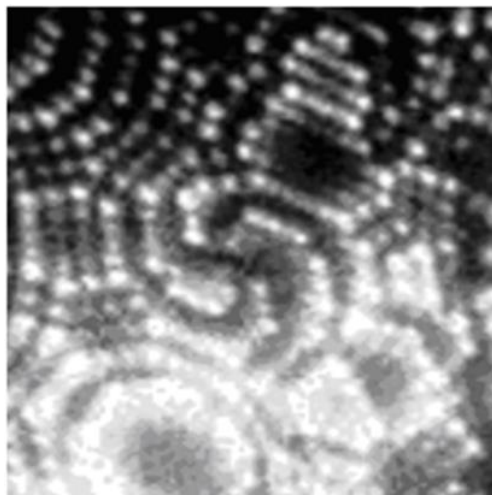
На ряду з процесами руйнування вивчалася початкова стадія пластичної деформації в нанокристалах вольфраму в умовах гігапаскального рівня навантаження. Було зафіксовано зигзагоподібний характер переміщення гвинтових дислокацій (рис 12), котрий пов'язаний з елементарними актами



**Рис. 12.** Іонно-мікроскопічні зображення голчастого нанокристала вольфраму (а) – після високопольового формування атомно-гладкої поверхні (чорною стрілкою позначено слід межі зерен, білі стрілки вказують на дві поверхневі вакансії на площині (323) правого зерна), (б) – після появи на поверхні атомної сходинки (позначено стрілкою) в результаті ковзання гвинтової дислокації  $\frac{1}{2}[111]$ . Схематичне зображення сліду переміщення дислокації, (в) - стереографічна проекція щільноупакованих площин ковзання  $\{211\}$  і  $\{110\}$ , що належать кристалографічній зоні  $[111]$  (г).

низькотемпературного ковзання в пересічних площинах  $\{110\}$  і  $\{211\}$ , що належать кристалографічній зоні  $\langle 111 \rangle$ . Аналізувалася висота, кристалографічні особливості та довжина окремих ділянок поверхневих атомних сходинок, що виникли в результаті ковзання дислокації. Вперше було виявлено присутність на краях сходинок атомів, що знаходяться в поверхневих метастабільних положеннях.

За допомогою розробленого нами методу непрямого збільшення, що дозволяє реєструвати нормальні до поверхні зміщення суббангстремного рівня, було детально проаналізовано нанотопографію поверхні в околиці виходу гвинтової дислокації, де формуються спіралеподібні атомні сходинок (рис. 13). На підставі цього аналізу зроблено висновок, що в межах розрізнення польового іонного мікроскопа ядра гвинтових дислокацій  $1/2 [111]$  в вольфрамі є нерозщепленими [19].



*Рис.13. ПМ-зображення гвинтової дислокації  $1/2[111]$  у полюсі (233) у вигляді чотирьохзахідної спіралі.*

У розділі також приділено увагу визначенню когезійної міцності меж зерен. На відміну від дислокацій, що прагнуть вийти з об'єму нанозразків під дією сил зображення і лінійного натягу, межі зерен зберігають своє положення навіть при гігапаскальному рівні навантаження. Це дозволяє тестувати на міцність нанобікристалні зразки. У разі подання високого потенціалу на такий голчастий зразок його вершина відчуває гідростатичне розтягнення, при якому на межу зерна діють сили, еквівалентні відриву контактуючих зерен. Це дозволяє протестувати її когезійні властивості [18].

Було встановлено, що в холоднотягнутому вольфрамі превалюючим типом меж зерен є спеціальні, несиметричні межі, які мають несумірну межзеренну структуру та не можуть бути описані моделлю решітки співпадаючих вузлів (РСВ). Було показано, що такі межі мають специфічні кути розорієнтації і утворюються шляхом контакту площин з різною кристалографічною індексацією [21]. Межі демонстрували високу лабільність до зерномежових перебудов і незвичайну міграційну поведінку (низькотемпературна механічна рекристалізація) при гігапаскальному рівні імпульсного механічного навантаження [22]. Розрахунки, що



виконані методом молекулярної статистики, виявили високі когезійні характеристики спеціальних ні-PCB меж зерен. Цей результат було підтвержено експериментальним шляхом за допомогою імпульсного тестування. Було встановлено, що міцність бікристалічних зразків, що містять цей тип меж зерен, лежить в інтервалі (12.5 - 20.4) ГПа із середнім значенням міцності 17.0 ГПа. Слід зазначити, що отримані значення істотно перевищують міцність масивних моно- і полікристалічних зразків вольфрама.

Основні результати розділу опубліковано у роботах [18-25] і доповідалися на конференціях [44,45,57,59].

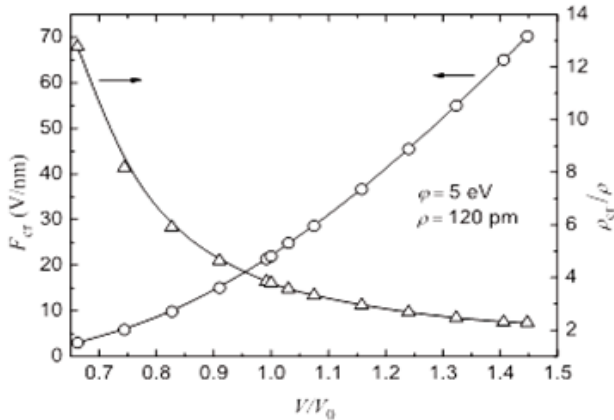
**У розділі шість** «*Міцність карбінових ланцюжків і графенових нанолістів*» описано експерименти з визначення міцності вуглецевих ланцюжків і графенових нанолістів шляхом навантаження силами Максвелла. Перевагою високопольового методу, що використовувався, є відсутність необхідності знання розмірів тестуємого об'єкту. Єдиною необхідною умовою є отримання польового іонного зображення об'єкту. Під час підйому напруги на зразку фіксуються моменти появи зображення ( $V_0$ ) і його зникнення в момент руйнування ( $V_{cr}$ ) об'єкта. Міцність визначається з виразу

$$\sigma = \epsilon_0 \frac{F_{es}^2}{2} = \epsilon_0 \frac{F_{es}^{*2}}{2} \left( \frac{V}{V_0} \right)^2$$

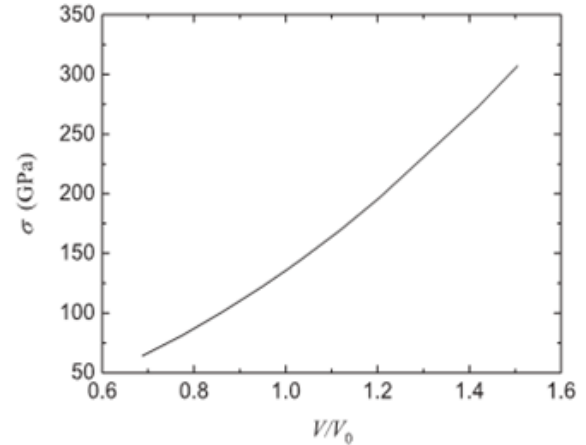
де  $F_{es}^*$  - напруженість поля на електричній поверхні нанооб'єкта, а  $V$ - робочі напруги.

В наслідок існування квантово-механічної заборони на іонізацію поблизу самої поверхні цей процес має місце тільки на відстані  $\rho_{cr}$  від електричної поверхні на так званої “критичній” поверхні. На цій поверхні в момент появи зображення досягається порогова напруженість поля іонізації зображуючого газу, яка є незалежною від матеріалу константою (22 V/nm) і виконує роль реперної точки для розрахунків міцності об'єкта. Для зразків звичайних розмірів різницею в напруженостях поля на “критичній” і електричній поверхнях зазвичай нехтують. Однак при переході до пікооб'єктів напруженість поля на електричній поверхні істотно зростає, що вимагає ретельного розгляду и врахування цього факта.

Беручи до уваги, що величину механічного навантаження, що діє на пікооб'єкт, визначає напруженість поля на електричній поверхні, були зроблені розрахунки зміни напруженості поля в межах критичної відстані (рис.14) в залежності від розмірів об'єктів. Також отримано залежність величини механічної напруги на розтяг, що діє на моноатомний вуглецевий ланцюжок в залежності від робочої напруги приведеної до порогової (рис.15). Використовуючи ці розрахункові залежності та дані експерименту при 5К, було визначено міцність моноатомного вуглецевого ланцюжка, яка склала 245 ГПа. Це значення відповідає силі на розтяг в 11.2 нН, що припадає на один ланцюжок з поперечним радіусом 0,120 нм. Міцність ланцюжків отримана при 77К, склала 181 ГПа [26].



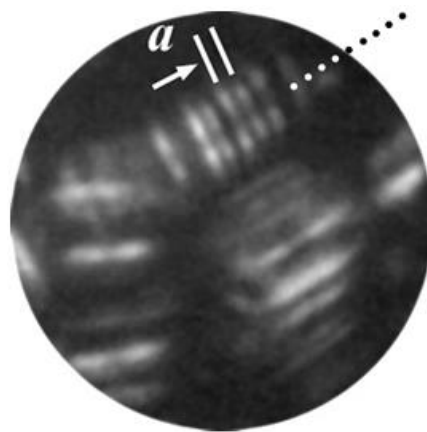
**Рис. 14.** Напруженість електричного поля  $F_{cr}$  на критичній поверхні і приведений до розміру зразка радіус  $\rho_{cr} / \rho$  критичної поверхні в залежності від величини робочої напруги  $V$ , яка приведена до порогової напруги  $V_0$ .



**Рис.15.** Зміна величини механічної напруги на розтяг, що діє на вуглецеві ланцюжки в залежності від робочої напруги, яка приведена до порогової напруги  $V_0$ .

Слід зазначити, що межа міцності одновимірних (1D) вуглецевих ланцюжків значно перевищує межу міцності відомих двовимірних (2D) і тривимірних (3D) вуглецевих матеріалів, включаючи вуглецеві нанотрубки і графен. Це можна розглядати, як пряме експериментальне свідчення передбачення Лайнуса Полінга про посилення міжатомних зв'язків зі зменшенням ступеня атомної координації.

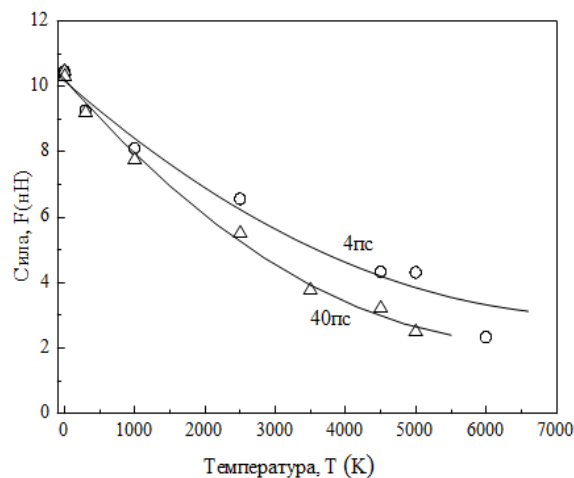
Використовуючи той же підхід, що й для ланцюжків, було виміряно міцність листочків графена (рис.16). Попередньо, враховуючи геометричні особливості двовимірної будови графена, був зроблений розрахунок розподілу напруженості поля біля краю графена з ціллю встановлення напруженості поля на електричній поверхні, яка власно і визначає величину механічного навантаження. Тестуванню піддавалися фрагменти графенових нанолістів шириною 0,5-2,8 нм. Було встановлено, що максимальні значення міцності фрагментів в межах помилки вимірювання не залежать від їх розмірів. Через значну статистичну дисперсію, середня міцність графенових нанолістів виявилась на 43% нижче їх максимальних значень, які досягали 99ГПа. Відсутність розмірної залежності міцності графенових



**Рис.16.** Польове іонне зображення графена.

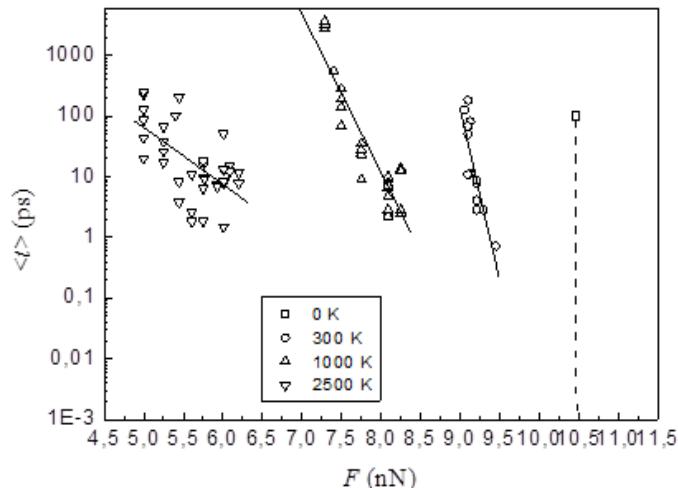
нанолістів від їх ширини вказує на досягнення істинної міцності цих об'єктів [27,30]. Вимірювання міцності графена стало можливим завдяки тому, що вдалося отримати його польові іонні зображення, які мають вигляд серії світлих смуг з темною зоною у середині (рис.16). В даний час провідні теоретики дійшли згоди, що польові іонні зображення графена успадковують вигляд і просторову конфігурацію хвильових функцій атомів вуглецю, що створюють його край. На наведеному зображенні можна помітити порушення еквідистантності, що мабуть дозволяє трактувати це, як зображення краю графену зі структурою "крісло".

З метою детального вивчення поведінки ланцюжків під навантаженням і динаміки їх руйнування при високій температурі проведено математичне моделювання методом молекулярної динаміки з залученням модифікованого потенціалу Бреннера. Розрахунок втрати стабільності міжатомного вуглецевого зв'язку на основі використаного потенціалу дав критичне значення сили руйнування ланцюжка у 10.466 нН при критичній деформації 24%, що є відповідним проведенню випробувань при нульовій температурі. Моделювання поведінки ланцюжків при різних температурах проводилося в "жорстких" або "м'яких" умовах навантаження. "Жорсткі"- відповідають постійної швидкості розтягування, а "м'які" дії постійної сили, що еквівалентно перебуванню ланцюжка в електричному полі. Аналізувалася дисперсія флуктуацій міжатомних відстаней і локальних міжатомних сил. Було виявлено, що локальні значення відносної деформації зв'язків всередині ланцюжка вже при кімнатних температурах можуть істотно перевищувати критичні значення деформації атомних зв'язків при абсолютному нулі. Але середній час життя таких «закритичних» станів достатньо мал і становить близько 20 фс, що на порядок менше зворотної дебаєвської температури. Така поведінка пов'язана з тим, що вуглецеві ланцюжки є багаточастинковими динамічними системами з колективними модами взаємодії. Аналіз показав, що в ланцюжках відбувається «самолікування» міжатомних зв'язків, які розширені вище критичних значень. Це постійно призводить до відновлення механічної стабільності ланцюжка в цілому. Тобто було встановлено, що в процесах термоактивованого розриву лінійних вуглецевих ланцюжків ключову роль відіграють кореляційні ефекти [31].



**Рис.17.** Температурні залежності міцності вуглецевих ланцюжків для двох значень середнього часу до руйнування: 4 і 40 пс.

Математичне моделювання процесів руйнування вуглецевих ланцюжків дозволило дослідити температурно-силову (рис.17) та силово-часову залежність міцності вуглецевих ланцюжків (рис.18). Це має сенс для оцінки терміну служби нанопристроїв на базі карбінів. Були отримані залежності міцності вуглецевих ланцюжків від температури при різних термінах навантаження (рис.17). Виявилось, що в інтервалі температур 0 - 6000 К міцність ланцюжків зменшується в 4 рази при терміні навантаження 40 пс і приблизно в два рази при навантаженні протягом 4 пс. При температурах менших 300 К, зміна часу навантаження на порядок практично не впливає на рівень міцності ланцюжка.



**Рис. 18.** Залежність середнього часу, необхідного для руйнування ланцюжка, від величини навантаження при різних температурах.

Встановлено, що середній час, необхідний для руйнування ланцюжка, в полулогарифмічних координатах лінійно залежить від величини навантаження (рис.18).

Основні результати розділу опубліковано у роботах [26-31] і доповідалися на конференціях [56,58,60].

**У сьомому розділі** «Механізми радіаційно-індукованих змін морфології поверхні та приповерхневих шарів вольфрам» викладені результати досліджень радіаційної ерозії поверхні, поведінки точкових дефектів в нанорозмірних кристалах та на межах зерен, а також атомної структури об'ємних радіаційних дефектів.

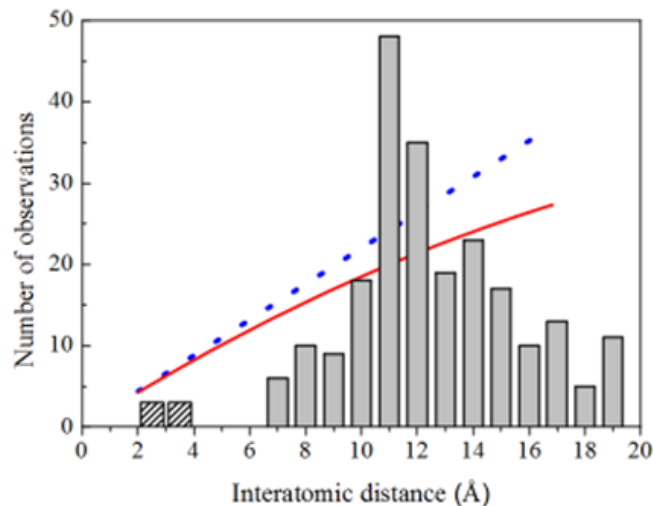
Рішення багатьох задач сучасного радіаційного матеріалознавства вимагає детального розуміння механізму поверхневої дифузії в умовах опромінення, бо це явище має суттєвий вплив на радіаційну ерозію поверхні, яка особливо небезпечна для елементів конструкції термоядерних пристроїв, звернених до плазми. Враховуючи, що найбільший вплив на поверхневу дифузію і рівень поверхневих порушень надають низькі енергії опромінення, таким умовам бомбардування була приділена значна увага. Дослідження проводилися в ПІМ з використанням джерела прискорених гелієвих атомів з енергією до 5 кеВ при *in situ* опроміненні.

Було встановлено спектр поверхневих порушень, що складається переважно з поверхневих вакансій і адатомів радіаційного походження, які виникають в

результаті атомних зміщень вздовж поверхні та власних міжвузлових атомів (МВА), які вийшли з об'єму. Крім елементарних дефектів та їх груп у разі опромінення під малими кутами падіння на канальних площинах  $\{211\}$  и  $\{321\}$  були виявлені лінійні ланцюжки поверхневих вакансій, які орієнтовані в напрямку  $\langle 111 \rangle$ . На підставі аналізу витягнутості ланцюжків та їх орієнтації, що суттєво не збігається з напрямком опромінення, був зроблен висновок о можливості колективного механізму формування вакансійних ланцюжків внаслідок ударного збудження груп щільноупакованих атомів у поверхневих рядах  $\langle 111 \rangle$  [33].

При низькоенергетичному опроміненні основними носіями поверхневої самодифузії є радіаційні адатоми, які мають малу енергію зв'язку з кристалом та дуже низькі поверхневі міграційні бар'єри. Таке опромінення збільшує рухливість адатомів, забезпечуючи поверхневий масопереніс на далеку відстань. Адатоми здійснюють переміщення уздовж поверхні, як за рахунок прямої передачі кінетичної енергії від налітаючих частинок, так і в наслідок локального термічного збудження решітки в місцях їх входу в кристал. Додатковим чинником, що викликає міграцію ближнього порядку є явище перехідної дифузії, існування якого є досі відкритим. У наших експериментах по опроміненню був проведений аналіз розподілу радіаційних адатомів на площині  $\{321\}$  та виявлена область, де поблизу атомних сходинок були відсутні адатоми та всередині площини спостерігалась асиметрія їх розподілу. Враховуючи ефекти, які пов'язані з бар'єром Ерліха-Швобеля (відштовхування адатомів від краю поверхневих атомних сходинок), поява зони без адатомів, дозволяє зробити висновок на користь існування явища поверхневої перехідної дифузії. Наявність асиметрії розподілу адатомів вказує на анізотропію дифузійних переміщень адатомів, яка пов'язана з кристалографічними особливостями атомної структури площини  $\{321\}$  [39].

Можливість прямого спостереження за станом поверхні безпосередньо в час опромінення дозволяла стежити за виходом МВА з об'єму на площину (110) та вивчати кінетику накопичення радіаційних адатомів на поверхні. Експеримент виявив не випадковий характер розташування адатомів на поверхні. Функція парного розподілу адатомів на обмеженій ділянці поверхні показала відсутність пар адатомів на відстанях від 4 до 7 Å (рис 19). Крім цього в окремих випадках було зафіксовано



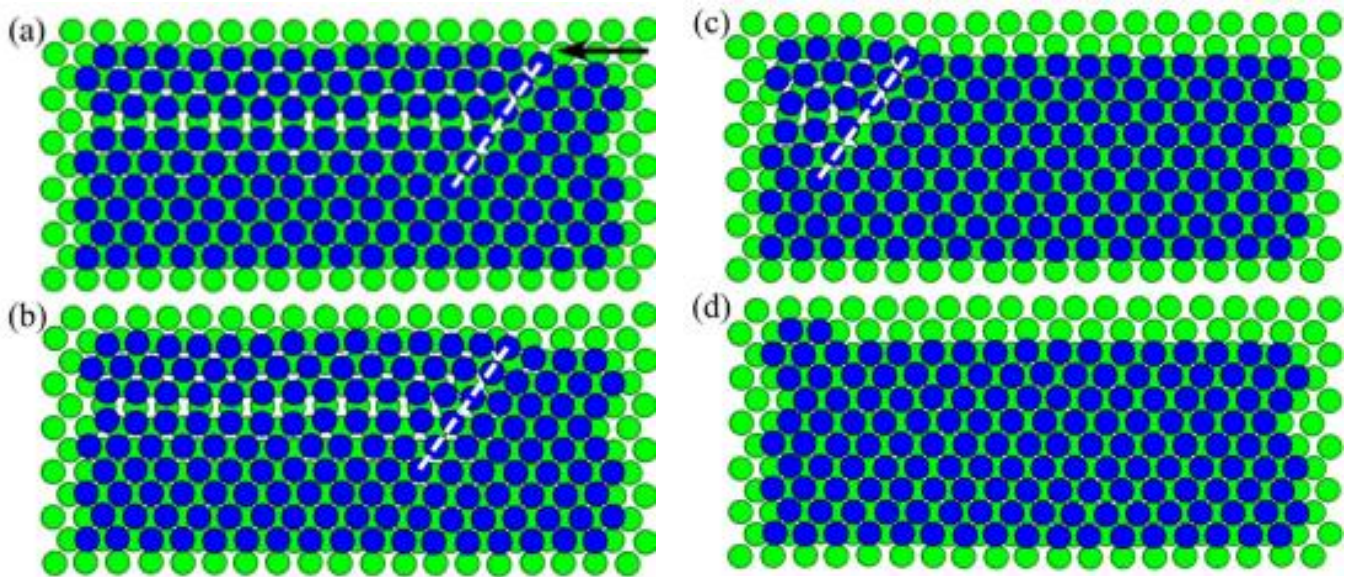
*Рис.19. Розподіл парних відстаней між радіаційними адатомами.*



формування ланцюжків адатомів з міжатомними відстанями приблизно  $10\text{\AA}$ , що істотно перевищує область прямої міжатомної взаємодії. На підставі цього був зроблений висновок про існування явища далекодіючої взаємодії МВА з адатомами, яке має характер відштовхування та відбувається в приповерхневому шарі [38].

Частина експериментів по опроміненню проводилася методом математичного моделювання з використанням програми Каліпсо. Досліджувалася еволюція радіаційних дефектів в процесі опромінення. На поверхню (110) штучно вводилися радіаційні дефекти, які були виявлені в реальних ПІМ експериментах. Зокрема поверхневі вакансійні ланцюжки, орієнтовані в напрямках  $\langle 111 \rangle$  і  $\langle 100 \rangle$ .

При опроміненні гелієм (3-5 кеВ) було зафіксовано процес, який призводив до самолікування поверхневих вакансійних ланцюжків (рис.20). Це мало місце в тих випадках, коли ряд вакансій розташовувався біля краю атомної площини на відстанях, що не перевищують 3-4 атомних рядів. Внаслідок входу швидкого атома в кристал на досить великій відстані від ланцюжка ( $10\text{-}20\text{\AA}$ ) через  $10^{-12}\text{с}$  відбувалося



**Рис.20.** Послідовність кадрів МД-моделювання, що показує шлях самоузгодженого масопереносу шляхом послідовного зсуву поверхневих воїдїонів (зазначені пунктирними лініями), на різних часових кроках: (а) 5,03 пс, (б) 5,42 пс, в) 8,01 пс і (д) 9,95 пс. Пунктирні лінії, орієнтовані вздовж напрямку  $[110]$ , відзначають положення воїдїонів, що рухаються. Стрілка показує напрямок руху кінка (злам сходинки)

стягування берегів вакансійного ряду, яке починалося з будь-якого краю ланцюжка і послідовно та безупинно поширювалося до кінця дефекту, зі швидкістю близькою до швидкості звуку. Виявлений ефект нагадував застібання блискавки і призводив до послідовного переміщення великого масиву атомів на одну міжатомну відстань. Аналіз динаміки субатомних зсувів атомів в місці безпосереднього стягування вакансійного дефекту дозволив описати цей процес в термінах поверхневих воїдїонів (анти-краудїонів). Воїдїон - делокалізована в щільноупакованому напрямку вакансія. Ефект стійко відтворювався як на вольфрамі, так і на молібдені.

Таким чином було встановлено, що радіаційно-стимульоване самолікування лінійних кластерів поверхневих вакансій може відбуватися за рахунок самоузгодженого колективного зміщення значних груп поверхневих атомів, яке може бути описано в термінах воїдйонного механізму [34].

Для різних теорій радіаційної пошкоджуваності знання енергії утворення точкових дефектів є найважливішою умовою. Однак, експериментальне визначення енергії утворення МВА стикається зі значними труднощами, які пов'язані з низькою терморівноважною концентрацією МВА навіть при предплавильних температурах. В даний час відсутня інформація про експериментальне визначенні цього параметру. Тому розроблено йонно-мікроскопічний спосіб експериментального визначення енергії утворення МВА в об'ємі [35,43] та на межах зерен [37]. В основу методу покладена сильна залежність польового випаровування поверхневих атомів від їх енергетичного стану. Показано що, в разі виходу МВА на вільну поверхню, адатом, який при цьому виникає, знаходиться в збудженому стані через виділення енергії утворення МВА. Виявилось, що значна частина енергії, яка вноситься МВА в пружну деформацію решітки і електронну підсистему, в момент його виштовхування з об'єму передається поверхневому атому, який, за рахунок отриманого імпульсу може подолати поверхневий польовий бар'єр та бути випарованим, не фіксуючись на зображенні. Решта енергії утворення МВА розсіюється в кристалі. В разі високого бар'єру збуджений атом залишається на поверхні та після термалізації стає адатомом, який спостерігається у вигляді яскравого емісійного центру. Меняючі висоту бар'єру шляхом зміни напруженості поля в процесі опромінення фіксується момент появи на зображенні МВА і визначається порогове значення напруженості поля випаровування із збудженого стану  $F_{es}$ . Енергія утворення МВА ( $E_i^f$ ) знаходиться з виразу

$$E_i^f = \sqrt{\frac{n^3 e^3}{4\pi\epsilon_0}} (F_e^{1/2} - F_{es}^{1/2}) + \Delta E_i,$$

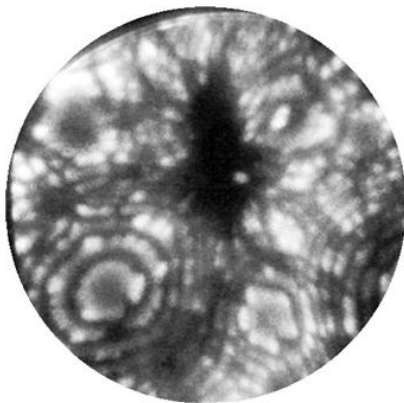
де  $\Delta E_i$  - частка енергії утворення МВА, що перейшла в тепло. Ця частка була розрахована методом молекулярної динаміки і дорівнює  $0,26 E_i^f$ . Враховуючи це співвідношення було експериментально отримано значення енергії утворення МВА в вольфрамі, яке склало  $E_i^f = 9,06 \pm 0,63$  еВ

Використання наведеного підходу для аналізу МВА, що виходять на поверхню по межах зерен, дозволило отримати значення утворення МВА на межах зерен., яке в середньому склало  $\sim 6$  еВ. Але при окремих вимірюваннях було зафіксовано значний розкид. Враховуючі, що атомна будова межі зерна має нерівномірний розподіл вільного зерномежевого об'єму уздовж її площини, поява розкиду при вимірюваннях означає існування великого різноманіття енергетичних положень для адсорбції МВА. Варіації глибин енергетичних ям, з яких стартують МВА, впливають на значення окремих вимірювань енергії утворення МВА та характеризують висоту міграційних бар'єрів на шляху зерномежевого руху МВА до вільної поверхні. Величина енергетичного розкиду склала 2-3еВ, що суттєво перевищує енергію міграції МВА в об'ємі (0,02-0.18 еВ). Такі значні варіації

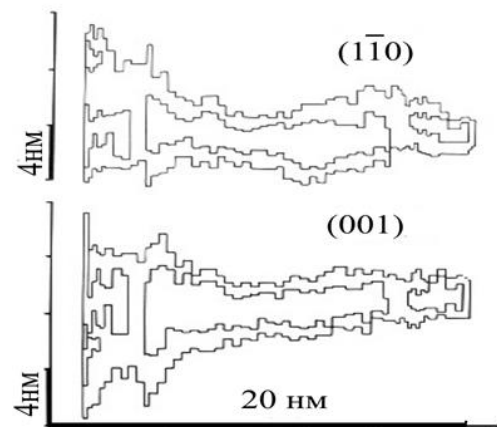
енергетичних ям на межах зерен вказують на низьку зерномежеву рухливість МВА в порівнянні з їх рухливістю в об'ємі. Цей висновок стосується лише тих МВА, які зберегли індивідуальність при зерномежевої адсорбції. Крім того, конфігурація адсорбованого на межі МВА характеризується істотними порушеннями симетрії, що не сприяє вільній міграції і є додатковим чинником на користь висновка про низьку зерномежеву рухливість МВА.

В даний час вважається встановленим фактом, що МВА в вольфрамі знаходиться в високосиметричній конфігурації, яка має назву краудіон. Краудіон характеризується сильною делокалізацією дефекту в одному щільноупакованому напрямку, що природним чином передбачає переважно одновимірний характер міграції такого дефекту. Однак це стало відомо лише в останні роки, після детальних досліджень. На момент виконання цієї роботи, вважалося що МВА має конфігурацію гантель, а значить допускає тривимірність міграції при випадковому блуканні. Досліджуючи розподіл вакансій в голчастих зразках вольфраму після опромінення протонами з енергією 1МеВ була отримана залежність концентрації вакансій від розмірів зразків, яка вказувала на те, що кількість вакансій, які залишилися після опромінення, залежить від умов анігіляцій і виходу МВА на поверхню. Однак розрахунок концентрації вакансій в припущенні тривимірної міграції МВА дав значення на порядок нижче, чим спостерігалось в експерименті. Ця невідповідність дала підставу до припущення можливості одновимірної міграції МВА в вольфрамі, що пізніше було підтверджено квантово-механічними розрахунками [40].

Разом з вивченням структури радіаційних дефектів при відносно низьких енергіях опромінення проводився аналіз спектра пошкоджень, що виникають від осколків поділу  $^{252}\text{Cf}$ . В опроміненому вольфрамі були виявлені великі вакансійні збіднені зони, що виникли в результаті розвитку каскадів від первинно зміщених атомів високих енергій. Через високу концентрацію вакансій збіднені зони піддавалися вибіркового польовому випаровуванню та спостерігалися на зображенні, як темні ділянки (рис.21).



**Рис.21.** Польове іонне зображення вакансійної збідненої зони в вольфрамі



**Рис.22.** Вид збідненої зони, витягнутої в напрямку (110), в преціях на площини (110) і (001)



Встановлено, що крім збіднених зон приблизно сферичної форми, існують збіднені зони шириною 3-11 нм, які орієнтовані вздовж напрямків з низькими індексами [110] і [111]. Проаналізовано розподіл вакансій в межах збіднених зон. Показано, що концентрація вакансій на периферії збіднених зон становить приблизно 3-5%, а в центральних частинах може сягати 10%. Відтворені просторові конфігурації збіднених зон в проєкціях на взаємоортогональні площини (рис.22) [41]. Також було зафіксовано присутність дуже великих витягнутих дефектів, що складаються з серії малих і великих збіднених зон. Аналіз взаємного розташування таких зон дозволив зробити висновок, що подібні дефекти виникають в результаті руйнівного каналювання, яке до цього спостерігалось тільки в комп'ютерних експериментах. Отримані данні підтвердили існування цього процесу експериментально[42].

Основні результати розділу опубліковано у роботах [32-43] і доповідалися на конференціях [46,47,51,54,61,62,63,64].

### **ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ**

У дисертаційній роботі розв'язано актуальну наукову проблему встановлення атомної структури нано- та пікорозмірних металевих і вуглецевих об'єктів, визначення фізичної природи процесів, що контролюють формування їх високих фізико-механічних властивостей та радіаційну стійкість. При цьому отримано такі наукові і практичні результати:

Розроблено аналітичну модель розрізнення польового іонного зображення надмалих нанооб'єктів. Встановлено, що для об'єктів субнанометрового розміру польове іонне зображення характеризується появою додаткового аномального збільшення, яке обумовлює підвищення теоретичної межі латерального розрізнення до  $0.14 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . З використанням режиму надвисокого розрізнення вперше експериментально виявлено елементарні вуглецеві субнанотрубки, будова яких суттєво відрізняється від структури фулеренових і може бути описана системою вуглецевих пентагональних кілець із прямокутною структурою бічних граней.

2. Досягнення межі розрізнення в далекій субангстремній області дозволило виявити тонкі зміни морфології вуглецевих атомних ланцюжків внаслідок хемосорбції на них атомів водню. Вперше отримані динамічні зображення вуглецевих ланцюжків зі зламами в процесі стереоконформаційних перетворень і крутильних коливань.

3. Встановлена можливість досягнення в польовому електронному емісійному мікроскопі надвисокого рівня розрізнення, яке вперше було використано для прямого спостереження тонкої електронної структури пікооб'єктів. Отримано польові електронні зображення кінцевого атома вуглецевого ланцюжка, які відповідають просторовим конфігураціям молекулярних орбіталей ланцюжка у різних квантових станах. Зафіксовані спонтанні перетворення з одного квантового стану в другий, які пов'язані зі структурними поліін-кумулятивними трансформаціями вуглецевих ланцюжків.

4. Вирішена задача визначення гранично можливих рівнів міцності моно- і бікристалів, а також практичної реалізації цих надвісокоміцних станів в нанорозмірних голчастих зразках молібдену та вольфраму. Вперше експериментально виміряна міцність бездефектних нанорозмірних кристалів при гідростатичному розтягуванні. Максимальні значення напруження руйнування нанокристалів вольфраму склали  $21,9 \pm 3$  ГПа, молібдену –  $13,5 \pm 3$  ГПа. Експериментально встановлено, що істинна когезійна міцність меж зерен спеціального ні-РСВ типу знаходиться в інтервалі 12.5 – 20.4 ГПа. Це більш ніж на порядок перевищує міцність макрокристалів.

5. Показано, що в межах номінального розрізнення польового іонного мікроскопа (0.27 нм) ядра гвинтових дислокацій  $1/2 [111]$  в вольфрамі є нерозщепленими. Експериментально зафіксовано зігзагоподібний характер низькотемпературного ковзання гвинтових дислокацій в пересічних площинах  $\{110\}$  і  $\{211\}$ . Вперше встановлено, що на поверхневій сходинці, яка утворюється в результаті ковзання гвинтової дислокації  $1/2 [111]$ , має місце зміщення окремих атомів ступені в метастабільні положення.

6. Вперше експериментально виміряна міцність на розрив моноатомних вуглецевих ланцюжків і графенових нанолістів. Межа міцності лінійних вуглецевих ланцюжків складала 245 ГПа при 5 К, що істотно перевищує міцність всіх відомих на даний час матеріалів, включаючи нанотрубки і графен. Встановлено, що максимальні значення міцності графенових нанолістів шириною 0,5-2,8 нм досягають 99 ГПа і не залежать від їх ширини. Це вказує на досягнення істинної міцності цих об'єктів. Побудована аналітична модель дезінтеграції вуглецевих ланцюжків шляхом випаровування в надвисоких електричних полях. Виявлено винятково високу стабільність ланцюжків по відношенню до польового випаровування у полях до 259 В/нм.

7. Методами МД моделювання встановлено, що в процесах термоактивованого розриву моноатомних вуглецевих ланцюжків в інтервалі температур 0 - 2500 К локальні значення відносної деформації зв'язків можуть істотно перевищувати критичні значення деформації атомних зв'язків при 0 К. Встановлено, що середній час життя «закритичних» станів на порядок менше зворотньої дебаєвської температури і становить близько 20 фс.

8. Встановлено, що в опромінених нанокристалах вольфраму концентрація вакансій залежить від їх розмірів і є наслідком ефективності процесів анігіляції міжвузлових атомів на шляху до поверхні. На підставі отриманих результатів зроблено висновок про одновимірний характер міграції міжвузлових атомів в вольфрамі, що пов'язано з їх краудіонною конфігурацією.

9. Використання розробленого високопольового методу визначення енергії утворення власних міжвузлових атомів на межах зерен виявило зниження цього параметра в середньому на 1.8 - 3.9 еВ в порівнянні з енергією утворення міжвузлових атомів в об'ємі. Виявлені значні енергетичні варіації позицій міжвузлових атомів на межах зерен ( $\sim 2$ еВ), що призводить до зниження зерномежевої рухливості власних міжвузлових атомів в порівнянні з об'ємом.

10. Досліджено ерозію поверхні вольфраму під дією бомбардування прискореними атомами гелію з енергією 5 кеВ. Виявлено явище дальнодіючої взаємодії міжвузлових атомів з адатомами радіаційного походження. Встановлено, що в результаті такої взаємодії має місце самоузгоджене формування поверхневих ланцюжків адатомів з міжатомними відстанями порядку одного нанометра. Виявлено локалізацію радіаційних адатомів в центральних частинах терас {321}, що вказує на протікання процесу перехідної поверхневої дифузії.

11. Методами математичного моделювання і польової іонної мікроскопії виявлено радіаційно-індукований процес самолікування лінійних кластерів поверхневих вакансій, що призводить до послідовного самоузгодженого зміщення значних груп поверхневих атомів. Показано, що процес може бути описаний в термінах поверхневих делокалізованих вакансій - воїдїонів (антікраудїонів).

Одержані результати досліджень використані як наукова основа для знаходження оптимальних умов формування атомної топографії поверхні з використанням широкого класу радіаційно-стимульованих фізичних процесів в твердих тілах в умовах дії надпотужних електричних полів та створили підґрунтя для розробки високопольової нанотехнології направленої модифікації поверхні металів і вуглецевих матеріалів.

#### ПЕРЕЛІК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дранова Ж.И., Ксенофонов В.А., Кулько В.Б., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Автоионный микроскоп с источником ускоренных атомов // *Приборы и техника эксперимента*. 1980. № 6. С. 166–167.
2. Мазилова Т.И., Котречко С.А., Мазилев А.А., Маслов Н.И., **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Высокополевоe формирование многоигольчатых полевых эмиттеров // *Письма в журнал технической физики*. 2012. Т. 38, № 7. С. 81–88.
3. Великоднaя О.А., Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В., Ксенофонов В.А., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Буколов А.Н., Мазилев А.А. Многоэмиттерный полевой источник ионов на основе наноструктурированных углеродных материалов // *Письма в Журнал технической физики*. 2007. Т. 33, Вип.13. С. 90–94.
4. Ксенофонов В.О., Форбс Ричард Г., Мазілов О.О., Мазилова Т.І., Михайловський І.М., **Саданов Є.В.** Спосіб обробки багатовістряного польового емітера // *Патент на корисну модель, Україна, 21661, МПК (2006) H01J37/26*. Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» (UA).- №U200611885; Заявл. 13.11.2006; Опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3 - 6с.
5. Великоднa О.О., Гордієнко Ю.О., Мазілов О.О., **Саданов Є.В.**, Старченко І.В. Спосіб виготовлення вістряного емітера // *Патент на винахід, Україна, 109246, МПК 51 H01J 37/285*. Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» (UA). №201409158; Заял. 14.08.2014; Опубл. 27.07.2015; Бюл..№ 14. -4с.

6. Mikhailovskij I.M., Wanderka N., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Velicodnaja O.A. Preparation and characterization of monoatomic C-chains: unraveling and field emission // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. P. 475705 (6pp.).
7. Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Velicodnaja O.A., Mazilov A.A. High-field formation and field ion microscopy of monatomic carbon chains // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. Vol. 19. P. 466204 (10 pp.).
8. Mazilova T.I., Kotrechko S., **Sadanov E.V.**, Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. High-field formation of linear carbon chains and atomic clusters // *International Journal of Nanoscience*. 2010. Vol. 9, № 3. P. 151–175
9. **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Ksenofontov V.A., Mazilov A.A. Field-ion imaging of nano-objects at far-subangstrom resolution // *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. P. 035429 (7pp.).
10. Ксенофонов В.А., Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В. **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М., Мазилова Т.И., Великодная О.А. Низкотемпературная полевая ионная микроскопия углеродных нанотрубок // *Физика низких температур*. 2007. Т. 33, № 10. 1128-1131.
11. Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I. Carbon atomic chains. Chapter in book «*Fundamental of Picoscience*», Ed. K. Sattler, Taylor & Francis. 2013. P. 505–528.
12. Wanderka N., Mikhailovskij I.M., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Mazilov A.A. Alternate field evaporation and kink relaxation on (001) and (112) surfaces of tungsten nanotips // *International Journal of Nanoscience*. 2008. Vol. 7, № 1. P. 37–41.
13. Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I., Ksenofontov V.A., Velicodnaja O.A. Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy // *Physical Review B*. 2009. Vol. 80. P. 165404 (7pp.).
14. Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I., Ksenofontov V.A., Velicodnaja O.A. Reply to Comment on «Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy» // *Physical Review B*. 2010. Vol. 81. P. 127402 (2 pp.).
15. Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Ksenofontov V.A., **Sadanov E.V.** Field-ion microscopy of quantum oscillations of linear carbon atomic chains // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, № 2. P. 774–778.
16. Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Ксенофонов В.А., Мазилова Т.И., Великодная О.А. Сверхвысокоразрешающая полевая электронная микроскопия: наблюдение атомных орбиталей углеродных моноатомных цепочек // *Вопросы атомной науки и техники*, сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» 2009. № 6. С. 3-11.
17. Михайловський І.М., **Саданов Є.В.**, Мазілова Т.І., Ксенофонов В.О., Великодна О.О. Високорозрізнавальна польова електронна мікроскопія: спостереження атомних орбіталей // *Вісник НАН України*. 2010. № 1. С. 3–10.
18. Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.** Inherent strength of nanopolycrystalline materials. Chapter in book «*Handbook of Mechanical Nanostructuring*»,

*Ed. M. Aliofkhazraei, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. Germany. 2015. Vol. 1. P. 67–80.*

19. **Sadanov E.V.** Crystal geometry of screw dislocation glide in tungsten nanocrystals // *Physics of the Solid State*, 2015. 57(2), P.249–254..

20. Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I., Dudka O.V., Ksenofontov V.A., Lugovska O.I. Atomic structure of random grain boundaries in tungsten // *Materials Letters*. 2012. Vol. 70. P. 60–62

21. **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I., Ksenofontov V.A., Starchenko I.V., Mikhailovskij I.M. Special non-CSL grain boundaries in tungsten: Misorientation distribution and energetics // *Materials Letters*. 2015. Vol. 145. P. 137–140.

22. **Sadanov E.V.**, Starchenko I.V., Mikhailovskij I.M. Field ion microscopy of grain boundaries in high-textured tungsten. *Chapter in book «Microscopy and imaging science: practical approaches to applied research and education», Formatex, Spain. 2017. P. 423–430.*

23. Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Starchenko I.V., Mikhailovskij I.M. Wandering and nanolaminated structures of grain boundary triple junctions in tungsten // *Materials Letters* 2020. Vol. 260:126980 (3pp.).

24. Dudka O.V., Ksenofontov V.A., **Sadanov E.V.**, Starchenko I.V., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M. Special grain boundaries in ultrafine-grained tungsten // *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11:332 (7pp.).

25. Kotrechko S., Ovsjannikov O., Mazilova T., Mikhailovskij I., **Sadanov E.**, Stetsenko N. Inherent hydrostatic tensile strength of tungsten nanocrystals // *Philosophical Magazine*. 2017. Vol. 97, № 12. P. 930–943.

26. Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Kotrechko S., Ksenofontov V.A. Mazilova T.I. Measurement of the inherent strength of carbon atomic chains // *Physical Review B*. 2013. Vol. 87. P. 045410 (6pp.).

27. Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Mikhailovskij I.M. Tensile strength of graphene nanoribbons: An experimental approach // *Materials Letters*. 2019. Vol. 242. P. 17–19.

28. Kotrechko S., Mikhailovskij I., Mazilova T., **Sadanov E.**, Timoshevskii A., Stetsenko N., Matviychuk Yu. Mechanical properties of carbide: experiment and simulations // *Nanoscale Research Letters*. 2015. 10:24. (6pp.).

29. Котречко С.А., Мазиллов А.А., Мазилова Т.И., **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Экспериментальное определение прочности моноатомных углеродных цепочек // *Письма в журнал технической физики*. 2012. Т. 38, № 3. С. 61–67.

30. Мазилова Т.И., Wanderka N., **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Измерение идеальной прочности графеновых нанолитов // *Физика низких температур*. 2018. Т. 44, № 9. С. 1180–1185..

31. Котречко С.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Зимина Г.П., **Саданов Е.В.** Моделирование разрыва атомных связей в линейной моноатомной углеродной цепочке в широком интервале температур // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36, № 5. С. 633—647.

32. Neklydov I.M., **Sadanov E.V.**, Tolstolutskaia G.D., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M. Interstitial atoms in tungsten: Interaction with free surface and *in situ* determination of formation energy // *Physical Review B*. 2008. Vol. 78. P. 115418 (4pp.).
33. Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. One-dimensional surface damage at grazing projectile incidence: linear vacancy chains on channeled planes // *Surface Science*. 2013. Vol. 617. P. 136–140.
34. Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Voyevodin V.N., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. Impact-induced concerted mass transport on W surfaces by a voidion mechanism // *Surface Science*. 2018. Vol. 669. P. 10–15.
35. Герасименко В.И., Мазилова Т.И. Михайловский И.М., **Саданов Е.В.** Ионно-микроскопическое определение энергии собственных межузельных атомов // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1994. Т. 59, № 5. С. 323–326.
36. Мазилова Т.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.** Механизм низкотемпературной поверхностной самодиффузии, активированной ионной бомбардировкой // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2001. Т. 73, Вып. 8. С. 475–478.
37. **Sadanov E.V.**, Dudka O.V., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Starchenko I.V., Manakin V.L., Mikhailovskij I.M. Binding energy of self-interstitial atoms to grain boundaries: An experimental approach // *Materials Letters*. 2016. Vol. 183. P. 139–142.
38. Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Mikhailovskij I.M. Long-range interaction of radiation-generated self-interstitial atoms and adatoms on tungsten surface // *Philosophical Magazine Letters*. 2018. Vol. 98, № 7. P. 310–318.
39. **Саданов Е.В.** Радиационно-стимулированная поверхностная диффузия адатомов на грани {321} вольфрама // *Письма в журнал технической физики*. 2015. Т. 41, Вып. 12. С. 15–23.
40. Гарбер Р.И., Гейшерик В.С., Дранова Ж.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Толстолицкая Г.Д. Автоионно-микроскопическое изучение распределения вакансий в микрокристаллах вольфрама, облученных протонами с энергией 0,2 - 1,0 МэВ // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1978. № 1(6). С. 21–24.
41. **Саданов Е.В.**, Баранов И.А., Михайловский И.М., Обнорский В.В. Атомная структура обедненных зон в вольфраме, образованных высокоэнергетичными каскадами // *Журнал технической физики*. 1985. Т. 55, № 1. С. 168–172.
42. **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Прямое наблюдение дефектов, образованных при разрушающем каналировании // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1986. № 1(38). С. 66–69.

43. Герасименко В.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.** Способ автоионно-микроскопического исследования металлов // *Авторское свидетельство №1468192*, Бюл. №1, 15.11.1988

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

44. Ксенофонтов В.А., **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Структура ядер и кристаллогеометрия скольжения винтовых дислокаций в вольфраме. Тез. докладов: *«Межотраслевое совещание по полевой эмиссионной микроскопии»*. Харьков, Украина, 1989, С. 20.

45. Ksenofontov V.A., **Sadanov E.V.** FIM Investigation of Lattice Dislocation Cores. *Abstr. of «43<sup>rd</sup> International Field Emission Symposium»*. Moscow, Russia, 1996, P-58.

46. Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Ксенофонтов В.А., **Саданов Е.В.**, Мазилев А.В., Великодная О.А., Луговская Е.И. Ионно-микроскопическое исследование радиационной повреждаемости полевых эмиттеров. *Труды 15 Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта, Крым, 2002, С. 85 - 86.

47. Великодная О.А., Ксенофонтов В.А., Мазилев А.В., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.** Радиационно-индуцированная эрозия поверхности полевых эмиттеров. *Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта, Крым, 2004, С.52-53.

48. Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., **Sadanov E.V.**, Velikodnaya O.A. Preparation and characterization of atomic quantum C-wires: high-field unraveling, explosive field evaporation, and mechanical properties. *Kharkov nanotechnology assembly*. 2007, V. II, Thin films. P.78-84.

49. Вандерка Н., Великодная О.А., Ксенофонтов В.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.** Моноатомные квантовые углеродные проволоки. Высокорастворимая полевая ионная микроскопия. *Тезисы докладов конференции «Нанорозмірні системи. Будова - властивості – технології»*. НАНСИС 2007. Київ, Україна, 2007, С. 168.

50. Великодная О.А., Возный В.И., Ксенофонтов В.А., Мазилев А.А., Мирошниченко В.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Сторижко В.Е., Токмань В.В. Высокополевые исследования источников ионов и электронов с локализованной эмиссией. *Тезисы докладов конференции «Нанорозмірні системи. Будова - властивості – технології»*. НАНСИС 2007. Київ, Україна, 2007, С. 354.

51. Неклюдов И.М., **Саданов Е.В.**, Толстолуцкая Г.Д., Ксенофонтов В.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М. Прямое экспериментальное определение энергии образования межузельных атомов. *Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта, Крым, 2008, С.87-88.

52. Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Мазилова Т.И., Ксенофонтов В.А., Великодная О.А. Новые возможности полевой электронной микроскопии:

сверхвысокое разрешение и наблюдение атомных орбиталей углеродных моноатомных цепочек. *Тези доповідів 9-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах»*. Харків, Україна, 2009, С. 79.

53. Ксенофонов В.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Великодная О.А. Высокополевое формирование и эмиссионная микроскопия одноатомных углеродных цепочек. *Тезисы докладов II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь, Россия, Украина»*. Киев, Украина, 2010, С. 500.

54. Мазилова Т.И., **Саданов Е.В.**, Дудка О.В., Ксенофонов В.А., Мазилев А.А., Михайловский И.М. Эрозия поверхности вольфрама под действием низкоэнергетичной бомбардировки ионами гелия. *Материалы XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта, Крым, 2012, С. 40.

55. **Sadanov E.V.**, Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Ksenofontov V.A., Mazilov A.A. Ultramicroscopy of nanoobjects; Field ion imaging at far-subangstrom resolution. *Abstract book, International research and practice conference: «NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS» (NANO-2013)*. Bukovel, Ukraine, 2013, P.86.

56. **Саданов Е.В.** Экспериментальное определение прочности углеродных цепочек. *Материалы докладов 2-й Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства»*, Харьков, Украина, 2013, С. 79.

57. Котречко С., Овсянников А., Михийловский И., **Саданов Е.**, Мазилова Т. Прочность наноразмерных кристаллов (кластеров). *Тезисы IV Междунаро. науч. конф. Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)*. Киев, Украина, 2013, С. 69.

58. Котречко С., Стеценко Н., Овсянников А., Михийловский И., **Саданов Е.**, Мазилова Т. Факторы, определяющие прочность наноразмерных игл. *Тезисы IV Междунаро. науч. конф. Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)*. Киев, Украина, 2013, С. 179.

59. Котречко С., Тимошевский А., Яблоновский С., Михайловский И.М., Мазилова Т.И., **Саданов Е.В.** Физическая природа предельно высокой прочности наноразмерных кристаллов. *LV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»*. Харьков, Украина, 2014, С. 17.

60. Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Котречко С.А., Ксенофонов В.А., Мазилова Т.И., Великодная О.А. Прочность моноатомных углеродных цепочек. *LV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»*. Харьков, Украина, 2014, С. 77.

61. Starchenko I.V., **Sadanov E.V.**, Dudka O.V., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M. Interaction energy of self-interstitial atoms with grain boundaries in tungsten. *Abstract book, International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)*. Chernivtsi, Ukraine, 2017, P. 15.

62. Мазилова Т.И., **Саданов Е.В.**, Ксенофонов В.А., Михайловский И.М. Радиационно-индуцированный воидионный механизм коллективного массопереноса вдоль поверхности металлов. *Материалы докладов 4-й Международной*



конференції «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства» посвященной памяти академика Владимира Михайловича Ажажи. Харьков, Украина, 2017, С. 17.

63. Mazilova T.I., **Sadanov E.V.**, Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. Radiation-induced concerted surface diffusion: voidion mechanism. *Тези доповідей XIII Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах» присвяченої 100-річчю з дня народження академика І.М.Ліфшиця.* Харків, Україна, 2017, С. 61.

64. Мазилова Т.И., **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Воидионный механизм радиационно-индуцированной поверхностной диффузии в вольфраме и молибдене. *5-а Міжнародна конференція «Высокочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» присвячена пам'яті академика В.М. Ажажі.* Харків, Україна, 2019, С. 40.

### АНОТАЦІЯ

**Саданов Є.В.** Структурні характеристики, надміцність і радіаційна стійкість нано- і пікорозмірних об'єктів. - *Рукопис.*

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. - Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена: дослідженню структурних і емісійних характеристик металевих і вуглецевих нано- та пікорозмірних об'єктів в умовах надпотужних електричних полів, розробці методів аналізу таких об'єктів за допомогою польових емісійних мікроскопів, встановленню особливостей формування польових електронних і іонних зображень вістрійних об'єктів в умовах зменшення їх розмірів до субнанометрового рівня, розробці високопольового методу отримання пікорозмірних об'єктів і реалізації в нанорозмірних об'єктах вольфраму і молибдену надміцних станів, визначенню максимально досяжних рівнів міцності нано- та пікорозмірних об'єктів і вивченню їх термічної і радіаційної стійкості.

В роботі розглянуті питання підвищення розрізнення польових емісійних мікроскопів шляхом зменшення об'єктів дослідження. Реалізовано високопольовий метод виготовлення гранично малих вістрійних об'єктів - моноатомних вуглецевих ланцюжків (карбінів). Розроблено аналітичну модель розрізнення польових іонних зображень об'єктів, атомного масштабу. Встановлено, що перехід до зразків субнанометрового розміру призводить до підвищення теоретичної межі розрізнення польових іонних зображень до  $0.14 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Використовуючи надвисоке розрізнення, вперше експериментально виявлено димерні вуглецеві ланцюжки і елементарні субнанотрубки, стабільність яких передбачена теоретично. Встановлено, що будова субнанотрубок істотно відрізняється від структури фуллеренових і має вигляд стопки вуглецевих пентагональних кілець з прямокутними бічними гранями. Вперше отримані динамічні зображення вуглецевих ланцюжків зі зламами в процесі стереоконформаційних перетворень і обертальних коливань. Досліджено емісійні властивості карбінових ланцюжків в інтервалі польових електронних струмів ( $10^{-9}$ -  $10^{-5}$  А). Встановлено лінійність їх вольт-амперних характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма. Максимальна

щільність струму в моноатомних вуглецевих ланцюжках може сягати значень  $3 \times 10^{13} \text{ A / m}^2$ .

Вперше отримано польові електронні зображення кінцевого атома вуглецевої ланцюжка, у вигляді молекулярних орбіталей в різних квантових станах. Зафіксовані оборотні спонтанні переходи з одного квантового стану в інший. Показано, що такі переходи можуть бути пов'язані зі структурними поліін-кумуленовими трансформаціями вуглецевих ланцюжків, що викликані зміною гібридизації в місці кріплення ланцюжка до графену внаслідок хемосорбції атомарного водню.

Шляхом навантаження поверхневими силами Максвелла досліджено механічні характеристики пікорозмірних об'єктів. Міцність моноатомних вуглецевих ланцюжків на розтягнення склала 245 ГПа при 5К, а максимальні значення міцності нанолістів графену досягали 99ГПа при 77К. Методами комп'ютерного моделювання досліджено процеси руйнування вуглецевих ланцюжків і їх стабільність у часі при високих температурах. Встановлено, що при кімнатних температурах і вище локальні значення відносної деформації зв'язків в ланцюжках можуть істотно перевищувати критичні значення деформації атомних зв'язків при 0К, не приводячи до руйнування.

На ідеальних бездефектних зразках отримано значення граничної міцності нанорозмірних вольфрамових і молібденових об'єктів, яке склало 21,9 ГПа для вольфраму і 13,5 ГПа для молібдену. Показано, що виникнення бездефектного стану у вістрійних зразках відбувається при гігапаскальному рівні навантаження и має місце ще до початку процесів руйнування. Шляхом механічного навантаження бікристальних нанозразків електричним полем визначено когезійну міцність несумірних меж зерен в вольфрамі, яка лежить в межах від 12,5 ГПа до 20,4 ГПа.

Досліджено ерозію поверхні вольфраму при низькоенергетичному опроміненні гелієм. Визначено спектр поверхневих дефектів і особливості їх взаємного розташування на плоских ділянках поверхні з низькими індексами Міллера. Виявлено існування явища далекодіючої підповерхнєвої взаємодії власних міжвузлових атомів з адатомами радіаційного походження, яке призводить до впорядкованого формування поверхневих ланцюжків радіаційних адатомів з відстанями, що істотно перевищують пряму міжатомну взаємодію. Методами математичного моделювання і польової іонної мікроскопії досліджено еволюцію поверхневих радіаційних дефектів при опроміненні. Виявлено процес колективного зміщення значних груп поверхневих атомів, що забезпечує радіаційно-стимульоване самолікування лінійних кластерів поверхневих ваканс, який може бути описаний в рамках делокалізованих поверхневих вакансій - воїдїонів. Розроблено високопольовий метод експериментального визначення енергії утворення міжвузлових атомів на межах зерен, який дав можливість зробити висновок про зниження зерномежевої рухливості міжвузлових атомів відносно об'єму. Зроблен висновок про можливість одновимірного характеру міграції власних міжвузлових атомів в вольфрамі.

**Ключові слова:** польова іонна мікроскопія, польова електронна мікроскопія, іонізація, електронна емісія, розрізнення, польове випаровування, вуглець, карбіни, графен, межі зерен, міжвузловий атом, воїдїон, анравелїнг, вольфрам.

## SUMMARY

**Sadanov E.V.** Structural characteristics, ultimate strength, and radiation resistance of nano and pico-sized objects - *Manuscript*.

Dissertation for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.07 - Solid State Physics. - National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021

The dissertation is devoted to: the study of the structural and emission characteristics of metallic and carbon nano- and pico-sized objects under of superstrong electric fields the determination of the formation features of field emission images of pointed objects at their size reduction to subnanometer level, the development of high-field fabrication methods and mechanical loading of nano- and pico-sized objects to determine their strength, the investigation of thermal and radiation resistance of such objects.

A high-field method for manufacturing extremely small pointed objects - monoatomic carbon chains (carbines) has been implemented. An extremely high level of resolution of field emission images has been achieved on the chains. The images of the upper atoms of the chains in the form of molecular orbitals were obtained. For the first time the dimeric carbon chains and elementary subnanotubes, which stability are predicted theoretically, have been experimentally discovered by ultra-high resolution. The emission properties of carbine chains are investigated and the linearity of their current-voltage characteristics in the Fowler-Nordheim coordinates is established. The strength of monatomic carbon chains and graphene nanosheets was experimentally determined by the Maxwell surface forces loading. The ultimate strength of tungsten and molybdenum nanoobjects was measured and the values of the cohesive strength of grain boundaries were obtained.

The erosion of the tungsten surface under low-energy helium irradiation is investigated. The phenomenon of long-range interaction of own interstitial atoms with adatoms of radiation origin was discovered. The evolution of surface radiation defects under irradiation was investigated by methods of mathematical computer modeling. The process of collective movement of significant surface atoms groups is revealed. This process provides the radiation-stimulated self-healing of surface vacancies linear clusters and can be described in terms of delocalized surface vacancies - voidions.

A high-field method for the experimental determination of the energy of formation of interstitial atoms at grain boundaries has been developed. It made possible to conclude the grain-boundary mobility of interstitial atoms is low. The analysis of the accumulation of radiation vacancies in tungsten nanocrystals of various sizes is carried out. The obtained data indicates the migration of own interstitial atoms in the volume is one-dimensional.

**Key words:** field ion microscopy, field electron microscopy, ionization, electron emission, resolution, field evaporation, carbon, carbyne, graphene, grain boundaries, interstitial atom, voidion, unraveling, tungsten.

## АННОТАЦИЯ

**Саданов Е.В.** Структурные характеристики, сверхпрочность и радиационная стойкость нано- и пикоразмерных объектов. - *Рукопись*.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена: исследованию структурных и эмиссионных характеристик металлических и углеродных нано- и пикоразмерных объектов в условиях сверхсильных электрических полей, установлению особенностей формирования полевых эмиссионных изображений острых объектов при уменьшении их размеров до субнанометрового уровня, разработке высокополевых методов изготовления и механического нагружения нано- и пикоразмерных объектов, для определения их прочности, а также термической и радиационной стойкости

В работе реализован высокополевой метод изготовления предельно малых острых объектов - моноатомных углеродных цепочек (карбинов). На цепочках достигнут уровень разрешения полевых эмиссионных изображений, позволивший впервые получить изображения молекулярных орбиталей углеродных цепочек. Экспериментально обнаружены димерные углеродные цепочки и элементарные субнанотрубки, стабильность которых предсказана теоретически. Исследованы эмиссионные свойства карбиновых цепочек и установлена линейность их вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма. Путем нагружения силами Максвелла экспериментально определена прочность моноатомных углеродных цепочек и нанолитов графена, а также прочность вольфрамовых и молибденовых нанообъектов. Получены значения когезионной прочности границ зерен с несоизмеримой атомной структурой.

Исследована эрозия поверхности вольфрама при низкоэнергетическом облучении гелием. Обнаружено явление дальнодействующего взаимодействия собственных межузельных атомов с адатомами радиационного происхождения, Методами математического компьютерного моделирования выявлен процесс коллективного перемещения значительных групп поверхностных атомов, обеспечивающий радиационно-стимулированное самозалечивание линейных кластеров поверхностных вакансий. Процесс может быть описан в терминах делокализованных поверхностных вакансий - воидионов.

Разработан высокополевой метод экспериментального определения энергии образования межузельных атомов на границах зерен, позволивший сделать вывод о снижении зернограницной подвижности собственных межузельных атомов относительно объемной. Проведен анализ накопления радиационных вакансий в нанокристаллах различных размеров. Получены данные, указывающие на одномерность миграции межузельных атомов в вольфраме.

**Ключевые слова:** полевая ионная микроскопия, полевая электронная микроскопия, ионизация, электронная эмиссия, разрешение, полевое испарение, углерод, карбин, графен, границы зерен, межузельный атом, воидион, анравелинг, вольфрам.

Підписано до друку 27.07.2021. Формат 60×90/16  
Умовних друкованих аркушів 1,9. Тираж 100. Замовлення №  
Національний науковий центр  
«Харківський фізико-технічний інститут»  
601108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

