

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

САДАНОВ ЄВГЕНІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 539.211:535.827

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

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

Науковий консультант:

Михайловський Ігор Михайлович.

Доктор фіз.-мат. наук, професор.

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Саданов Є.В. Структурні характеристики, надміцність і радіаційна стійкість нано- та пікорозмірних об'єктів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 молібдену надміцних станів, визначенню максимально досяжних рівнів міцності нано- та пікорозмірних об'єктів і вивченню їх термічної і радіаційної стійкості.

Дисертація містить огляд літературних джерел, де описані сучасні уявлення про атомну і електронну структуру моноатомних вуглецевих ланцюжків і графена, а також про їх фізичні властивості. Розглянуто основні напрямки, переваги та досвід застосування методів механічного навантаження електричним полем вістрійних мікрокристалів. Проаналізовано сучасний стан польових методів дослідження радіаційних порушень поверхні на атомному рівні.

В роботі наведено опис матеріалів, що використані в дослідженні, конструкції польового емісійного мікроскопа, а також розроблених методів підвищення якості польових іонних зображень. Описана конструкція і принцип дії спеціально спроектованого джерела прискорених атомів інертних газів, що дозволяє вести спостереження прямо під час опромінення.

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 виявлені димерні вуглецеві ланцюжки і елементарні субнанотрубки, будова яких істотно відрізняється від структури фуллеренових. Встановлено, що субнанотрубки можуть бути представлені у вигляді стопки пентагональних вуглецевих 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} A). Встановлено лінійність їх вольт-амперних характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма, що вказує на металевий характер електропровідності вуглецевих ланцюжків і дозволяє розглядати їх в якості високопровідних дротів одноатомної товщини. Встановлено, що максимальна щільність струму в моноатомних вуглецевих ланцюжках може сягати значень $3 \times 10^{13} \text{ A / м}^2$.

У режимі польового електронного мікроскопа вперше досягнуто надвисоке розрізнення, яке було використано для прямого спостереження тонкої електронної структури пікорозмірних об'єктів. Отримано польові електронні зображення кінцевого атома вуглецевої ланцюжка, які відповідають просторовим конфігурацій 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 локальною зміною гібридизації в місці кріплення ланцюжка до графену внаслідок хемосорбції атомарного водню.

Досліджено міцність пікорозмірних об'єктів шляхом механічного навантаження поверхневими силами Максвелла. Встановлено, що міцність

моноатомних вуглецевих ланцюжків на розтягнення становить 245 ГПа при 5К. Виміряна міцність нанолістів графена шириною в діапазоні 0,5- 2,8 нм. Встановлено, що при 77К максимальні значення міцності графена можуть досягати 99ГПа. В межах точності вимірювань виявлено відсутність залежності міцності графена від ширини графенових нанофрагментів, що вказує на отримання істинних значень його міцності.

Методами комп'ютерного моделювання досліджено процеси руйнування вуглецевих ланцюжків і їх стабільність в 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 0 К, не приводячи до руйнування і зберігаючи цілісність ланцюжка. На цій підставі зроблено висновок, що в процесах термоактивованого розриву моноатомних вуглецевих ланцюжків ключову роль грають кореляційні ефекти ..

Досліджено міцність нанорозмірних вольфрамових і молібденових об'єктів. Значення граничної міцності матеріалів було отримано на ідеальних бездефектних зразках. Продемонстровано, що виникнення бездефектного стану в вістрійних зразках відбувається при гігапаскальному рівні навантаження и має місце ще до початку розвитку процесів руйнування. Виміряні максимальні значення напружень руйнування нанорозмірних об'єктів склали: для вольфраму - 21,9 ГПа, для молібдену - 13.5 ГПа. Визначено когезійну міцність меж зерен шляхом механічного навантаження бікристальних нанозразків вольфраму електричним полем. Встановлено, що значення міцності спеціальних несумірних меж зерен в вольфрамі лежать в межах від 12,5 ГПа до 20,4 ГПа.

Досліджено ерозію поверхні вольфраму при низькоенергетичному опроміненні гелієм. Визначено спектр поверхневих дефектів, що виникають і особливості їх взаємного розташування на плоских ділянках поверхні з низькими індексами Міллера. Виявлено впорядковане формування поверхневих ланцюжків радіаційних адатомів з відстанями, що істотно перевищують пряму міжатомну

взаємодію. Зроблено висновок про існування явища дальнодіючої взаємодії власних міжвузлових атомів з адатомами радіаційного походження. Взаємодія носить характер відштовхування і відбувається в поверхневому шарі. 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 вакансій. Показано, що такий процес може бути описаний в рамках делокалізованих поверхневих вакансій - воїдїонів.

Розроблено високопольовий метод експериментального визначення енергії утворення міжвузлових атомів на межах зерен, який дав можливість проаналізувати процес міграції міжвузлових атомів уздовж меж. Зроблено висновок про зниження зерномежевої рухливості міжвузлових атомів в порівнянні з об'ємною. При дослідженні залежності концентрації вакансій від розміру нанокристалів вольфраму, опроміненних протонами з енергією 1MeV, виявлено розбіжність експериментальних результатів з розрахунковими, виконаними для моделі тривимірної міграції міжвузлових атомів. Це дозволило зробити 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 has devoted the study of the structural and emission characteristics of metallic and carbon nano- and pico-sized objects under superstrong electric fields, the development of the analysis methods of such objects by field emission microscopes, the determination of the features of the formation of field electron and ion images of pointed objects at their size reduction to subnanometer level, the development of high-field methods fabrication of pico-sized objects, the realization of super-strength states in nanoobjects of tungsten and molybdenum, the determination of the maximum attainable strength levels of nano- and pico-sized objects and their thermal and radiation resistance study.

The dissertation contains a review of the literature, which describes the modern concepts of the atomic and electronic structure of monoatomic carbon chains and graphene, as well as their physical properties. The main directions, advantages, and experience of application of methods of mechanical loading by an electric field of pointed microcrystals are considered. The current state of research on radiation damage to the surface at the atomic level by field methods is analyzed.

The paper describes the materials used in the study and the field emission microscope design, as well as a method of the quality of field ion images enhancement. The design and principle of operation of a specially developed source of accelerated inert gas atoms, which allows observation directly during irradiation, are described.

The paper considers the issues of increasing the resolution of field emission microscopes by reducing the objects of study. A high-field method for manufacturing extremely small pointed objects - monoatomic carbon chains (carbines) - has been implemented. An analytical model for the resolution of field ion images of atomic-scale

objects has been developed. It was found that the transition to samples of subnanometer size leads to an increase in the theoretical limit of the resolution of field ion images to $0.14 \pm 0.02 \text{ \AA}$. The dimeric carbon chains and elementary subnanotubes, the structure of which differs significantly from the structure of fullerene ones, for the first time experimentally discovered using ultra-high resolution. It was found that subnanotubes can be represented as a stack of pentagonal carbon rings with rectangular lateral faces. For the first time, dynamic images of carbon chains with kinks in the process of stereoconformational transformations and rotational oscillations have been obtained.

The emission properties of carbyne chains in the range of field electron currents (10⁻⁹-10⁻⁵ A) have been investigated. The linearity of their current-voltage characteristics in the Fowler-Nordheim coordinates is established. It indicates the metallic nature of the electrical conductivity of carbon chains and allows them to be considered as highly conductive conductors of monoatomic thickness. It was found that the maximum current density in monoatomic carbon chains can reach values of $3 \times 10^{13} \text{ A / m}^2$.

For the first time, ultra-high-resolution was achieved in the field electron microscope mode. Such resolution was used for direct observation of the fine electronic structure of pico-sized objects. Field electron images of the top atom of the carbon chain have been obtained, which correspond to the spatial configurations of molecular orbitals of chains in various quantum states. Reversible spontaneous transitions from one quantum state to another have been recorded. It is shown that such transitions can be associated with structural polyynes-cumulenes transformations of carbon chains caused by a local change in hybridization at the site of chain attachment to graphene as a result of chemisorption of atomic hydrogen.

The strength of pico-sized objects was investigated by mechanical Maxwell's surface forces loading. It was found that the tensile strength of monoatomic carbon chains is 245 GPa at 5 K. The strength of graphene nanosheets with a width in the range of 0.5-2.8 nm was measured. It was found that the maximum strengths of graphene can reach 99 GPa at 77 K. Within the limits of measurement accuracy, the absence of the dependence

of strength of graphene on its nanofragments width was revealed. It indicates that the true values of graphene strength were obtained.

The processes of destruction of carbon chains and their stability in time at high temperatures have been investigated by the methods of computer simulation. It was found that at room temperatures and higher, the local values of the relative deformation of bonds in chains can significantly exceed the critical values of deformation of atomic bonds at 0 K, without leading to destruction and maintaining the integrity of the chain. On this basis, it was concluded that correlation effects play a key role in the processes of thermally activated breaking of monoatomic carbon chains.

The strength of nanoscale tungsten and molybdenum objects has been investigated. The values of the ultimate strength of materials were obtained on ideal defect-free samples. It has been demonstrated that the appearance of a defect-free state in pointed specimens takes place by gigapascal loading and happens even before the development of fracture processes begins. The measured maximum values of the fracture stress of nanosized objects were: for tungsten - 21.9 GPa, for molybdenum - 13.5 GPa. The cohesive strength of grain boundaries was determined by the mechanical loading of bicrystal tungsten nanospecimens with an electric field. It has been determined that the strength value of special incommensurate grain boundaries in tungsten is in the range of 12.5 GPa to 20.4 GPa.

The erosion of the tungsten surface under low-energy helium irradiation is investigated. The spectrum of emerging surface defects and the peculiarities of their mutual arrangement on flat surface areas with low Miller indices are determined. An ordered formation of surface chains of radiation adatoms with distances significantly exceeding the direct interatomic interaction was found. The conclusion about the existence of the phenomenon of long-range interaction of own interstitial atoms with radiation origin adatoms is made. The interaction is repulsive and takes place in the undersurface layer. The evolution of surface radiation defects under irradiation has been studied by the methods of mathematical modeling and field ion microscopy. The process of collective displacement of significant groups of surface atoms, which provides

radiation-stimulated self-healing of linear clusters of surface vacancies, is discovered. It is shown that such a process can be described in terms of delocalized surface vacancies - voidions.

The high-field method was developed for the experimental determination of the energy of formation of interstitial atoms at grain boundaries, which made it possible to analyze the process of interstitial atoms migration along the boundaries. It is concluded that the grain-boundary mobility of interstitial atoms is decreased in comparison with the bulk one. The dependence of the vacancy concentration on the size of tungsten nanocrystals irradiated with 1 MeV protons is investigated. It is revealed a discrepancy between the experimental results and the calculated ones performed for the model of three-dimensional migration of interstitial atoms. This made it possible to conclude about the possibility of a one-dimensional nature of migration of own interstitial atoms in tungsten.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ПО ТЕМІ 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., Мазиллов А.А., Маслов Н.И., Саданов Е.В., Михайловский И.М. Высокополевое формирование многоигольчатых полевых эмиттеров // *Письма в журнал технической физики*. 2012. Т. 38, № 7. С. 81–88.
3. Великодная О.А., Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В., Ксенофонов В.А., Михайловский И.М., Саданов Е.В., Буколов А.Н., Мазиллов А.А. Многоэмиттерный полевой источник ионов на основе наноструктурированных углеродных материалов // *Письма в Журнал технической физики*. 2007. Т. 33, Вып.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. Великодна 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., Velikodnaya 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. Високорозрізнявальна 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 carbene: experiment and simulations // *Nanoscale Research Letters*. 2015. 10:24. (6pp.).
29. Котречко С.А., Мазилов 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. Ксенофонов 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 «43rd International Field Emission Symposium»*. Moscow, Russia, 1996, P-58.

46. Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Ксенофонов 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., Мазиллов 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. Высокоразрешающая 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., Мазиллов А.А., Мирошниченко В.И., Михайловский И.М., Саданов Е.В., Сторишко 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 докладів 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»*, Харків, Україна, 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 конференции «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 conserted surface diffusion: voidion mechanism. *Тези доповідей XIII Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах» присвяченої 100-річчю з дня народження академіка 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 «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» присвячена пам'яті академіка В.М. Ажажі*. Харків, Україна, 2019, С. 40.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ (УКР.).....	2
АНОТАЦІЯ (АНГЛ.).....	6
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ.....	9
ЗМІСТ.....	19
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	25
ВСТУП.....	26
РОЗДІЛ 1. ДОСЯГНЕННЯ ТА ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ МІЦНОСТІ ТА РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ НАНО- ТА СУБНАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР.....	37
1.1. Структура і основні фізичні властивості лінійних і двовимірних вуглецевих структур пікоразмерного масштабу: Карбінові ланцюжки та графен.....	37
1.1.1. Електронні властивості атомних вуглецевих ланцюжків.....	38
1.1.2. Енергетика і стабільність вуглецевих ланцюжків	40
1.1.3. Препарування атомних вуглецевих ланцюжків.....	42
1.1.3.1. Анравелінг нанотрубок.....	43
1.1.3.2. Високоенергетичне електронне опромінення.....	44
1.1.4. Механічні та емісійні властивості графена.....	48
1.2. Експериментальні дослідження руйнування монокристалів в мікро- і субмікрометровому діапазоні розмірів.....	50
1.2.1. Міцність ниткоподібних кристалів перехідних металів.....	52
1.2.2. Міцність металевих дротів субмікронних поперечних розмірів і нанорозмірних фольг.....	54
1.3. Власна міцність нанополікристалічних матеріалів.....	57
1.3.1. Межа міцності нанорозмірних монокристалів.....	58
1.4. Вроджена міцність бікристалів.....	60
1.5. Радіаційна стійкість нанорозмірних об'єктів.....	62
1.6. Енергія утворення власних міжвузлових атомів та їх структура.....	66
1.7. Висновки до першого розділу.....	68

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ, МАТЕРІАЛИ І АПАРАТУРА.....	70
2.1. Конструкція польового емісійного мікроскопа.....	70
2.2. Конструкція джерела прискорених атомів.....	75
2.3. Матеріали та методи виготовлення зразків для високопольових досліджень.....	77
2.3.1. Матеріали.....	77
2.3.2. Електрохімічне полірування та польова обробка вістрійних зразків.....	78
2.3.3. Оптимізація параметрів високопольової методики виготовлення та обробки поверхні голчастих нанокристалів.....	80
2.4. Високопольова методика вимірювання міцності нанозразків <i>in situ</i>	85
2.4.1. Калібрування механічного напруження, що індуковано електричним полем.....	85
2.4.2. Вимірювання швидкостей польового випаровування нанокристалів при імпульсних випробуваннях.....	88
2.4.3. Формування просторового заряду при високих швидкостях випаровування та його вплив на напруженість поля поблизу нановістря.....	90
2.5. Використання методу молекулярної динаміки із застосуванням багаточасткових потенціалів взаємодії для моделювання радіаційної ерозії поверхні.....	93
2.6. Висновки до другого розділу.....	96
РОЗДІЛ 3. ВИСОКОПОЛЬОВЕ ФОРМУВАННЯ ПІКОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ І ОСОБЛИВОСТІ РЕАЛІЗАЦІЇ ГРАНИЧНОГО РОЗРІЗНЕННЯ ЇХ ПОЛЬОВИХ ІОННИХ ЗОБРАЖЕНЬ.....	97
3.1. Формування атомно-гладкої поверхні металевих нано- та пікотітонів шляхом польового випаровування, стимульованого активними газами.....	98

3.2. Високопольове формування та польова іонна мікроскопія пікорозмірних вуглецевих об'єктів.....	101
3.3. Аналітична модель формування польового іонного зображення атомів з розрізненням в далекій суббангстремній області.....	104
3.4. Проблема розрізнення в польовий іонній мікроскопії нано- та пікорозмірних зразків.....	110
3.4.1. Розрізнення польового іонного мікроскопа для нанорозмірних зразків.....	112
3.4.2. Особливості розрізнення польового іонного мікроскопа при використанні одновимірних зразків.....	117
3.5. Особливості реалізації граничного розрізнення польових іонних зображень пікорозмірних вуглецевих об'єктів.....	124
3.5.1 Дімерні вуглецеві ланцюжки та пентагональні субнанотрубки.....	124
3.5.2 Конформаційні перетворення моноатомних ланцюжків. Формування динамічних ПМ зображень.....	129
3.6. Висновки до третього розділу.....	132

РОЗДІЛ 4. ПОЛЬОВА ЕМІСІЯ ТА ВИСОКОРОЗРІЗНЮВАЛЬНА ПОЛЬОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ: КОНФІГУРАЦІЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ	134
4.1. Польова електронна емісія з моноатомних вуглецевих ланцюжків.....	137
4.2. Розрізнення польових електронних зображень пікорозмірних вуглецевих об'єктів	141
4.3. Конфігурація електронних орбіталей вуглецевих атомних ланцюжків.....	145
4.4. Трансформація конфігурацій орбіталей кінцевих атомів та фазові переходи в моноатомних вуглецевих ланцюжках.....	149
4.5. Висновки до четвертого розділу.....	153

РОЗДІЛ 5. ІДЕАЛЬНА МІЦНІСТЬ ВОЛЬФРАМОВИХ ТА МОЛІБДЕНОВИХ НАНОКРИСТАЛІВ.....	155
5.1. Міцність на одновісний розтяг наноголчатих зразків молибдена та вольфрама.....	155
5.1.1. Виготовлення та атестація на наявність дефектів наногольчастих вольфрамових зразків з використанням методики польової іонної мікроскопії.....	156
5.1.2. Експериментальне визначення високопольовим методом міцності наноголчастих зразків Mo та W на одновісний розтяг	164
5.2. Аналіз іонно-мікроскопічних фрактограм та визначення характеру пластичної деформації, яка передує руйнуванню.....	169
5.3. Ідеальна гідростатична міцність на розтяг моно- і бікристальних нанозразків вольфраму та молибдену	173
5.4. Локальні напруження поблизу великокутових меж зерен.....	182
5.5. Висновки до п'ятого розділу	187
 РОЗДІЛ 6. МІЦНІСТЬ КАРБІНОВИХ ЛАНЦЮЖКІВ ТА ГРАФЕНОВИХ НАНОЛИСТІВ.....	 191
6.1. Експериментальне визначення міцності карбінових ланцюжків при низьких температурах.....	192
6.2. Аналітичний розгляд розмірних ефектів при польовому випаровуванні карбінових вуглецевих ланцюжків.....	203
6.3. Математичне моделювання процесів деформування і руйнування карбінових ланцюжків.....	208
6.4. Закритична деформація і ідеальна міцність карбінових ланцюжків.....	216
6.5. Температурна залежність міцності і стабільності атомних вуглецевих ланцюжків	220
6.5.1. Кінетика термоактивованого розриву вуглецевих ланцюжків.....	221

6.6. Міцність карбінових ланцюжків у часі і термін служби нанопристроїв на базі карбінів у різних температурних режимах	228
6.7. Ідеальна міцність графенових нанолістів.....	231
6.8. Висновки до шостого розділу	241
РОЗДІЛ 7. РАДІАЦІЙНІ ДЕФЕКТИ ПРИ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОМУ І ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОМУ ОПРОМІНЕННІ.....	244
7.1. Радіаційна ерозія поверхні при низькоенергетичному .опроміненні.....	244
7.1.1. Елементарні поверхневі порушення при низькоенергетичному опроміненні.	244
7.1.2. Одновимірні поверхневі порушення при малокутових зіткненнях іонів з поверхнею: лінійні ланцюжки поверхневих вакансій на канальних площинах.....	248
7.1.3. Радіаційно-стимульована поверхнева дифузія власних адатомів вольфраму на площині {321}.....	255
7.1.4. Радіаційно-індукований воїдїонний механїзм колективного масопереносу на поверхні вольфраму.....	260
7.5. Далекодїюча взаємодїя радїаційно-генерованих власних міжвузлових атомів з радїаційними адатомами.....	272
7.6. Поведїнка точкових дефектів в нанокристалах.....	279
7.6.1. Визначення енергїї утворення власних міжвузлових атомів.....	281
7.6.2. Мїграція власних міжвузлових атомів по межах зерен.....	288
7.6.3. Розподїл точкових дефектів в мїкрооб'ємах при опромїненнї протонами з енергїєю 0,2 -1 MeV (одновимірний характер мїграції ВМА).....	290
7.7. Атомна структура збїднених зон в вольфрамї, що утворенї високоенергетичними каскадами.....	294

7.8. Радиаційні порушення при руйнівному каналюванні.....	299
7.9. Висновки до сьомого розділу.....	304
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	307
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	311
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	355

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ПІМ – польовий іонний мікроскоп

ПЕЕМ – польовий електронний емісійний мікроскоп

ВМА – власний міжвузловий атом

ПВА – первинно вибитий атом

СТМ – скануюча тунельна мікроскопія

МД – молекулярна динаміка

МШЕ – еквівалент атомного моношару

ГНЛ – графенові нанолісти

ПАН – поліакрилонітрил

РСВ – решітка співпадаючих вузлів

МЗ – межі зерен

НК – ниткоподібні кристали

ВСТУП

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 в 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 в наслідок 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 та модифікація фізичних властивостей поверхні металів *іонно-променевим опроміненням зв'язано з необхідністю розгляду та розв'язання 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 літографія, 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 Ш-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 в 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 Максвелла 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-ном діапазоні енергій. Визначення розподілу адатомів радіаційного походження на терасах і поверхневих атомних сходинок 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 в наслідок 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, 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 в роботі:

1. Вперше розроблена аналітична модель розрізнення польових іонних зображень наноб'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 в далекій субангстремній області дозволило вперше отримати пряме динамічне зображення кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків зі зламами на різних фазах конформаційних перетворень і торсіонних коливань.
4. Вперше з застосуванням криогенної 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 експериментально визначена концентрація вакансій в нанокристалах, опроміненних протонами з енергією порядку 1 MeV і її залежність від дози ушкодження і діаметра поперечного перерізу нанокристалів, що дозволило встановити співвідношення ефективності процесів рекомбінації міжвузлових атомів з виходом їх на вільну поверхню. На підставі цих даних зроблено висновок про одновимірність міграції власних міжвузлових атомів.
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-ном діапазоні енергій відбувається самоузгоджене формування поверхневих ланцюжків адатомів з міжатомними відстанями близько одного нанометра.
10. Вперше досліджено спектр радіаційних ушкоджень в вольфрамі при опроміненні осколками поділу каліфорнію. Показано, що крім збіднених зон приблизно сферичної форми, існують витягнуті збіднені зони, що орієнтовані вздовж напрямків з низькими індексами Міллера. Виявлена присутність просторово орієнтованих груп малих збіднених зон, виникнення яких може бути пов'язано з існуванням процесу руйнівного каналювання.

11. 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.
12. 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 в твердих тілах в умовах дії надпотужних електричних полів, що відіграють певну роль при вирішенні прикладних проблем в 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 пико- 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 польої 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, у 1 статті [17] у науково-технічному журналі, що додатково характеризує 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.

РОЗДІЛ 1. ДОСЯГНЕННЯ ТА ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ МІЦНОСТІ ТА РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ НАНО- ТА СУБНАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

1.1. Структура і основні фізичні властивості лінійних і двовимірних вуглецевих структур пікорозмірного масштабу: карбінові ланцюжки і графен

Вуглецеві атомні ланцюжки (карбіни) це пікорозмірні квантові об'єкти, які в останні роки викликають значний інтерес у дослідників завдяки їх незвичайним властивостям та великому потенціалу їх використання. Ланцюжки мають одновимірну структуру з екстремально великим співвідношенням поверхні до об'єму, що призводить до існування у них властивостей, відмінних від об'ємних матеріалів. Перші згадки про ланцюжки пов'язані з випадковими спостереженнями Отто Хана у 1944р. при проведенні ядерних експериментів. У 1970 році вуглецеві ланцюжки були знову відкриті радіоастрономами в складі міжзоряного пилу [1,2]. Виявлення у космосі нових алотропних станів вуглецю викликало значну зацікавленість у теоретиків. Розрахунки структури ланцюжків *ab initio* передбачали існування широкого спектру чудових властивостей, притаманних цим об'єктам, які можуть зробити їх перспективними для використання в майбутніх нанотехнологіях [3-9]. Вперше ланцюжки вдалося отримати групі Смолли [3] в експериментах з дослідження автоелектронної емісії з торців відкритих нанотрубок. Тоді ж було запропоновано спосіб утворення ланцюжків шляхом розпускання краю графена по механізму анравелінга. Надалі ланцюжки було успішно препаровано електроміграційним шляхом в процесі розтягування вуглецевих нанотрубок в камері електронного мікроскопа (ЕМ). Хоча в тому експерименті безпосередньо спостерігати ланцюжки не вдалося, але наявність електричного зв'язку між двома розірваними частинами нанотрубки вказувала на існування ланцюжка, який демонстрував негативний диференціальний опір, що було теоретично передбачено раніш [10]. Короткі вуглецеві ланцюжки також виявлялися в комп'ютерних експериментах по розтягуванню нанотрубок і нанострічок, де ланцюжки

формувався на останніх стадіях деформації безпосередньо перед моментом руйнування. В реальних умовах стабільні ланцюжки вдалося отримати і спостерігати в електронному мікроскопі, використовуючи техніку локального електронного опромінення. Квантово-механічні розрахунки підтвердили високу стабільність ланцюжків, а також показали, що ланцюжки, які закріплені на інших вуглецевих утвореннях та стоять окремо, мають бути кумуленами [11,12]. В даний час цілісна конструкція у вигляді з'єднання ланцюжка з нанотрубкою розглядається, як єдиний функціональний блок для нанопристроїв суцільновуглецевої молекулярної електроніки.

В даному розділі обговорюються вуглецеві ланцюжки, що виконують роль провідників між двома електродами, та ланцюжки, які окремо закріплені одним кінцем на поверхні графітового матеріалу в так званій, "якірній" точці. У таких випадках відсутність взаємодії із собі подібними ланцюжками спрощує їх атомну і електронну структуру.

1.1.1. Електронні властивості атомних вуглецевих ланцюжків

Електронна зонна структура вуглецевих ланцюжків характеризується наявністю σ -зони, утвореної $2s$ і $2p_z$ орбіталями, та π -зони, утвореної комбінацією $2p_x$ і $2p_y$ атомних орбіталей. σ -зона завжди розташована нижче Фермі рівня, а π -зона є дворазово виродженою. Виникнення π -зони є наслідком перекриття π -орбіталей, що мають вузлові точки в місцях розташування атомів в одновимірній решітці. Завдяки цьому ланцюжки можливо розглядати, як одновимірні π -зв'язані системи майже вільних електронів з ефективною масою, що дорівнює масі вільного електрона. Ланцюжки, що мають структуру з еквідистантним розташуванням атомів та подвійними зв'язками, мають назву кумуленів. Зазвичай кумулени розглядаються, як металеві провідники з квантовою балістичною провідністю $4e^2 / h$. Це має місце завдяки дворазовому виродженню π -зони, яка є наполовину заповненою [7,13]. Другий можливий тип структури вуглецевих ланцюжків - полііни, які мають чергування потрійних та одинарних зв'язків та чергування міжатомних відстаней.

Це призводить до появи в енергетичному спектрі поліінів забороненої щілини та знижує їх електропровідність в порівнянні з кумуленами. Однак розрахунки *ab initio* вольт-амперних характеристик поліінів виявили досить високу їх провідність, яка на порядок перевищує провідність інших олігомерів [14,15]. Тому полііни також можуть розглядатися бездоганними молекулярними провідниками незалежно від наявності чергування одинарних та потрійних зв'язків.

В останні роки значний інтерес викликало вивчення такого нелінійного явища, як негативний диференціальний електроопір моноатомних вуглецевих ланцюжків. За теоретичними даними струмові характеристики коротких вуглецевих ланцюжків повинні демонструвати яскраво виражену поведінку в залежності від парного або непарного числа атомів у ланцюжку. Негативний диференціальний електроопір передбачається, як для парних, так і непарних ланцюжків. Непарні ланцюжки здатні пропускати струм на порядок величини більш ніж парні [16]. Першопринципні розрахунки спін-залежного транспорту носіїв заряду через ланцюжки, які з'єднують графенові електроди, показали, що вони є досконалыми спіновими фільтрами. В цьому разі електрони при проходженні крізь вуглецевий ланцюжок, демонструють спінову поляризацію, яка може контролюватися або хімічно, або зовнішнім електричним полем. Таким чином при використанні в суцільновуглецевій спінтроніці [17,18] ланцюжки в одному пристрої можуть виконувати функції, як спінового фільтра, так і клапана.

У ланцюжків, що зв'язують два металеві електроди також було виявлено цікаве явище - гігантська термоєдс, яка змінює знак для парного або непарного числа атомів в ланцюжку. На відміну від термоєдс теплопровідність ланцюжків завжди є позитивною, але також виявляє осциляції для парної або непарної кількості атомів. Порівняння теплопровідності, що отримана з мікроскопічних розрахунків, з оцінками, у яких ланцюжок розглядається як циліндр з макроскопічною теплопровідністю, показало, що класична модель дає оцінку, завищену приблизно на порядок [19].

Відкриття молекулярних форм вуглецю призвело до величезного інтересу по відношенню до різних фізичних і хімічних властивостей цього елемента. Внутрішній магнетизм вуглецевих наноструктур і потенційний вплив магнітних забруднень були предметом обговорення впродовж декількох років. [20]. Ланцюжки в даний час розглядаються, як молекулярні будівельні елементи для утворення високоінтегрованих електронних наносхем [8], пристроїв пам'яті [21] та перемикачів атомного масштабу на базі графену [22], а також лазерів з керованою довжиною хвилі. [23].

Кастеллі і ін. [24] вивчали об'єкти, що складаються з вуглецю, за допомогою стандартного першопринципного методу, що заснований на теорії функціонала щільності. Було отримано детальну інформацію про геометрію, когезивну енергію, динамічну стабільність, електронні і магнітні властивості ланцюжків, що приєднані до графенових фрагментів. Виявилось, що зв'язок ланцюжка з краєм графена в якірній точці має проміжний між кумуленами і поліінами характер, а з'єднання в якірній точці є високо стабільним з енергією зв'язку близько бев. Термічне руйнування ланцюжків має ту ж ймовірність, що і руйнування у “якірній” точці. Ланцюжки з парним числом атомів є немагнітні, в той час як, з непарним мають ненульовий магнетизм, що пов'язано зі спіновим станом π -зв'язків. Сукупна картина властивостей ланцюжків, яка була отримана методом функціонала щільності, показала [25], що для ланцюжків, які просторово стабілізовані з краєм графена завдяки sp^2 - зв'язку, існує наявність їх чутливості до торсійних деформацій.

1.1.2 Енергетика і стабільність вуглецевих ланцюжків

Очевидною перевагою для технологічного використання ланцюжків є виключно високий ступінь їх оборотної деформації. Лінійні атомні структури вуглецю відносяться до класу ультра-міцних матеріалів. Ковалентні σ -зв'язки sp -гібридних орбіталей вздовж ланцюжка і π -зв'язки, які утворені перпендикулярними $2p_x$ і $2p_y$ орбіталями, сприяють високій міцності на розрив і структурній організації

лінійних ланцюжків. Аналіз декількох одновимірних структур вуглецю, що включають гантельні і зигзагові-конфігурації ланцюжків показав, що кумулени мають найменшу енергію і тому є найбільш стабільною з конформацій [7]. Всі інші розглянуті конформації за час релаксації перебудовувалися в один лінійний ланцюжок з подвійною координацією, що має довжиною зв'язку 0,127 нм та енергією когезії -8,6 еВ / атом. Порівняння цього значення з графеном чи алмазом, які мають потрійну і четверну координації відповідно, вказує на різочу відмінність у величині енергії зв'язків [26,27]. Когезійна енергія моноатомних вуглецевих ланцюжків більше, ніж ця ж величина для графена, і тільки на 8% менше, ніж розрахункова когезійна енергія алмазу (9,4 еВ / атом).

Зменшене координаційне число в ланцюжку компенсується міцністю міжатомних зв'язків. Висока енергія зв'язку в ланцюжках, а також їх радіаційна [11] і механічна стійкість можуть бути пояснені подвійними зв'язками та їх вкороченням в ланцюжках. Вичерпне першопринципне вивчення ефекту електронного та діркового допінгування на рівноважну геометрію та електронну структуру вуглецевих ланцюжків [28] показало, що незалежно від допінгування вони поведуть себе як металеві. Атомна і електронна структура не змінюється при електронному та діркового допінгуванні. Було знайдено, що у відсутності допінгування найбільш стабільною рівноважною конфігурацією ланцюжка є лінійна, що є наслідком ковалентного зв'язування sp -гібридними орбіталями уздовж осі ланцюжка спільно з π -зв'язками, що утворені $2p_x$ і $2p_y$ орбіталями. Варіація енергії, яка пов'язана з дімеризацією ланцюжків, показує, що структура кумулена є метастабільною, яка легко трансформується в структуру полііна [29]. Розподіл довжин зв'язків демонструє парну-непарну залежність від числа атомів в ланцюжку та від типу насичення крайніх вуглецевих атомів на обох його кінцях. Локальні зміщення атомів уздовж ланцюжка у серединної частині викликають осциляцію міжатомних сил взаємодії та зарядової щільності, які подібні до поздовжніх Фріделевських осциляцій в одновимірних системах.

Використовуючи метод, заснований на першопринципних розрахунках статичного потенціалу, Лін і ін. [30] передбачили, що при кімнатній температурі ланцюжки будуть дуже стабільні. Наноструктурні тонкі вуглецеві плівки, що вироблені при кімнатній температурі шляхом надзвукового кластерного розкладання, виявили в структурі наявність міцних sp^1 - компонент [31]. Проте, ці ланцюжки демонстрували метастабільність та мали тенденцію піддаватися реакції зшивання (cross-linking) з утворенням sp^2 - фази. З цього випливає, що ефективна стабілізація ланцюжків може бути досягнута завдяки їх ізоляції в інертному середовищі або шляхом закриття кінцівок вуглецевих ланцюжків нейтральними атомами чи іншими різновидами молекул. Грунтуючись на розрахунках методом функціонала щільності [23] було показано, що допировані бором ланцюжки, які беруть початок на графеновому шарі, можуть використовуватися в якості робочого тіла для інфрачервоного лазера. Висока ефективність електро-оптичного перетворення може бути досягнута шляхом прикладання навантаження до кінців вуглецевих ланцюжків. Розмір міжзонної щілини ланцюжка добре контролюється розтягуванням, яке в межах широкої інфрачервоної області змінює лазерну довжину хвилі. Вичерпний огляд теорії вуглецевих ланцюжків є далеко за рамками цього розділу. Основоположні огляди з атомної та електронної структури вуглецевих ланцюжків наведені в роботах [7,24,32].

1.1.3. Препарування атомних вуглецевих ланцюжків

За останні кілька років відбулося суттєве просування в синтезі вуглецевих атомних ланцюжків хімічним шляхом [33-37]. Були виготовлені лінійні вуглецеві структури що складаються з 44 атомів [38]. Але в більшості випадків такий матеріал був дефектний і основні специфічні властивості ланцюжків залишалися нереалізованими. В даному підрозділі будуть описані методи отримання та характеристикації моноатомних вуглецевих ланцюжків, що простягаються між двома електродами або стоять окремо.

1.1.3.1. Анравелінг нанотрубок

Річард Смоллі і його група першими отримали контрольовану електронну емісію з нанотрубок, що була стимульована лазерним опромінюванням [3]. Було виявлено, що величина польової емісії залежить не тільки від напруженості поля, а також від лазерного пучка, здатного значно нагріти нанотрубку. Грунтуючись на цих даних було зроблено припущення, що значна електронна емісія, порядку декількох мікроампер, пов'язана з виникненням лінійних моноатомних ланцюжків витягнутих з відкритого краю нанотрубки завдяки дії зовнішнього електричного поля. Нагрівання закритих куполів нанотрубок лазером є причиною їх відкриття і утворення гострого зубчатого краю. Автори описали витягування вуглецевих ланцюжків з нанотрубки як процес, що нагадує розплутування краю рукава светра. Появу великих емісійних струмів з ланцюжків було пояснено локальним збільшенням електричного поля над дуже гострою структурою, яка має велике аспектне співвідношення. Хоча автори не спостерігали таку структуру безпосередньо, вуглецеві ланцюжки розглядалися, як гранично малі в атомному масштабі польові емітери.

Проходження електронів від нанотрубки до вершини негативно зарядженого ланцюжка відбувається без перешкод. Делокалізоване, циліндрично-симетричне π -зв'язування відповідає за металеве екранування зовнішнього електростатичного поля [4,39]. Розрахунки показали, що в електричному полі вуглецеві ланцюжки екранують прикладене поле так само, як і металеві стрижні тієї ж конфігурації. Як наслідок, має місце локальне збільшення напруженості поля над верхівкою. Було виявлено, що C-C зв'язки є екстремально жорсткими та зазнають дуже слабке витягування під час досягнення піку електричного поля над кінцевим атомом, котре може досягати більше ніж 100 В / нм. Слід зазначити, що таке поле істотно перевищує значення критичних полів усіх інших матеріалів [40,41].

У дослідженнях методом молекулярної динаміки з використанням міжатомного потенціалу Терсоффа-Бреннера [42] моделювався механічний відгук

нанотрубок при великих деформаціях. Було встановлено, що на пізніх стадіях руйнування нанотрубок їх фрагменти виявлялися з'єднаними міцними лінійними послідовностями sp-гібридизованих атомів. Подібним чином моноатомні ланцюжки виникали і при анравелінге в польових емісійних експериментах Рінцлера [3]. Ці результати були підтверджені електронно-мікроскопічними експериментами і математичним моделюванням процесів руйнування та деформації нанотрубок [43,44]. При досягненні критичної деформації руйнування нанотрубка починає швидко стискатися. При цьому має місце різке зменшення потенційної енергії та перехід її в кінетичну, що супроводжується раптовим зростанням температури до 8000-14000 К. На цій стадії одночасно з процесами руйнування має місце впорядкування структури і формування вуглецевих ланцюжків. Встановлено, що C-C зв'язки у таких ланцюжках є кумуленами з відсутністю ефекту чергування. З фізичної точки зору цей механізм в цілому є аналогічним запропонованому раніше механізму анравелінга [3]. Дослідження механізмів дезінтеграції нанотрубок в високих електричних полях, що використовує формалізм методу функціонала щільності [45] підтвердило існування сценарію гіпотетично відкритого процесу анравелінга. Автори вважають, що анравелінг може зупинятися в місцях, де сусідні графенові стінки утворюють місток з ковалентних зв'язків. Було продемонстровано, що при зовнішньому полі близько 30 В / нм можна очікувати продовження анравелінгу без польового випаровування і руйнування ланцюжків. Це врешті призводить до появи лінійних атомних ланцюжків, які прикріплені до нанотрубок.

1.1.3.2. Високоенергетичне електронне опромінення

В роботі Троїані [46,47] була продемонстрована можливість формування лінійних ланцюжків вуглецевих атомів з тонких аморфних вуглецевих плівок шляхом електронного опромінення. Опромінення проводилося пучком електронів з енергією 200 кеВ в електронному мікроскопі. Спочатку вуглецева плівка опромінювалася вузьким потоком електронів з щільністю, що перевищує 10^3 А / см², який був сфокусований на площі близько 1 нм², що призводило до утворення

радіаційних дефектів у вигляді дірочок діаметром 30-40 нм за рахунок процесів розпилення і зміщення атомів. Аморфізований під опроміненням вуглець був графітізований поблизу отворів, щонайменше в містках, що відокремлюють сусідні дірочки. Така фазова трансформація стала можливою завдяки радіаційно-індукованим процесам самоорганізації. Вуглецеву плівку, що залишалася в області містків можливо розглядати, як нанострічки. Електронно-мікроскопічні зображення показали, що нанострічки демонструють радіаційно-індуковане формування шийки при низькій щільності струму в діапазоні $0,1 - 100 \text{ A} / \text{cm}^2$. Процес потоншення містків в умовах м'якого опромінення зазвичай завершувався утворенням моноатомних вуглецевих ланцюжків. Цей оригінальний метод препарування ланцюжків демонструє пряму можливість його технологічного використання при утворенні пристроїв для наноелектроніки, які повністю складаються з вуглецю.

Про метод контрольованого потоншення вуглецевих нанотрубок під дією транспортного струму і витримкою їх під електронним пучком мікроскопа було оголошено в [10]. Точкові дефекти, що виникають в момент бомбардування і одночасного резистивного нагріву були причиною постійного зменшення діаметра нанотрубки. Електронне опромінення ефективно розпорошувало вуглецеві атоми з поверхні нанотрубки шляхом прямих зіткнень, що зміщують атоми. Для sp^2 -зв'язаного вуглецю зіткнення, що забезпечують зсув решіткових атомів, можуть мати місце тільки при енергії електронів не менш ніж 120 кеВ. Під впливом високих потоків фокусованого електронного опромінення частина атомів видалялася, призводячи до локального формування шийки. Якщо процес потоншення тривав, то нанотрубка розривалася, залишаючи невидиме, але електрично зв'язане поєднання між двох секцій розірваної нанотрубки. Під бомбардуванням електронів таке з'єднання зазнавало тремтіння і тому не розрізнялося на електронно-мікроскопічному зображенні. У той час, як електричний зв'язок між секціями розірваної нанотрубки залишався замкнутим за допомогою ланцюжка, він виявляв негативний диференціальний опір, який було теоретично передбачено для моноатомних вуглецевих ланцюжків.

За допомогою високорозрізнявальної електронної мікроскопії [11,12] було показано можливість утворення вуглецевих ланцюжків, що стоять окремо. Це було зроблено завдяки переміщенню вуглецевих атомів на графенових мембранах шляхом контрольованої обробки енергетичними електронами. Як початковий матеріал використовувались графітові нано-лусочки. На першій стадії їх обробки інтенсивне електронне опромінення призводило до потоншення матеріалу, а потім і до формування одношарового графена. Надалі за допомогою опромінення високої інтенсивності створювалися два отвори, розділені нанострічками. В слід того що енергія крайніх атомів стрічки вище, ніж атомів в центрі, саме вони відчували переважні радіаційні зміщення. Механізм поверхневого розпилення був домінуючим у такому потонненні. В результаті такої обробки графеновий місток ставав уже і надалі, в умовах високого розрізнення. Перехід від графенової нанострічки до одиничного вуглецевого ланцюжка спостерігався безпосередньо у реальному часі. Такі вільно підвішені атомні ланцюжки виявилися напрочуд стабільними в екстремальних умовах електронного опромінення і зберігалися при спостереженні на протязі більше 100 секунд. Це відповідало дозі понад 10^9 ел·нм⁻², що на кілька порядків вище граничних доз опромінення органічних молекул. Було зроблено припущення [12], що ефект зменшення радіаційних порушень під дією іонізуючого опромінення є наслідком високої електропровідності графена та вуглецевих ланцюжків.

Ці експерименти продемонстрували успішність радіаційно-індукованих методів трансформації від графіту до графену, від графену до графенової нанострічки і нарешті від нанострічки до атомного ланцюжка. Спонтанний розпад вуглецевої нанострічки з утворенням подвійного ланцюжка, який спостерігався в експерименті, автори пояснили в термінах загальної енергії, яка для ланцюжків є нижчею, ніж для стрічок. Ці висновки були однозначно підтверджені розрахунками за допомогою теорії функціонала щільності. Також стверджувалось [11], що вуглецеві ланцюжки ніколи не руйнуються в середині. Було виявлено що зазвичай ланцюжки відокремлюються від краю графену, а контакт між ланцюжками і краєм

графену є нестабільним щодо механізму зсуву. В окремих випадках в експерименті спостерігалася по-крокова міграція кінця в якірній точці ланцюжка уздовж краю графену. Це явище подібно до ефекту зісковзування зв'язків уздовж краю графена, яке було виявлено в комп'ютерних експериментах [48]. Експериментальні дані по формуванню, міграції та руйнуванню вуглецевих ланцюжків підтверджувалися моделюванням таких структур. Розрахунки методом функціонала щільності виявили відносно низьку міцність вуглецевого ланцюжка в якірній точці. Це було пояснено відмінностями в довжині C-C зв'язків sp^2 з sp^1 , які є характерними для середньої частини ланцюжка. Зв'язок C-C в місці з'єднання ланцюжка з графеном помітно довше інших. Розрив зв'язку в якірній точці потребує менше енергії, ніж в середині ланцюжка, приблизно на 1eV. Обидва ці фактори пояснюють те, що ковалентні зв'язки з графеном менш стійкі і відносно легко руйнуються. Аналіз методів препарування вуглецевих ланцюжків з різних початкових матеріалів показує, що ланцюжки виникають завдяки універсальним процесам самоорганізації з аморфного у кристалічний вуглець.

В роботах [49,50] було повідомлено про утворення молекулярного з'єднання між вуглецевим ланцюжком і нанотрубкою. Кілька атомів вуглецевого ланцюжка, що стоїть окремо, були отримані на стінці нанотрубки в процесі опромінення електронами *in situ* в низьковольтному електронному мікроскопі. Було показано, що вуглецеві ланцюжки можуть бути зроблені і всередині заповнених нанотрубок і можуть надійно зображуватися в електронних мікроскопах. Розрахунки вуглецевих ланцюжків, що зєднують містком дві нанотрубки, підтвердили можливість існування таких ланцюжків і, на противагу попереднім дослідженням, показали, що подібні ланцюжки є напівпровідними кумуленами. Квантовий першопринципний розгляд показав, що з'єднання ланцюжка з нанотрубкою є стабільним до 1000K. Виявлені з'єднання ланцюжків з іншими вуглецевими структурами можна розглядати як окремі будівельні блоки для наноелектронних пристроїв. Когезивна енергія коротких вуглецевих ланцюжків є порівнянною з енергією малих алмазних кластерів, що мають sp^3 - зв'язування. Радіаційно індукований зріст ланцюжків, що

прикріплені перпендикулярно бічній поверхні нанотрубки, знаходиться у відповідності до механізму еволюції ансамблів власних міжвузлових атомів на графені, запропонованому в [51]. У той час, як раніше вуглецеві ланцюжки синтезувались різними хімічними методами, техніка, яка заснована при електронному опроміненні, є найкращою серед інших оригінальних досягнень по виготовленню 1D наноструктур. Така техніка показує прямий шлях інтегрування ланцюжків в електронні нанопристрої на основі вуглецю.

1.1.4. Механічні та емісійні властивості графена

Графен є одним з найбільш багатообіцяючих матеріалів для застосування в новітніх нанотехнологіях. Отриманий в ізольованому вигляді в 2004 році, графен відразу привернув увагу дослідників своїми незвичайними фізичними властивостями. Графен - це двовимірна аллотропна модифікація вуглецю, де атоми знаходяться в стані sp^2 -гібридизації та з'єднані за допомогою σ -в'язків в гексагональну двовимірну кристалічну решітку. Унікальна електронна структура графена, що має максимально високу рухливість носіїв заряду серед усіх відомих матеріалів, дозволяє розглядати графен в якості основи наноелектроніки майбутнього.

Серед багатьох чудових властивостей графена можна виділити його аномально високу теплопровідність. Відповідно до вимірів [52] і послідовних чисельних розрахунків [53] коефіцієнт теплопровідності графена знаходиться в діапазоні 3500 і $5500 \text{ Втм}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що становить рекордне значення серед усіх відомих матеріалів. Ця властивість графена може виявитися надзвичайно корисною для розсіювання енергії в високоінтегрованих нанорозмірних електронних схемах. Глибокий огляд по методам отримання графена та його теплофізичним параметрам був зроблений в [54].

Вже на ранніх стадіях досліджень графену передбачалося, що він має дуже високі механічні характеристики - зокрема міцність і жорсткість. Надалі це було підтверджено експериментально [55]. Автори використовували метод

наноіндентування закругленою алмазною пірамідкою для проколювання одношарового графена, що був натягнутим над отвором мікронних розмірів. Вимірювання в умовах такої бі-аксіальної деформації розтягуванням показали значення міцності досконалого бездефектного графена на рівні 130ГПа, а модуля Юнга близько 1ТПа. Ці значення дозволяють віднести графен до одного з найбільш міцних об'єктів в природі. Величезна жорсткість графена дозволяє створювати на його базі високочутливі наноелектромеханічні пристрої, зокрема, резонатори для мегагерцового діапазону частот, якими можна керувати електрично або оптично [56].

Висока міцність графена і відносно низька вартість його отримання спонукали ряд експериментаторів до вивчення можливостей використання малих фрагментів графена в якості зміцнюючих і армуючих частинок для металів. В останні роки в цьому напрямку [57] отримані обнадійливі результати, зокрема збільшено межу плинності міді на 80 відсотків і межу міцності на 30 відсотків. В останній час інтенсивно ведуться дослідження розвитку і протікання пластичної деформації в таких незвичайних композитних системах. Однак слід зазначити, що при введенні графенових лусочків в металеву матрицю, міцнісні властивості ізольованому графену повною мірою реалізувати неможливо.

Основні властивості графена істотно залежать від наявності в його структурі решіткових дефектів таких як межі зерен, точкові дефекти 5-8-5 або 5-5-5-9 та дефекти типу Стоуна-Уолеса [58]. В даний час інтенсивно ведуться роботи по вивченню таких дефектів розрахунковими та експериментальними методами, зокрема, їх впливу на міцність або порушення планарності графена. Цим питанням присвячені огляди [59,60]

В разі прикладення до графена негативного потенціалу він може бути використаний, як високоефективне джерело польової електронної емісії, що є наслідком гранично високої кривизни поверхні його торця. Але крім прикладного значення, польова емісія з торця графена дає інформацію про електронні стани вуглецевих атомів на краю графена. Отримані в роботі [61] польові зображення

графена мають смугастий характер, який утворений рядами вузьких смужок, орієнтованих поперек графена. Кожна з смужок має в центральній частині темні проміжки, що утворюють затемнену зону, витягнуту вздовж всього зображення. Автори вважають, що такі польові зображення отримані з відкритого краю графену. Зображення відображають симетрію π -орбіталей і характеризують локалізовані стани в залежності від структури торця графена (зигзаг або крісло).

1.2. Експериментальні дослідження руйнування монокристалів в мікро- і субмікрометровому діапазоні розмірів

Проблема визначення верхньої межі міцності матеріалів привертає великий інтерес с 20-х років минулого сторіччя. Якісне підвищення обчислювальних можливостей сучасних високопродуктивних комп'ютерів і розробка багаточастинкових потенціалів міжатомних взаємодій дозволили отримати велику інформацію про теоретичну межу міцності бездефектних кристалів [62-67]. Разом з тим, експериментальні значення, що близькі до теоретичної міцності, були отримані для невеликої кількості бездислокаційних об'єктів таких як вуса [62] та нановістря [68-70]. Зіставлення теоретичної міцності з експериментальними даними по міцності вольфраму, які отримані за допомогою високопольової методики, дозволило зробити висновок, що міцність нановістрів визначається механізмом гетерогенного зародження дислокацій на вільній поверхні [71]. Нанокристали металів характеризуються високими напруженнями руйнування і, в зв'язку з цим, володіють значним технологічним потенціалом застосування в скануючій тунельній мікроскопії, польової емісії, наноіндентуванні та утворенні антивідбивних покриттів [72-74].

На сьогоднішній день реальними фізичними об'єктами, які дозволяють отримати рівень міцності близький до теоретичного, є нанорозмірні кристали. Проте принципова відмінність цих кристалів від ідеальних полягає в тому, що положення атомів в них відхиляється від ідеального, що пов'язано з наявністю поверхні. Це є причиною реалізації принципово інших, порівняно з ідеальними

кристалами, механізмів досягнення граничного стану міцності в нанокристалах. Характерною рисою цих механізмів є явище локалізації втрати стабільності решітки в приповерхневих шарах бездефектного нанокристалу [65,66]. Саме явище локальної нестабільності і контролює максимально досяжний рівень напружень, який може витримати нанорозмірний кристал, тобто визначає рівень його міцності.

Теоретична (ідеальна) міцність матеріалу є напруженням при якому нескінченний ідеальний кристал стає механічно нестабільним. Ця величина визначає верхню межу міцності матеріалу, який може бути досягнутий за даних умов випробування. Теоретична міцність порівнянна з пружними модулями кристала [62] і контролюється зародженням та рухом дислокацій. В наслідок цього міцність на розтягування, що відповідає руйнуванню ідеального бездефектного кристала, може бути досягнута лише у виняткових випадках. Напруження, відповідні значній частині теоретичної міцності, були досягнуті при одноосному розтягуванні і стисненні вусів [62], бездислокаційних ультратонких плівок [68], нановістрів [69] і наноколонок [72]. Сучасний розвиток високопродуктивного комп'ютерного забезпечення і утворення ефективних алгоритмів математичного моделювання зробили можливим вивчення фундаментальних (власних) механічних властивостей металів [75-77] і зіставлення з результатами високопольових випробувань на розтягування [68,69] і наноіндентування [72]. Порівняння теоретичної міцності вольфраму з експериментальними даними по міцності на розтягування відповідних нановістрів дозволило прийти до висновку, що міцність нановістрів контролюється гетерогенним зародженням дислокацій на вільній поверхні. Ідеальна міцність реалізується також в ситуації наноіндентування, коли аналізуються малі, вільні від дефектів об'єми матеріалів. Сучасні експерименти по наноіндентуванню показали, що старт пластичної деформації на нанорівні контролюється гомогенним зародженням дислокації в малому об'ємі під індентором, де напруження досягають рівня теоретичної міцності. Слід зазначити, що напружений стан в такому об'ємі є істотно тривісним, що стабілізує решітку і приводить до підвищення ідеальної міцності.

1.2.1. Міцність ниткоподібних кристалів перехідних металів

Ниткоподібні кристали (НК) - це кристали мікронних поперечних розмірів, у яких відношення довжини до діаметра складає $\sim 10^3$. НК, що отримані електролітичним потоншенням металевих заготовок, мають достатньо високу структурну та поверхневу досконалість. Міцність одиничних НК наближається до теоретичної, розрахованої на основі сил міжатомної взаємодії. Докладні відомості про особливості зростання, структури і властивостей НК представлені в оглядах [78-81] і ряді інших оригінальних робіт. Дослідження НК за допомогою рентгеноструктурного і дифракційного методів свідчать про те, що більшість з них є монокристалами. Внаслідок особливостей росту НК володіють досконалішою поверхнею, ніж звичайні монокристали. Для дослідження механічних властивостей зазвичай відбиралися оптично гладкі і прямі кристали, оскільки міцність НК, що містять явні поверхневі дефекти, звичайно низька. Випробування НК на розтягування проводилися на установках, що дозволяють знімати діаграму напруження-стиснення. Велика частина механічних випробувань НК проведена при 300 К. Досліджувались кристали діаметром 1-100 мкм. Оцінки модулів пружності НК ряду металів показали, що модулі пружності НК і масивних монокристалів співпадають в межах помилки експерименту ($\pm 20\%$). При випробуваннях на розтягування вивчені механічні властивості НК заліза і міді [82], вольфраму [83], хрому [84], міді і нікелю [85]. Міцність розраховувалася, як відношення максимального навантаження, передуючого руйнуванню, до площі зразка, вимірної мікроскопічно. Руйнування НК відбувалося крихко або з деякою пластичною деформацією. Для НК характерна унікально висока пружна деформація, що наближається до теоретичних значень. При збільшенні діаметра від одиниць до 25-50 мкм міцність падає, наближаючись до міцності масивних монокристалів. Проте, малий поперечний розмір ще не гарантує високу міцність НК. Міцність істотно збільшується із зменшенням довжини НК [82]. Деформація звичайно

відбувається в одному місці по площинах ковзання без зниження міцності решти частини кристала.

Залежність міцності від діаметра, вплив довжини на міцність, велика дисперсія міцності при одному і тому ж діаметрі, особливості руйнування НК вказують на те, що міцність ниткоподібних кристалів знижується за рахунок статистично розподілених дефектів, які викликають течію або руйнування НК. Ступінь впливу дефектів також посилюється з укрупненням зразків. Дефекти, що знижують міцність НК, можуть знаходитися як на поверхні, так і у середині кристалів. Поверхневі дефекти, величина яких істотно менше роздільної здатності оптичного мікроскопа, можуть значно знижувати міцність НК, будучи концентраторами напружень, що викликають неоднорідне зародження дислокацій. Згідно з [86], поверхневі дефекти починають генерувати дислокації при більш низьких напруженнях, ніж об'ємні. В роботах [87,88] при рентгенівських топографічних дослідженнях НК заліза виявлено, що руйнування відбувається в тому місці НК, в якому були поверхневі дефекти, що не фіксуються металографічно, але дають дифракційний контраст на топограмах.

Таким чином, статистичний характер залежності міцності НК від розмірів, збільшення максимальних значень міцності із зменшенням поперечних розмірів і довжини НК, дисперсія міцності, збільшення міцності при повторному випробуванні НК після видалення частини, що містить самий небезпечний дефект, залежність межі текучості від температури, відсутність «масштабного чинника» для електролітично витончених НК, утворення смуг зсуву і діаграми розтягування свідчать про наявність в об'ємі або на поверхні НК статистично розподілених структурних дефектів, які ініціюють руйнування НК. Міцність НК є структурно-чутливою властивістю, і лише недостатність відомостей про тонку структуру НК не дозволила дослідникам виразити міцність як функцію густини конкретних дефектів (дислокацій або поверхневих дефектів), а не розмірів НК («масштабний чинник»). Ковзання в НК, ймовірно, починається внаслідок активації дуже малих джерел дислокацій, присутніх в НК, і (або) внаслідок утворення дислокацій на наявних

поверхневих дефектах, а не внаслідок гомогенного зародження дислокацій, для здійснення якого необхідні напруження рівня теоретичній міцності на зсув. Як впливає із зіставлення експериментальних даних по міцності ниткоподібних ГЦК і ОЦК кристалів і теоретичних оцінок міцності на зсув ідеальних кристалів, теоретична міцність в два рази і більш перевищує напруження зсуву НК (за винятком τ/G для міді [89]). Високі значення міцності, що спостерігалися на самих тонких НК ($d = 1-3$ мкм), які внаслідок своїх розмірів і особливостей росту забезпечують меншу вірогідність наявності об'ємних і поверхневих дефектів, не є в більшості випадків граничними значеннями міцності матеріалу НК. Це максимальні значення міцності «унікальних НК малих поперечних розмірів», що містять дефекти, вплив яких виявляється при більш високих напруженнях. Приведені результати свідчать, що в експериментах на більшості ниткоподібних кристалів при поперечних розмірах близько мікрона і більш не досягнуті значення міцності, відповідні теоретичним оцінкам.

1.2.2. Міцність металевих дротів субмікронних поперечних розмірів і нанорозмірних фольг

Безперечний інтерес з погляду з'ясування взаємозв'язку структури і міцності представляє дослідження зразків тих же поперечних розмірів, що і НК, але отримані іншими способами. В [89] зіставляються результати вимірювання міцності НК міді і електролітично витонченого полікристалового дроту. Найвище значення міцності мікродроту складає 1 ГПа, що в 4.5 рази нижче міцності НК, які показали «рекордну міцність» 4.5 ГПа. Вказану відмінність в максимальних значеннях автор пояснює наявністю в мікродроті дефектів, більш грубих, ніж в НК, що призводить, в порівнянні з НК, до передчасного для даного поперечного розміру руйнування. Дані про залежність міцності від діаметру для мікродроту приведені без аналізу співвідношення розміру кристалічних зерен з діаметром електролітично витонченого дроту. Підвищення міцності із зменшенням поперечних розмірів може бути пов'язано із зміною структури дослідженого мікродроту.

В [90] досліджена міцність ниткоподібних зразків вольфраму діаметром від 0.1 до 4 мкм, виготовлених електролітично з полікристалевого дроту (середній розмір зерна 0.2 – 0.5 мкм), при кімнатній температурі. Навантаження здійснювалося за допомогою пружинної мікророзривної машини м'якого типу. Вимірювання поперечних розмірів і спостереження форми зразків після руйнування проводилося по тіньовому зображенню в електронному мікроскопі. В інтервалі діаметрів від 4 до 0.5 мкм міцність не залежить від діаметра і рівна міцності початкового матеріалу. При діаметрах менш 0.5 мкм спостерігається різке зростання максимальних значень міцності із зменшенням поперечних розмірів зразків. Найбільше значення міцності складає 21 ГПа для зразка діаметром 100 нм. Зразки розміром більше 1.5 мкм руйнувалися з утворенням шийки. При діаметрах менше 1.5 мкм зразки після розриву мали клиновидну форму, утворену в результаті ковзання по системах $(11\bar{2}) [111]$ і $(112) [\bar{1}\bar{1}]$. За допомогою польової іонної мікроскопії [91] досліджена мікротопографія поверхні руйнування і структура зразків після руйнування. В області руйнування знайдена підвищена густина дефектів – розщеплених дислокацій і зміщених атомів, що за відсутності концентраторів напружень свідчить, на думку автора, про гомогенний характер зародження дислокацій в кристалі при високих напругах.

В роботі [92] при навантаженні силами електричного поля проведено дослідження міцності на розрив бездислокаційних мікрокристалів вольфраму, виготовлених електролітичним потоншенням дроту. Максимальна міцність мікрокристалів вольфраму склала $\sigma = 21 \pm 1$ ГПа. В інтервалі діаметрів 20 – 120 нм міцність не залежить від поперечних розмірів.

В роботі [93] приводяться як найповніші відомості про результати визначення міцності кристалів субмікронних розмірів, отриманих методом високопольового навантаження. (таблиця 1). Разом з дослідженням бездислокаційних зразків були проведені експерименти по вивченню міцності тонкої фольги нікелю (густина дислокацій $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) і хрому (густина дислокацій $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$).

Таблиця 1.

	σ , ГПа	τ/G	Коментар
W	24.0 ± 4.0	0.060 ± 0.010	Нановістря
Mo	13.0 ± 0.8	0.038 ± 0.002	Нанорозмірна фольга
Ta	16.3 ± 1.0	0.057 ± 0.004	Нанорозмірна фольга
Cr	16.3 ± 1.0	0.053 ± 0.003	Нанорозмірна фольга
Cu	5.1 ± 0.5	0.041 ± 0.004	Нанорозмірна фольга
Ir	19.0 ± 1.0	0.026 ± 0.002	Нанорозмірна фольга
Ni	11.4 ± 0.7	0.003 ± 0.003	Нанорозмірна фольга, густина дислокацій 10^{10} см^{-2}

Було встановлено, що наявність дислокацій до випробувань в нанорозмірній фользі не робить істотного впливу на механічні характеристики. Відсутність, в порівнянні з НК, масштабної залежності дисперсії міцності мікрокристалів пов'язана із зменшенням вірогідності існування концентраторів напружень в коротких кристалах субмікронних поперечних розмірів, які досліджувались методами іонної мікроскопії.

Аналіз приведених даних по міцності НК і мікрокристалів, отриманих електролітичним потоншенням, свідчить про те, що перехід в область дослідження мікрокристалів субмікронних поперечних розмірів може забезпечити можливість досягнення граничних значень міцності кристалічних матеріалів. Саме в кристалах субмікронних поперечних розмірів, що характеризуються високою досконалістю на практиці можна чекати реалізації властивостей, притаманних ідеальним кристалічним решіткам, які були передбачені теоретично.

Аналіз відомих теоретичних результатів свідчить про істотну залежність розрахункових значень міцності досконалих кристалів від вибору теоретичної моделі, виду потенціалів взаємодії і критерію руйнування. Отже, висновок про

застосовність пропонованих різними авторами теорій для опису руйнування досконалих кристалів може бути зроблений лише на основі сумісного аналізу теоретичних даних і результатів експериментального дослідження при низьких температурах міцності бездислокаційних монокристалічних зразків різних металів.

1.3. Власна міцність нанополікристалічних матеріалів

Утворення матеріалів з якісно новими характеристиками стало можливим завдяки контролю структури на нанорівні. Метою використання таких стандартів є оцінка механічних властивостей систем з розвиненими внутрішніми поверхнями. Вивчення меж зерен (МЗ) в надміцних матеріалах представляє величезний науковий інтерес. МЗ істотно впливають на механічні властивості широкого класу полікристалічних матеріалів [94-97]. Зменшення величини зерномежевої когезії МЗ є типовою причиною, що обмежує міцність реальних матеріалів. З іншого боку, унікальні механічні властивості можуть бути отримані в нанокристалічних матеріалах в результаті обробок, що призводять до збільшення кількості МЗ. Роль меж зерен в цих матеріалах зростає завдяки екстремальному підвищенню частки атомів, що розташовані поблизу внутрішніх поверхонь розділу.

Типовими прикладами опису структури МЗ і двійників в металах є геометричні уявлення, що випливають з теорії решітки співпадаючих вузлів (РСВ), моделі МЗ-дислокацій і моделі структурних одиниць [94]. Концепція розробки полікристалічних матеріалів з поліпшеними механічними властивостями заснована на збільшенні частки МЗ, що мають низьку зворотню щільність співпадаючих вузлів Σ [94,97]. Цей підхід має велике значення для дослідження енергетики МЗ і механічного відгуку при розвитку процесів зерномежевого руйнування [98,99].

Перш, ніж можуть бути з'ясовані мікромеханізми, що контролюють руйнування дрібнозернистих полікристалічних матеріалів, потрібно детальне знання основних механічних властивостей МЗ. Внаслідок існування експериментальних труднощів при вимірюванні механічних характеристик окремих МЗ в останні роки багато зусиль було докладено на моделювання структури меж на атомному рівні. Основна

увага була зосереджена на розгляді процесів, які перешкоджають руйнуванню меж [99]. З цих досліджень стало очевидним, що теоретичну межу міцності МЗ можна порівняти з міцністю ідеальних об'ємних монокристалів. В той же час, міцність МЗ значно перевищує експериментально отримані значення міцності реальних бі- і полікристалів, включаючи надміцні нанокристалічні матеріали [100]. Для крупнозеренних матеріалів експериментально отримана міцність виявилася істотно низькою внаслідок того, що руйнування визначається існуванням раніше виниклих тріщин і локальних напружень, що викликані скупченнями решіткових дислокацій біля меж. У той час, як були виявлені деякі важливі особливості основних механічних властивостей модельованих МЗ [94], фундаментальною проблемою залишається експериментальна оцінка власної міцності меж. Однак в реальному експерименті по визначенню міцності конкретної межі перешкоджають труднощі, пов'язані зі утворенням і механічним навантаженням абсолютно бездефектного матеріалу, що містить тільки тестуєму межу. Польова іонна мікроскопія (ПІМ) з атомним розрізненням у поєднанні з механічним навантаженням *in situ* [101-104] представляє ідеальну техніку для визначення основних механічних властивостей МЗ.

1.3.1. Межа міцності нанорозмірних монокристалів

Теоретична міцність матеріалу - навантаження, необхідне для деформації і подальшого руйнування безмежного за розмірами кристала. Однак, вже у більшості ранніх ПІМ-досліджень, було показано, що під час навантаження *in situ* шляхом розтягування надвисокими електричними полями механічне пошкодження субмікронних і нано-розмірних голкоподібних зразків відбувається при навантаженнях дуже близьких до розрахункових значень теоретичної міцності металів [40]. Слід зазначити, що високопольове навантаження голчастих зразків може бути застосоване лише до тих матеріалів, у яких поле руйнування нанокристалів перевищує поріг польового випаровування не більш, ніж на 10-12%. У більш високих електричних полях через польове випаровування в момент

тестування можуть відбуватися зміни в геометрії зразків і, як наслідок, зменшується точність одержаних результатів. В роботі [69] ці труднощі були подолані завдяки використанню зразків з нанорозмірною вершиною сферичної форми, утвореною в процесі високотемпературної обробки спочатку голкоподібних зразків.

Результати високопольового механічного тестування вольфраму при 78 К дали значення руйнування 24.74 ± 0.36 GPa, яке становить істотну частину від величини теоретичної міцності вольфраму. Нещодавно, завдяки розвитку наномеханічного тестування, було показано, що в результаті нагрівання наностовбчиків прямо в просвічуючому електронному мікроскопі під дією сфокусованих іонних пучків, механічні та радіаційні порушення можуть бути відпалені, до рівня практично нульовий щільності дислокацій. Ці вільні від дислокацій зразки ідеально підішли для експериментального визначення істинної міцності матеріалу. Стиснення таких молібденових наностовбчиків продемонструвало при деформації і руйнуванні поведінку, відповідну досконалим кристалам. Отримані в цих експериментах значення міцності дуже близькі до теоретичних значень [105]. Порівняння високопольових вимірювань істинної міцності вольфраму [68] з теоретичними даними [71,106] дозволило прийти до висновку, що, як і в експериментах Бреннера з субмікронними вусами [82,107], межа міцності в першу чергу визначається процесом зародження дислокацій з поверхні зразків. При польовому тестуванні головною відмінністю від результату експериментів Бреннера була незалежність межі міцності від розмірів досліджуваних об'єктів в широкому нанорозмірному діапазоні діаметрів. Автори [69] показали, що отримані значення межі міцності вольфраму в нанорозмірній області є невід'ємною властивістю цього матеріалу. Аналогічні результати високопольового механічного тестування були отримані в ранніх високопольових експериментах для Ni, Cu, Mo, Cr і Ta [68].

1.4. Вроджена міцність бікристалів

Недавні досягнення в області атомістичних оцінок ідеальної міцності твердих тіл, які спираються на першопринципні розрахунки, продемонстрували тенденцію до зближення теоретичних і експериментальних даних. Показано, що особливості руйнування (крихкість) полікристалів частково залежать від досконалості решіток. З іншого боку, реакція металевих кристалів на трехвісне розтягнення з точки зору остаточних напружень, якісно відрізняється від напруг, що реалізуються в типових технічних матеріалах. Це може бути пов'язано з ростом і коалесценцією мікропорожнин на частинках другої фази при трехвісному розтягуванні. Значення теоретичних зсувних напружень, обчислених при використанні *ab initio*, і / або МД-методів, близькі до експериментальних даних [106]. При проведенні ПІМ-досліджень міцності голчастих зразків було зафіксовано явище механічного відпалу, яке є можливо головним розмірно-залежним процесом, підтвердженим експериментами по ультраміцності [68,69]. В цьому відношенні, механічний відпал може бути використаний для отримання бездислокаційних нанобікристалів, що можуть бути доступними для високо-польової обробки при гігапаскальному рівні напруг [108,109].

Використовуючи метод високопольового навантаження [108], було виконано квазістатичне і імпульсне навантаження бікристалів, шляхом прикладання постійного σ_c - 14.4 ГПа і динамічного навантаження також гекапаскального рівня. У зв'язку з тим, що при іонно-мікроскопічних спостереженнях, відповідних квазістатичному навантаженню, дослідження, як правило, ведуться до моменту руйнування, загальний обсяг вивченого матеріалу, що витримав таке навантаження, характеризує міцність таких об'єктів. Було визначено залежність повного тестованого обсягу незруйнованих зразків до моменту руйнування в залежності від кута разорієнтації. Разом зі статистичним розподілом меж зерен (МЗ) по кутах отримана залежність, що описує статистичний розподіл міцності меж σ_c по кутах і демонструє відповідність повного обсягу теоретичним прогнозам міцності ідеальних меж зерен. Автори встановили, що деякі спеціальні межі з малими

значеннями зворотної щільності співпадаючих вузлів мають більш високий повний обсяг у порівнянні з іншими межами зерен.

Гідростатичне тестування на розтягнення вольфрамових бікристалів з випадковими МЗ показало, що навантаження руйнування таких об'єктів досягають 21.5 ГПа, і не виявляють залежності міцності від діаметра. У нанобікристалів з випадковими межами середня межа міцності склала 20.2 ГПа. Таке велике значення міцності нанобікристалів вказує на їх бездислокаційний характер. До цих високопольових випробувань інформація про механічний відгук бездефектних бікристалів при гігаскальном рівні навантаження була повністю відсутня. Найбільші значення міцності вольфраму при випробуваннях в мікронном діапазоні діаметрів залишалися ≈ 3 ГПа в експериментах Фрідмана [110]. Відсутність розмірного ефекту при польових тестуваннях показала, що в цих експериментах була отримана справжня міцність випадкових меж зерен. Однак, видимої відмінності між спеціальними і випадковими межами не спостерігалось. Тільки двійникові межі $\Sigma 3$ мали міцність 22.3 ± 2.2 ГПа, яка була приблизно на 10% вище ніж міцність випадкових меж зерен.

Міцність меж зерен і поведінка бікристалів при руйнуванні переважно залежали від характеристик меж зерен і температури. Зі збільшенням кута разорієнтації або підвищенням зерномежевої енергії, межзеренне руйнування легко відбувається при більш низьких температурах і з більш низькими руйнуючими зусиллями. Напруга руйнування і подовження зменшується майже монотонно зі збільшенням температури [111,112]. Автори роботи [113]. оцінили ефекти від одної межі зерна на пластичність бікристалічних алюмінієвих мікростовпчиків, виготовлених шляхом вирізки з полікристалів. Деформація бікристалічних стовпчиків була більш гладкою, містила більш короткі імпульсні напруги, більш високу ступінь зміцнення і напруги течії, ніж їх монокристалічні аналоги. Подальший аналіз підтвердив, що стовпчики з МЗ після деформації містили значно більше дислокацій, ніж монокристалічні. Таким чином, присутність однієї МЗ в стовпчику сприяє збереженню дислокацій, призводячи до явного збільшення

швидкості зміцнення. Розширення цих досліджень в нанорозмірному режимі показало [114], що бікристалічні алюмінієві наностовпчики з єдиною висококутовою межею зерна характеризуються переривчастими імпульсами напруги і виявляють розмірний ефект, ідентичний їх монокристалічним копіям.

Детальне знання основних механічних властивостей меж зерен має сприяти розумінню процесів руйнування і проектування нових надміцних полікристалічних матеріалів.

1.5. Радіаційна стійкість нанорозмірних об'єктів

Дослідження радіаційної пошкоджуваності металів в даний час спираються на потужний методичний фундамент, численні методи аналізу атомної будови і еволюції найважливіших властивостей матеріалів в процесі опромінення і після. Починаючи з 70-х років, дослідження радіаційних ушкоджень на атомному рівні проводилися в ряді груп польової іонної мікроскопії [115,116]. В результаті, була вперше отримана велика експериментальна інформація про формування спектрів елементарних точкових дефектів - вакансій [117-121] і міжвузлових атомів [122,123], збіднених зон [124-138] і поверхневих дефектів решітки, що виникають при опроміненні іонами малої і середньої енергій [139-147]. Систематичні іонно-мікроскопічні дослідження радіаційних ушкоджень в реакторних матеріалах при різних видах опромінення узагальнені в огляді [148] і монографіях [149,150]. Спектр дефектів, що виникають в вольфрамі при опроміненні дейтронами в широкому інтервалі енергій (0.1-12 MeV) і флюенса (10^{15} - 10^{17} дейтрон / м²) був детально вивчений. Були виявлені збіднені зони і визначено енергетичний поріг формування субкаскадів атомних зміщень; який склав ~ 30 кеВ. Вперше вдалося встановити максимальний рівень концентрації вакансій в збіднених зонах - 40%. Вивчення структури опроміненого альфа-частинками вольфраму виявило появу у поверхні зразків комплексів міжвузлових атомів кратністю до восьми. Подібна дефектна структура була виявлена і в вольфрамових зразках, опроміненних важкими іонами інертних газів. Велика частина іонно-мікроскопічних результатів задовільно

укладалася в рамки існуючих теоретичних уявлень і, в загальних рисах, відповідає даним, що отримані методами молекулярної динаміки із застосуванням емпіричних парних потенціалів [137,140]. Однак, кількісні показники, що характеризують радіаційну пошкоджуваність (зокрема збіднені зони) істотно відрізнялися від знайдених в комп'ютерних експериментах. Невідповідність, яка спостерігалася, може бути пов'язаною з погано контрольованим процесом польового розтравлення в області радіаційних дефектів. У 70-х роках відбувся різкий прогрес в техніці просвічуючої електронної мікроскопії, що призвело до суттєвого зменшення іонно-мікроскопічних досліджень об'ємних радіаційних ушкоджень.

Інакшою склалася ситуація з ефективністю використання польової іонної мікроскопії в дослідженнях на атомному рівні радіаційної пошкоджуваності поверхні при опроміненні іонами інертних газів. Було виконано цикл робіт по з'ясуванню фізичної природи радіаційної ерозії поверхні нерозжарюваних голчастих джерел електронів [115,116]. Була розроблена технологія обробки таких катодів для отримання гранично високої щільності струму (до 10^{12} А / м²). Однак, при практичному використанні таких катодів вузьким місцем є їх відносно низька стійкість до бомбардування в умовах експлуатації в технічному вакуумі. У процесі такої експлуатації поверхня катодів піддається бомбардуванню іонами залишкових газів, які утворюються за рахунок іонізації потоком емітованих електронів. Детальні розрахунки радіаційних полів, що формуються в процесі експлуатації автокатодів, виконані в класичній роботі П.А. Березняка і В.В. Слезова [151]. Механізми форсованого руйнування автокатодів в умовах іонного бомбардування, що існували в той час, базувалися на явищі катодного розпорощення. Однак, як було показано в серії іонно-мікроскопічних досліджень [152], явище катодного розпорощення не робить скільки-небудь істотного впливу на радіаційну пошкоджуваність автокатодів. Був зроблений також висновок про існування інтенсивних радіаційно-індукованих поверхневих дифузійних процесів. При кімнатних і криогенних температурах роль радіаційно-стимульованої дифузії значно зростає. В результаті, кардинальним чином змінилися уявлення про механізми радіаційної

пошкоджуваності автокатодів, їх струмової стабільності та граничних строків служби. Не менші зміни зазнали уявлення про механізми високовольтного вакуумного пробою, високовольтної вакуумної ізоляції та про процес переходу катода від режиму автоелектронної емісії до вибухової, що була виявлена в роботах Г.А.Месяця [153]. По суті було продемонстровано необхідність перегляду механізмів радіаційної пошкоджуваності на поверхні конструкційних елементів високовольтних вакуумних пристроїв в умовах іонного бомбардування.

Найбільш істотним представляється внесок явища поверхневої самодифузії активованої іонним бомбардуванням, виявленої за допомогою іонної мікроскопії, у утворення універсальної, узагальненої теорії еволюції поверхневих пошкоджень в процесі опромінення, яка була розроблена Бредлі і Харпером [154]. Явище поверхневої дифузії, активованої іонним бомбардуванням, відповідно постулатами Бредлі-Харпера вносить істотний внесок в ефективний коефіцієнт поверхневої дифузії.

Уявлення про радіаційно-стимульовану міграцію, що були введені на базі іонно-мікроскопічних досліджень, широко використовуються практично у всіх сучасних модифікаціях рівняння Бредлі-Харпера. Хоча існування цього явища нещодавно було підтверджено методами математичного моделювання з використанням сучасних багаточастинкових потенціалів [155], проте досі залишається відкритим ряд аспектів цього явища. Зокрема, принципово важливими є відповіді на питання про природу цього явища, про роль ефективної поверхневої температури в процесі опромінення і величини предекспоненційного фактора в рівнянні для ефективного коефіцієнта радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії, яка відповідає за прискорений масопереніс.

Аналіз рівняння Бредлі - Харпера показує, що роль радіаційно стимульованої дифузії зростає не тільки зі зниженням температури, а й зі зменшенням розмірів об'єкта та збільшенням локальної кривизни поверхні. Підвищення кривизни (зменшення радіусу) супроводжується істотним зростанням градієнта термодинамічного потенціалу і зростанням швидкості поверхневої дифузії. Тому

проведення експериментів по опроміненню на нанорозмірних зразках, які переважно застосовувались в данному дослідженні, має рацію.

Однією з основних проблем при розробці термоядерних реакторів є радіаційна стійкість матеріалів перших стінок [156]. Радіаційні поверхневі ефекти також викликають значний інтерес у зв'язку з їх важливістю для променевих технологій утворення самоорганізуючихся високоупорядкованих наноструктур [157]. Дивертор і інші структурні елементи енергетичних систем термоядерного синтезу піддаються значній ерозії, викликаній пучками швидких нейтральних атомів [158].

Експерименти по польовій іонній мікроскопії радіаційних ушкоджень, що викликані швидкими нейтральними атомами He [116,159], зафіксували виникнення на поверхні власних адатомів. Це можна розглядати в якості елементарного процесу, що сприяє ерозії поверхні. Під час бомбардування нейтральними атомами деякі поверхневі атоми отримують імпульс, паралельний поверхні, і тому зазнають зміщення вздовж поверхні в положення адатома. Можна припустити, що адатоми радіаційного походження вносять істотний внесок в посилення поверхневої дифузії і, як наслідок, приймають істотну участь в радіаційних перебудовах поверхні [159]. Аналогічні результати були отримані методами молекулярно-динамічного моделювання процесів взаємодії іонів з поверхнею, а скануюча тунельна мікроскопія додала глибини в розумінні процесів поверхневого опромінення [155,160]. Явище радіаційно-індукованої поверхневої дифузії вперше було введено в ранніх, полуфеноменологічних дослідженнях ерозії поверхні під дією низькоенергетичних іонів [115,161], які були виконані методом польової іонної мікроскопії. Незважаючи на постійний інтерес до радіаційної поверхневої дифузії, прямих спостережень на атомному рівні за елементарними подіями цього явища все ще дуже мало.

1.6. Енергія утворення власних міжвузлових атомів та їх структура

Динамічна поведінка точкових дефектів (власних міжвузлових атомів (ВМА) і вакансій) - часто визначає макроскопічні властивості кристалічних матеріалів. Однак динаміка ВМА не була повністю розкрита через їх швидку міграцію. Використовуючи комбінацію електронної мікроскопії та вичерпного кінетичного моделювання методом Монте-Карло, автори [162] визначили динаміку швидко мігруючих ВМА, ґрунтуючись на дослідженні формування нанорозмірних кластерів ВМА в процесі високоенергетичного електронного опромінення вольфраму, як типового представника ОЦК-металів. Автори отримали пряме експериментальне підтвердження одномірності (1D) дифузії ВМА. Цей результат остаточно спростував загальноприйнятту раніше точку зору на дифузію ВМА в ОЦК-металах і підтвердив нещодавні результати, отримані за допомогою *ab-initio* моделювання. На думку авторів встановлена динаміка ВМА, є одним з ключових чинників для точного прогнозування часу життя матеріалів у реакторах ділення та синтезу.

Найбільш ймовірними структурами ВМА в ОЦК-металах і ГЦК-металах є дві прсторові конфігурації, одна з яких це «гантель», де один вузол решітки зайнятий двома атомами, і «краудіон», де деформація через наявність додаткового атома релаксує в напрямку щільної упаковки. Різниця такого роду в структурі ВМА повинна призводити до відмінностей у способі міграції ВМА, тому що «гантель» допускає тривимірну (3D) міграцію, тоді як для «краудіону» може бути характерною одновимірною (1D) міграцію уздовж своєї осі. Ця різниця в вимірі міграції ВМА (3D або 1D) сильно впливає на швидкість реакції між мобільним ВМА і нерухомим дефектом [163-168], а також між двома ВМА [169,170]; нижча розмірність міграції в основному призводить до більш низьких швидкостей реакцій. Отже, структура і міграційний аспект ВМА є ключовими чинниками в процесах, де приймають участь ВМА, наприклад при еволюції мікроструктури в умовах реакторного опромінення.

З 1950-х років було проведено багато досліджень по структурі ВМА в ОЦК і ГЦК-металах в низькотемпературних діапазонах - нижче настання стадії III в процесі відпалу зразків, що були опромінені при екстремально низьких температурах [171,172]. Для ОЦК-металів інтенсивний рентгеноструктурний аналіз був виконаний для заліза (Fe) і молібдену (Mo), і структура ВМА в цих металах при низьких температурах була визначена як $\langle 011 \rangle$ гантель [172,173]. У вольфрамі (W) структура ВМА при низькій температурі за результатами вимірювання внутрішнього тертя [174,175] також була визначена як $\langle 011 \rangle$ гантель. Цей висновок про гантельну конфігурацію ВМА в металах з ОЦК-решітками отримав широке визнання і підтвердження при МД моделюванні в наближенні парних потенціалів. Проте, де що інші результати були отримані нещодавно в рамках сучасної теорії функціонала щільності (ТФЩ). Ці розрахунки показали, що найбільш стабільними структурами ВМА в Fe [176,177] є $\langle 011 \rangle$ гантелі, але для інших ОЦК-металів, включаючи Mo і W [178,179] це є $\langle 111 \rangle$ краудіони. Таким чином, найбільш фундаментальні питання структури і динаміки окремих ВМА залишаються відкритими і вимагають додаткової експериментальної інформації. В роботі [162] визначені основні параметри, пов'язані з динамікою ВМА: енергія активації міграції ВМА і радіуси реакції ВМА з вакансіями в вольфрамі. Мінімальне значення енергії активації міграції ВМА, знайдене за допомогою високовольтної мікроскопії складо 0.040 еВ. У попередніх дослідженнях структури ВМА в W з використанням техніки внутрішнього тертя була отримана структура ВМА у вигляді гантелі $\langle 011 \rangle$ [174,175]. Автори пов'язують цю невідповідність з труднощами однозначної інтерпретації походження піків внутрішнього тертя. Крім того слід врахувати, що, енергія утворення краудіонів менше, ніж гантелі, всього на 0,026 еВ [178,179]. Отже, навіть якщо дійсно джерелом піку внутрішнього тертя є ВМА, стабільна структура ВМА може змінюватися через прикладання напруги, необхідної для вимірювання внутрішнього тертя.

Знання енергії утворення міжвузлових атомів є істотною передумовою для вивчення механізмів, що керують еволюцією мікроструктури матеріалів під

опроміненню. У всіх перехідних металах енергія утворення міжвузлових атомів в кілька разів вище енергії утворення вакансій. В результаті чого, ВМА не можуть утворюватися в ОЦК-металах мимовільно навіть при високих температурах. Енергія утворення вакансії може бути визначена як експериментально так і теоретично, в той час як енергія утворення ВМА менш доступна для прямого експериментального визначення через надзвичайно малу їх кількість при звичайних умовах. Енергія утворення ВМА має вирішальне значення в якості вихідної точки для розуміння поведінки дефектів в решітці і еволюції опроміненої мікроструктури. Тому визначення цього параметра експериментальним шляхом є важливим для зіставлення з теоретичними розрахунками.

1.7. Висновки до першого розділу.

Найбільш вражаючі досягнення останніх десятиліть пов'язані з розвитком технологій, що підвищують швидкодію обчислювальної техніки та щільність запису інформації. Одним з основних напрямків вирішення цих проблем є продовження мініатюризації електронних пристроїв та їх елементної бази, яка в майбутньому може дійти до молекулярного рівня. У цьому ракурсі вивчення властивостей нанорозмірних і пікоразмерних об'єктів та розробка методів їх утворення знаходиться в основному руслі сучасних тенденцій розвитку нанотехнологій. Описані в першому розділі атомні вуглецеві ланцюжки і графен можуть бути використані не тільки, як окремі елементи електронних нанопристроїв, але і, як пікорозмірні атомні зонди для надщільнішого запису та зчитування інформації. У разі подання на нано- і пікооб'єкти високого електричного потенціалу вони можуть виконувати роль точкових емітерів, які характеризуються монохроматичністю та високою локалізацією іонної або електронної емісії. Ці фактори роблять їх перспективними для використання в наукових та технічних пристроях високого розрізнення. Однак перехід до надмалих об'єктів, які мають виражені квантові властивості, вимагає врахування цих обставин і ретельного вивчення їх структурно-

енергетичних характеристик та міцності. Використання в даному дослідженні метода польової іонної мікроскопії дає таку можливість, бо цей метод поряд із отриманням зображень цих об'єктів на атомному рівні дозволяє механічно навантажувати їх силами Максвелла, доводячи до руйнування. Застосування нано- та пікооб'єктів як точкових джерел електронів в реальних технічних умовах супроводжується низькоенергетичними іонним бомбардуванням їх поверхні, що призводить до структурної деградації цих об'єктів і зниження експлуатаційних характеристик таких емітерів. Відомості про процеси на поверхні твердих тіл, що протікають в умовах радіаційного впливу і наявності на поверхні сильних електричних полів, які викликають появу механічної напруги Максвелла, наближеної до теоретичної межі міцності, 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 літографія, прискорювачі заряджених частинок і імпульсні рентгенівські апарати. Вирішення цих проблем вимагає подальшої розробки і залучення високороздільних експериментальних і розрахункових методів дослідження. В зв'язку з цим проведення широких досліджень нано- та пікорозмірних об'єктів є актуальним напрямком розвитку сучасного радіаційного матеріалознавства та нано- і пікотехнологій.

Таким чином метою даної 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. Також самостійною задачею є практична реалізація надвисокоміцних станів в бездефектних нано- і пікорозмірних об'єктах.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ, МАТЕРІАЛИ І АПАРАТУРА

2.1 Конструкція польового емісійного мікроскопа

Польовий емісійний мікроскоп є безлінзовим проектором, в якому зображення вершини голчастого зразка може утворюватися або емітованими електронами або іонами зображуючих газів, які спеціально напускають в систему мікроскопа. Один і той же прилад може бути використаний як в електронному так і іонному варіантах роботи. Режим роботи визначається знаком потенціалу, що подається на зразок. При подачі негативної напруги в умовах високого вакууму прилад працює як польовий електронний мікроскоп, в якому зображення формується за рахунок холодної електронної емісії. При застосуванні до зразка позитивного потенціалу в присутності інертних газів, які використовуються в якості зображуючих, мікроскоп працює в іонному режимі. У цьому режимі у поверхні, де електричне поле є максимальним, відбувається іонізація атомів зображуючого газу. Іони, що виникають, під дією електричного поля прискорюються і рухаються майже радіально в сторону люмінесцентного екрану, де формують іонні зображення. [180]. Необхідна для польової іонізації напруженість електричного поля $\sim 60 \text{ В / нм}$, створюється при подачі на зразок позитивного потенціалу в інтервалі 2 - 30 кВ. Сильне електричне поле, що забезпечує умови формування іонного зображення, виникає внаслідок дуже малих розмірів зразків, які виконані у вигляді вістрів з радіусами кривизни верхівки в інтервалі 5 - 50 нм.

В іонному режимі мікроскопу якість зображень і їх розрізнення істотно залежать від температури і розмірів об'єктів, що досліджуються. Зниження температури і зменшення радіусу кривизни вершин голчастих зразків дозволяє досягти рівня атомного розрізнення. Однак платою за високе розрізнення в польовій емісійній мікроскопії є низькі статистичні можливості методики. Об'єм матеріалу, що вдається дослідити в одному експерименті зазвичай не перевищує 10^{-21} м^3 , в зв'язку з чим для виявлення будь-яких дефектів або особливостей будови кристалів

необхідний перегляд великої кількості зразків. Тому важливим технічним параметром польового емісійного мікроскопа є його продуктивність при пошуку і відборі потрібних для дослідження об'єктів. Як правило, основні обмеження продуктивності пов'язані з часом зміни зразків в високовакуумній системі.

З огляду на перелічені вище вимоги для виконання мікроструктурних досліджень був розроблений і утворений низькотемпературний суцільнометалевий високовакуумний мікроскоп з шлюзовою камерою для швидкої заміни зразків без розгерметизації. Це не тільки підвищило статистичні можливості методики, але і поліпшило вакуумні умови проведення експерименту і, як наслідок, чистоту і достовірність отриманих експериментальних даних. Мікроскоп включав в себе, як елементи: вакуумну систему, голчатий зразок, що задає конфігурацію електричного поля і одночасно діє як електростатична лінза, систему високовольтного живлення, систему напуску зображуючого газу, криогенні вузли, систему посилення і інвертування іонного пучка в електронний на базі мікроканальних пластин, а також систему фото і відео-реєстрації зображень. На рис. 2.1 приведена схема двокамерного польового емісійного мікроскопа, на якому були проведені всі основні дослідження.

Конструкція мікроскопа включає в себе:

- зовнішню камеру мікроскопа (А) і сорбційний вакуумний насос, який закритий системою жалюзі (2), що забезпечує відкачку камер за рахунок охолодження активованого вугілля (3) до температури рідкого азоту;
- центральну посудину Дюара, закриту тепловим екраном (4), з криогенними рідинами (5) (гелій, водень, азот), які служать для охолодження стінок внутрішньої робочої камери (Б) та забезпечення низької температури зразка і сорбенту (6), який розташований на поверхні внутрішньої камери;

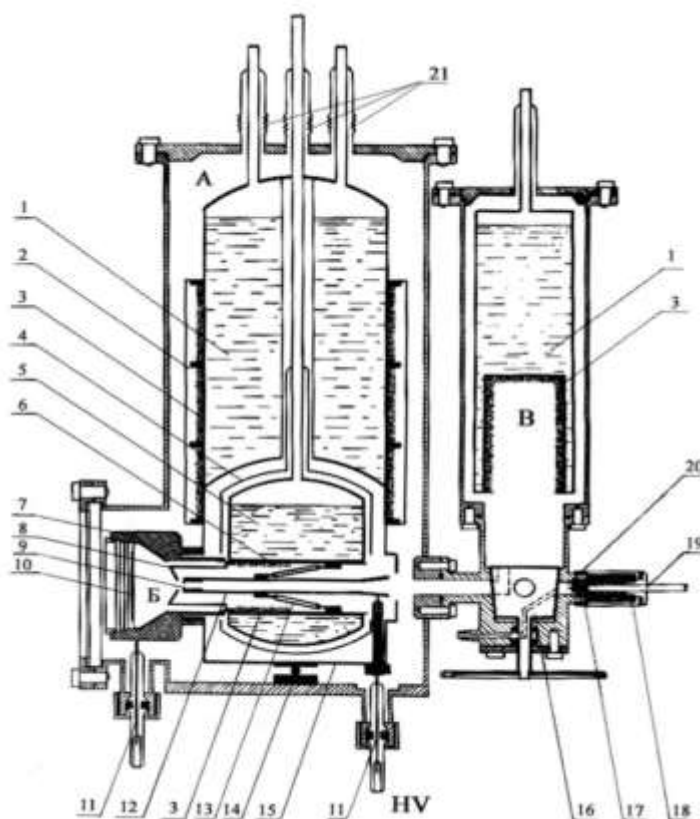


Рис. 2.1 Схема низькотемпературного двокамерного мікроскопа.

- посадочне гніздо (9), на високовольтному ізоляторі (13), в яке встановлюється тримач зі зразком (17);
- тягнучий електрод (8), що знаходиться під потенціалом землі;
- систему посилення яскравості за допомогою мікроданальної пластини (10) з люмінесцентним екраном;
- опорну сталеву кульку (14)
- зйомний вузол для шлюзування з тефлоновим вакуумним ущільненням (18);
- сільфонні вводи (21), що забезпечують термокомпенсацію положення гнізда тримача зразків відносно осі штока при охолодженні внутрішніх елементів конструкції.

Попередня відкачка всієї системи за допомогою форвакуумного і декількох криогенних насосів, що розташовані послідовно з дифузійним насосом, здійснюється через отвір, який використовується для шлюзування. Вакуумні умови на рівні 10^{-7} Па реалізуються у внутрішній робочій камері мікроскопа при охолодженні її стінок до криогенних температур при заливці в центральну посудину Дюара рідкого гелію або водню.

Конструкція цього мікроскопу являє собою двокамерну вакуумну систему, що складається із зовнішньої (А) і внутрішньої робочої (Б) камер. Відмінною особливістю такого технічного рішення є те, що обидві камери пов'язані між собою єдиним отвором, який закривається тримачем зразка при установці його в посадочне гніздо. Цим досягається задовільна вакуумна ізоляція двох камер. У разі охолодження внутрішньої камери до температури рідкого гелію все залишкові гази конденсуються на поверхні холодних стінок, забезпечуючи найбільш високі вакуумні умови в місці формування зображення. У такий двокамерній конструкції атоми активного залишкового газу практично не здатні проникати із зовнішньої камери у внутрішню завдяки ефективному виморожуванню в вузьких технологічних щілинах. Це зберігає високі вакуумні умови і чистоту поверхні, яка досліджується. Отвір в посадковому гнізді, що зв'язує обидві камери, в час проведення експериментів залишається закритим тримачем зразка і відкривається тільки під час шлюзування для заміни зразка. Переміщення зразків з шлюзової камери в робочу проводиться за допомогою зйомного штока. Шток має подвійне комбіноване (гума-тефлон) ущільнення з окремою відкачкою криогенним допоміжним форвакуумним насосом. Середній час зміни зразків становить $\sim 8-10$ хвилин з урахуванням часу охолодження зразків.

В даному мікроскопі має місце охолодження до криогенних температур всієї робочої камери разом з мікроканальною пластиною і екраном. Це дозволяє не тільки істотно поліпшити вакуум в робочій камері, а й ефективно знизити температуру зображуючого газу, що надає позитивного впливу, як на розрізнення,

так і якість іонних зображень. Низька температура зображуючого газу сприяє процесу акомодатії і, як наслідок, зростанню ефективності іонізації і підвищенню загальної яскравості іонного зображення. Одночасно це підвищує контрастність іонних зображень через зростання локального іонного струму від окремих поверхневих атомів. Всі ці ефекти є наслідком суттєвого зростання рівноважної густини зображуючого газу в холодній робочій камері по відношенню до густини газу в зовнішній камері. Зазвичай в зовнішню вакуумну камеру зображуючий газ напускається до стандартного рівня тиску $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Після перерозподілу газу всередині вакуумної системи та встановлення температурної рівноваги у всіх частинах мікроскопа густина зображуючого газу всередині робочої камери буде вище його густини у зовнішній вакуумній камері в $(T_0 / T_k) 10^{-2}$ раз, де T_0 і T_k - температури стінок зовнішньої і робочої камер мікроскопа .

Електричне поле в мікроскопі створювалося за допомогою стабілізованих джерел постійної напруги $0,5 \div 40$ кВ і генератора імпульсів тривалістю 10^{-5} с і амплітудою до 3 кВ. Схема високовольтного живлення мікроскопа допускає можливість підсумовування постійної та імпульсної напруги. Рівень пульсацій постійної напруги не перевищував 10^{-3} . На установці передбачена можливість подачі на зразок високовольтної змінної напруги частотою 50 Гц, яке накладається на постійну, викликаючи модуляцію потенціалу (так званий «частотний» режим).

При іонно-мікроскопічних дослідженнях тонкої структури меж зерен і інших поверхонь розділу виникають труднощі, пов'язані з високим контрастом іонно-мікроскопічних зображень. Таке явище є наслідком появи псевдо огранки зразків, яка виникає в процесі польового випаровування. Огранені ділянки поверхні поблизу щільноупакованих полюсів, що були сформовані польовим випаровуванням, характеризуються відносно низькою напруженістю електричного поля, внаслідок чого при полі кращого зображення ці області виявляються практично невидимими через низьку яскравість. Для їх опрацювання необхідний підйом напруги на 8 - 10%, що призводить, проте, до суттєвого розмиття зображення в інших областях, що мають високу енергію польового випаровування. Для виключення цих ефектів в

даній роботі використовувалася система пульсуючого високовольтного живлення мікроскопа (частотний режим). Вирівнювання контрасту було досягнуто шляхом послідовного підключення високовольтних джерел постійної напруги позитивної полярності і генератора змінної напруги. Однорідності контрасту зображення можливо було домогтися, незалежно змінюючи постійну напругу і глибину негативних пульсацій. Оптимальна напруженість поля, що задається джерелом постійної напруги, встановлювалася на рівні, відповідному межі повної термічної акомодатії атомів зображуючого газу поблизу граней з низькою енергією випаровування; мінімальна напруженість поля відповідала піку польовий іонізації в області граней з максимальною енергією випаровування. У більшості випадків змінна складова напруги не перевищувала 20% повної робочої напруги.

Додатковою особливістю «частотного» режиму є можливість підвищення ступеня атомної гладкості поверхні при польовому випаровуванні. Досконалість поверхні виникає завдяки виборчому видаленню поверхневих атомів, що опинилися у метастабільних положеннях. Даний ефект досягається шляхом підбору необхідного співвідношення між величиною постійної напруги і амплітудою змінної. При оптимальному співвідношенні цих параметрів в момент часу, коли величина модульованої напруги приймає мінімальні значення, відбувається адсорбція залишкових газів. Таке короткочасне, виборче захоплення на поверхні зразка хімічно активних атомів сприяють видаленню (польовому травленню) на окремих ділянках нестійких по відношенню до випаровування поверхневих атомів, не викликаючи при цьому ерозії [181].

2.2. Конструкція джерела прискорених атомів.

Дослідження поверхневих радіаційних порушень в умовах низькоенергетичного опромінення проводилися в польовому іонному мікроскопі, поєднаному з опромінюючим пристроєм, що дозволяє вести опромінення безпосередньо в момент спостереження. При утворенні цього пристрою був врахований той факт, що в момент роботи польового іонного мікроскопа не

можливо уникнути впливу сильних електричних полів на бомбардуючі іони, внаслідок чого опромінення можна проводити тільки нейтральними частинками. В іншому випадку заряджені частинки зазнали б відхилення в неоднорідному електричному полі і не змогли б досягти поверхні зразків.

Розроблений для опромінення пристрій, являє собою джерело прискорених атомів гелію з енергією до 5кВ. Одночасно з опроміненням гелій використовувався в якості зображуючого газу. З метою отримання необхідної енергії гелієві атоми спочатку іонізуються електронами, потім прискорюються, а подальшому піддаються перезарядці для отримання нейтрального потоку. Схема джерела прискорених атомів представлена на рис.2.2. В основу конструкції покладено принцип роботи високовакуумної лампи Альперта, що включає в себе розжарюваний катод і спіральну сітку[182]. Катод перебуває під потенціалом землі. Між катодом і сіткою прикладений позитивний потенціал величиною 200В. Електрони, що емітуються катодом, прискорюються в бік сітки і коливаються, багаторазово проходячи через спіральну сітку. У внутрішній частині сітки за рахунок набраної енергії електрони іонізують атоми гелію. Частина іонів, що при цьому виникають, провалюється через діафрагму і прискорюються в електричному полі прискорюючого електрода, на який подається високий негативний потенціал (-5кВ). Після прискорення іони потрапляють у вузький (0,7 см) металевий канал довжиною 20см, що виконує функцію камери перезарядки, всередині якої іони рухаються по інерції. Проходячи через канал іонний пучок нейтралізується. Цей процес може відбуватися двома шляхами. Перший - за рахунок дотичних зіткнень під малими кутами до електропровідної поверхні каналу і другий - за рахунок процесів резонансної перезарядки на атомах зображуючого газу. Та частина пучка, що залишається зарядженою, при виході з каналу практично повністю втрачає енергію і нездатна досягти поверхні об'єкта, який бомбардується. Підрахунок величини потоку нейтральних атомів, що потрапляють на зразок, проводився за кількістю, окремих влучень в зразок в одиницю часу. Максимальна інтенсивність

бомбардування складала $5 \cdot 10^{11}$ атом / $\text{см}^2\text{с}$, що дозволяло протягом одного експерименту набирати дози до 10^{14} атом / см^2 .

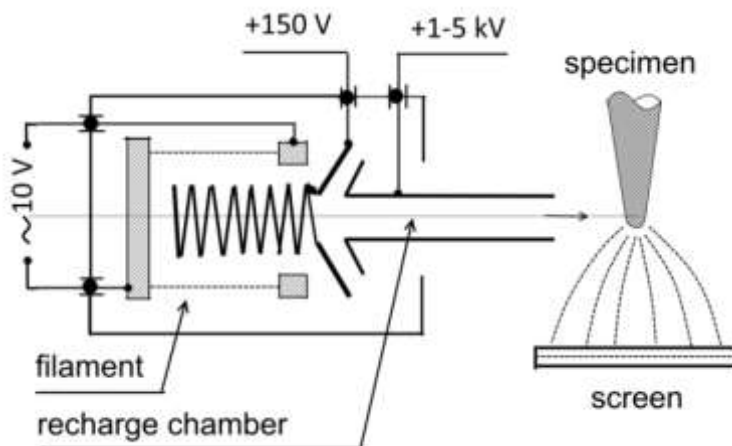


Рис.2.2. Схема джерела прискорених атомів гелію для опромінення in situ.

Опромінення здійснювалося перпендикулярно вісі голчастих зразків, які зазвичай були орієнтовані в напрямку $\langle 110 \rangle$, що давало можливість одночасно стежити як за опроміненою, так і тіньовою стороною поверхні зразка. Спостереження за тіньовою стороною дає важливу додаткову інформацію з огляду на те, що довжина пробігу бомбардуючих частинок в досліджуваному діапазоні енергій була близька до розмірів зразків. Напівсферичність зразків забезпечувала великий набір кутів падіння частинок на поверхню.

2.3. Матеріали та методи виготовлення зразків для високопольових досліджень

2.3.1. Матеріали

В якості матеріалів дослідження в дисертаційній роботі використовувалися такі тугоплавкі метали, як вольфрам і молібден та різні вуглецеві матеріали у вигляді графітизованих волокон. Основні експерименти виконувалися з використанням дротяного вольфраму марки ВА-3 чистотою 99.98 ат% (0.01 ат% Si, 0.002 ат% Fe, 0.005 ат% Mo), який було отримано волочінням металокерамічних прутків при 670-770 К. Дрот мав волоконну структуру з середнім розміром волокон

~ 120-250 нм. Дослідження по міцності молібдену проводилися на дротяном матеріалі марки МЧ.

Для дослідження вуглецевих нанооб'єктів були випробувані різні комерційні волокна типу Ровілон і високомодульні поліакрилонітрильні (ПАН) волокна з температурами графітизації 900°, 1500°, 2000°, 2600° С. Основні результати по дослідженню моноатомних вуглецевих ланцюжків отримані на ПАН-волокнах діаметром 7 мкм, які пройшли обробку при 1500° С та склалися з нанofібрил, що мають середній поперечний розмір 20 - 50 нм. Експерименти, в яких реалізовані іонні зображення куполів нанотрубок, виконані на тонких волокнах піроуглеродних матеріалів, синтезованих з природного газу по газофазній технології. Топографічні та мікроструктурні дані по конфігурації вуглецевих вістрів на мезоскопічному рівні були отримані за допомогою просвічуючого і растрового електронних мікроскопів.

Основним способом отримання металевих і вуглецевих зразків вістрійної форми, що мають радіуси кривизни вершин у діапазоні 10-50 нм, був метод електрохімічного травлення в однонормальному водному розчині NaOH або KOH. Травленню в режимі електрополірування при змінній напрузі 1-4 В піддавалися циліндричні або дротові заготовки. В окремих випадках вістрійні зразки з піроуглецевих волокон були отримані шляхом спалювання в вогняному полум'ї або шляхом механічного руйнування.

2.3.2. Електрохімічне полірування та польова обробка вістрійних зразків

В роботі було розроблено декілька методик отримання голчатих нанокристалів та оптимізовані параметри відомих методів обробки нанокристалів, що використовуються при структурно-енергетичних дослідженнях та вивченні їх польових, емісійних і механічних властивостей [181], зокрема для експериментального визначення ідеальної міцності металів з використанням техніки механічних випробувань на основі високопольової методики. Атестація

вістрійних нанокристалів включала мікроскопічний контроль наявності дефектів решітки в наногольчастих зразках.

Голчасті зразки, отримані методом електрохімічного травлення, мали кути конусності в межах $3 \div 15^\circ$. При таких кутах існує можливість дослідити будову зразків на глибину понад 100 нм без підвищення робочої напруги до критичного рівня пробою, використовуючи техніку контрольованого польового випарування. Це забезпечувало отримання кількісної інформації про структуру і властивості значних обсягів досліджуваних нанозразків. Остаточна обробка гольчатих нанокристалів здійснювалася шляхом підвищення робочої напруги зі швидкістю 1-100 В / с. Це призводило до очищення поверхні і видалення топографічних неоднорідностей, що генерують локальне підвищення напруженості електричного поля.

Високопольова обробка завершувалася після досягнення атомно-гладкої поверхні вістрійних нанокристалів, яка набувала форму близьку до напівсферичної. В результаті аналізу іонно-мікроскопічних зображень встановлено, що локальна чистота досліджених нанокристалів істотно вище номінальної. Для оцінки локальної чистоти був використаний критерій формування поверхні при польовому випаруванні, згідно з яким локальна концентрація домішок не перевищує h^{-3} , де h - максимальний індекс Міллера грані (фасетки), яку вдається розрізнити. Спостереження на іонно-мікроскопічних зображеннях вольфраму високоіндексних фасеток з $h = 20$ свідчило про те, що концентрація домішок на цих ділянках, не перевищувала 10^{-4} . Це може бути пов'язано з переважною локалізацією домішок в хімічних сполуках (оксидих, карбідах та ін.), які вилучаються з вольфрамової матриці в процесі електрохімічного виготовлення вістрів. Проведений мас-спектрометричний аналіз на двухімпульсному атомному зонді та свертвисоковакуумному атомному зонді Ган-Майтнер Інституту підтвердив цей висновок. Типові тіньові електронно-мікроскопічні зображення вістрійних зразків до(а) і після(б) польової обробки представлені на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Типові тіньові електронно-мікроскопічні мікрофотографії вістрійного зразка, який було виготовлено електрохімічним травленням перед (а) і після (б) польового випаровування.

2.3.3. Оптимізація параметрів високопольової методики виготовлення та обробки поверхні голчастих нанокристалів

Для експериментального визначення міцності голчастих нанокристалів були необхідні розробка та оптимізація параметрів високопольової методики утворення правильних за формою зразків. Ключовим моментом у цій задачі було використання явища низькотемпературного випаровування матеріалу під дією надпотужних електричних полів, яке забезпечує утворення нанозразків з ідеальною атомно-гладкою поверхнею, на якій відсутні будь-які концентратори механічних напружень. Голчасті нанокристали можуть бути також використані в якості польових емітерів, мікрозондів та мікрохірургічних інструментів. Відомі стандартні методи одержання ідеально гладких поверхонь за допомогою високовакуумної термічної обробки та іонного бомбардування можуть бути використані тільки для плоских монокристалевих об'єктів, що орієнтовані вздовж щільних кристалографічних площин.

Для оптимізації параметрів високопольової обробки випаровування здійснювалось у різних температурних режимах: при температурах рідкого гелію

(4.2 К), водню (21 К) та азоту (78 К). Була також проведена серія експериментів по формуванню поверхні випаровуванням при підвищених температурах в інтервалі 78–1200 К. В цих експериментах голчасті зразки точково приварювались до молібденового електричного нагрівача. Напруженість поля, необхідна для роботи мікроскопу, створювалась одночасною подачею на голчастий нанокристал постійної позитивної напруги 5–22 кВ та змінного напруження 6–25 кВ частотою 50 Гц. Постійна напруга створює поле, необхідне для формування газового іонізаційного бар'єру, що екранує поверхню нанокристала від адсорбції залишкового газу (тиск 10^{-5} – 10^{-7} Па). В той же час гелій, що застосовувався, як зображуючий газ при тиску 10^{-2} – 10^{-3} Па, досягає поверхні, забезпечуючи формування зображення.

На рис. 2.4 приведені польові іонні зображення поверхні голчастих нанокристалів вольфраму, сформованих польовим випаровуванням при температурах від 4.2 до 1200 К. Аналіз мікротопографії поверхні показує, що найбільш близька до ідеальної атомно-гладка поверхня формується при випаровуванні при криогенних температурах (рис. 2.4а и б). При підвищених температурах (рис. 2.4 в и г) спостерігається суттєва ерозія поверхні, пов'язана з особливостями проходження процесу поверхневої дифузії у

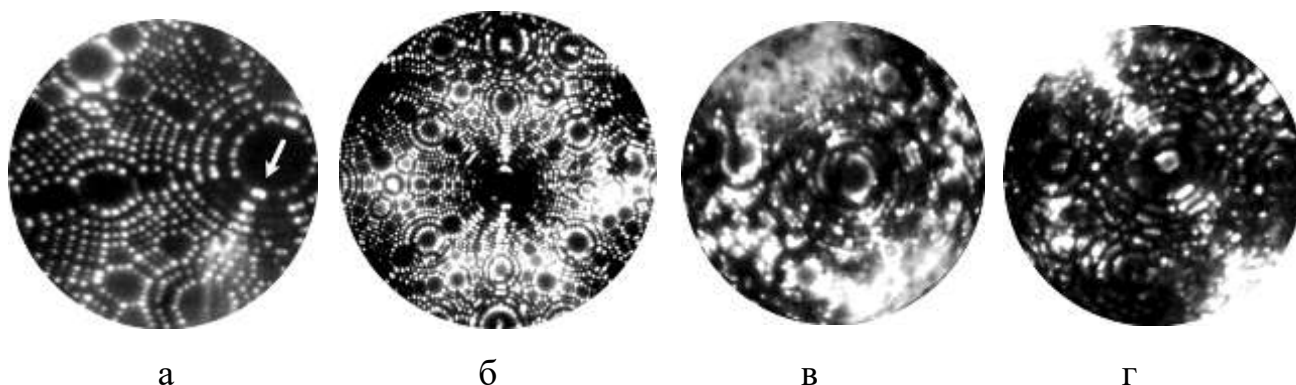


Рис. 2.4. Іонно-мікроскопічні зображення поверхні вольфрамових голчастих нанокристалів, сформованих польовим випаровуванням у високому вакуумі при 4.2 (а), 21 (б), 1050 (в) и 1200 К (г)

надпотужних електричних полях. Найдосконаліша атомно-гладка поверхня формується при польовому випаровуванні при 4.2 К. На поверхні розрізняються лише ті сходинки,

висота яких відповідна міжплощинним відстаням. Разом з тим, спостерігаються лінійні групи атомів, що знаходяться в метастабільних положеннях. Ці атоми характеризуються підвищеною яскравістю зображення (позначено стрілкою на рис. 2.4 а).

Проведенні експерименти показали, що використання техніки високопольового формування поверхні нанокристалів у високому вакуумі ефективно тільки для ультрагострих вістрійних нанокристалів з діаметром меншим за ~ 50 нм, які не містять дефектів кристалічної решітки. При формуванні голчастих нанокристалів більшого діаметру знижується продуктивність методу через можливість руйнування вістря під дією механічних напружень, що створюються сильним електричним полем, яке необхідне для польового випаровування у високому вакуумі. Відсоток вістрів, які витримали механічні напруження пондеромоторних сил електричного поля в процесі формування випаровуванням у вакуумі і в азоті при тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па істотно різняться. Кількість вістрів, які витримували процес формування випаровуванням в сильних електричних полях, зростала у 4-12 разів у разі стимулювання цього процесу азотом. Слід зазначити, що мінімальною стійкістю до пондеромоторних сил електричного поля характеризувалися немонокристалеві зразки. Стимулювання азотом знижує електричне поле, необхідне для випаровування до рівня макроскопічної міцності матеріалу. В результаті, ефективність методу формування поверхні польовим випаровуванням, стимульованим активним газом, для ультратонких вістрів є більш високою, ніж у випадку формування поверхні, що базується на польовому випаровуванні у вакуумі.

Суттєвим недоліком цієї модифікації високопольового методу обробки поверхні є також наявність істотних відхилень конфігурації вершини голчастих нанокристалів від напівсферичної, що відбувається через анізотропію польового випаровування. Поблизу центру грані $\{110\}$ спостерігається (рис. 2.5, а) сплюснення (відзначене трикутником), яке виявляється по локальному зниженню яскравості зображення, що типово для поверхні вольфраму, і формується ребро огранювання

уздовж зонної лінії [001] (лінія підвищеної яскравості, відзначена стрілкою). Еліптичність атомних сходинок на рис. 2.5,а вказує на наявність істотних відхилень конфігурації сформованої польовим випаровуванням вершини вістря від напівсферичності. При використанні голчастих нанокристалів в якості польових емітерів наявність відхилення від геометрично ідеальної напівсферичної поверхні приводить до нерівномірності дисторсії іонних та електронних пучків. Цей негативний ефект виникає через нерівномірність кривизни поверхні і, як наслідок, появи розходження локальних факторів стиску іонних пучків, які формують зображення

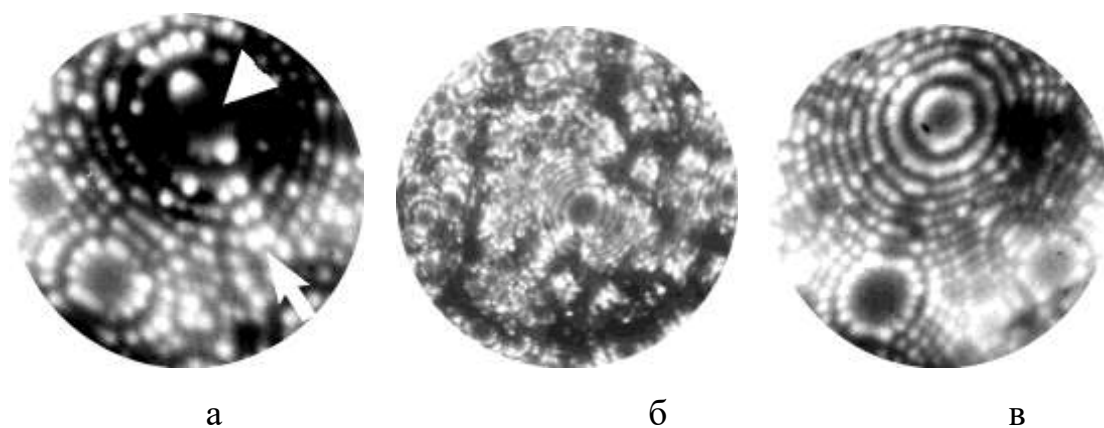


Рис. 2.5. Нанокристали вольфраму, сформовані польовим випаровуванням при 78 К у високому вакуумі (а), хімічному стимулюванні азотом при постійному (б) та змінному (в) потенціалах.

Як було встановлено раніше, збільшення тиску активних газів в польовому іонному мікроскопі знижає поріг польового випаровування металу до рівня напруженості поля, що відповідає початку іонізації активного газу. Газове стимулювання знижує електричне поле випаровування та механічні напруження до рівня макроскопічної міцності матеріалу. Завдяки цьому обробка поверхні голчатих нанокристалів методом стимульованого польового випаровування не супроводжується механічним руйнуванням. Але при застосуванні методу стимульованого польового випаровування виникають труднощі, пов'язані з

порушенням регулярності розташування поверхневих атомів і неконтрольоване формування наноканавок та інших порушень атомної топографії поверхні внаслідок польової ерозії (рис. 2.5 б). Ці порушення регулярності розташування атомів та інші порушення атомної топографії поверхні призводять до виникнення неоднорідності розподілу електричного поля над поверхнею голчастих нанокристалів і, як наслідок, до неоднорідності механічних напружень.

Робота, що проведена по оптимізації параметрів високопольової методики виготовлення та обробки поверхні вперше забезпечила можливість виготовлення голчастих нанокристалів вольфраму та молібдену з ідеальною напівсферичною і атомно-гладкою поверхнею [181]. Цей ефект досягнуто за рахунок формування поверхні польовим випаровуванням, яке активовано азотом при потенціалі, що забезпечує напруженість електричного поля в інтервалі (24–57) В/нм. Завершальна обробка поверхні здійснюється шляхом прикладення до зразка додаткового змінного потенціалу, який забезпечує модуляцію напруженості електричного поля в інтервалі (32–45) В/нм. Проведений аналіз встановив, що адсорбція активного газу (азоту) і польове травлення, активоване цим газом, здійснюються при різних напруженостях електричного поля. При напруженості поля 32 В/нм відбувається адсорбція азоту, а поверхня в цей момент практично не випаровується. При напруженості поля 45 В/нм відбувається польове травлення, стимульоване атомами адсорбованого азота. Для утворення додаткового змінного потенціалу, що забезпечував необхідну модуляцію напруженості електричного поля в інтервалі (32–45) В/нм, використовувався генератор з технічною частотою коливань (50 Гц). Критерієм формування ідеальної напівсферичної атомно-гладкої поверхні є наявність на іонно-мікроскопічних зображеннях системи концентричних кругових атомних сходинок (рис. 2.5 в). Крім того на поверхні не спостерігається ні сплюснення поблизу грані (110), ні огранювання уздовж зонної лінії [001], які є характерними при формуванні поверхні зразка в високому вакуумі (рис. 2.5. а).

2.4. Високопольова методика вимірювання міцності нанозразків *in situ*

Механічне навантаження зразків має місце при подачі на них постійного або імпульсного потенціалів. В даних експериментах тривалість електричного імпульсу складала $2 \cdot 10^{-8}$ с на рівні 0.8 амплітуди в межах від 0.5 до 7 кВ. Висота імпульсів відтворювалася в межах 7%. Імпульсна напруга подавалася на зразок за допомогою 50 Ом коаксіального кабелю, пов'язаного з високовольтним джерелом постійної напруги через електричну ємність 1000 пФ. Механічне тестування на міцність здійснювалось під дією сумарних електричних потенціалів (постійного і імпульсного). Для вимірювання швидкостей випаровування в інтервалі $10^4 - 10^6$ шар/с застосовувався імпульсний генератор з тривалістю імпульсів $1.5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ с.

Тоді як постійна напруга визначається з високим ступенем точності і відомою помилкою ($\pm 0.1\%$), визначення імпульсної напруги вимагає додаткового калібрування для мінімізації помилок, пов'язаних з ефектом множення напруги у високочастотних ланцюгах [40]. Корекція на посилення імпульсної напруги визначалася на базі даних про залежність швидкості польового випаровування від напруги. Аналізувалася зміна відношення висоти імпульсу до постійної напруги, відповідно однаковим швидкостям польового випаровування. При найвищих механічних навантаженнях імпульсна напруга вибиралася мінімальною, а постійна - максимальною, що забезпечувало точність визначення сумарної напруги близько 2%.

2.4.1. Калібрування механічного напруження, що індуковано електричним полем

Механічні напруження, діючі поблизу поверхні вістряних зразків, можуть бути розраховані за умови знання напруженості електричного поля в кожній точки поверхні. До теперішнього часу можна вважати повністю вирішеною лише задачу визначення поля напружень в півсферичній частині зразка та розрахунку в загальному виді нормальної компоненти напружень вздовж осі зразка [40]. Ці напруження грають

важливу роль в аналітичному забезпеченні визначення методами польової іонної мікроскопії міцності голчатих нанокристалів на розтяг.

При проведенні розрахунків вістря передбачається, що воно є вісесиметричним і атомно-гладким. Для визначення компоненти розтягнення нормального напруження σ_{zz} задамо конфігурацію вістря в циліндрових координатах у вигляді $r = R(z)$. Знайдемо σ_{zz} в нормальному до осі зразка перетині площиною $z = z_0$. Механічні сили, індуковані електричним полем, викликають появу розтягуючої сили

$$F_z = \iint \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \cos \alpha ds, \quad (2.1)$$

де ds – елемент площі поверхні, нормаль до якої складає кут α з віссю z . Інтеграл береться по ділянці поверхні зразка від вершини до площини $z = z_0$. Представимо ds як $2\pi r dl$ і, відповідно

$$F_z = \int_0^{r_0} \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \frac{dr}{dl} 2\pi dl = \int_0^{r_0} \pi \varepsilon_0 E^2 dr, \quad (2.2)$$

де $r_0 = R(z_0)$ – радіус-вектор поверхні в перетині площиною $z = z_0$.

Для визначення потенційного поля біля поверхні вістряного зразка запропонований ряд моделей: параболічна, гіперболічна і «сфера-на-конусі». Ці апроксимації не у всіх випадках забезпечують достатню точність опису поля реальних емітерів. Найбільшу точність забезпечує остання модель. Проте для її використання необхідне залучення спеціальних функцій, відомі апроксимації яких дають чисельні значення в обмеженому діапазоні параметрів. Найгнучкіші моделі використовують лише елементарні функції [40], засновані на апроксимації конфігурації поверхні вістрів екіпотенціалами, які утворені розподілом зарядів. Конфігурації тягнутих електродів, як правило, описуються тими ж сімействами екіпотенціалей, що і вістряний зразок. В той же час є деякі особливості геометрії електродів, які не можуть бути описані в рамках існуючих моделей. З урахуванням

цих зауважень найзручнішою для вирішення задач, пов'язаних з розрахунками механічних напружень, є модель атомно-гладких вістряних емітерів Березняка і Слезова [151].

Щільність механічних сил на півсферичній частині зразка розраховувалася із співвідношення

$$\sigma = \varepsilon_0 \frac{\langle F \rangle^2}{2} = \varepsilon_0 \frac{F_0^2}{2} \left(\frac{V_0 + V_p}{V_0} \right)^2, \quad (2.3)$$

де ε_0 - електрична постійна; $\langle F \rangle$ - усереднена напруженість електричного поля при сумарному значенні напруги V ; V_0 і F_0 - напруга і напруженість електричного поля, відповідні порогу низькотемпературного випаровування тестованого матеріалу. За межу міцності приймалася напруженість поля σ , що витримується кристалом перед руйнуванням, яке реєструється по стрибкоподібному збільшенню діаметра зразка у вершини і формуванню характерних іонно-мікроскопічних фрактограм або по зникненню зображення. Усереднена напруженість електричного поля визначалася як

$$\langle F \rangle = \left[\frac{\sum_k F_k^2 S_k}{\sum_k S_k} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

де F_k – локальна напруженість електричного поля над ділянкою поверхні S_k . Анізотропія польового випаровування при 78 К приводить до значення $\langle F \rangle = 1.10F_{110}$, де F_{110} – локальна напруженість поля на грані $\{110\}$. Для визначення погрішності розрахунку густини механічних сил, що приводять до руйнування нанокристала, розв'язувалося диференціальне рівняння, що описує зміну напруженості поля, пов'язану з неконтрольованим збільшенням радіусу кривизни зразка унаслідок випаровування при імпульсному навантаженні. На відстанях від вершини порядку радіусу вістря r_0 зберігається віртуальний гідростатичний стан і $\sigma_{zz} = \sigma_{rr} = \langle \sigma_s \rangle$. Тут $\langle \sigma_s \rangle$ - середнє індуковане поверхневими силами напруження в півсферичній частині зразка. Напружений стан в області черешка ($z \gg r_0$) відповідає випробуванням на одновісне розтягування.

2.4.2. Вимірювання швидкостей польового випаровування нанокристалів при імпульсних випробуваннях

Швидкість польового випаровування визначалась підрахунком числа імпульсів m , необхідних для випаровування атомного моношару:

$$K_n = \frac{1}{m\tau}, \quad (2.5)$$

де τ – тривалість імпульсу.

В процесі польового випаровування збільшується радіус вістря i , відповідно, падає напруженість електричного поля. Цей ефект затушення вістрів був використаний для визначення швидкості випаровування в інтервалі $10^8 - 10^9$ шар/с ($K_n > 1/\tau$). Припускаючи, що зразок може бути апроксимований півсферою, яка сполучається з конічним черешком, можна показати, що електричне поле падає лінійно з кількістю випарованих атомних шарів за умови, що робоча напруга підтримується постійною. Зміна радіусу кривизни в процесі випаровування визначалася з використанням даних по польовому випаровуванню із швидкістю $K_o = 10^{-2}$ шар/с. Швидкість польового випаровування K_n задається рівнянням Арреніуса [40]

$$K_n = v_{hkl} \exp\left(\frac{-Q_n(F)}{kT}\right), \quad (2.6)$$

де v_{hkl} – фактор, що визначається вірогідністю електронних переходів і частотою коливань поверхневих атомів. Швидкість польового випаровування вимірюється в одиницях атомних шарів в секунду. Абсолютна швидкість польового випаровування поверхневих атомів у вигляді n -кратно заряджених іонів χ_e , в одиницях с^{-1} , пов'язана з K_n співвідношенням

$$\chi_e = C_{hkl} K_n \quad (2.7)$$

де C_{hkl} – геометричний фактор, приблизно рівний числу атомів на грані (hkl).

Енергія активації $Q_n(F)$ може бути визначена з моделі сил зображення [184]. При помірних полях v_{hkl} є слабкою функцією F і звичайно приймається постійною. Проте при напруженостях поля F_{e0} , де $Q_n(F_{e0}) = 0$, швидкість випаровування K_n повинна дорівнювати v_{hkl} . Для $F \geq F_{e0}$ польова залежність швидкості випаровування визначається передекспоненційним фактором v_{hkl} , який є слабкою монотонною функцією F [184]. Польова залежність випаровування поверхневих шарів, зміряна для молібдену Цонгом [185], показала, що умова $Q_n(F_{e0}) = 0$ відповідає $F_{e0} = 53$ В/нм; для вольфраму $F_{e0} = 6.0$ В/нм. Всі відомі вимірювання відповідають швидкостям випаровування, що лежать в інтервалі K_0 до K_{e0} [40]. Беручи до уваги, що найбільша швидкість випаровування, відповідна полям, при яких відбувається механічне руйнування зразків, лежить за межами цього інтервалу, в даній роботі була зроблена спроба вперше дослідити кінетику високошвидкісного випаровування молібдену при $F \geq F_{e0}$.

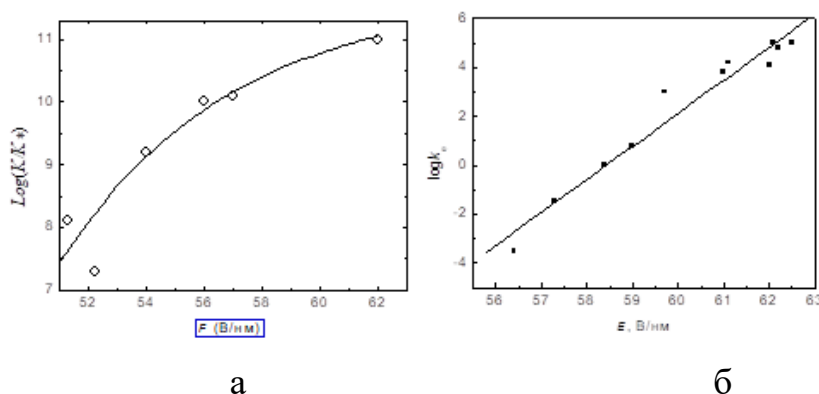


Рис.2.6. Логарифмічна залежність швидкості випаровування від напруженості електричного поля для $\langle 110 \rangle$ -орієнтованих нанокристалів молібдену (а) та вольфраму (б).

На рис. 2.6 представлені вимірювання швидкості випаровування при 78 К. Відносна швидкість випаровування атомних площин (110) виражена як функція $\text{Log}[K_n(F)/K_0]$ від F для Мо (а) та W (б). Інтерполяційна крива відповідає рівнянню

$$\text{Log}\left(\frac{K_n}{K_0}\right) = a_1 - a_2 \exp\left(\frac{f_1 - F}{f_2}\right), \quad (2.8)$$

де $a_1 = 11.7$, $a_2 = 208$, $f_1 = 28.43$ В/нм і $f_2 = 5.83$ В/нм.

Максимальне значення C_{hkl} в наших експериментах було порядку 10^3 і, відповідно, абсолютна швидкість випаровування досягала значень 10^{12} с⁻¹. Ця величина близька до максимального теоретичного значення $\chi_e = 10^{13}$ с⁻¹, відповідного частоті коливань поверхневих атомів.

2.4.3. Формування просторового заряду при високих швидкостях випаровування та його вплив на напруженість поля поблизу нановістря

При високих швидкостях випаровування може формуватися просторовий заряд, що має вплив на напруженість поля поблизу поверхні емітера. Для дослідження цього ефекту, який знижує точність вимірювання механічних напружень, необхідно було провести детальну оцінку зміни напруженості поля, пов'язаного з просторовим зарядом. Батраків і ін. [186] отримали рішення рівняння Пуассона для голчатих електродів, що знаходяться в полі просторового заряду, створюваного електронним струмом I . Було показано, що реальне поле на поверхні голчатого емітера може бути виражено в термінах аналітичної апроксимації для сферичного вакуумного діода:

$$F = F_g - \frac{I}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{m}{2qV} \right)^{1/2} \ln \frac{4R}{r_0}, \quad (2.9)$$

де F_g – геометричне електричне поле (поле, знайдене при рішенні електростатичної задачі), m і q – маса і заряд частинок, R – відстань між катодом і анодом.

Геометричне поле на вершині вістряного зразка задається рівнянням [180]

$$F_g = \frac{V}{k_f r_0}, \quad (2.10)$$

де k_f – геометричний польовий фактор, залежний від кута конуса (звичайно приймається рівним 2.5). Густина іонного струму в процесі польового випаровування дорівнює

$$J = \frac{K_n n e}{S_0}, \quad (2.11)$$

де S_0 – зворотна атомна поверхнева густина. Отже, для польової емісії рівняння (2.10) приводиться до виразу

$$F_a = F_g - \frac{K_n(F_g)}{\varepsilon_0 S_0} \left(\frac{ne r_0 m}{2F_g k_f} \right)^{1/2} \ln \frac{4R}{r_0}, \quad (2.12)$$

де F_a – реальне позитивне електричне поле на вершині зразка і e – елементарний заряд. При імпульсному навантаженні атоми молібдену випаровуються у вигляді двозарядних іонів ($n = 2$). Для польового випаровування молібденових голчатих зразків, орієнтованих вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$, S_0 дорівнює $7.1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Рівняння (2.12) використовувалось для аналізу ефекту просторового заряду, що супроводжує інтенсивне польове випаровування в процесі імпульсних механічних випробувань голчатих зразків.

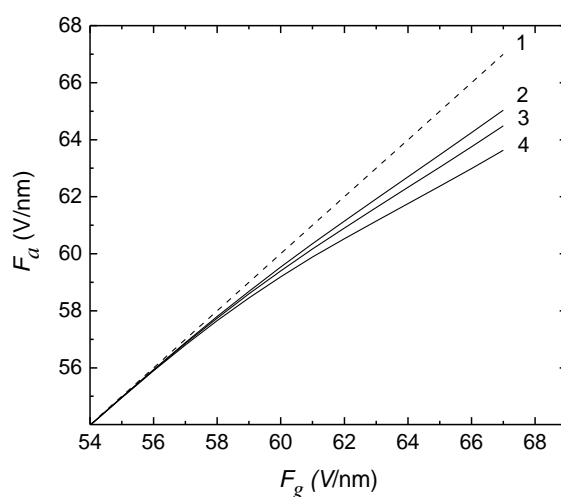


Рис. 2.7. Залежність реального поля на поверхні молібденового зразка від геометричного поля. 1 – геометричне поле, 2, 3 і 4 – поле, розраховане з рівняння (2.12) для r_0 , рівних 14, 25 і 50 нм, відповідно.

Напруженість поля F , що приведена на рис. 2.7, визначена без урахування можливого впливу просторового заряду випарованих іонів і, отже, відповідає F_g . За умови, що іонна емісія описується рівняннями (2.9) - (2.12), характер залежності $F_a(F_g)$ указує на часткове екранування вістрів просторовим зарядом для $F_g > 55 \text{ В/нм}$. Аналітична залежність $F_a(F_g)$ дана для значень радіусів кривизни на вершині

емітерів, що дорівнюють 14, 25 і 50 нм. Порівняння кривих 1, 2 і 3 показує, що вплив просторового заряду стає істотним при відносно великих значеннях r_0 . Ефекти, пов'язані з просторовим зарядом, при $F_g \leq F_{e0}$ нехтуючи малі для всіх значень радіусів кривизни. Криві 2 і 3 відповідають механічним випробуванням зразків при максимальній швидкості супутнього польового випаровування. Середня напруженість поля при високопольовому механічному навантаженні задається рівнянням (2.4) і визначається з урахуванням відмінності значень F_g і F_a , приведених на рис. 2.7 для молібдену та на рис.2.8 для вольфраму

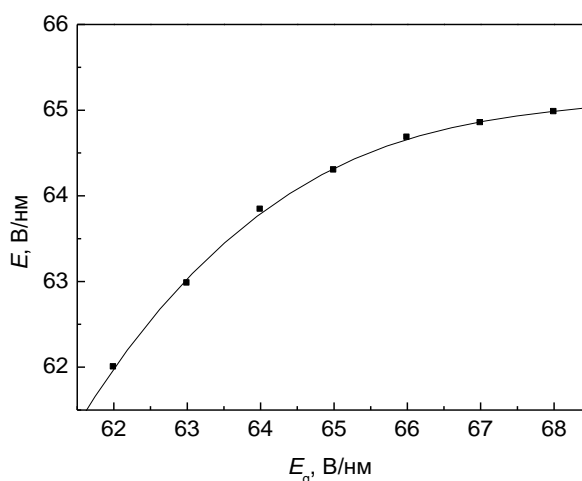
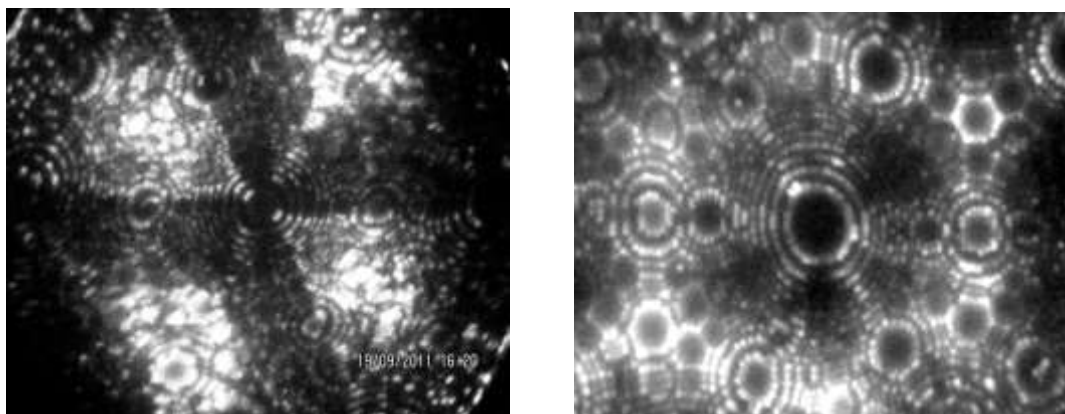


Рис. 2.8. Розрахункова залежність напруженості електричного поля над вершиною вольфрамового нанокристала від геометричної напруженості поля при високошвидкісному імпульсному польовому випаровуванні.

На рис. 2.9. приведені іонні зображення молібденового зразка радіусу 36 нм (а) та вольфрамового нанокристалу радіусу 25 нм (б), сформованих польовим випаровуванням. Ці зображення відповідають ідеальній структурі з ОЦК-решіткою без дислокацій і мікротріщин. Такі зображення були характерні для всіх $\sim 10^4$ перетинів, отриманих методом пошарового польового випаровування. Треба враховувати, що відстань між дислокаціями в даних матеріалах становить дистанцію порядку 300 нм, а діаметри зразків і відстані, на яких реалізуються граничні



а

б

Рис. 2.9. Польові іонні зображення нанокристалів Мо (а) та W (б), орієнтованих вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$, при 78 К.

розтягуючи напруження, лежать в інтервалі 25 - 90 нм. Більш того, ковзаючи дислокації схильні до переміщення від механічних напружень, що індуковані електричними полями. Тобто більшість присутніх на вершині голчатих нанозразків дислокацій виходить на поверхню під дією електричного поля та сил зображення. Таким чином, високопольові механічні випробування таких голчатих нанокристалів дають інформацію про їх ідеальну міцність тому, що ще до моменту руйнування верхівка зразка набуває надміцного стану .

2.5. Використання методу молекулярної динаміки із застосуванням багаточасткових потенціалів взаємодії для моделювання радіаційної ерозії поверхні

Для дослідження фізичної природи елементарних актів радіаційної пошкоджуваності поверхні при опроміненні наномонокристалів прискореними іонами і нейтральними атомами інертних газів використовувався модифікований нами пакет програм математичного моделювання методом молекулярної динаміки (МД) Каліпсо, розроблений раніше Каролевским і апробований в численних роботах з радіаційного ерозії поверхні. Пакет МД програм Каліпсо заснований на чисельному рішенні системи рівнянь, що описують еволюцію ансамблю

взаємодіючих атомів, що складають розрахунковий блок. Ця система рівнянь Ньютона базується на використанні складових багаточасткових потенціалів міжатомної взаємодії, враховуючих екранування кулонівського відштовхування. Екранування кулонівської взаємодії враховувалося при малих відстанях між ядрами атомів. При міжатомних відстанях, порівнянних з рівноважними довжинами хімічного зв'язку застосовувався притягуючий багаточастинковий потенціал сильного зв'язку (ТВ-potential).

В перехідній області притягуючий і відштовхуючий потенціали міжатомної взаємодії представлялися табульованими інтерполяційними функціями. На відстанях, більших ніж міжатомні, ТВ потенціал плавно занулявся з використанням функції обрізання. При цьому занулялися і перші похідні по відстані. У наших комп'ютерних експериментах використовувалися потенціали взаємодії атомів інертного газу з атомами мішені W - He:

$$V(r_{ij}) = (z_i z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}) \sum_{k=1}^4 C_k \exp(-b_k r_{ij} / a), \quad (2.13)$$

тобто екранований кулонівський потенціал (радіус обрізання $R_c = 4.97$). Залежно від верхнього k потенціали зветься або ZBL, або Мольєра-Лінхарда. W-W (потенціал сильного зв'язку, радіус обрізання 4.48 \AA).

$$U_s = \sum_i (E_i^R + E_i^B), \quad (2.14)$$

$$E_i^R = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij}(r_{ij}), \quad (2.15)$$

$$E_i^B = - \left(\sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) \right)^{1/2}, \quad (2.16)$$

де

$$U_{ij}(r_{ij}) = A \exp(-p(r_{ij}/r_0 - 1)), \quad (2.17)$$

$$\Phi(r_{ij}) = \xi^2 \exp(-2q(r_{ij}/r_0 - 1)). \quad (2.18)$$

У програму моделювання вносилися дані про масу і хімічну природу атомів нанокристалів, що досліджувалися, геометрію розрахункового осередка, моделюючого металеву мішень, його розміри і орієнтацію опромінюваної поверхні, вугли атаки падаючої частинки, її атомну масу і кінетичну енергію. Чисельне інтегрування системи рівнянь Ньютона в кодї Каліпсо здійснюється з використанням апроксимації Верле, яка характеризується високими параметрами точність-продуктивність, більш стійкими, ніж порівняно простий класичний метод Ейлера. Проведені розробниками коду Каліпсо розрахунки з використанням апроксимації Верле, задовільно узгоджуються з відомими аналітичними рішеннями для найпростіших механічних систем.

При вирішенні завдань з радіаційного ерозією поверхні задавалися протяжність поверхневого моношару і його орієнтація, кількість шарів в моделюємому нанокристалі, складеному з не менше 10^4 атомів, час включення термостату, зазвичай розташованого на не опроміненої стороні нанокристалу, температура термостату і час зупинки розрахунків (зазвичай 5-30 пс). При внесенні суттєвих змін до граничних і початкових умов моделювання проводився аналіз стійкості отриманих результатів до зміни розмірів кристалів. У більшості випадків реєструвалося відсутність артефактних розмірних ефектів.

Для визначення енергетичних втрат і довжин пробігу прискорених атомів інертних газів використовувалася стандартна програма SRIM. За допомогою цієї програми проведені розрахунки: коефіцієнтів відбиття атомів інертних газів при різних енергіях, коефіцієнтів розпилення мішені при нормальних кутах падіння бомбардуємих частинок і коефіцієнтів розпилення при ковзному бомбардуванні.

Результати зіставлялися з даними моделювання в наближенні потенціалів сильного зв'язку. За допомогою програми SRIM проведені розрахунки основних радіаційних ефектів, що виникають при бомбардуванні вольфраму гелієм і для ряду параметрів опромінення проведено зіставлення з еталонними вимірами, представленими у вигляді таблиць і графіків.

2.6. Висновки до другого розділу

Таким чином, у другому розділі розглянуті головні методичні аспекти роботи: використана апаратура и методики польових іонно мікроскопічних досліджень и математичного моделювання, що створювали методичну базу, адекватну меті і задачам роботи. Розроблен комплекс апаратури для іонно-мікроскопічних досліджень структури та фізичних властивостей нано- і пікооб'єктів:

1. Сконструйовано польовий іонний мікроскоп зі шлюзуванням зразків, що дозволило реалізувати при 5 К теоретичний рівень контрастності і розрізнення зображень.

2. Розроблено та виготовлено малогабаритне джерело прискорених моноенергетичних атомів інертних газів вбудоване в вакуумну камеру польового іонного мікроскопу. Вдосконалена методика опромінення іонами інертних газів із енергетичним спектром, близьким до плазмового.

3. Розроблені і вдосконалені методи високопольових досліджень, що забезпечили можливість досягнення необхідного рівня розрізнення та продуктивності іонно-мікроскопічних досліджень.

4. Оптимізовані умови модифікування поверхні голчатих зразків *in situ* в камері польового мікроскопа, що дозволило збільшити об'єм досліджених зразків та відновлювати високий рівень розрізнення іонних зображень.

Описані в розділі 2 результати опубліковані в роботах автора [181-183,187,221] і доповідалися на конференції [257].

РОЗДІЛ 3. ВИСОКОПОЛЬОВЕ ФОРМУВАННЯ ШКОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ І ОСОБЛИВОСТІ РЕАЛІЗАЦІЇ ГРАНИЧНОГО РОЗРІЗНЕННЯ ЇХ ПОЛЬОВИХ ІОННИХ ЗОБРАЖЕНЬ

В 1956 р. криогенний польовий іонний мікроскоп (ПІМ), розроблений Мюллером на базі його попередника – польового емісійного електронного мікроскопа (ПЕЕМ), уперше забезпечив можливість спостереження атомної структури твердих тіл [188]. У той час, як просторове розрізнення ПЕЕМ через дифракцію електронів було обмежено приблизно 20 \AA , розрізнення ПІМ при нормальних умовах експлуатації становило $2.5\text{-}3.0 \text{ \AA}$, що забезпечувало розрізнення найближчих атомів у кристалічній решітці досліджених матеріалів. Подальше удосконалення мікроскопа не привело до істотного поліпшення розрізнення ПІМ [40]. Нова ера в мікроскопії почалась з застосування в просвічуючих електронних мікроскопах монохроматичних польових електронних джерел і коректорів аберації об'єктивних лінз [189]. У результаті був переборений субангстремний бар'єр розрізнення. Однак в останні роки і ПІМ та ПЕЕМ також зарекомендували себе, як унікальні засоби дослідження низькорозмірних наноструктур. Завдяки загальній тенденції до підвищення розрізнення ПІМ і ПЕЕМ, що пов'язана з мініатюризацією голчастих нанозразків, ці мікроскопи продемонстрували високу ефективність для візуалізації та ідентифікації вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [190,191] і лінійних атомних ланцюжків [192]. Просторове розрізнення ПЕЕМ при цьому було підвищено з $20\text{-}30 \text{ \AA}$ до 3 \AA – розрізнення, яке є характерним для польових іонних мікроскопів.

На високорозрізненні зображеннях скануючих тунельних мікроскопів (СТМ) та криогенних ПІМ і ПЕЕМ зазвичай атоми мають вигляд більш-менш розмитих плям. Однак за допомогою криогенного ПЕЕМ нами була продемонстрована можливість не тільки реєстрації атомів, але й одержання кількісної інформації про конфігурацію індивідуальних атомних орбіталей з розрізненням близько 1 \AA (див.

Розділ 4). Слід відзначити, що ПММ зображення об'єктів звичайного субмікронного діапазону мають на порядок більш високе розрізнення ніж ПЕЕМ зображення [40]. Беручи до уваги цей факт і останні досягнення в розрізненні польових електронних зображень ($\sim 1\text{\AA}$) було порушено питання про можливість збереження цього співвідношення і при дослідженні нано- та пікозразків. Наведені в цьому розділі експериментальні дані дають позитивну відповідь на це питання й демонструють можливість досягнення межі розрізнення польового іонного мікроскопа на рівні 0.25\AA , що суттєво краще латерального розрізнення сучасних мікроскопів. Як буде зазначено нижче, це безпрецедентне просторове розрізнення дає можливість прямого визначення структури об'єктів субнанометрового масштабу, а саме лінійних моноатомних ланцюжків, елементарних нанострічок одноатомної товщини і вуглецевих субнанотрубок. Крім цього польова іонна мікроскопія надвисокого розрізнення дає можливість одержати інформацію на субангстремному рівні о стереоконформаційних перетвореннях та торсіонних коливаннях моноатомних вуглецевих ланцюжків зі зламами.

3.1. Формування атомно-гладкої поверхні металевих нано- та пікотітонів шляхом польового випаровування, стимульованого активними газами

Нано- та пікотітони — це вістрійні емітери, на поверхні яких сформовані напівсферичні нановиступи, що створюють високі градієнти потенціалу і забезпечують високу локалізацію польової та тунельної емісії. Нанотітони використовуються в мікро- і наноелектроніці, як джерела електронів та іонів, принцип дії яких базується на явищах польової електронної емісії та польової іонізації газів. Нанотітони характеризуються оптимальним поєднанням високого ступеня локалізації емісії та вібростійкості, що необхідно для реалізації високої роздільної здатності нанотехнологічних пристроїв, заснованих на скануванні вздовж оброблюваної поверхні. Нано- та пікотітони застосовуються, як монохроматичні точкові джерела електронів для електронної мікроскопії на просвіт,

а також в якості мікрозондів для скануючої тунельної мікроскопії та електронно-оптичних літографічних систем.

Раніше було встановлено [193,194], що збільшення тиску активних газів в камері іонного мікроскопу зменшує поріг польового випаровування металу до напруженості поля, яка відповідає початку іонізації активного газу. Цей ефект дозволяє створювати на поверхні голчатих зразків нано- та пікотітони внаслідок вибіркового травлення периферійних ділянок голчастих зразків. Цілеспрямоване травлення здійснюється в газовому середовищі, яке стимулює польове випаровування при тиску понад 10^{-3} Па. Контроль здійснюється шляхом варіювання робочої напруги, що забезпечує утримання напруженості електричного поля в інтервалі значень від порога іонізації хімічно активного газу до порогової напруженості поля випаровування металу у високому вакуумі ($P < 10^{-3}$ Па).

При стимулюванні польового випаровування газом механічні напруження Максвелла, що діють на зразки, не підіймаються вище рівня макроскопічної міцності матеріалу. Завдяки цьому подібна обробка не супроводжується механічним руйнуванням. Але при застосуванні методу стимульованого польового випаровування внаслідок польової ерозії виникають деякі порушення атомної топографії поверхні. Ці порушення призводять до виникнення неоднорідності розподілу електричного поля над поверхнею голчастих нанокристалів і, як наслідок, до появи неоднорідних механічних напружень. В якості приклада на рис. 3.1 показано формування нанотітона в присутності активного газу.

Аналіз польових іонних зображень поверхні зразків, сформованих польовим випаровуванням в активних газах, показав, що на поверхні відсутні виступи висотою більше, ніж моноатомні. Суттєвим недоліком цієї модифікації високопольового методу обробки поверхні є наявність істотних відхилень конфігурації вершини голчастих нанокристалів від напівсферичної, що пов'язано з анізотропією польового випаровування. Це, зокрема, призводить до неоднорідного розподілу напруженості електричного поля над тітоном і, як наслідок, до неоднорідності польовий емісії (рис. 3.1). Фотографія на рис. 3.1 г ілюструє цю

неоднорідність. Яскравість зображення атомів на грані (110) сформованого тітона варіюється від максимальної до нульової, що відповідає локальній напруженості поля 45 В/нм та 22 В/нм.

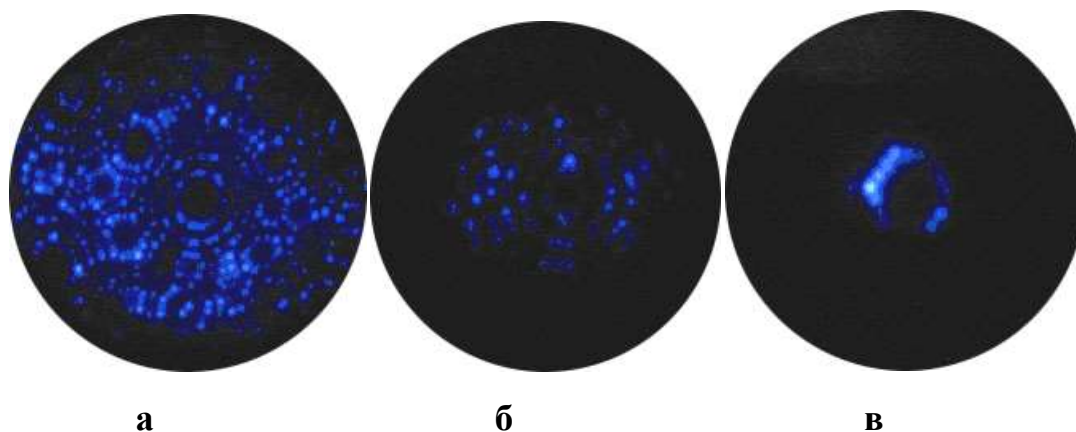


Рис.3.1. Формування нанотітона польовим випаровуванням в атмосфері азоту при тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Іонно-мікроскопічні зображення (а) - (в) отримані з інтервалом 3-4 хв; напруженість поля над вершиною тітона під час формування підтримувалася на рівні 45 В / нм.

З метою оптимізувати параметрів високопольової методики виготовлення нанотітонів був розроблений спосіб польовий обробки поверхні металу, який забезпечив можливість виготовлення голчастих нанокристалів вольфраму та молібдену з ідеальною напівсферичною и атомно-гладкою поверхнею [181]. Цей ефект формування досконалої поверхні було досягнуто, за рахунок прикладення до зразка додаткового змінного потенціалу, що забезпечував модуляцію напруженості електричного поля в інтервалі (32–45) В/нм в режимі активованого азотом польового випаровування. В низькій фазі напруженості поля при 32 В/нм поверхня практично не випаровується, а відбувається тільки адсорбція азоту. А вже при підйомі напруженості поля до 45 В/нм має місце легке польове травлення, що викликається адсорбованим азотом, яке і формує ідеальну поверхню. При формуванні ідеальної напівсферичної поверхні на іонно-мікроскопічних

зображеннях з'являється система концентричних кругових атомних сходинок, а зонна лінія, яка є характерною при виготовленні в високому вакуумі, відсутня.

3.2. Високопольове формування та польова іонна мікроскопія пікорозмірних вуглецевих об'єктів

До класичних пікорозмірних об'єктів можна віднести моноатомні вуглецеві ланцюжки (карбіни), що володіють рядом унікальних фізичних властивостей. В даному дослідженні для виготовлення ланцюжків використовувалися комерційні високомодульні поліакрілонітрільні (ПАН) волокна типу "Ровілон" з температурами графітізації 900, 1500, 2000, 2600° С та графітові волокна, отримані піролітичними засобами [192,195,196]. Експерименти виконувалися в польовому емісійному мікроскопі при 5К в умовах надвисокого вакууму. Контрольоване формування вуглецевих атомних ланцюжків на вершині мезоскопічного вістря відбувалося в результаті розвитку високопольового анравелінгу [3,192]. Анравелінг - це процес розплутування краю графенового листа шляхом послідовного розриву міжатомних зв'язків, що призводить до утворення одновимірного моноатомного вуглецевого ланцюжка. Процес нагадує розплутування нитки з краю рукава светра і є переходом вуглецю з sp^2 -гібридного стану у sp^1 . Атомні ланцюжки були отримані при низьких температурах в умовах високого вакууму під дією позитивної електричної напруги 0.5-25 кВ. У процесі такої обробки напруженість електричного поля підтримувалася постійною на рівні 10^{11} В/м. Експерименти виконувалися у високовакуумній камері при тиску $1 \cdot 10^{-7}$ Па.

Для аналізу механізму формування зображень атомних ланцюжків у сильних електричних полях було проведено математичне моделювання процесу анравелінга методом молекулярної динаміки із залученням потенціалу Терсоффа - Бреннера [198]. Сила електричного поля (напруження Максвелла), що робить осьовий натяг, додавалася до кінцевого атома ланцюжка і при моделюванні становила 1-5 нН. Взаємодія між монослоями графіта (графенами), яка визначається слабкими силами

Ван-дер-Ваальса, при моделюванні не враховувалася. Модель графена, яка використовувалася при обчислюванні, містила в собі 33 взаємодіючих і 30 граничних атомів, розташованих в конфігурації «зигзаг». Жорсткі граничні умови на краях графена утримували граничні атоми в вузлових положеннях. Враховуючи, що формування іонного зображення пов'язане з обміном кінетичною енергією між атомом зображуючого газу і ланцюжком, який має достатньо малу масу та високу гнучкість, проводилися розрахунки енергії коливань кінцевого атома ланцюжка в процесі такої взаємодії.

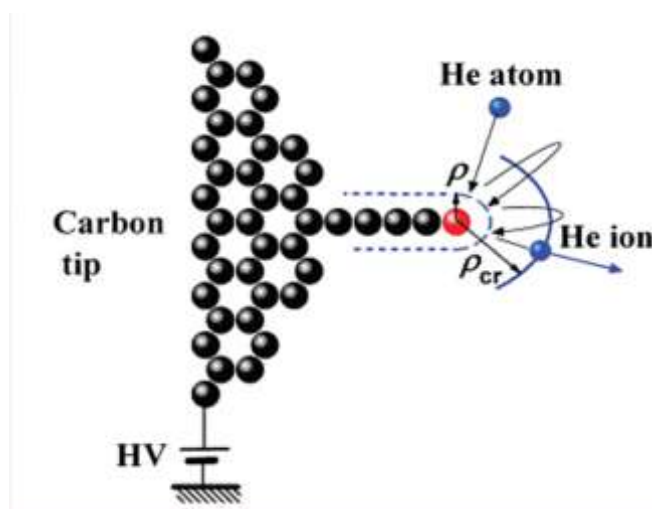


Рис. 3.2. Польова іонна мікроскопія моноатомного вуглецевого ланцюжка, який закріплений на графітовому параболічному вістрі. Блакитною лінією відзначене положення еквіпотенціальної критичної поверхні.

На рис. 3.2 наведено схематичне зображення польового іонного мікроскопа зі зразком у вигляді атомного ланцюжка, закріпленого на графітовому параболічному вістрі з радіусом кривизни r_0 в інтервалі 0.5-2 мкм, який розташований напроти люмінесцентного екрана. Польове іонне зображення на екрані створюється іонами гелію, що утворюються поблизу вістрійного зразка в області максимальної напруженості електричного поля. У сильних електричних полях атоми зображуючого газу поляризуються і притягуються до вершини зразка, в результаті

чого потік газу, що досягає досліджуваної поверхні, суттєво перевершує значення, які передбачаються кінетичною теорією газів. Завдяки поляризаційним ефектам потік зображуючого газу виявляється «перегрітим». При зіткненні з атомним ланцюжком кінетична енергія атома газу дорівнює сумі термічної енергії, яка

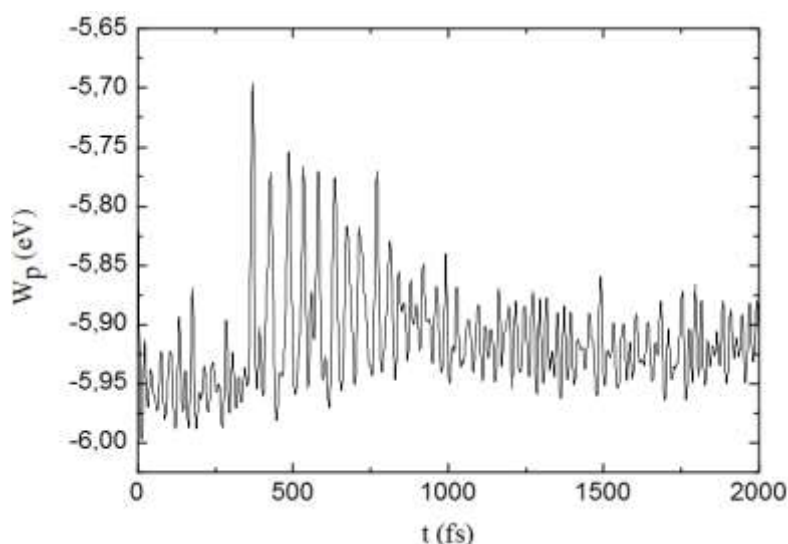


Рис. 3.3. Енергія коливань кінцевого атома лінійного ланцюжка, що індуковані бомбардуванням поляризованим атомом гелію.

обумовлена температурою газу та енергією поляризації в електричному полі F , та виражається співвідношенням:

$$W = \frac{\alpha}{8\pi\epsilon_0} F^2 \quad (3.1)$$

де α – поляризованість атома, ϵ_0 – електрична стала. Термічна енергія визначається в основному температурою стінок внутрішньої камери мікроскопа (~5K або 80 K). В результаті зіткнень атом газу втрачає енергію, наближаючись до термодинамічної рівноваги (Рис. 3.3). Протягом процесу акомодатії атом газу здійснює багаторазові стрибки, що передують процесу його польової іонізації (рис. 3.2). Явище польової іонізації, що лежить в основі польової іонної мікроскопії, було вперше передбачене та квантовомеханічно розраховане Оппенгеймером [199] в 1928 році незабаром після того, як Гамов пояснив радіоактивний розпад тунельним ефектом [200], а

Фаулер і Нордгейм [201] побачили в автоелектронній емісії з металів ще один прояв квантовомеханічного проникнення крізь бар'єр.

3.3. Аналітична модель формування польового іонного зображення атомів з розрізненням в далекій субангстремній області

Польова іонізація зображуючого газу поблизу металу може мати місце тільки при досягненні напруженості електричного поля порядку декількох десятків В/нм, коли енергетичний рівень електрона буде розташований вище рівня Фермі провідника, щоб електрон, який тунелює, міг бути прийнятий на незайнятий енергетичний рівень метала. Ця умова виконується на деякій критичній відстані ($\Delta\rho_{cr}$) від поверхні, ближче якої іонізація відбуватися не може, тому що в цьому разі електрон в основному стані атома гелія буде розташований нижче рівня Фермі. За принципом Паулі в цьому випадку метал не зможе прийняти новий електрон ні на один із зайнятих енергетичних рівнів. Блакитною лінією на рис. 3.2 відзначене положення еквіпотенціальної критичної поверхні.

У традиційній польовій іонній мікроскопії, що досліджує вістрійні об'єкти з радіусами кривизни у вершини в інтервалі 10 – 100 нм, напруженість електричного поля F у зоні іонізації звичайно є сталою величиною і критична відстань іонізації $\Delta\rho_{cr}$, що є також відстанню максимальної ймовірності тунельного проходження електрона, виражається співвідношенням

$$\Delta\rho_{cr} = (I - \phi) / eF, \quad (3.2)$$

де ϕ – робота виходу з поверхні провідника, I - енергія іонізації зображуючого атома. З рівняння (3.2) випливає, що для більшої частини газів, які використовуються у польовій іонній мікроскопії, значення $\Delta\rho_{cr}$ перебувають в інтервалі 4–8 Å. Як було показано в роботі [196], це рівняння не може бути застосовне для опису польової іонізації над зразками з розмірами в субнанометровій області. Для моноатомних вуглецевих ланцюжків повинна бути прийнята до уваги

наявність при верхівці ланцюжка сильної залежності локальної напруженості електричного поля від відстані до модельної електричної поверхні:

$$e \int_{\rho}^{\rho_{cr}} F(r) dr = I - |E_{НОМО}|. \quad (3.3)$$

Тут ρ – радіус кривизни модельної електричної поверхні на вершині зразка і $\rho_{cr} = \rho + \Delta\rho_{cr}$; робота виходу φ для вуглецевих нанодротів дорівнює енергії верхньої зайнятої молекулярної орбіталі ВЗМО [32]. Чисельні розрахунки рівняння (3.3) показують, що $\Delta\rho_{cr}$ суттєво залежить від напруженості поля на критичній поверхні та потенціалу іонізації.

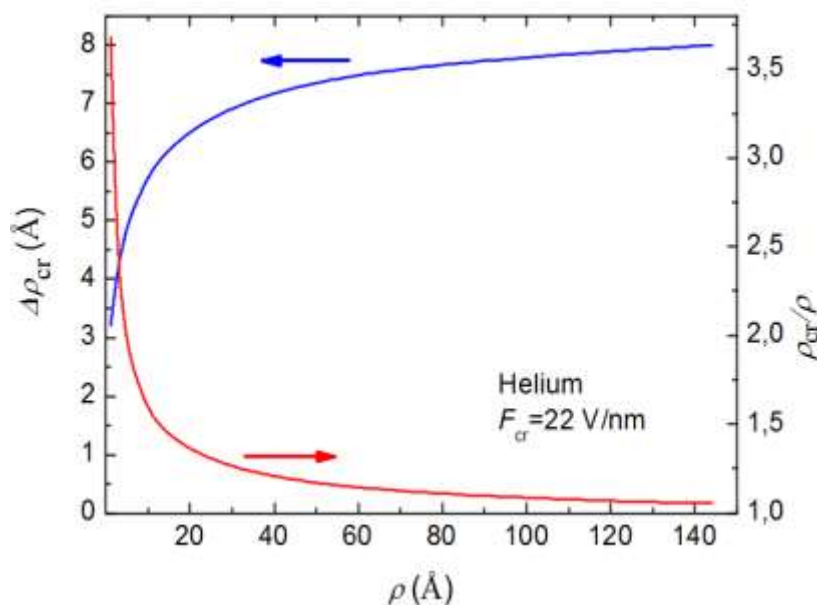


Рис. 3.4. Залежність абсолютних і наведених значень ширини забороненої зони польової іонізації від радіуса кривизни у вершини голчастого зразка.

На рис. 3.4 приведена залежність $\Delta\rho_{cr}$ від ρ , відповідно до граничного значення напруженості поля іонізації гелію ($F = 2.20 \text{ В/Å}$) на критичній поверхні. При радіусах кривизни зразків менших 50 Å спостерігається суттєве зменшення ширини забороненої зони іонізації, пов'язане зі зростанням градієнтів поля та

збільшенням напруженості поля поблизу модельної електричної поверхні. Як впливає з Рис. 3.4, для ПМ зразків з радіусами кривизни біля вершини більшими ніж 50 \AA $\Delta\rho_{\text{cr}} \ll \rho$ і радіус критичної поверхні ρ_{cr} приблизно дорівнює ρ . Для зразків у вигляді моноатомних ланцюжків навпаки $\Delta\rho_{\text{cr}} > \rho$. Співвідношення радіуса кривизни критичної поверхні до радіуса кривизни модельної електричної поверхні зразка змінюється від 1 до 3.75. Настільки суттєва зміна базових для польової іонної мікроскопії співвідношень електростатичних параметрів неминує приводить до зміни основних показників зображення, що вдається досягнути, це збільшення і роздільна здатності ПМ.

Розрізнення δ польового іонного мікроскопа визначається, як співвідношення діаметра мінімального кола розсіювання, яке спостерігається на екрані, до збільшення зображення $M = R/(\beta\rho)$. Тут R - відстань між екраном і об'єктом, ρ - радіус кривизни вершини ланцюжка, і β є коефіцієнтом стиску зображення, що пов'язаний з відхиленням форми зразків від сферичної. Розрізнення зображення вуглецевої нанотрубки, нанодроту або лінійного атомного ланцюжка, закріпленого на параболічному вуглецевому зразку, може бути розраховане на базі теорії [40], що заснована на розгляді двох головних складових, які контролюють розрізнення мікроскопа, а саме, середньої поперечної швидкості іона, яка обумовлена температурою T зразка та принципом невизначеності Гейзенберга:

$$\delta = \left\{ \delta_0^2 + 4 \left(\frac{\beta^2 \hbar^2 \rho}{2e\chi m F} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{\beta^2 k T \rho}{e\chi F} \right) \right\}^{1/2} \quad (3.4)$$

де δ_0 - діаметр зони іонізації над атомом, що зображується, \hbar - стала Планка, e - заряд електрона, k - константа Больцмана, m - маса атома зображуючого газу та χ - геометричний фактор поля, обумовлений $F = V/(\chi\rho)$ співвідношенням, де V - робоча напруга ПМ. Зазвичай в ПМ з параболічними зразками $\beta \approx 1.5$, а геометричний фактор поля χ має наближене значення, що дорівнює 5. Однак для одновимірних утворень ці параметри суттєво вище [195,196]. Коли атоми зображуючого газу зустрічаються з поверхнею нанозразків вони мають кінетичну

енергію більшу ніж це обумовлено температурою стінок камері мікроскопа. Така енергія (0.2 eV і вище) придбана в результаті втягування поляризованих атомів в область сильного неоднорідного електричного поля. Ця енергія зменшується при багаторазовому зіткненні атома газу з поверхнею зразка (Рис. 3.2) при яких має місце термічна акомодация аж до температури зразка. При теоретичному визначенні розрізнення ПМ зазвичай передбачається, що атоми зображувачого газу, акомодовані до температури зразка і, відповідно, фактор акомодации близький до одиниці [40]. Розрахунки по формулі (3.4) показують, що, наприклад для нанотрубок с радіусами ~ 1 нм, розрізнення мікроскопа дорівнює 1.3 \AA , яке практично не змінюється в інтервалі температур $5 \leq T \leq 300\text{K}$ і приблизно відповідає радіусу зображувачого атома (гелію) δ_0 . Розрізнення структури фулеренових куполів нанотрубок, яке нам вдалося реалізувати в [202], пов'язане із глибоким охолодженням зразків. При більш високих температурах повної акомодации зображувачого атома до моменту іонізації не відбувається, внаслідок чого теоретичне розрізнення польового мікроскопа не реалізується.

Для розрахунків збільшення та розрізнення ПМ зображень вуглецевих нанодротів і трубок субнанометрового радіуса, а також вуглецевих ланцюжків на вістрійному (параболічному) електроді, може бути використана електростатична модель, запропонована нами в роботі [195]. У цій аналітичній моделі розраховується просторовий розподіл потенціалу, який генерується тонким циліндричним стрижнем висотою l , який закінчується напівсферичною вершиною з радіусом $\rho = 1.2 \text{ \AA}$, котрий закріплений нормально до поверхні на параболічному електроді з радіусом кривизни r_0 . Обчислення обмежуються ділянкою біля осі симетрії, яка відповідає z -напрямку з $z = 0$ і є близькою до торця циліндричної частини модельного стрижня (ланцюжка). Розподіл потенціалу моделюється наступним аналітичним наближенням

$$\phi(x, z, C) = \frac{2V}{r \ln(2R/r_0)} \left\{ \left[\frac{\rho(l + \rho/2)}{(x^2 + (z + 2l)^2)^{1/2}} - \frac{\rho(l + \rho/2)}{(x^2 + z^2)^{1/2}} - \frac{\rho^3 z}{(x^2 + z^2)^{3/2}} \right] + \frac{r}{2} \ln \left[\frac{(x^2 + (z + r_0/2 + l)^2)^{1/2} + z + l + r_0/2}{r_0} \right] \right\} + C, \quad (3.5)$$

де x – координата в нормальній до осі ланцюжка площині. Тут конфігурація ланцюжка й розподіл потенціалу апроксимуються точковим зарядом і диполем з позитивним напрямком від центру півсфери ($z = 0$) і зарядом дзеркального зображення, що внесен у симетричну точку ($z = -2l$).

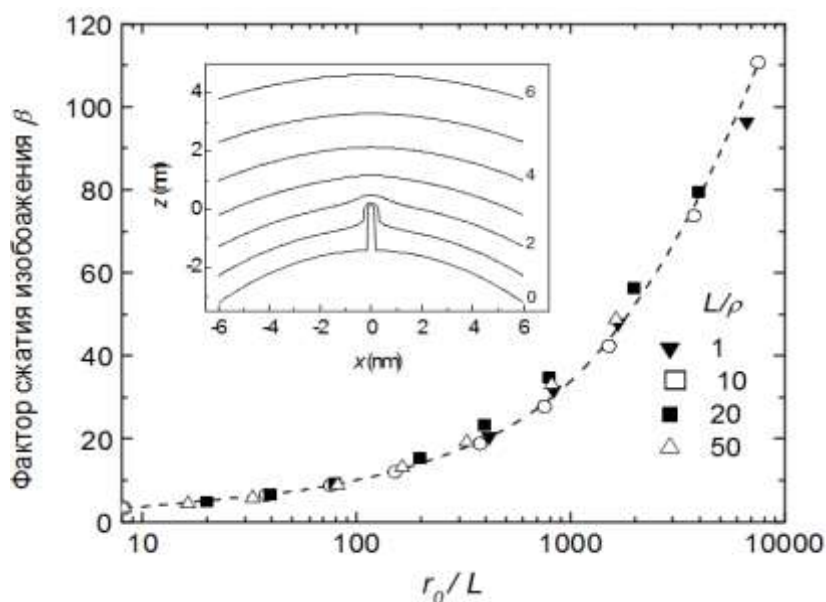


Рис. 3.5. Розрахункові результати для коефіцієнта стиску ПІМ зображення вільностоячого ланцюжка на параболоїді як функції r_0/L для різних значень аспектних співвідношень.

Залежність коефіцієнта стиску від аспектного відношення L/ρ показана на рис.3.5. Тут L є повною відстанню від вершини півсфери до поверхні параболічного емітера ($L=l+\rho$). В $1 \leq L/\rho \leq 100$ області коефіцієнт посилення поля γ з точністю до $\pm 1\%$ може бути представлений як

$$\gamma = 1.05(2 + L/\rho)^{0.99}. \quad (3.6)$$

При $L/\rho = 1$, відповідному до півсфери на плоскому електроді, ми одержуємо відоме аналітичне значення $\gamma = 3$. Геометричний фактор поля ланцюжка χ , закріпленого на верхівці параболоїда, може бути представлений у вигляді

$$\chi = \frac{r \ln(2R/r_0)}{2\rho\gamma}. \quad (3.7)$$

Еквіпотенційні лінії для ланцюжка, закріпленого на вістрі, що обумовлені рівнянням (3.5), показані на вставці рис. 3.5. Перша еквіпотенційна лінія для кінчика С-ланцюжка на параболічному електроді ($V = 0$) відповідає конфігурації зразка.

Компоненти електричного поля були розраховані як частки похідні потенціалу у формі, що описуються рівнянням (3.5). Чисельні розрахунки показали, що для траєкторій заряджених іонів гелію коефіцієнт стиску зображення є універсальною функцією співвідношення r_0/L незалежно від аспектного співвідношення L/ρ . Дані, приведені на Рис. 3.5, апроксимуються рівнянням

$$\beta = \xi \left(\frac{r_0}{L} \right)^{1/2}, \quad (3.8)$$

де ξ – безрозмірна константа, що практично не залежить від реальної конфігурації цепочки на параболічному вістрі і має приблизне значення 1.145 ± 0.033 .

Використовуючи рівняння (3.4) – (3.8), можна розрахувати розширення іонного пучка, пов'язане із принципом невизначеності Гейзенберга та тепловою швидкістю іону зображаючого газу (Рис. 3.6, криві 1 і 2, відповідно). Представлені на рисунку функції показують залежність розрізнення від довжини вуглецевого атомного ланцюжка. Розрізнення було розраховано для типових умов: $r_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ м, $R = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $F = 42$ В/нм, $\rho = 1.2 \cdot 10^{-10}$ м і $T = 77$ К.

При температурі 5 К, при якій проводилися справжні експерименти, величина термічної компоненти розсіювання не перевищує 4 пм. Таким чином, превалює квантово-механічне розсіювання, хоча за абсолютними значеннями для

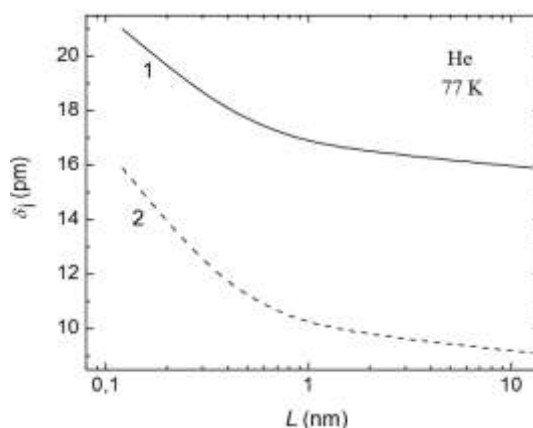


Рис. 3.6. Залежності діаметрів кіл розсіювання на польових іонних зображеннях атомів від довжини вуглецевого атомного ланцюжка, що обумовлено впливом квантово-механічного розмиття і тепловою швидкістю іона зображуючого газу (криві 1 і 2, відповідно).

стандартних умов польової іонної мікроскопії розсіювання винятково мале [40]. Можна зробити висновок, що розрізнення польових іонних зображень нанозразків практично цілком визначається розмірами зони іонізації δ_0 , що залежить, як від радіусу зображуючого атома, так і від локального розподілу поля над даним атомом на поверхні зразка, який зображується. У зв'язку з відсутністю детальних розрахунків для визначення δ_0 , зазвичай використовуються значення радіусу атому зображуючого газу (1.1 Å для гелію) [40, 196].

3.4. Проблема розрізнення в польовій іонній мікроскопії нано- та пікорозмірних зразків

Існує кілька визначень роздільної здатності польового іонного мікроскопа. Розрізнення розглядалося як мінімальний діаметр зображення атома на екрані, поділений на збільшення ПІМ, [203] або як мінімальна міжатомна відстань, яку вдається розрізнити на іонних зображеннях [204,205]. Більшість існуючих теорій роздільної здатності ПІМ засновано на підході Мюллера і Цонга, [206],

розробленого в 60-ті роки, який розглядає зв'язок розміра зображення об'єкта Δy_s , вимірюваного на екрані з розмірами цього об'єкта на вістрі Δy_t .

Роздільна здатність значною мірою залежить від точності відтворення атомної топографії поверхні вістрійного зразка, що викликає локальну модуляцію напруженості електричного поля на, так званій, “критичній” поверхні, яка характеризується максимальною вірогідністю польовий іонізації зображувачого газу, а також від точності, з якою локальний розподіл щільності польовий іонізації над зразком зберігається іонами при переміщенні їх до екрану.

В розмиття зображення основний внесок дають дотичні компоненти теплової швидкості іонів зображувачого газу і квантово-механічне розмиття, яке визначається принципом невизначеності Гейзенберга. Розрізнення розглядається як мінімальна величина зображення на екрані Δy_{sm} , поділена на збільшення мікроскопу η :

$$\delta = \Delta y_{sm} / \eta . \quad (3.9)$$

Польовий іонний мікроскоп є одним з представників класу проєкційних мікроскопів, збільшення яких описується в вигляді

$$\eta = L / \beta R_t . \quad (3.10)$$

Де L - відстань між вістрям і екраном, β - фактор стиску зображення, який враховує відхилення конфігурації електричного поля від радіального і R_t - радіус кривизни у вершини вістрійного зразка. Нижче буде показано, що збільшення, яке визначається співвідношенням (3.10) слід відрізняти від збільшення на “критичній” поверхні:

$$\eta_{cs} = L / \beta R_{cs} . \quad (3.11)$$

Тут R_{cs} - радіус критичної поверхні. Якщо параметр η визначає істинне збільшення мікроскопа і, зокрема, пов'язує мінімальну відстань між атомами на зразку і на екрані, то знання η_{cs} дозволяє проаналізувати процеси, що відбуваються при перенесенні інформації з “критичної” поверхні на екран мікроскопа.

3.4.1. Розрізнення польового іонного мікроскопа для нанорозмірних зразків

Одним з найбільш важливих параметрів, що визначає розрізнення, є час прольоту іона до екрана. Неодноразово виконані розрахунки показали, що для оцінки часу прольоту в більшості випадків можна скористатися простим співвідношенням, отриманим в припущенні, що через екстремальну неоднорідність розподілу потенціалу біля верхівки вістря іон набирає свою кінцеву швидкість безпосередньо на цій короткій ділянці. В зв'язку з цим час прольоту іона визначається його масою m і прискорюючим потенціалом V_0 , прикладеним до вістря. Підкреслимо, що, строго кажучи, мова йде не про час прольоту з геометричної (або ефективної електричної) поверхні досліджуваного об'єкта, а з критичної поверхні, потенціал якої нижче на величину $(I - \phi)$, де I - потенціал іонізації атома зображуючого газу і ϕ - робота виходу електрона з зразка. У традиційній ПМ мікрооб'єктів таке уточнення не є необхідним, тому що еквіпотенціалі, відповідні геометричній і критичній поверхням об'єкта різняться на величину багато меншу повної прискорюючої напруги. Однак при розгляді роздільної здатності нанооб'єктів ці величини можуть бути одного порядку і тому для розрахунку часу прольоту іона, що утворився на критичній поверхні, необхідно врахувати поправку на потенціал іонізації і роботу виходу:

$$t = L \left[\frac{m}{2e(V_0 - I + \phi)} \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

де e – заряд електрона. Напруженість поля F_t над поверхнею (електричною) зразка визначається напівемпіричним співвідношенням

$$F_t = V_0 / \chi R_t, \quad (3.13)$$

де χ - безрозмірний геометричний фактор, який зазвичай приймається рівним 5. [40]. Напруженість поля над критичною поверхнею відповідно дорівнює

$$F_{cs} = (V_0 - I + \phi) / \chi R_{cs} . \quad (3.14)$$

У неоднорідному полі вістря іон, який рухається до екрану з тангенціальною швидкістю V_t , потрапляє в область, де електричне поле, що прискорює, має компоненту, нормальну до початкового напрямку його руху. Як показано в [206] цей ефект призводить до збільшення вдвічі діаметра плями на екрані згідно до формули

$$\Delta y = 4V_t \cdot t . \quad (3.15)$$

Відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга іон зображуючого газу, обмежений проходженням через ділянку Δy_t на вістрі, характеризується невизначеністю кількості руху в перпендикулярному напрямку, що дорівнює $\hbar / 2m\Delta y_t$. Це збільшує розмиття зображення (збільшення діаметра кружечка розсіювання) на величину

$$\Delta y_{s,u} = \frac{2\hbar t}{m\Delta y_t} \quad (3.16)$$

Отже, діаметр кола розсіювання на екрані без урахування термічної складової може бути представлений у вигляді

$$\Delta y_s = \left[(\eta_{cs} \Delta y_{cs})^2 + \left(\frac{2\hbar t}{m\Delta y_{cs}} \right)^2 \right]^{1/2} . \quad (3.17)$$

Як було показано в [206], мінімально можливий діаметр кола розсіювання на екрані, знання якого необхідно для визначення оптимального розрізнення, дорівнює

$$\Delta y_s = 2 \left(\frac{\eta_{cs} \cdot \hbar \cdot t}{m} \right)^{1/2} . \quad (3.18)$$

Оптимальна роздільна здатність, що визначається дифракційними ефектами є

$$\delta_u = \frac{\Delta y_s}{\eta_{cs}} . \quad (3.19)$$

Співвідношення (3.19) відрізняється від використаного в [206] тим, що в якості збільшення мікроскопа використовується не геометричне збільшення мікроскопа η , а розрахункове розрізнення на критичній поверхні, що визначається співвідношенням (3.11). У класичній ПІМ ігнорування цієї відмінності, безумовно, є допустимим, тому що $(\eta - \eta_{cs})/\eta \approx 0$. У нано- та пікоразмерних зразках ця величина може бути набагато більше одиниці. З урахуванням співвідношення (3.19) оптимальне розрізнення, визначається принципом невизначеності Гейзенберга, та є

$$\delta_u = 2 \left(\frac{\beta \cdot \hbar \cdot R_{cs}}{2me(V_0 - I + \phi)^{1/2}} \right)^{1/2}. \quad (3.20)$$

Використовуючи рівняння (3.14), що зв'язує потенціал на критичній поверхні і напруженість поля над нею, рівняння (3.20) можна перетворити до виду

$$\delta_u = 2 \left(\frac{\beta^2 \cdot \hbar^2 \cdot R_{cs}}{2 \cdot \chi \cdot m \cdot e \cdot F_{cs}} \right)^{1/4}. \quad (3.21)$$

Для визначення чисельних значень оптимального розрізнення, пов'язаного з дифракційними ефектами, та для наступних розрахунків конкретизуємо вихідні параметри, що входять в формули (3.20) і (3.21): $\beta = 1.5$, $m = 6.692 \cdot 10^{-27}$ кг, $F_{cs} = 4.5 \cdot 10^{10}$ В/м, $T = 78$ К, $\chi = 5$, $R_{cs} = 1 \cdot 10^{-10} - 50 \cdot 10^{-10}$ м, $I = 39.25 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\phi = 6.95 \cdot 10^{-19}$ Дж. На рис.3.7 приведена залежність оптимального розрізнення, що визначається дифракційними ефектами від радіуса критичної поверхні.

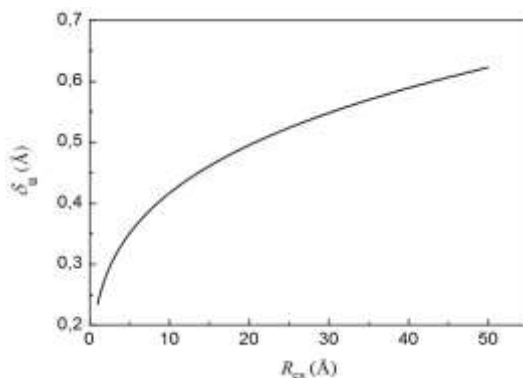


Рис. 3.7. Залежність розрізнення, пов'язаного з дифракційними ефектами, від радіуса критичної поверхні.

Для розрахунку розширення пучка іонів зображуючого газу при перенесенні інформації з критичної поверхні на екран скористаємося результатами розрахунків [205] з урахуванням нерівності R_t і R_{cs} , а також η і η_{cs} та отримаємо

$$\delta_t = 4 \left(\frac{kT\beta^2 R_{cs}}{\chi e F_{cs}} \right)^{1/2}. \quad (3.22)$$

На рис. 3.8 приведена залежність розрізнення, що визначається температурою ($T = 78 \text{ K}$) зображуючого газу від радіуса критичної поверхні.

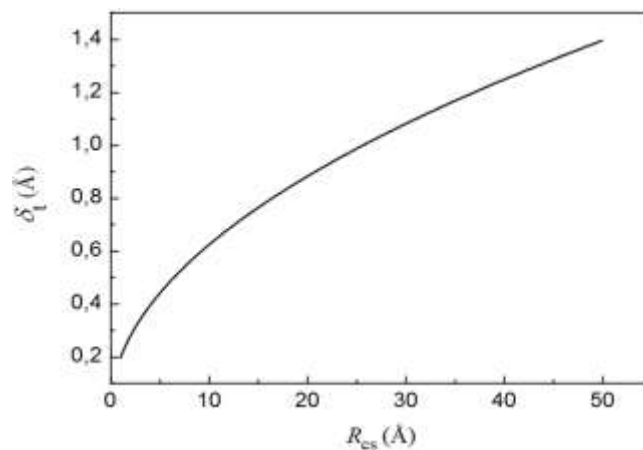


Рис. 3.8. Залежність розрізнення, що визначається температурою ($T = 78 \text{ K}$) зображуючого газу від радіуса критичної поверхні.

Розмір мінімального зображення на екрані включає також певну сталу величину δ_0 , відповідну мінімальному діаметру області на “критичній” поверхні, над якою відбувається іонізація газу. Ця величина δ_0 називається також діаметром іонізаційного диска, що зазвичай приймається рівним 1.22 Å при використанні в якості зображуючого газу гелію [206,207]. Оскільки величини δ_u і δ_t мають статистичну природу, для розрахунку результуючого розширення пучка потрібно підсумовувати їх квадрати:

$$\delta_{cs} = \left(\delta_0^2 + \delta_u^2 + \delta_t^2 \right)^{1/2}. \quad (3.23)$$

Відповідно розрізнення мікроскопа на “критичній” поверхні дорівнює

$$\delta_{cs} = \left[\delta_0^2 + 4 \left(\frac{\beta^2 \hbar^2 R_{cs}}{2 \chi e m F_{cs}} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{k T \beta^2 R_{cs}}{\chi e F_{cs}} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.24)$$

Отримане співвідношення (3.24) при $R_t \geq 10$ нм з урахуванням того, що $R_{cs} \rightarrow R_t$ і $F_{cs} \rightarrow F_t$ еквівалентно рівнянню Мюллера і Цонга [206]. При менших же радіусах кривизни зразків, особливо при переході в пікорозмірну область, ці формули призводять до істотно різних результатів. На рис. 3.9 наведено графік залежності розрізнення мікроскопа на критичній поверхні від її радіусу.

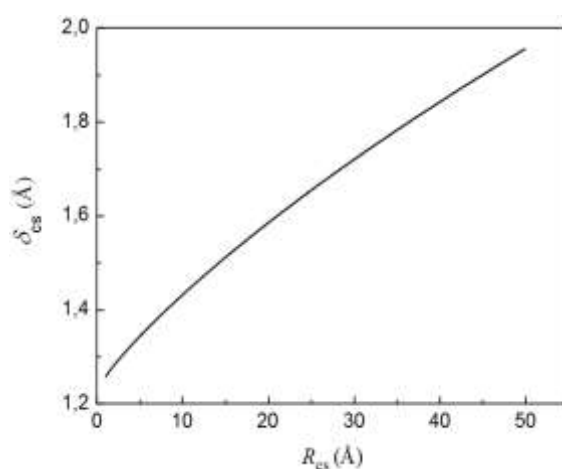


Рис. 3.9. Залежність розрізнення мікроскопа на критичній поверхні від радіусу критичної поверхні.

Зіставлення формул (3.10) і (3.11) дозволяє уявити співвідношення збільшення мікроскопа на геометричній поверхні вістря η і на “критичній” поверхні у вигляді

$$\eta = \eta_{cs} \cdot R_{cs} / R_t. \quad (3.25)$$

Відповідно максимальне розрізнення ПМ можна виразити у вигляді

$$\Delta_t = \delta_{cs} R_t / R_{cs}. \quad (3.26)$$

На рис. 3.10 приведена залежність розрізнення польового іонного мікроскопу від радіусу критичної поверхні нанобразцов в умовах використання гелію для отримання зображень при 78К.

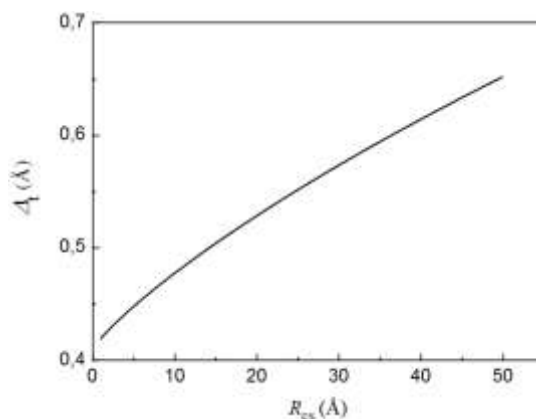


Рис. 3.10. Залежність розрізнення польового іонного мікроскопу при 78К в іонах гелію від радіуса “критичної” поверхні нанобразців.

3.4.2. Особливості розрізнення польового іонного мікроскопа при використанні одновимірних зразків

При аналізі причин розмиття зображення атома на екрані польового іонного мікроскопа зазвичай не враховується ефект розширення ефективної зони іонізації, пов'язаний з тангенціальними коливаннями поверхневих атомів. Ранні оцінки впливу тангенціальних зміщень атомів досліджуваного об'єкта на формування польових іонних зображень показали, що в температурній області, яка характерна для використання в класичній польовій іонній мікроскопії, амплітуда середньо-квадратичних теплових коливань істотно менше роздільної здатності мікроскопа [203]. Таким чином, при розгляді процесів, які контролюють формування польового іонного зображення голчастих мікробразців, тангенціальними молекулярно-кінетичними коливаннями поверхневих атомів можна знехтувати. Однак це твердження може бути невірним для польової іонної мікроскопії одновимірних об'єктів, зокрема, моноатомних вуглецевих ланцюжків. Як ми показали в роботі [196] вже в низькотемпературній області амплітуда середньо-квадратичних поперечних коливань лінійних вуглецевих ланцюжків перевищує 0.1 \AA і повинна, таким чином, враховуватися при формуванні польового іонного зображення. Тим більше, що завдяки взаємодії поляризованих атомів зображувачого газу з

моноатомним вуглецевим ланцюжком, що знаходиться в екстремально неоднорідному електричному полі, виникають поперечні коливання, відповідні температурі близько 1000К [195].

Одномірні моноатомні ланцюжки з ангармонічного взаємодією між атомами широко обговорювалися в літературі, як найпростіші одновимірні моделі твердого тіла. Успішна розробка нанотехнологічних способів виготовлення металевих одноатомних ланцюжків [208-210] дозволила використовувати їх в якості з'єднуючих електродопровідників сучасних наноелектронних пристроїв. В останні роки запропоновано ряд способів виготовлення ізольованих вуглецевих моноатомних ланцюжків [10,11,192,211], Що дозволило принципово вирішити проблему комутаційних з'єднань в цельновуглецевій наноелектроніці. У зв'язку з цим завдання дослідження ангармонічних коливань лінійних моноатомних ланцюжків набуває значного прикладного звучання. У цьому підрозділі методом молекулярної динаміки (МД) досліджувалися коливання одновимірних моноатомних вуглецевих ланцюжків в широкому діапазоні температур при навантаженнях, відповідних напруженості електричного поля в типових умовах дії польового іонного мікроскопа, та тривалості навантаження близько 20 пс.

При МД моделюванні передбачалося, що в початковому стані атоми перебували в вузлах ланцюжка з параметром решітки 1.39 Å. Міжатомна взаємодія задавалося багаточастковим потенціалом Терсоффа-Бреннера [198] зі скоригованими радіусами обрізання R_1 і R_2 , збільшеними до 2 Å і 2.8 Å, відповідно. При аналітичних розрахунках в якості потенціалу взаємодії використовувався модифікований потенціал Бреннера в формі функції Морза [212]. Розрахунки проводилися для ланцюжків з восьми атомів вуглецю які були закріплені на торцевій поверхні графену. Температура системи задавалася за методикою молекулярно-кінетичного термостатування моноатомних ланцюжків з використанням в МД розрахунках програмованих перезапусків розрахункових циклів зі швидкостями, що корелюють з максвелловським розподілом [48]. У наших МД розрахунках моноатомні вуглецеві ланцюжки контактували з макроскопічним

термостатом (графеном), що знаходився при температурі T . Три компоненти швидкості атома, що був найближчим до точки закріплення до графену, через кожні $n \cdot 10^{-15}$ с, перезапускалися з новими швидкостями, стохастично обраними з розподілу Максвелла при заданій температурі (n - чисельний множник порядку десяти). Було досліджено коливальний стан 8-атомних вуглецевих ланцюжків при різних температурах. До вільного кінця ланцюжка прикладалася сила, спрямована уздовж осі його початкового положення. У процесі випробування допускалися термічні флуктуації і зміщення у всіх трьох напрямках всіх атомів за винятком атома, який мав контакт з графеном.

Середньоквадратичне зміщення останнього атома в ланцюжку визначалося співвідношенням

$$r_{rms} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (x_i^2 + z_i^2)}, \quad (3.27)$$

де x_i і z_i - координати останнього атома в ланцюжку уздовж ортогональних напрямків, нормальних до його вісі, m - кількість значень в аналізованій сукупності стохастичних даних. У наших експериментах m відповідає кількості часових кроків після встановлення термодинамічної рівноваги, що зазвичай досягається протягом $\sim 10^3$ перших кроків. Відповідно, середньоквадратичне зміщення останнього атома в ланцюжку визначалося за формулою

$$r_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n-1000} \sum_{i=1000}^n (x_i^2 + z_i^2)}, \quad (3.28)$$

де n - повне значення часових кроків.

В якості мінімальної температури при МД моделюванні була обрана температура рідкого азоту (78К). При більш низьких температурах істотний внесок в спектр коливань вуглецевих ланцюжків вносять квантові ефекти. Максимальна температура в МД експериментах (1000 К) відповідає максимальній температурі проведення експериментів в ПМ.

При виборі величини осьового навантаження до крайнього атома ланцюжка передбачалося, що напруженість поля у вільного кінця ланцюжка дорівнює типовому значенню поля “найкращого” зображення мікроскопа в іонах гелію (45 В / нм). Як було показано в підрозділі 3.4.1, напруженість поля на електричній поверхні, що визначає величину механічного навантаження на розтяг, суттєво перевищує це значення і залежить від положення критичної поверхні, яка обмежує зону іонізації. Розрахунки, які виконані з урахуванням цього ефекту показують, що в реальних умовах напруги “найкращого” зображення механічне навантаження складає 7.21 нН.

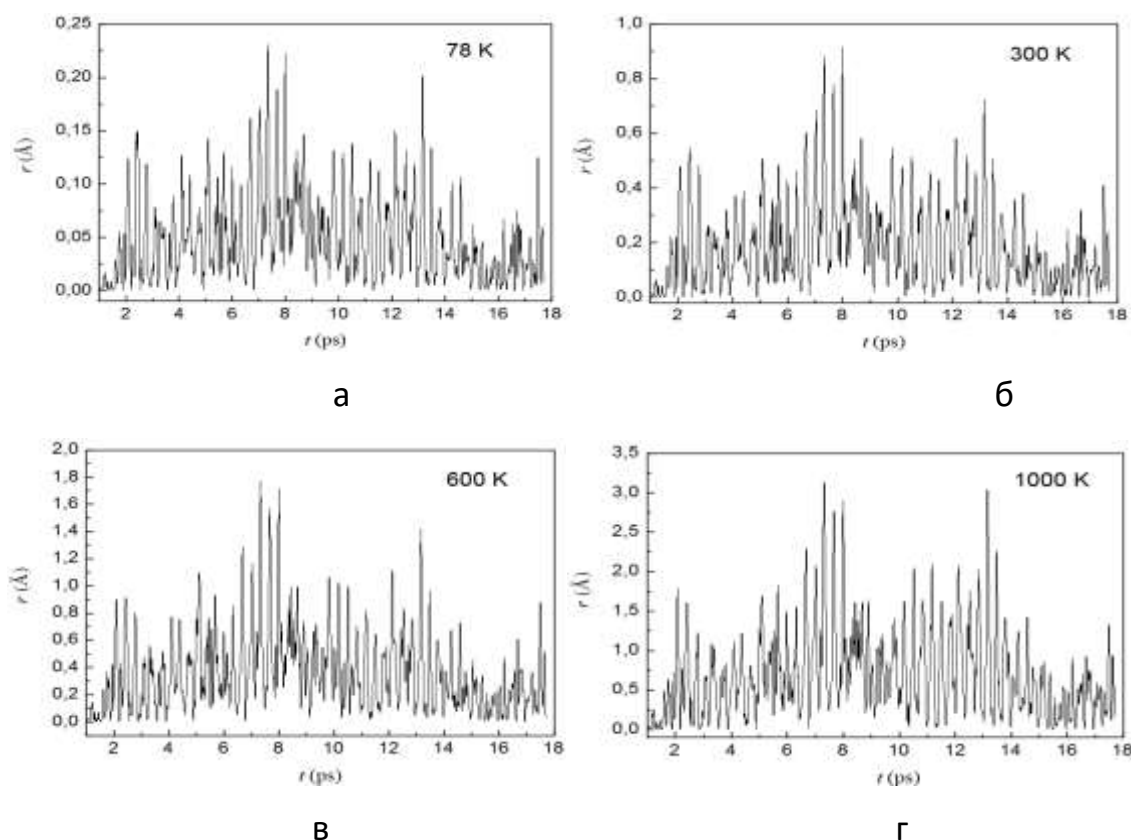


Рис. 3.11 (а-г). Залежність поперечних коливань кінцевого атома вуглецевого ланцюжка, навантаженого електричним полем напруженістю 45 В / нм при температурі 78К(а), 300К(б), 600 К (в), 1000 К (г) у часі.

На рис. 3.11 представлено залежність поперечних зміщень кінцевого атома вуглецевого ланцюжка із 8 атомів при температурах 78К, 300К, 600К, 1000К, який навантажений електричним полем з силою в 7.21 нН . В усіх комп'ютерних

експериментах це навантаження залишалось незмінним. З рис. 3.11а випливає, що за час експерименту близько 17 пс амплітуди коливань досягають значень, що перевищують 0.2 \AA ; середньоквадратичне поперечне зміщення кінцевого атома ланцюжка складає 0.121 \AA . Для порівняння, середньоквадратичне поперечне зміщення середнього (четвертого) атома ланцюжка складає 0.111 \AA .

Рисунок 3.11б ілюструє стохастичну зміну в часі поперечних коливань, навантаженого вуглецевого ланцюжка при температурі 300 К. У цьому випадку амплітуди коливання досягають 0.9 \AA , а середньоквадратичне поперечне зміщення кінцевого атома ланцюжка складає 0.438 \AA . На рис. 3.11в та 3.11г наведено залежності поперечних коливань навантаженого електричним полем вуглецевого ланцюжка у часі при температурах 600К і 1000 К, відповідно. Як видно, спостерігається зростання максимальних амплітуд до 1.8 \AA (рис. 3.11в) і 3.1 \AA (рис. 3.11г), а середньоквадратичні поперечні зміщення кінцевого атома становлять 0.605 \AA і 0.835 \AA , відповідно

На рис. 3.12 наведені гістограми розподілу зміщень кінцевого атома вуглецевого ланцюжка, що навантажен електричним полем напруженістю 45 В/ нм при температурі 100К(а) і 1000К(б). Як видно, для малих температур статистично значущі зміщення атомів обмежуються амплітудами 0.16 \AA , а при 1000К зміщення перевищують 2 \AA .

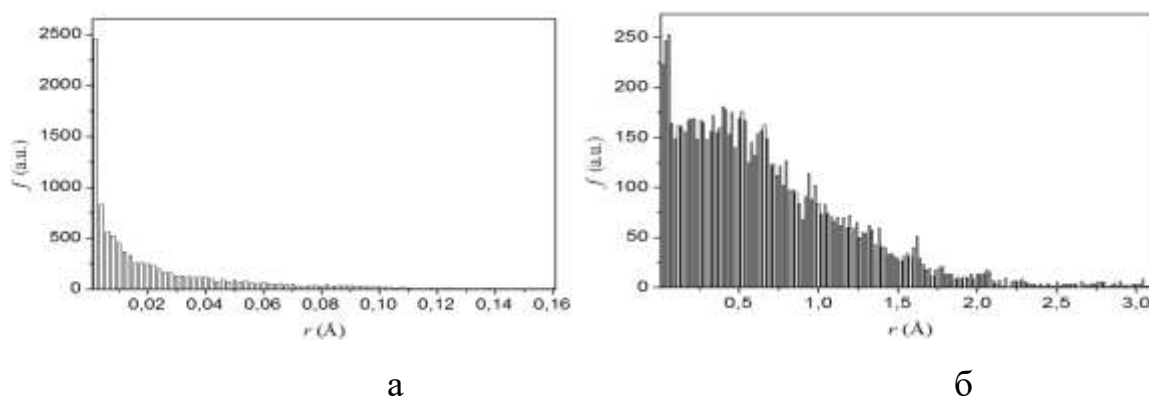


Рис. 3.12. Гістограми розподілу амплітуди поперечних коливань кінцевого атома вуглецевого ланцюжка, навантаженого електричним полем напруженістю 45 В / нм при температурі 100 К (а) та 1000К (б).

Залежність середньоквадратичних значень поперечних зміщень різних атомів ланцюжка з температурою наведено на рис. 3.13. З представленої залежності (рис. 3.13) випливає, що середньоквадратичні значення поперечних зміщень кінцевого і середнього атомів вуглецевої ланцюжка, навантаженого поздовжньою силою, в інтервалі температур 78 - 1000 К задовільно описуються ступеневою функцією

$$r_{rms} = A\sqrt{T}, \quad (3.29)$$

де A дорівнює 0.021 та 0.017 Å/K^{1/2} для кінцевого і середнього атомів, відповідно. Коренева залежність середньоквадратичного значення поперечних зміщень кінцевого атома вуглецевого ланцюжка задовільно узгоджується з описом ланцюжків, що вібрують, за допомогою суперпозиції гармонійних осциляторів з різними власними частотами.

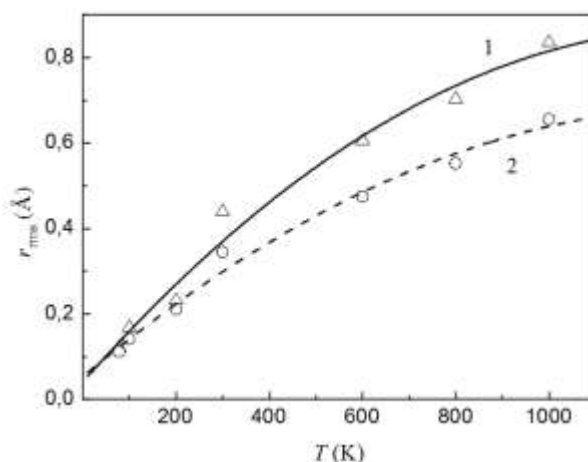


Рис. 3.13. Температурна залежність середньоквадратичних значень поперечних зміщень кінцевого (крива 1) і середнього (крива 2) атомів вуглецевого ланцюжка, навантаженого силою, яка дорівнює 7.21 нН.

Отримані результати дослідження коливань крайнього атома в ланцюжку показують, що вони можуть робити чималий внесок в обмеження розрізнення польового іонного мікроскопа при використанні зразків у вигляді моноатомних ланцюжків. Оскільки величини Δ_t (див. рівняння (3.26)) та r_{rms} мають статистичну

природу, при визначенні діаметра розширеного (розмитого) іонного пучка, що несе інформацію про зображення, потрібно підсумувати квадрати цих величин:

$$\Delta_{ac} = \left(\Delta_t^2 + 4r_{rms}^2 \right)^{1/2}. \quad (3.30)$$

На рис. 3.14 наведена температурна залежність розрізнення польового іонного мікроскопа в іонах гелію, що досягається при використанні в якості зразка вуглецевого моноатомного ланцюжка без (а) та з (б) урахуванням коливань. Для розрахунку r_{rms} використовувалася формула (3.29); відношення R_{cs} / R_t приймалося рівним 3.0 відповідно до моделі, розвиненої в [213].

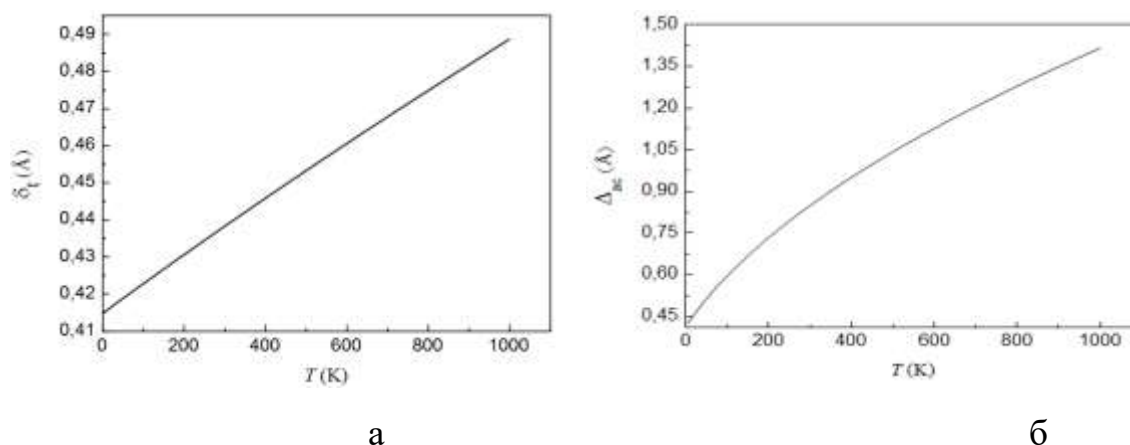


Рис. 3.14. Температурна залежність ПІМ розрізнення вуглецевих атомних ланцюжків без урахування (а) та з урахуванням (б) їх коливань.

Зіставлення даних, наведених на рис. 3.14(а) і 3.15(б), показує, що при температурі рідкого гелію (4.2 К) поперечні коливання викликають додаткове розмиття зображення ланцюжка, що становить 2%. При підвищенні температури в криогенній області аж до температури рідкого азоту (78 К) внесок поперечних коливань крайнього атома ланцюжка в розрізнення ПІМ зображень порівняно малий - не перевищує 24%. Як зазначалося в підрозділі 3.4.1 при температурах нижче температури рідкого азоту істотний внесок в коливання ланцюжка вносять квантові явища. Цей висновок був підтверджений в теоретичній роботі, що присвячена

розгляду переходу між класичними і квантовими явищами в нано- та пікорозмірній області [214].

3.5. Особливості реалізації граничного розрізнення польових іонних зображень пікорозмірних вуглецевих об'єктів

В даному підрозділі наведені приклади експериментального спостереження вуглецевих одновимірних об'єктів, можливість існування яких було раніше встановлено теоретичними розрахунками. Продемонстровано надзвичайно високий рівень розрізнення, який вдається досягнути на таких об'єктах.

3.5.1. Дімерні вуглецеві ланцюжки та пентагональні субнанотрубки

Рисунок 3.15 ілюструє можливості застосування криогенної польової іонної мікроскопії для отримання зображень атомних дімерних вуглецевих ланцюжків. Такі ланцюжки раніше було виявлено методами молекулярної динаміки в комп'ютерних експериментах [215]. На рис. 3.15,а наведена схема формування іонно-мікроскопічного зображення поблизу поверхні дімерного ланцюжка в площині, що містить атоми вуглецю. Суцільними жирними лініями виділені зони іонізації дископодібної форми. Тут термін «електрична поверхня» означає «поверхню, на якій виникає електричне поле» [216], а саме починається відлік електричного потенціалу. Для моноатомного вуглецевого ланцюжка розташування електричної поверхні відносно ядра кінцевого атома ланцюжка визначається півсферою з радіусом кривизни $\rho = 1.2 \text{ \AA}$ [195].

Для експериментального визначення розрізнення розглянемо дві точки M і N на критичній поверхні над вершиною дімерного вуглецевого ланцюжка (рис. 3.15а), відповідні до центрів зони іонізації з підвищеною локальною напруженістю електричного поля. Точка O знаходиться на осі ланцюжка безпосередньо над міжвузловим проміжком. Два найближчі атомні зображення можуть бути розрізнені, якщо відношення щільності іонізації $I(N,O)$ більше деякого мінімального значення

I_{\min} . При застосуванні іонної мікроскопії, яка має високе розрізнення, критерій Релея відповідає $I_{\min} = 1.5$ [217]. Порівняння ПМ зображень атомів вуглецю на вершині закритої нанотрубки з міжатомними відстанями С-С показує, що розрізнення δ для нанотрубки з радіусом кривизни 1 нм складає приблизно 0.7 \AA [195]. Застосовуючи, як зазвичай, $\delta_0 = 1.1 \text{ \AA}$, з рівняння (3.4) одержимо значення δ , що дорівнює 1.3 \AA , яке приблизно вдвічі перевершує експериментальне значення. Слід підкреслити, що в цьому випадку розрізнення визначається не за стандартним критерієм Релея, а по величині діаметра кола розсіювання на люмінесцентному екрані, поділеному на збільшення мікроскопа. Така невідповідність лежить за межами помилок експерименту і свідчить про необхідність істотного уточнення теорії розрізнення польового іонного мікроскопа для зразків у нанометровому і субнанометровому діапазонах розмірів. Беручи до уваги, що при 5 К внесок у розрізнення зображень нанозразків нехтовно малий [195], а квантово-механічне розмиття знаходиться на рівні 0.2 \AA , діаметр зони іонізації δ_0 може бути прийнятий рівним 0.5 \AA для зразків у наномасштабному діапазоні.

На рис. 3.15 (б)-(г) представлені польові іонні зображення дімерного ланцюжка (позначено трикутником), отримані при напругах 13.40 (б), 13.70 (в) і 13.90 кВ (г). Як впливає із наведеної серії іонно-мікроскопічних зображень, дімерні ланцюжки, яким відповідають парні (дублетні) іонні зображення характеризуються підвищеною механічною стабільністю. Одноатомні лінійні ланцюжки порівняно менш стійкі в сильних електричних полях: зображення ланцюжків виникають і зникають у процесі експонування при підвищеній напрузі. Як було показано в роботі [7], рівноважна відстань між атомами вуглецю в дімерному ланцюжку становить 1.4 \AA . Знання цієї величини дозволило провести масштабування іонно-мікроскопічних зображень на рис. 3.15 і визначити діаметр кола розсіювання. Експериментальне значення розрізнення для дімерних ланцюжків склало $0.37 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

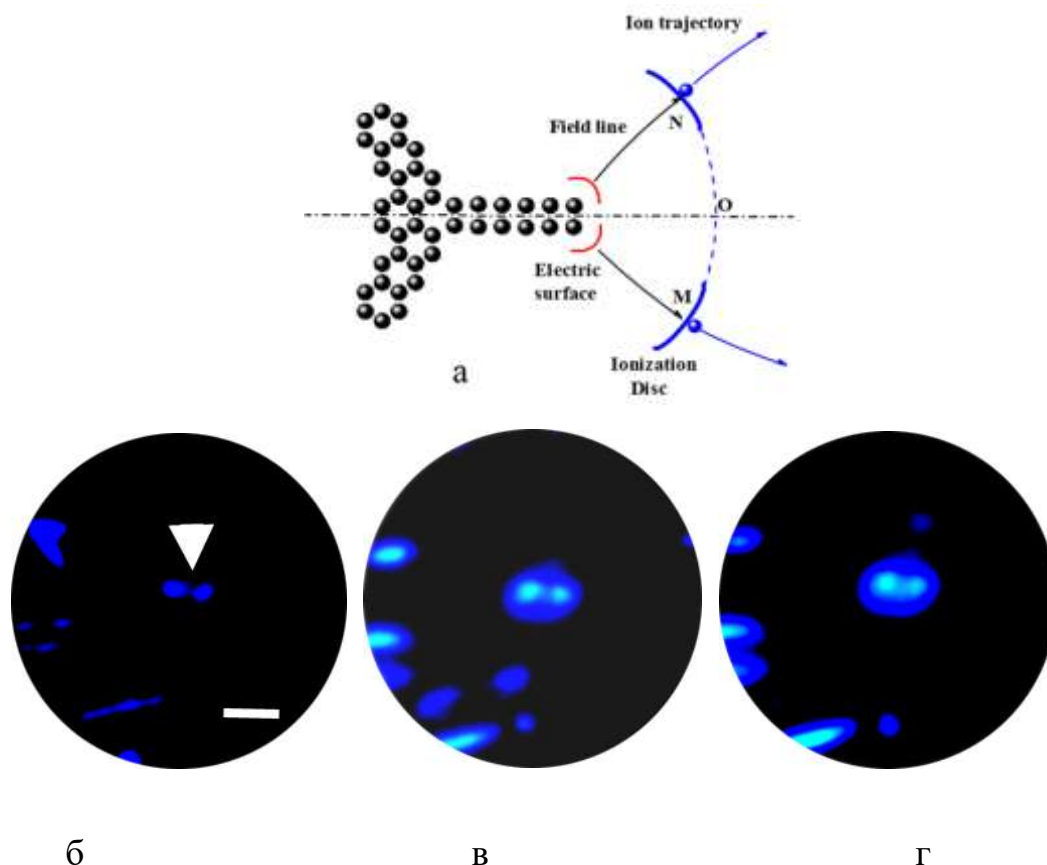


Рис. 3.15. Польова іонна мікроскопія димерного вуглецевого атомного ланцюжка. (а) Схема формування іонно-мікроскопічного зображення поблизу поверхні димерного ланцюжка в площині, де розташовані атоми вуглецю. Суцільною червоною лінією відзначене положення модельної електричної поверхні, як нульової екіпотенціалі, та блакитною пунктирною лінією – місце розташування критичної поверхні. (б-г) Польові іонні зображення димерного ланцюжка (відзначені трикутником), отримані при напругах 13.40 (б), 13.70 (в) і 13.90 кВ (г)

Для зразків, що зазвичай застосовуються у стандартній польовій іонній мікроскопії ($\rho > 50 \text{ \AA}$), наведені значення радіуса кривизни критичної поверхні близькі до одиниці, у той час, як для субнанозразків, відношення ρ_{cr}/ρ досягає 3.75. Це приводить до появи аномального додаткового збільшення зображення нанозразків. Високопольові сегменти на критичній поверхні в околиці точок M і N приблизно паралельні відповідним ділянкам ефективної електричної поверхні. Ці

сегменти на екіпотенціалах можуть розглядатися як радіально зв'язані (гомотетично). Можна сказати, що атом на вершині нанозразка проектується на критичну поверхню з додатковим збільшенням, яке характеризується масштабним множником S . Додаткове збільшення польового іонного проєкційного зображення, що є відбиттям розподілу локальної напруженості поля на критичній поверхні, виражається співвідношенням $S(\rho, \rho_{cr}) = \rho_{cr} / \rho$.

Отже, розрізнення польового іонного мікроскопа для зразків з розмірами, що лежать у нано- і субнанометровому діапазоні, може бути приблизно представлено нано- і співвідношенням

$$\delta = \delta c(\rho_{cr}) / S(\rho, \rho_{cr}). \quad (3.29)3.4.1)$$

Тут $\delta c(\rho_{cr})$ – розраховане за формулою (3.4) розрізнення польового іонного зображення пікорозмірних зразків (вуглецевих ланцюжків) у припущенні, що в якості ефективного радіуса кривизни поверхні зразка ρ використовується радіус критичної поверхні ρ_{cr} . Для криогенного польового іонного мікроскопа зі зразками субнанорозмірів розрізнення досягає теоретичної межі

$$\delta = \frac{(\delta_0^2 + \delta_H^2)^{1/2}}{S(\rho, \rho_{cr})}. \quad (3.31)3.4.2)$$

Для гелієвого польового іонного зображення теоретична межа розрізнення в площині становить 0.14 ± 0.02 Å. Точність, з якою може бути визначене відносне положення одного із двох атомів на вершині дімерного ланцюжка суттєво вище наведеного діаметра кола розсіювання і становить приблизно ± 5 пм.

Теоретично було предбачано, що крім дімерного ланцюжка, утвореного двома моноатомними ланцюжками енергетично стійкими можуть бути п'ять ланцюжків зібраних разом. Вони утворюють гранично малу вуглецеву субнанотрубку, структура якої істотно відрізняється від класичних нанотрбок. Така нанотрубка являє собою стопку з пентагональній кілець, що утворюють призму з бічною поверхнею у вигляді прямокутного розташування атомів.

На рис. 3.16(б-д) наведено іонно-мікроскопічні зображення, які можуть розглядатися експериментальним підтвердженням існування такої субнанометрової вуглецевої трубки. На схемі рис. 3.16а представлена атомна конфігурація такої пентагональної субнанотрубки та її ПІМ зображення (рис.3.16, б-д) які були отримані в процесі по-атомного польового випаровування субнанотрубки при напругах 14.30 (б), 14.60 (в), 14.60 (г) і 14.80 кВ (д) та відповідають різним фазам випаровування. На рис.3.16, е-і зображені схеми розташування атомів, відповідні до цих фаз випаровування. Враховуючи, що розрахункове значення міжатомних відстаней у пентагональній субнанотрубці становить 1.5 \AA [7], розрізнення для цих об'єктів становить $0.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

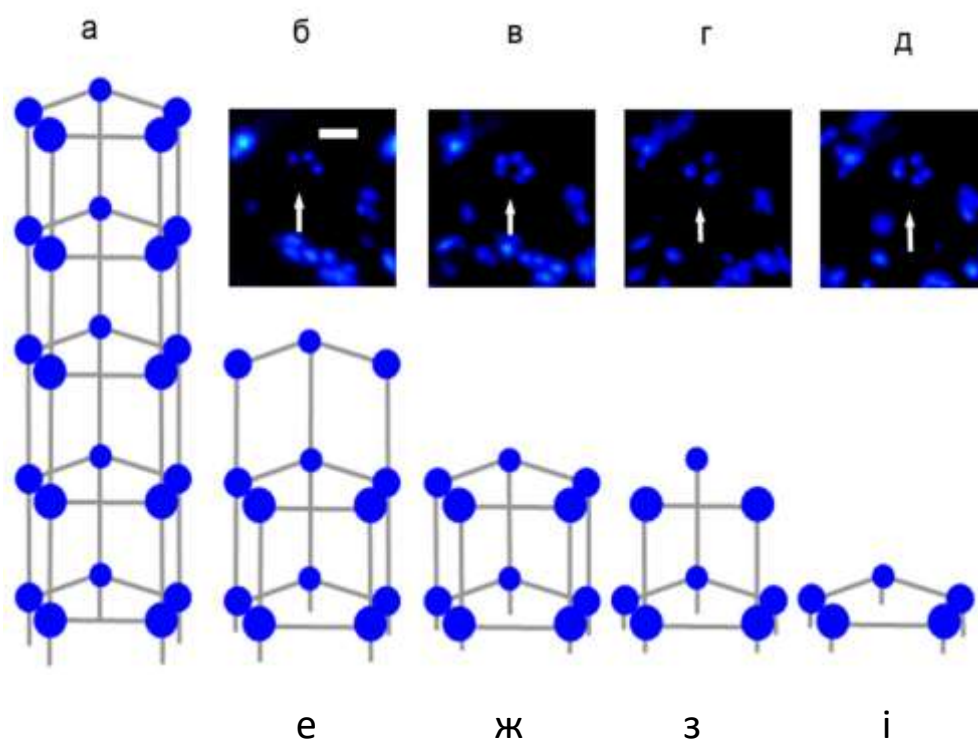
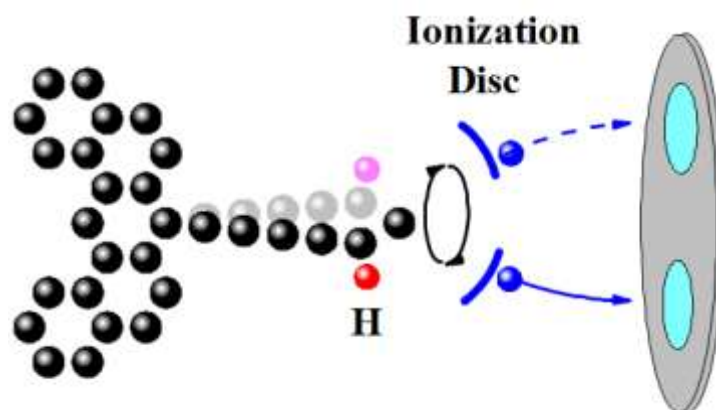


Рис. 3.16. Польова іонна мікроскопія пентагональної субнанометрової вуглецевої трубки. (а) Атомна конфігурація пентагональної субнанотрубки. ПІМ зображення, отримані в процесі по-атомного польового випаровування субнанотрубки при напругах 14.30 (б), 14.60 (в), 14.60 (г) і 14.8 кВ (д), і відповідні до різних фаз випаровування кристалло-геометричні схеми (е-і).

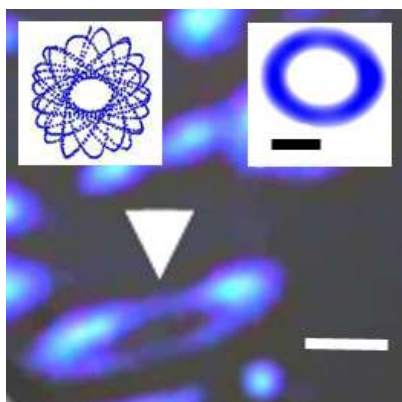
3.5.2 Конформаційні перетворення моноатомних ланцюжків. Формування динамічних ПІМ зображень

Більш високе розрізнення отримане нами при дослідженні моноатомних вуглецевих ланцюжків, що містять злами -С-С-С- зв'язків. Утворення зламів мало місце при наявності у камері мікроскопу водню при тиску вище 10^{-7} Па. Молекулярний водень має слабкий зв'язок з атомами вуглецевого ланцюжка, який є близьким до сил Ван-дер-ваальсової взаємодії. Тому це не викликає помітної деформації ланцюжка [218]. Але в разі хемосорбції атомарного водню відбувається трансформація sp^1 гібридних зв'язків в зв'язкі з sp^2 гібридизацію, що призводить до зменшення кута між вуглецевими зв'язками від π до $\sim 2\pi/3$. Незважаючи на чисто одномірну природу кумуленових ланцюжків, які мають тільки двійні зв'язки, вони виявляють помітну торсіонну жорсткість (на скручування) [25]. На відміну від полііінових вуглецевих ланцюжків, для яких характерна можливість вільного обертання навколо їх вісі, для кумуленового ланцюжка, який закріплений на графені, торсіонний бар'єр має величину близько 0.1 еВ.

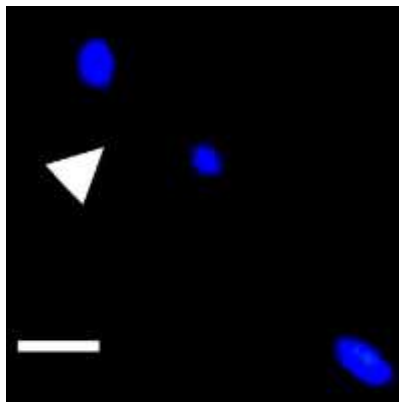
На рис. 3.17,а зображена схема формування іонного дублетного зображення останнього атома вуглецевого атомного ланцюжка зі зломом при вершині, що пов'язано з хемосорбцією атомарного водню. Дублетне зображення виникає внаслідок перебування ланцюжка у двох стереоконформаційних положеннях. На рис. 3.17,б наведене дублетне ПІМ зображення верхнього атома ланцюжка, який робить оборотні конформаційні переходи з одного стану у інший, отримане при напрузі 14.30 кВ. Переходи викликані енергією віддачі, яка передається ланцюжку при кожному акті іонізації атому зображаючого газу у сильному електричному полі. При підвищенні напруги до 14.60 кВ спостерігалася зміна конформаційного стану ланцюжка: дублетне зображення стрибкоподібно трансформувалося в синглетне (рис. 3.17,в). Враховуючи, що довжина вуглецевого зв'язку становить 1.3 \AA [32] та кут зламу -С-С-С- зв'язку є $2\pi/3$, розрізнення для таких ланцюжків, яке розраховане по діаметру кола розсіювання, становить $0.24 \pm 0.04 \text{ \AA}$.



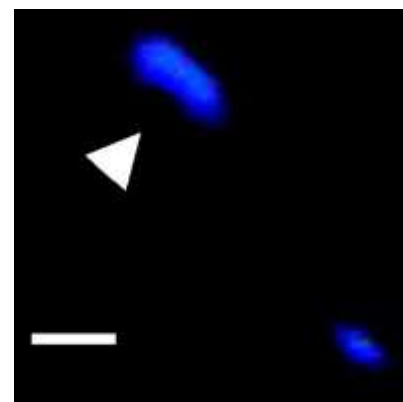
а



б



в



г

Рис. 3.17. Польові іонні зображення вуглецевих ланцюжків зі зломом, викликаним хемосорбцією атома водню. (а) Схема формування польового іонного зображення у вигляді двох плям підвищеної яскравості, що відповідають перебуванню ланцюжка у двох стереоконформаційних станах. (б) Дублетне ПІМ зображення верхнього атома ланцюжка, що робить оборотні конформаційні переходи, викликані взаємодією атома зображуючого газу з ланцюжком у сильному електричному полі. (в) Зміна конформаційного стану ланцюжка при збільшенні напруги до 14.6 кВ. (г) Еліптичне ПІМ зображення верхнього атома ланцюжка зі зломом у вершини, що обертається навколо вісі зразка.

Формування іонних зображень у випадку стереоконформаційних перетворень і торсійних атомних коливань, що відбуваються при польовій іонізації газу, мають

динамічну природу. Вони формуються шляхом послідовного влучення на екран іонів, що утворюються на поверхні кінцівок вуглецевих ланцюжків, які постійно рухаються перебуваючи у різних фазах конформаційних перетворень і торсійних коливань. В цьому разі товщина лінії на еліптичному зображенні (рис. 3.17,г) ланцюжка зі зломом дорівнює діаметру кола розсіювання, що відповідає розрізненню мікроскопа δ , обумовленому співвідношенням (3.18). Середній час, необхідний для фотореєстрації зображення, є близьким до однієї секунди. Протягом цього часу в області іонізаційних дисків на критичній поверхні утворюється майже 10^3 - 10^4 іонів.

Отже, яскравій плямі мінімального діаметра на екрані ПІМ відповідає усереднене в часі зображення кінцевого атома ланцюжка. Середній діаметр кола на модельному зображенні (врізка на рис.3.17 б) становить 2.25 \AA . а мінімальна ширина еліптичної лінії дорівнює $0.34 \pm 0.07 \text{ \AA}$. Польове іонне зображення, наведене на рис. 3.17,г ($V=13.70 \text{ кВ}$) відповідає усередненому за час експозиції ($\sim 1\text{с}$) положенню кінцевого атома ланцюжка, що робить оборотні конформаційні перетворення в результаті взаємодії з спочатку поляризованими, а потім іонізованими атомами зображуючого газу. Еліптичність форми польового іонного й модельного зображень атомного ланцюжка зі зломом при вершині вказує на те, що конформаційне перетворення здійснюється шляхом обертання -C-C-C- зв'язків навколо осі ланцюжка.

Ці розрахунки виконані з використанням багаточасткового потенціалу Терсоффа-Бреннера, що успішно застосовувався для опису структури та характеристик міцності вуглецевих матеріалів і вуглеводних сполук. Однак в данному разі не враховувалась можливість виникнення торсійної жорсткості вуглецевих атомних ланцюжків кумуленового типу. Розрахунки *ab initio* в цій області, проведені останнім часом тільки для лінійних ланцюжків без зламів та адсорбованих атомів водню [25].

3.6. Висновки до третього розділу

1. Розроблено високопольовий метод виготовлення моноатомних вуглецевих ланцюжків - найбільш перспективних комутаційних елементів цільновуглецевих наноелектронних пристроїв. Показано, що вуглецеві ланцюжки утворюються під дією надсильних електричних полів напруженістю 10^{10} - 10^{11} В/м в наслідок процесу анравелінга (розплутування) відкритих країв графенових шарів вуглецевих волокон. Методом математичного моделювання показано, що утворення і подовження ланцюжків відбувається за рахунок вибіркового розриву атомних зв'язків під дією електричного поля (сил Максвелла).

2. Встановлено, що розрізнення ПІМ суттєво залежить від розмірів нанозразків. Показано, що завдяки існуванню аномального екстразбільшення польових іонних зображень малих об'єктів, теоретична межа розрізнення може бути зміщена з ангстремного діапазону (2.5-3.0 Å) для зразків традиційних субмікронних розмірів у субангстремну область для нанорозмірних та пікорозмірних зразків. Експериментальне визначення межі розрізнення польових іонних зображень, засноване на вимірюванні діаметрів плям розсіювання іонних пучків, показало, що розрізнення зразків у вигляді елементарних вуглецевих нанотрубок складає 0.34 ± 0.05 Å, а для моноатомних вуглецевих ланцюжків - 0.24 ± 0.04 Å.

3. Утворення методики із субангстремним розрізненням дозволило вперше отримати зображення елементарних вуглецевих нанотрубок і визначити їх атомну будову, яка суттєво відрізняється від структури фуллеренових нанотрубок. Встановлено, що стабільними є субнанотрубки у вигляді пентагональних призм із прямокутним розташуванням атомів на бічних ділянках.

3. Досягнення межі розрізнення в далекій субангстремній області дозволило виявити тонкі зміни морфології вуглецевих атомних ланцюжків, які виникають в наслідок хімічної взаємодії атомів водню з ланцюжками та призводять до утворення зламів на -С-С-С- зв'язках. Значення розрізнення моноатомних ланцюжків, що отримане на підставі зіставлення з результатами розрахунків еволюції просторової

геометрії вуглецевих ланцюжків зі зламами, склало 0.34 ± 0.07 Å. Уперше отримано прямі динамічні зображення ланцюжків зі зламами у процесі стереоконформаційних перетворень. Показано, що атомні ланцюжки зі зламами можуть зазнавати стереоконформаційних оборотних трансформації.

Результати, що описані в розділі 3, опубліковані в роботах [192,202,207,211,219,222,312] і доповідалися на конференціях [220,223,259].

РОЗДІЛ 4. ПОЛЬОВА ЕМІСІЯ ТА ВІСОКОРОЗРІЗНЮВАЛЬНА ПОЛЬОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ: КОНФІГУРАЦІЯ АТОМНИХ ОРБИТАЛЕЙ

Минуле сторіччя ознаменувалося двома особливо значущими подіями в історії мікроскопії, які пов'язані з іменем Ервіна Мюллера, це - отримання зображення атомів и хімічна ідентифікація окремих атомів [225]. Вперше вдалося наочно продемонструвати правильність гіпотези Демокріта про існування атомів, як фундаментальних елементарних часинок матерії. Сучасні атомістичні уявлення закладені в дослідженнях Дальтона на початку дев'ятнадцятого століття, в яких було встановлено роль атомів в хімічних реакціях, введено поняття атомної ваги та складено першу таблицю елементів. Відкриття явища інтерференції рентгенівських променів на кристалах у 1912р Максом Лауе та утворення могутнього способу дослідження структури речовини – рентгеноструктурного аналізу остаточно підтвердило існування періодичної атомної структури твердих тіл.

Спроби отримати пряме зображення атомів за допомогою мікроскопів робилися протягом першої половини 20-го сторіччя і увінчалися успіхом 17 жовтня 1955 р., коли вдалося отримати на атомному рівні зображення поверхні вольфраму в польовому іонному мікроскопі (ПІМ) [225]. Починаючи з роботи Альберта Крю та ін. [226], в якій за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ЕМ) було розрізнено окремі атоми торію, що були адсорбовані на тонкій вуглецевій плівці, електронні мікроскопи різних типів стали незамінними інструментами дослідження у сфері матеріалознавства, новітніх технологій, медицини та біології. Новий етап у розвитку високорозрізнювальної мікроскопії пов'язан з розробкою Гердом Біннігом і Генріхом Рорером скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) [227]. На сьогодні багато модифікацій скануючих зондових мікроскопів використовуються не тільки для дослідження атомної будови матеріалів, а також для локального аналізу різноманітних фізичних характеристик наноструктурних систем. Нещодавні успіхи

техніки корекції аберацій дозволили збільшити розрізнення просвічуючих електронних мікроскопів до 0.5 \AA та забезпечили можливість отримання висококонтрастних зображень атомної структури різних матеріалів [228,229].

Демокріт не тільки передбачив існування неподільних атомів, які створюють у різних з'єднаннях безліч речей у природі, але і вважав, що атоми різняться за формою та величиною [230]. Атоми, як відомо, складаються з позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів, що переміщаються навколо ядер зі швидкістю, що становить декілька відсотків швидкості світла. Згідно з одним з найфундаментальніших положень квантової механіки – принципом невизначеності Гейзенберга, електрони не можуть рухатися по строго визначених орбітах. Для опису квантово-механічного стану електронів в атомі Міллікен ввів поняття “атомної орбіталі”, яке відповідає просторовому розподілу вірогідності перебування електрона в даній точці простору r , що описується квадратом модуля хвильової функції $|\Psi(\mathbf{r})|^2$, яка є рішенням рівняння Шредінгера. “Форма атомів”, що розуміється як конфігурація розподілу повної електронної густини, неодноразово визначалася методами розсіяння швидких електронів і рентгенівського випромінювання низками атомів кристалічних структур та використанням аналітичних розрахунків в оберненому просторі.

Методи ПЕЕМ [231] і СТМ [232] було з успіхом використано для енергетичного аналізу електронних станів окремих атомів. Скануюча тунельна спектроскопія та польова емісійна електронна мікроскопія забезпечують можливість прямого зондування дискретної електронної структури нанооб'єктів. ПЕЕМ забезпечує можливість спостереження окремих квантових точок (молекул і атомних кластерів). Органічні молекули в цьому випадку формують на люмінесцентному екрані яскраві мультиплети або деякі нерегулярні форми ПЕЕМ зображень, відомі як “молекулярні зображення” [233-235]. ПІМ, СТМ і ПЕЕМ зображення окремих атомів мають вигляд відносно широких безструктурних плям, розподіл яскравості в яких може бути апроксимований розподілом Гауса. Це дає підстави розглядати такі зображення скоріше як детектування окремих атомів, ніж

отримання їх реальних зображень. Проте слід зауважити, що при використанні динамічних СТМ у режимі мінімальних відстаней вістря-зразок у деяких випадках вдалося отримати неізотропні (непараболічні) зображення атомів. У формування цих зображень із “субатомним розрізненням” спільний внесок дають атомні орбітали на верхівці скануючого вістря і на плоскій поверхні зразка [236]. Передбачається, що комбінація методів СТМ і польової іонної мікроскопії (ПІМ), а також проведення детального теоретичного аналізу внеску орбіталей, що беруть участь у тунельному процесі формування СТМ зображень, дозволять досягти істотного прогресу в їх інтерпретації. Для кожного з мікроскопів високого розрізнення потрібні випробні зразки різної конфігурації. Розрізнення ПЕЕМ істотно залежить від геометрії голчастого зразка, яка визначає фактор посилення поля над його вершиною. Основний шлях підвищення розрізнення ПЕЕМ - мініатюризація вістрійних зразків, аж до атомних розмірів [237].

Прогрес у виготовленні вуглецевих атомних ланцюжків [192] зробив можливим досягнення екстремально високих факторів посилення поля, що відповідає субангстремному розрізненню польового іонного мікроскопа [196]. Інтерес до матеріалів на основі вуглецю, як елемента, що забезпечує величезне структурне різноманіття, закономірно привів до відкриття фулеренів, нанотрубок, графенів та атомних вуглецевих ланцюжків. З використанням таких об'єктів у майбутніх нанотехнологіях пов'язані великі сподівання. Вуглецеві атомні ланцюжки мають надзвичайно високі стабільність і густину струму руйнування, що зумовлює можливість їх використання в цілісно вуглецевій молекулярній електроніці. У роботі [195] ці нанооб'єкти було використано для досягнення максимального розрізнення польового емісійного електронного мікроскопа. Цей прилад було розроблено Е. Мюллером у 1936 р. в лабораторії нобелівського лауреата Г. Герца. Значний внесок у розробку методики польової емісійної електронної й іонної мікроскопії та її використання для вирішення багатьох проблем фізики поверхонь та матеріалознавства у другій половині минулого сторіччя зробили академіки НАНУ А.Г. Наумовець і Б.Г. Лазарев [238,239].

4.1. Польова електронна емісія з моноатомних вуглецевих ланцюжків

Загальновідомо, що лінійні вуглецеві ланцюжки, що мають менше десяти атомів, термодинамічно сприятливіші, ніж кільцеві ізомери, за винятком ланцюжка C_6 , який має вироджені лінійні та кільцеві ізомери в нульовому електричному полі [4]. Крім того, високе зовнішнє електричне поле може стабілізувати атомний ланцюжок завдяки ефекту поляризації. Можна припустити, що невидимі у трансмісійному електронному мікроскопі микровиступи на поверхні вуглецевих голчатих зразків, що викликають появу польових емісійних зображень, є вуглецеві ланцюжки, які утворюються під час обробки у високому електричному полі. Дійсно, завдяки високому аспектному співвідношенню лінійних ланцюжків електричне поле значно посилюється поблизу його верхівки.

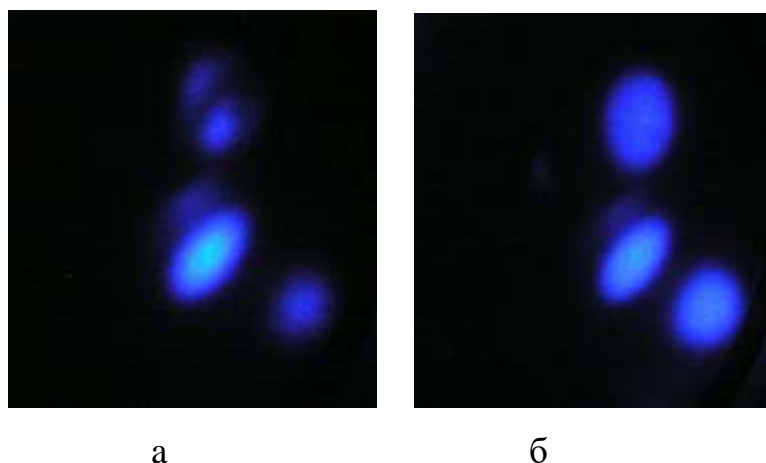


Рис 4.1. Польові електронні зображення вуглецевого голчатого зразка після імпульсного польового випаровування, які отримані при негативних напругах 1,25 (а) та 1,4 кВ (б).

На рис.4.1 показано польові електронні зображення від голкоподібного зразка, після польового випаровування при позитивної напруги +14,50 кВ. Наведені зображення отримано при напругах -1,25 (а) та -1,40 кВ (б). На емісійному зображенні (рис.4.1(а)) мають місце два яскравих синглета та один дублет. Дублет складається з двох еліптичних плям, які чітко розрізнені. Підвищення напруги супроводжувалося зміною дублета на синглет (рис.4.1(в)). Ця мікрофотографія

зроблена при струмі $I = 0,5$ мкА. Підвищення негативної напруги на зразку призвело до зростання польової електронної емісії до рівня $\sim I = 10$ мкА. Така поведінка польових електронних зображень характерна для дуже малих атомних ланцюжків, що діють як електропровідні мікрровиступи на поверхні вуглецевих зразків [240,241].

Для дослідження емісійних характеристик лінійних вуглецевих ланцюжків проводилось вимірювання струму та напруги. Виникає питання, чи справедлива для атомних проводів вуглецю теорія польової емісії Фаулера-Нордгейма (ФН) [240], оскільки вона була розроблена для емісії електронів з плоскої поверхні. Це припущення може не стосуватися ланцюжків за рахунок їх надвисокої кривизни поверхні на верхівці атомного дроту. На рис.4.2 показаний типовий результат у вигляді діаграми ФН для вуглецевого багатовістрійного польового емітера, утвореного польовим випарюванням з ПАН-волокна. У цьому випадку зображення формувалося приблизно двадцятьма нановиступами.

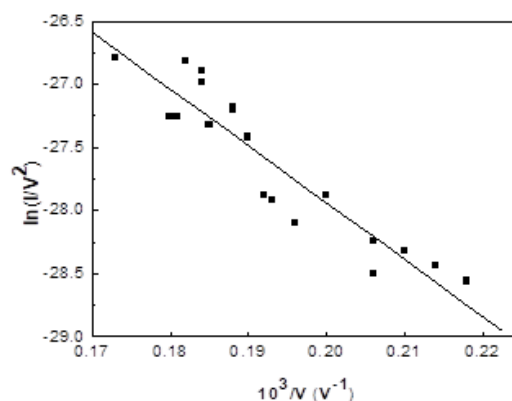


Рис 4.2. Діаграма Фаулера-Нордгейма багатовістрійного польового емітера електронів при 77 К.

Як добре видно, дані лягають на пряму лінією в координатах ФН, що є явним свідченням процесу польової електронної емісії та можливістю класифікації лінійних вуглецевих ланцюжків як металевих дротів. При теоретичному вивченні польової емісії електронів з лінійних вуглецевих ланцюгів було встановлено [242], що ці ланцюжки можна розглядати як дроти атомного масштабу діаметром $2,4 \text{ \AA}$.

На рис.4.3 показані типові графіки залежності струму від напруги для польового багатівістрійного вуглецевого емітера, що отримані при 21 і 77 К. Експонентний вигляд кривих, свідчить про відсутність зниження напруженості електричного поля на кінчиках мережі з ланцюжків через ефект просторового заряду [243]. Як видно на рис. 4.3 при 77 К відбувся деякий довгостроковий дрейф

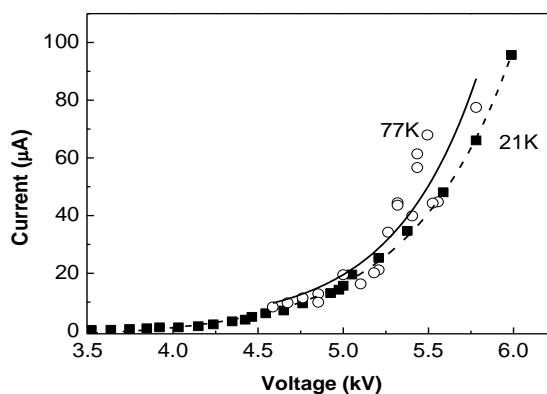


Рис. 4.3. Електронний струм багатоголчатого вуглецевого емітера, як функція прикладеної напруги, виміряний при 21 та 77 К.

струму та мала місце значна нестабільність (рис.4.4). Типове коливання струму при напрузі -5,45 кВ становило $\pm 1,5$ мкА. Точне походження коливань наразі не ясно. Ця нестабільність польового емісійного струму може бути обумовлена бомбардуванням іонами залишкових газів та процесами адсорбції - десорбції [240].

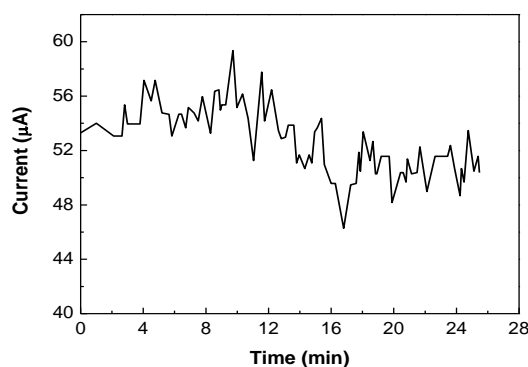


Рис. 4.4. Типовий графік струму в часі для багатівістрійного вуглецевого катода при напрузі -5,45 кВ.

Придушення струмової нестабільності при глибокому охолодженні до 21К, яке спостерігається на рис.4.3, можна пояснити зменшенням ефектів бомбардування іонами залишкового газу та зниженням швидкості поверхневої міграції адсорбованих атомів.

Відповідно до [32,242], для одновимірних систем, таких, як лінійні атомні ланцюжки, розмірні квантові ефекти мають велике значення, а загальний струм емісії є сумарним внеском одночастинкових квантових рівнів. Еквівалент закону Фаулера-Нордгейма для атомного вуглецевого ланцюжка є модифікованим рівнянням з лінійним коефіцієнтом електричного поля [242]

$$I = aF \exp\left(\frac{-b|E_{\text{НОМО}}|^{3/2}}{F}\right) \quad (4.1 \quad 3)$$

де a і b є модифікованими константами ФН, $E_{\text{НОМО}}$ - енергія найвищих зайнятих молекулярних орбіталей.

На рис.4.5 показаний модифікований графік ФН для характеристики струму від напруги, характерний для багатоголчатого вуглецевого емітера, що утворений польовим випаровуванням при 21 К (1), і теоретичні дані [242] для двох типових

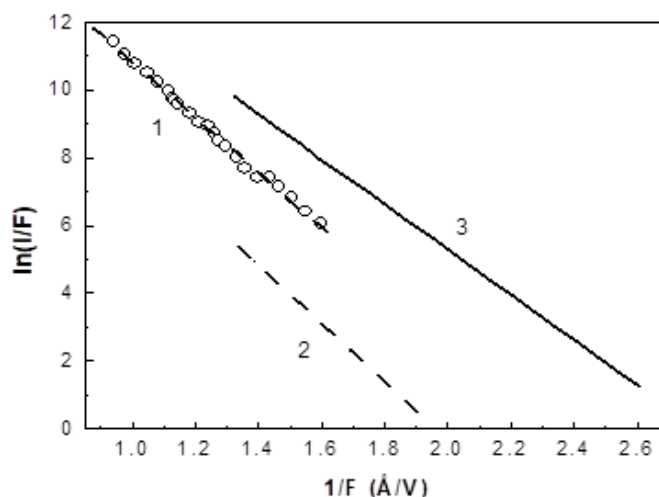


Рис. 4.5. Модифікований графік Фаулера-Нордгейма для багатовістрійного польового електронного емітера при 21К (1) та теоретичні дані [242] для моноатомних вуглецевих ланцюжків C_{10} (2) та C_{11} (3).

парних і непарних ланцюжків C_n з $n = 10(2)$ та $11(3)$ при 0К. Де n - число вуглецевих атомів ланцюжка. У цьому випадку струм і поле вимірюються відповідно в одиницях nA і $V/\text{Å}$. Дані лягають на прямі лінії в модифікованих координатах ФН с нахилами ділянок - $8,13 \pm 0,10$, $6,68$ та $8,63$ $V/\text{Å}$ для вуглецевих емітерів, моноатомних вуглецевих ланцюжків C_{10} та C_{11} , відповідно.

Беручи до уваги, що обгрунтованість теорії ФН була встановлена приблизно з $\pm 15\%$ експериментальною точністю, нахили ділянок для розглянутого емітера вуглецю і теоретично вивчених C_{11} -ланцюжків можна вважати приблизно рівними. З зіставлення експериментальних і теоретичних даних можна зробити висновок, що лінійні кластери з парним числом атомів і низким значенням $E_{\text{НОМО}}$ є більш рідкісними в морфології багатовістрійних вуглецевих емітерів. Тобто емітери, які утворені польовим випарюванням при 21 К, складаються переважно з непарних атомних ланцюжків вуглецю. Цей висновок відповідає результатам досліджень термодинамічної стійкості непарних і парних вуглецевих ланцюжків [32, 244]. Отриманий результат надає підтримку гіпотезі Рінцлера [3] про те, що лінійні вуглецеві ланцюжки можуть бути польовими емітерами гранично малих розмірів.

4.2 Розрізнення польових електронних зображень пікорозмірних вуглецевих об'єктів

Експерименти виконувалися в польовому емісійному мікроскопі при 4.2 К в умовах надвисокого вакууму. Окремі плями зображення на екрані мікроскопа створювалися пучком електронів, емітованих кінцевим атомом одиничного вуглецевого ланцюжка (рис.4.6 в). Контрольоване формування вуглецевих атомних ланцюжків на мезоскопічних вістрях відбувалося внаслідок розвитку високопольового анравелінгу [192]. Атомні ланцюжки довжиною 3-7 нм було отримано при низьких температурах в умовах високого вакууму під дією позитивної електричної напруги 1 – 15 кВ. У процесі такої обробки напруженість

електричного поля підтримувалася постійною на рівні 10^{11} В/м. Для дослідження механізму утворення атомних ланцюжків у сильних електричних полях проводилося математичне моделювання процесу анравелінгу (трансформації графена в атомний ланцюжок). Сила електричного поля, яка викликає осьовий натяг, додавалася до атома на верхівці ланцюжка і при моделюванні становила 0.2 - 6.0 нН.

ПЕЕМ-експерименти з подачею на зразки негативної напруги виконувалися у високовакуумній камері при тиску $\sim 10^{-7}$ Па. Такі вакуумні умови запобігали потраплянню атомів залишкового газу на поверхню, яка вивчалась. Глибоке охолодження зразка перешкоджало міграції молекул залишкових газів, адсорбованих на поверхні підтримуючого вуглецевого вістря. Зміни яскравості зображення в площині екрана відображали кутові варіації щільності польової емісії з верхівок ланцюжків. Вуглецеві атомні ланцюжки, які виникали під дією електричного поля (сили Максвелла) були закріплені на вуглецевому вістрі і характеризувалися високими механічними властивостями, що в атомному масштабі забезпечувало гранично великі струми електронної емісії.

Струм польової емісії може бути представлено, як добуток частоти падіння вільних електронів на поверхневий бар'єр і відповідного коефіцієнта їх проникнення. У зв'язку з тим, що внесок у польову емісію дають стани, які лежать тільки поблизу рівня Фермі, потік тунелюючих електронів у вакуум є пропорційним щільності електронних станів [245] і відповідає просторовій конфігурації густини вірогідності, що описується хвильовою функцією прикінцевого атома. В реальному експерименті спостерігалось зниження контрасту зображення пов'язане з тим, що електрони, емітовані з деякої точки зразка, мають поперечну швидкість, в результаті чого відбувається розмиття зображення на люмінесцентному екрані. Розрізнення ПЕЕМ може виражатися в термінах параметра δ , який визначається, як відношення мінімального діаметра плями зображення до збільшення зображення M . Існуює як мінімум три чинники, які визначають розрізнення ПЕЕМ, а саме:

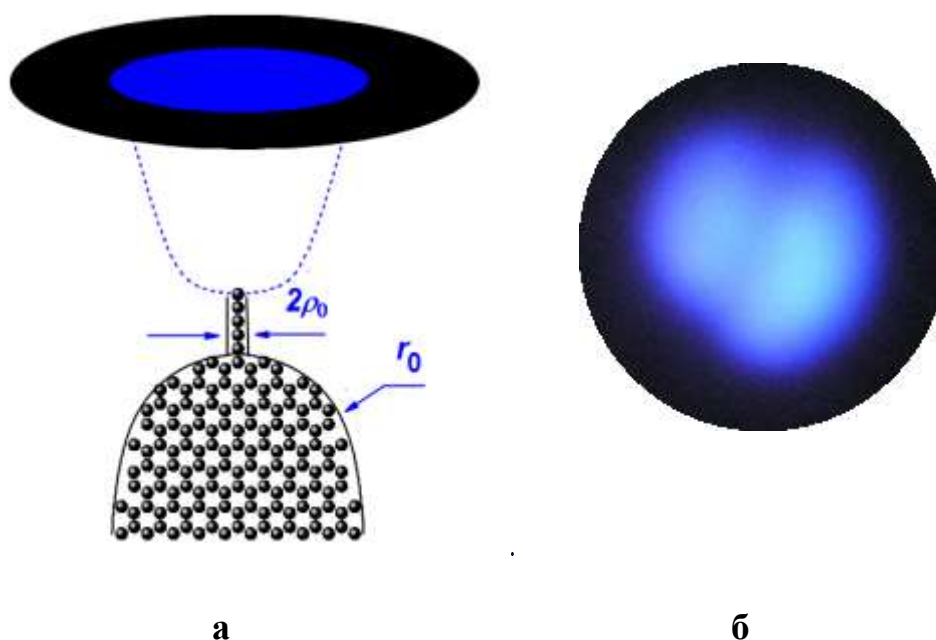


Рис. 4.6. *Схема польового емісійного електронного мікроскопа з лінійним атомним ланцюжком, як дослідним зразком(а), та польове електронне зображення ланцюжка(б).*

швидкість електрона поблизу рівня Фермі, принцип невизначеності та залежний від форми вершини зразка геометричний коефіцієнт збільшення. Розрізнення ПЕЕМ-зображень наноб'єктів зі збільшенням $M > 10^6$ визначається переважно принципом невизначеності [192]. У цьому наближенні розрізнення можна подати, як $\delta = (2\hbar\tau / m_e M)^{1/2}$, де m_e - маса електрона, а τ - час його прольоту від вістря до екрана.

Вуглецевий атомний ланцюжок має металеву провідність і здатний повністю екранувати прикладене електричне поле F , внаслідок чого над кінцевим атомом зростає напруженість електричного поля. Для визначення розрізнення зображень атомного ланцюжка на вістрійному електроді було використано модель “циліндр на параболоїді” (Рис.4.6а). У цій моделі атомні ланцюжки висотою l мають циліндрову форму та закриті півсферою з радіусом $\rho_0 = 0.12$ нм. Ланцюжки розташовані нормально параболічному електроду, який має радіус кривизни поверхні r_0 . Вуглецевий атомний ланцюжок є ідеальним провідником і його поверхня є екіпотенційною, внаслідок чого силові лінії та початкова частина траєкторії

електронів ортогональні до ефективної електронної поверхні. Силкові лінії електричного поля, що розходяться радіально, є нормальними до поверхні на малій відстані, але в міру віддалення від зразка стискаються. Параболічне стиснення силових ліній зменшує фактичне збільшення. Збільшення ПЕЕМ зображень пропорційно відношенню відстані зразок-екран R до радіусу вершини ρ_0 зразка: $M = R/\beta\rho_0$, де β - коефіцієнт стиснення зображення. Для традиційних ПЕЕМ зразків у формі параболоїда β становить ~ 1.5 , але для одновимірних ланцюжків на вістрі його значення істотно вище [195]. Використовуючи аналітичні співвідношення для коефіцієнтів стиснення β та посилення електричного поля γ , було отримано вираз для мінімального розміру емісійних плям, що розрізняються, на ПЕЕМ зображеннях лінійних нанооб'єктів:

$$\delta = (2\hbar\xi\rho_0)^{1/2} \left[\frac{em_e}{\gamma} LF \ln(2R/r_0) \right]^{-1/4}, \quad (4.2)$$

де ξ - чисельна константа, яка майже не залежить від конфігурацій ланцюжків і підтримуючого вістря, і має значення 1.145, e - заряд електрона; напруженість поля F у ПЕЕМ дослідженнях вуглецевих атомних ланцюжків звичайно варіюється у вузькому інтервалі значень близько 10^9 В/м.

Розрізнення визначається принципом невизначеності та коефіцієнтом збільшення зображення, який головним чином залежить від радіусу і довжини ланцюжка чи нанотрубки. На рис. 4.7 показано залежність розрізнення, як функції розмірів підтримуючого електрода для атомних ланцюжків і нанотрубок. Розрізнення ПЕЕМ у першу чергу визначається радіусом верхівки ρ_0 і лише в другу - розмірами підтримуючого електрода r_0 . 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.

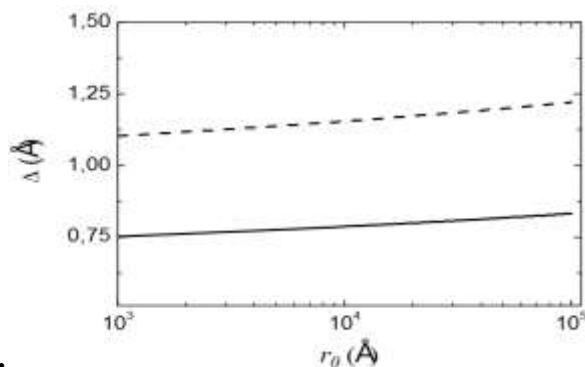


Рис. 4.7. Залежність теоретичного розрізнення ПЕЕМ від радіуса підтримуючого параболічного електрода для вуглецевих атомних ланцюжків і закритих вуглецевих нанотрубок з фуллереновою шапочкою.

Застосування в ПЕЕМ зразків радикально підвищує розрізнення аж до субангстремного рівня, що дозволяє не тільки виявити окремий атом, а й отримати його детальне зображення.

4.3. Конфігурація електронних орбіталей вуглецевих атомних ланцюжків.

Для проведення систематичних досліджень конфігурації квадрата хвильової функції в циліндричних координатах $|\psi(\rho, z, \varphi)|^2$ ми використовували низькотемпературний ПЕЕМ. Більшість отриманих ПЕЕМ-зображень кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків мала симетрію, наведену на рис.4.8, що відповідає яскравим плямам у формі синглетів і дублетів. Іноді зображення були у вигляді плям довільної форми. Фотографії на рис. 3(а) і (б) було отримано за напруги 425 В і струмів 550 і 150 пА, відповідно. Перше (синглетне) польове електронне зображення кінцевого атома має центральносиметричний розподіл яскравості з максимальною інтенсивністю в центрі, як і властива для s -подібного стану, тоді як на другому (дублетному) зображенні в центрі чітко виявляється вузлова лінія, характерна для p -подібного стану. Важливо відзначити, що зникнення або

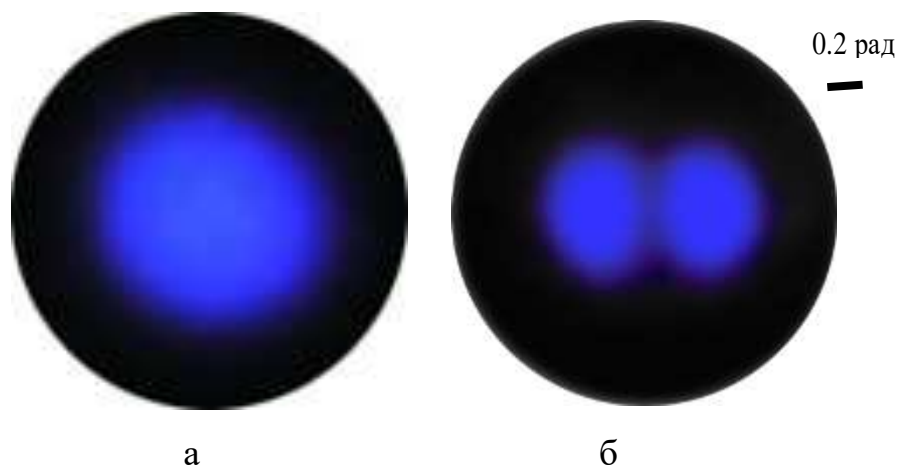


Рис. 4.8. ПЕЕМ-зображення кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків. Синглет (а) і дублет (б), отримані за напруги 425 В.

переміщення тільки частини ПЕЕМ-зображень ланцюжків 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. Як приклад, це наведено на рис. 4.9 (а) і (б), де продемонстровані характерні зображення двох атомів, один з яких спонтанно змінює вид ПЕЕМ-зображення за постійної напруги. Ця зміна відповідає $s \rightarrow p$ перетворенню електронних орбіталей кінцевого атома. Конфігурація ПЕЕМ-зображення другого атома при цьому залишається незмінною. Стан без вузлової лінії, тобто s -подібний

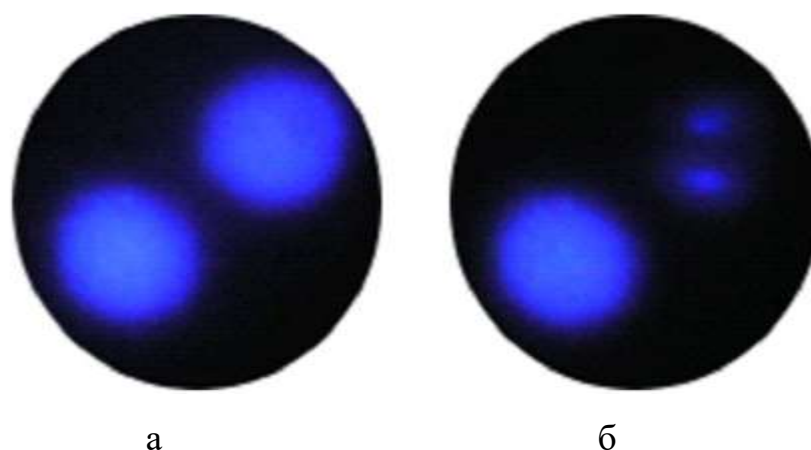


Рис. 4.9. ПЕЕМ-зображення атомів у вигляді синглетів на кінці двох ланцюжків до (а) і після (б) спонтанного $s \rightarrow p$ перетворення за постійної напруги одного з атомів

стан, дає більший струм, ніж p -подібний стан за однієї й тієї самої напруги. Аналогічний результат для польового емісійного струму для s -подібного стану було нещодавно отримано в розрахункових експериментах для надтонкого металевго нанодроту [246].

Яскраві синглети, дублети та змішані зображення органічних молекул було отримано раніше в польовому емісійному мікроскопі [233-235]. До теперішнього часу більшість із запропонованих механізмів формування таких “молекулярних зображень” спирається як мінімум на два підходи: мономолекулярну [236] і хвилеводну [247-249] моделі. 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 знаходить пояснення низка експериментальних фактів, проте атомний механізм спонтанних перетворень ПЕЕМ-зображень вимагає додаткового розгляду.

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 ψ 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 фазовий азимутальний коефіцієнт $\exp(\pm n\varphi)$ або $\cos(n\varphi)$ [247]. 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 ПЕЕМ-зображень відповідністю s - і p -станам. Розподіл локального тунельного струму над нанооб'єктом в основному відображає розподіл густини вірогідності $|\psi(\rho, z, \varphi)|^2$ в реальному просторі. Порівняння експериментально отриманих ПЕЕМ-зображень (рис. 4.8 і рис.4.9) з теоретичними розрахунками

амплітуди електронних хвильових функцій для вуглецевих атомних ланцюжків (рис. 4.10) показує задовільну відповідність. Підвищення напруженості поля може викликати невелике зростання розміру та яскравості дублетів, але проміжок між будь-якими парами максимумів практично постійний і відношення розміру цього проміжку до максимального діаметра плями зображення дорівнює 2.11.

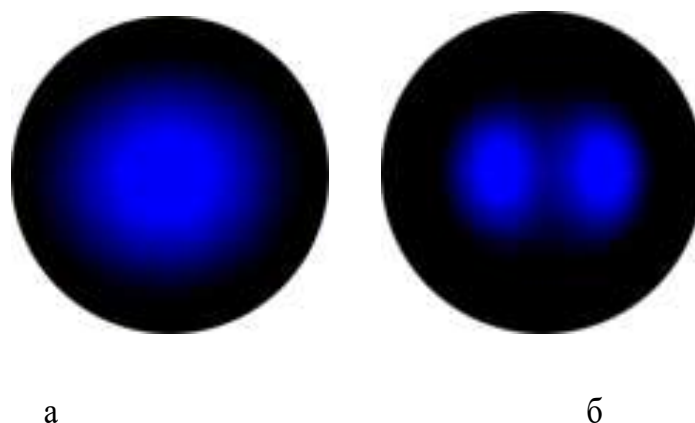


Рис. 4.10. Просторова зміна квадрата хвильової функції ПЕЕМ-зображення атома на кінці вуглецевого ланцюжка, отримана розрахунковим шляхом для s - (а) і p - (б) орбіталей відповідно.

Аналітично отримане, це співвідношення становить 2.081. Близька відповідність розрахованих просторових картин з реальними ПЕЕМ-зображеннями ілюструє, що деякі особливості орбіталей кінцевого атома вуглецевих ланцюжків можуть відтворюватися в межах моделі розподілу густини вірогідності електронів, яка близька до хвилеводної моделі А.П. Комара і А.А. Комара [248,249].

Деяке розмиття експериментальних ПЕЕМ-зображень може бути пов'язано з наявністю поперечних моментів емітованих електронів. Для оцінки можливого внеску теплових коливань у розмиття ПЕЕМ-зображень, проводилося математичне моделювання механічних осциляцій вуглецевого моноатомного ланцюжка, закріпленого на краю графена. Розрахунки виконувалися методом молекулярної динаміки із залученням потенціалу Терсоффа – Бреннера [197]. Було встановлено, що амплітуди теплових коливань вуглецевих атомних ланцюжків порівняно великі

(близько 2 \AA) і дають певний внесок (~ 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 ПЕЕМ-зображень. Таким чином, можна зробити висновок, що ПЕЕМ-зображення в цілому відображають просторовий розподіл електронів кінцевих атомів лінійних ланцюжків вуглецю. Розробка високопольової методики виготовлення вуглецевих атомних ланцюжків дозволила досягти в ПЕЕМ суббангстремного розрізнення, яке може бути використано для прямого спостереження в реальному просторі зображень електронних орбіталей.

4.4. Трансформація конфігурацій орбіталей кінцевих атомів та фазові переходи в моноатомних вуглецевих ланцюжках.

Описане в попередньому підрозділі спонтанне $s \rightarrow p$ перетворення орбіталі кінцевого атома вуглецевого ланцюжка за постійної напруги було теоретично розглянуто в роботі Маніні та Онида [250]. Нам же вдалося отримати докази випромінювання електронів з окремих орбіталей моноатомних вуглецевих ланцюжків під дією електричного поля, яке можна використовувати для візуалізації в реальному просторі конфігурації орбіталей кінцевих атомів ланцюжків за допомогою емісійного польового електронного мікроскопу. У [250] автори представили ab initio розрахунки в межах теорії функціонала щільності, які виявилися в задовільній відповідності з моделями ПЕЕМ зображень. Маніні та Онида показали, що вигляд ПЕЕМ зображення атомів вуглецю залежить від гібридизації зв'язків у якірному кінці ланцюжка (Рис.4.11). Вони заявляли, що транспортний струм електронів в наших експериментах може індукувати перетворення квантових станів атомного ланцюжка, викликаючи стрибок його точки приєднання к графену. Це те саме, що виявляється під пучком в електронних мікроскопах високої роздільної здатності. Ситуація, що порушує симетрію, в атомарних ланцюжках, які стоять окремо друг від друга, визначається шляхами, які призводять до зміни гібридизації з sp^2 на sp^3 в точці приєднання нижнього кінця

ланцюжка. В цілому ПЕЕМ зображення не виявляли помітних зміщень, які б супроводжували порушення симетрії. Це може бути пов'язано з недостатньою

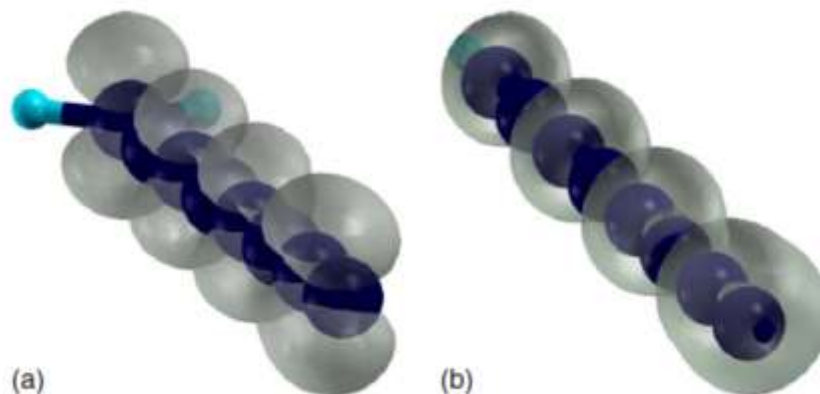


Рис. 4.11. Конфігурація орбіталей вуглецевих ланцюжків, що знаходяться в кумуленовій (а) та поліновій (б) конфігурації.

просторовою роздільною здатністю методу. Для окремого лінійного атомного ланцюжка, закріпленого на графітовому параболічному підтримуючому вістрі точність визначення місця розташування точки приєднання атомного ланцюжка залежить від радіусу підтримуючого вістря, яке, як правило, лежить в межах мікрометрів або субмікрометрів. У цьому діапазоні локальна роздільна здатність ПЕЕМ відповідно обмежена кількома нанометрами, так що, на відміну від методів електронної мікроскопії високої роздільної здатності, за допомогою польової іонної мікроскопії не можливо безпосередньо спостерігати стрибки точки приєднання атомного ланцюжка у субнанометровому масштабі. Тим не менш, детальний аналіз отриманих ПЕЕМ мікрофотографій закріплених атомних ланцюжків показав, що в деяких випадках фіксуються стрибки плям зображення, котрі супроводжуються взаємною трансформацією синглетів в дублети і навпаки. Зображення ПЕЕМ, показані на рис.4.12, ілюструють спонтанну трансформацію дуплету в синглет та стрибок плям зображення при постійній напрузі 340В. Накінечники стрілок в нижній частині зображення вказують на малопомітну мікропляму на екрані ПЕЕМ, яка служить орієнтиром положення. Стрілка на рис.4.12b показує напрямок і

довжину (приблизно 10 нм) зсуву плями зображення, що відповідає стрибку якорної точки приєднання атомного ланцюжка. Отже, запропонований Н. Манніні та Г. Оніда механізм перетворення квантових станів кінцевих атомів у атомних ланцюжках вуглецю здається узгодженим із нашими ПЕЕМ спостереженнями. Наявні дані показують, що частота s-p перетворення є повільно зростаючою функцією емісійного струму. Частота перетворення

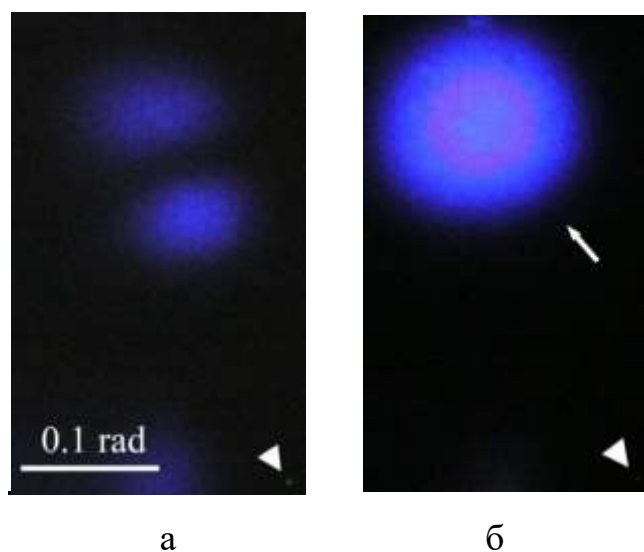


Рис. 4.12. Полюві емісійні зображення кінцевого атома вуглецевого ланцюжка (а) до та (б) після спонтанної трансформації картини ПЕЕМ при постійній напрузі (340 В); стрілка вказує на площинне бокове зміщення зображення.

підсилюється менше, ніж на два порядки, в той час як струм зростає з 1 пА до 100 нА. Отже, стрибки точки приєднання атомного ланцюжка, що спостерігались, не пов'язані з прямою передачею імпульсу від електронів (ударний механізм). Зміна гібридизації атома С у графітізованому нановуглеці від sp^2 до sp^3 також може бути пов'язана з хімічною адсорбцією атомів водню поблизу якорних точок закріплення. Як слід це може призвести до взаємних перетворень π - зв'язків та σ -зв'язків, що обов'язково буде викликати зміну атомної будови ланцюжків з поліінових конфігурацій в кумуленнові та навпаки [251,252].

Мас-спектрометричний аналіз вуглецевих волокон, які походять від матеріалу поліакрилонітрилу, був проведений томографічним тривимірним атомним зондом (3DAP) та виявив велику кількість іонів водню H^+ . Співвідношення атомів водню до випарованого вуглецю відповідало значенню $0,083 \pm 0,010$. Мас-спектрометричні аналізи проводилися у вакуумі 10^{-8} Па при температурі 70К. Воднева лінія в маспектрі (рис.4.13) однозначно ідентифікувалася та відтворювалася. Також спостерігалися сигнали від 1,00 до 1,15 ам, що є трохи вище, ніж для іонів H^+ . Відомо, що при аналізі часопрелітного спектру, якщо заряджений іон кластера дисоціює в області прискорення, то легша дисоційована частинка з'явиться в низькому енергетичному хвості його масової лінії.

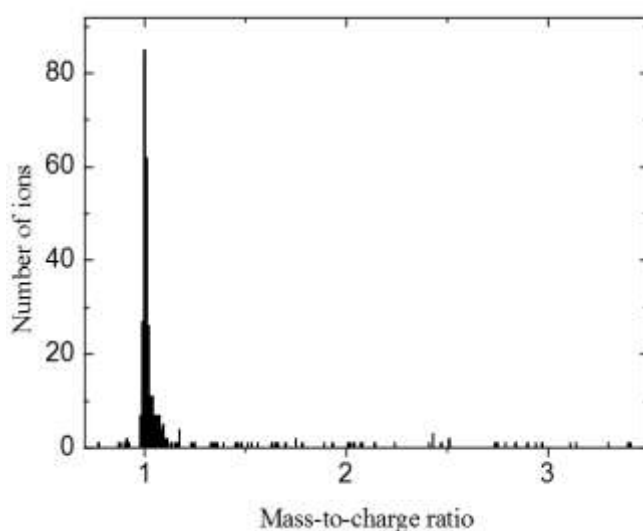


Рис. 4.13. Атоми водню, виявлені в масовому спектрі 3DAP вуглецевого волокна, що походить від ПАН.

Низько енергетичний хвіст масових піків на рис. 4.13 наочно вказує на появу водневих скупчень біля поверхні зразка: $C_n H^{+m} \rightarrow C_n^{+m-1} + H^+$. Нестача лінії H^{2+} у спектрі, показаному на рис.4.13, вказує на те, що іони H^+ по суті виникають при польовій іонізації атомів водню або дисоціації вуглеводневих кластерів, які випаровуються. Відомо, що поверхнева дифузія атомів водню уздовж sp^2 зв'язаних вуглецевих наноструктур до точки приєднання атомного ланцюжка може

відбуватися навіть при дуже низькій температурі завдяки квантовому тунелюванню [252,253]. Треба враховувати, що додатковий нагрів мікрорегіонів поблизу місць приєднання ланцюжків до вуглецевих вістрійних зразків може бути зумовлен великим транспортним струмом, який пов'язаний з польовою електронною емісією високої щільності (до 10^{12} Ам⁻²). Внаслідок збільшення рухливості атомів водню з'являється імовірність зміни гібридизації від sp^2 до sp^3 у точках приєднання ланцюжків до графену.

Підводячи підсумок, можна стверджувати, що запропонований Маніні та Онидою механізм перетворення квантових станів кінцевих атомів у моноатомних ланцюжках вуглецю здається узгодженим із нашими ПЕЕМ спостереженнями. Більш детальне порівняння експериментальних та теоретичних результатів через хвильову природу електронів вимагає більш ретельного аналізу межі роздільної здатності зображень ПЕЕМ. Такий аналіз поки є поза рамками простих аргументів невизначеності, включаючи можливі впливи інтерференційних ефектів [254].

4.5. Висновки до четвертого розділу

1. Встановлено, що вольт-амперні характеристики карбінових ланцюжків у всьому дослідженому інтервалі польових електронних струмів (10^{-9} - 10^{-5} А) є лінійними в координатах Фаулера-Нордгейма. Це вказує на металевий характер провідності вуглецеві ланцюжків та при вирішенні електродинамічних задач дозволяє розглядати їх в якості металевих електропровідних об'єктів одноатомної товщини. Встановлено, що максимальна щільність струму в моноатомних вуглецевих ланцюжках могла сягати значень 3×10^{13} А / м².

2. Продемонстровано 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. При емісійних електронних струмах більше ніж 100 пА зафіксовані спонтанні перетворення з одного квантового стану в другий і навпаки. Показано, що такі перетворення можуть бути пов'язані зі структурними поліін-кумулятивними трансформаціями вуглецевих ланцюжків, які викликаються хемосорбцією атомарного водню у місцях кріплення ланцюжків до графену.

Отриманий результат демонструє можливість візуалізації основних аспектів квантової механіки і може сприяти появі та розвитку нових підходів у сфері нанотехнологій.

Описані в розділі 4 результати опубліковані в роботах автора [195,196,197,215,256] і доповідалися на конференціях [220,257,258,259].

РОЗДІЛ 5. ІДЕАЛЬНА МІЦНІСТЬ ВОЛЬФРАМОВИХ ТА МОЛІБДЕНОВИХ НАНОКРИСТАЛІВ

5.1. Міцність на одновісний розтяг наноголчатих зразків Mo та W

Дослідження механічних характеристик бездефектних кристалів представляє значний інтерес у зв'язку з необхідністю отримання інформації про граничні значення міцності твердих тіл, що є об'єктами дослідження сучасного фізичного матеріалознавства. В макроскопічних кристалах максимальні значення міцності досягаються поблизу концентраторів напружень: в голові скупчення дислокацій, в гирлі тріщин і др. при механічних випробуваннях за допомогою інденторів субмікронних розмірів, а також при деяких видах механічної обробки матеріалів, зокрема, при шліфовці. Успіхи, досягнуті в останні роки в області фізичного матеріалознавства і технології мікроелектроніки, 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 міжатомної взаємодії проведено ряд розрахунків максимальної міцності ідеальних кристалів [64-67,260]. Разом з тим, експериментальні значення були отримані для невеликої кількості бездислокаційних мікро- та нанокристалів [62,69,70]. Встановлено, що нанокристали характеризуються високими значеннями міцності, що обумовлює в значній мірі технологічний потенціал застосування їх в високороздільній тунельній та польовій мікроскопії та різноманітних нанотехнологічних пристроях [72,73].

В цьому розділі описані високопольові методи навантаження голчастих нанокристалів, що дозволяють проводити механічні випробування при надвисоких напруженнях з одночасним контролем за кристалографічною орієнтацією, нанотопографією і структурою на атомному рівні. Проведені в настоящему розділі

нанотехнологічні розробки і дослідження є необхідними для вирішенні фундаментальної проблеми розвитку фізичних уявлень щодо атомних механізмів досягнення гранично можливих рівнів міцності в кристалах та практичної реалізації цих надміцних станів в нанорозмірних голчастих моно- і полікристалах молібдену та вольфраму.

5.1.1. Виготовлення та атестація на наявність дефектів наногольчастих вольфрамових зразків з використанням методики польової іонної мікроскопії.

Застосування у використаному мікроскопі шлюзу для зміни зразків і внутрішнього мікроканального підсилювача яскравості зображення забезпечили підвищення продуктивності приладу, що є достатньої для спостереження і дослідження в вольфрамових зразках, які виготовлені з дроту з середньою щільністю дислокацій $\sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$, одиничних решіточних дислокацій. Завдяки наявності меж зерен, що перешкоджають релаксації напружень, деформація електричним полем бі- і полікристалічних зразків, не тільки підвищує ймовірність спостереження дислокацій, а й призводить до формування істотно неоднорідних полів пружних напружень. Остання умова необхідна для проведення аналізу мікрогеометрії ковзання в умовах непостійності напрямку переміщення дислокацій.

Для дослідження мікрогеометрії дислокаційного ковзання в процесі іонно-мікроскопічного спостереження аналізувалися атомні сходинки, що виникали при переміщенні дислокацій на попередньо сформованій польовим випаровуванням поверхні. Зазвичай переміщення дислокацій в мікрокристалах спостерігалось при максимальній напруженості електричного поля 57 В/нм, що відповідає порогу польового випаровування вольфраму. У цих умовах атомні сходинки, що утворювались, викликали локальне підвищення напруженості поля і практично миттєво випаровувалися. У даній роботі вдалося в ряді випадків зафіксувати топографічні зміни, що виникли в результаті переміщення дислокацій при напруженостях електричного поля, близьких до поля “кращого” зображення

44 В/нм. При таких, порівняно низьких, напруженостях поля, не відбувалося переважного випаровування сходинок. При навантаженні електричним полем напруженістю в інтервалі між полем “кращого” зображення і пороговим значенням поля низькотемпературного випаровування вольфраму на поверхні нанокристалів виникають негативні гідростатичні напруження в інтервалі 8.57–14.38 ГПа, що близькі до теоретичної межі міцності [69,70]. Такий же порядок мають зсувні напруження. При цьому зсувні напруження в полусферичній частини зразків, яка сформована польовим випаровуванням, змінюються від нуля до максимального значення на ділянці з розмірами, що приблизно дорівнюють радіусу кривизни зразка. Відповідно, в той частині голчастого нанокристала, що досліджується і має середній радіус кривизни 30 нм, градієнт напружень досягає $4.8 \cdot 10^{17}$ Па/м поблизу його вершини. Додаткова неоднорідність напружень може виникати через наявність в нанокристалічних зразках меж зерен, які ускладнюють релаксацію напружень. При такій високій неоднорідності поля механічних напружень слід очікувати зміни локальної системи ковзання вже в нанометровому діапазоні переміщення дислокацій.

На рис. 5.1 (а) і (б) наведено приклад іонно-мікроскопічних зображень, ілюструючих наявність меж зерен, дислокацій і вакансій в нанокристалах вольфраму, що механічно тестуються. Бікристалічний зразок навантажувався електричним полем напруженістю 57 В/нм, що відповідає механічному навантаженню в 14.38 Гпа. Далі він витримувався протягом 5 с для формовування атомно-гладкій поверхні. Після цього напруженість поля знижувалася до 44 В/нм і здійснювалася реєстрація ПІМ зображення. У процесі експонування при цій напруженості, яка відповідає щільності поверхневих механічних напружень 8.57 ГПа, іноді спостерігалось стрибкоподібне формування атомної сходинок (рис. 5.1(б)), яке викликане ковзанням однієї дислокації. Монокристали вольфраму і молібдену, відповідно до загальних закономірностей пластичної течії, деформуються шляхом ковзання дислокацій вздовж щільноупакованих площин

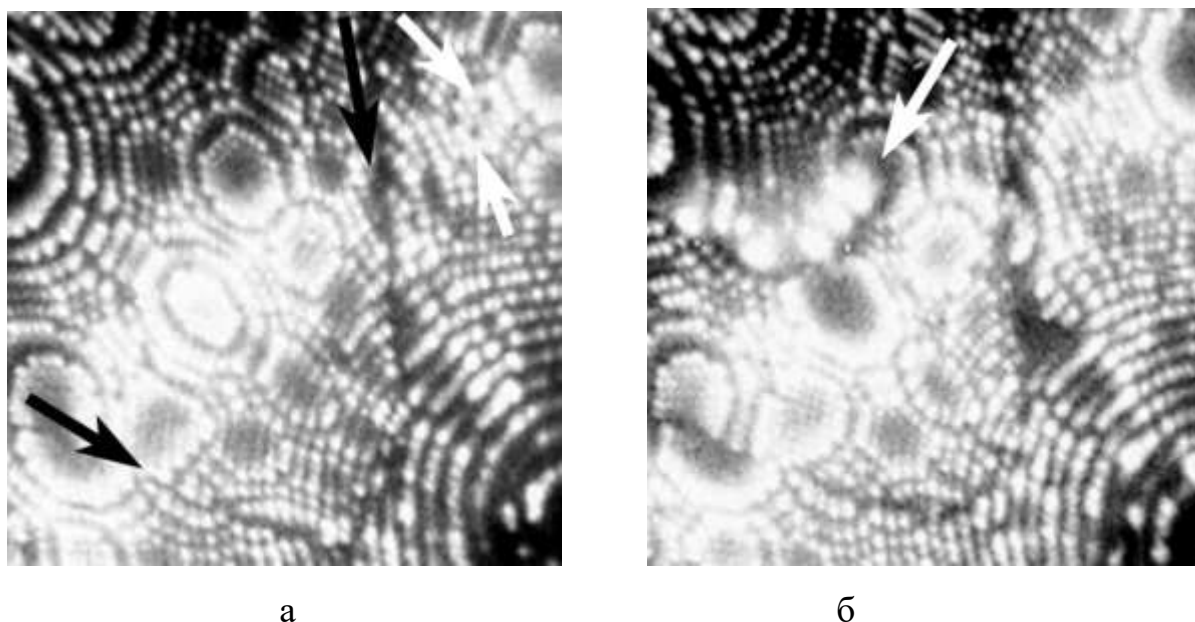
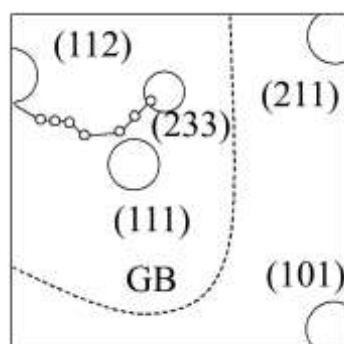


Рис. 5.1. Іонно-мікроскопічні зображення голчастого нанокристала вольфраму (а) – після високопольового формування атомно-гладкої поверхні (чорною стрілкою позначено слід межі зерен, білі стрілки вказують на дві поверхневі вакансії на межі (323) правого зерна), (б) – після появи на поверхні атомної сходинок (позначено стрілкою) в результаті ковзання дислокації.

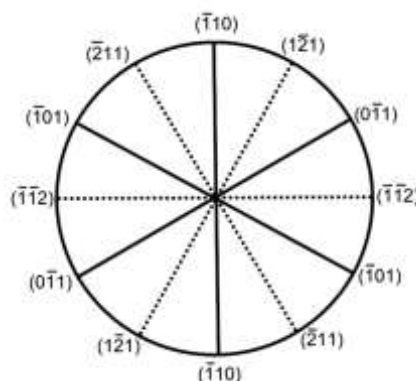
{110}, {211} і {321} в напрямку $\langle 111 \rangle$. Електронно-мікроскопічні дослідження деформованих при низьких температурах ОЦК-металів виявляють порівняно довгі гвинтові дислокації, що зазвичай пов'язують з низькою рухливістю крайових і змішаних дислокацій, які відіграють визначальну роль в процесах пластичної деформації [261]. Механічні властивості цих металів контролюються ковзанням гвинтових дислокацій в періодичному потенціалі решітки, що виникає в результаті непланарності структури дислокаційних ядер. Ядро гвинтовий дислокації $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ витягнуто (розщеплено) в декількох щільноупакованих площинах, що належать зоні $\langle 111 \rangle$. Цей тип конфігурації ядра дислокації є відповідальний не тільки за високе значення напруження Пайерлса, а й за кристалометрію ковзання дислокацій.

Незважаючи на те, що пластична деформація ОЦК-металів інтенсивно вивчалася протягом останніх десятиліть, до теперішнього часу залишається

нез'ясованим ряд питань про зв'язок структури ядер дислокацій з механізмом пластичної деформації. Серед них фундаментальною є проблема експериментального визначення елементарних площин ковзання гвинтових дислокацій і їх топографії ковзання на атомному і наномасштабному рівнях. Ця проблема може бути вирішена за допомогою кристалографічного аналізу атомного рельєфу поверхні деформованих металів методами високороздільної мікроскопії. Дислокації з ненульовою компонентою вектора Бюргерса уздовж нормалі до поверхні кристала в момент переміщення створюють на ній атомні сходинок, що завершуються на лініях дислокацій. У більшості випадків іонно-мікроскопічного спостереження дислокаційні сходинок не були орієнтовані вздовж сліду якоїсь однієї площини ковзання (рис. 5.2б), що вказує на гвинтовий характер приповерхневої ділянки дислокації в умовах низьких температур, при яких



а



б

Рис. 5.2. Схематичне зображення сліду переміщення гвинтової дислокації $\frac{1}{2}[111]$ (а) і стереографічна проекція щільноупакованих площин ковзання $\{211\}$ і $\{110\}$, що належать кристалографічній зоні $[111]$ (б).

виключені процеси переповзання. Кристалогеометричний аналіз слідів ковзання дислокацій показує, що вектор Бюргерса у всіх зразках був рівний $\frac{1}{2}[111]$ і прямолінійні відрізки поверхневих сходинок відповідали виходу на поверхню щільноупакованих площин ковзання $\{211\}$ і $\{110\}$, що належать зоні $\langle 111 \rangle$. Такі

поверхневі сходинок відображають морфологію ковзання і грають істотну роль в зародженні і розмноженні дислокацій та формуванні нанотопографії поверхні в процесі деформації. Такі процеси в значній мірі визначають динаміку розвитку поверхневих дислокаційних структур.

Схематичне зображення сліду переміщення гвинтової дислокації $\frac{1}{2}[111]$, яке представлено на рис.5.2 а, ілюструє зигзагоподібне низькотемпературне ковзання дислокації при напруженні, близькому до теоретичної міцності. Прямолінійні відрізки зигзагоподібної поверхневої сходинок, що утворилася в процесі переміщення дислокації, відповідають перетину поверхнею кристала щільноупакованих площин ковзання. Беручи до уваги, що в якості можливих елементарних площин ковзання гвинтових дислокацій в ОЦК-металах зазвичай розглядаються найбільш щільноупаковані площини $\{211\}$ і $\{110\}$, для кристалографічної атестації окремих ділянок зигзагоподібної поверхні може бути використана стереографічна проекція цих площин ковзання, які належать одній кристалографічній зоні $[111]$, орієнтованої уздовж вектора Бюргерса (рис. 5.2б). Точність, з якою може бути визначено площини ковзання по орієнтації сліду руху дислокації порівняно низька ($\pm 10^\circ$). Додаткова складність у визначенні орієнтації поверхневого сліду ковзання пов'язана з дисторсією ПІМ зображення, викликаною анізотропією польового випаровування і, як наслідок, локального збільшення [40, 262]. В результаті порушується паралельність ПІМ зображень ліній виходу на поверхню площин з однаковими індексами Міллера (рис. 5.2а). Однак цієї точності достатньо для альтернативного визначення щільноупакованих площин $\{211\}$ і $\{110\}$, що мають разорієнтацію під кутом 30° .

Кристалло-геометричний розгляд конфігурації сліду ковзання дислокації показує, що протяжність прямолінійних відрізків поверхневого сліду ковзання дислокації складає 1.2, 1.5, 0.9, 1.6 і 1.9 нм. У попередніх роботах з математичного моделювання низькотемпературного ковзання гвинтових дислокацій $\frac{1}{2}[111]$ в ОЦК-металах було показано, що елементарним актом переміщення дислокації є ковзання

на відстань близько міжатомного уздовж однієї з трьох площин типу $\{110\}$, що належать кристалографічній зоні $[111]$ [263, 264]. Ковзання в нанометровому масштабі вздовж площин $\{211\}$ може бути результатом зигзагоподібного ковзання на атомному рівні поперемінно уздовж двох площин $\{110\}$, що розташовані під кутом 60° один до одної (рис. 5.2 б).

На атомній сходинці, що утворилася в результаті ковзання дислокації (рис. 5.1б), спостерігаються зображення п'яти атомів аномально великих розмірів с високою яскравістю. Діаметри таких зображень в 2-3 рази перевершують середній діаметр зображення атомів на поверхні вольфраму. Такі великі, яскраво емітуючі центри, згідно з розвиненим в [40] уявленням про формування іонно-мікроскопічного контрасту, слід розглядати, як атоми, які зміщені в метастабільні положення та характеризуються підвищеною енергією поляризації. Лінійна щільність метастабільних атомів, декоруючих сходинки, які утворені при ковзанні гвинтової дислокації $\frac{1}{2}[111]$, лежала в інтервалі $5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$.

Зсув атомів в метастабільні положення може бути наслідком динамічних ефектів, які супроводжують ковзання дислокацій при навантаженнях, близьких до теоретичної межі міцності. При виході на поверхню дислокації під дією сил зображення виділяється велика частина енергії її ядра в циліндричній області радіусом, рівним радіусу ядра. Середня енергія збудження [265] для дислокацій $\frac{1}{2}[111]$ в вольфрамі, становить 0.25 еВ/атом (3.5 еВ на період ідентичності). Ці значення енергії збудження близькі до енергії, необхідної для видалення атома з поверхневого вузла в сильних електричних полях. Додатковий внесок у енергію збудження поверхневих атомів може вносити також виділення кінетичної енергії дислокації, що рухається під дією пондемоторних сил електричного поля ($\sim 15 \text{ ГПа}$). Таким чином, в процесі зміни нанотопографії поверхні при русі гвинтової дислокації крім утворення поверхневої сходинки висотою, що дорівнює нормальній компоненті вектора Бюргерса, спостерігаються також зміщення атомів в метастабільні поверхневі положення.

На рис. 5.3 представлені польові іонні зображення, що ілюструють формування спіральної поверхні в області виходу дислокації в результаті польового випаровування атомної сходинки, зображеної на рис.5.1б. Мікрофотографія на рис.5.3 а отримана безпосередньо після видалення сходинки, на рис. 5.3б – після додаткового випаровування на глибину однієї міжплощинної відстані (233). Зіставлення іонно-мікроскопічних зображень, наведених на рис. 5.1б і рис. 5.3а показує, що в результаті польового випаровування нанокристалу на глибину приблизно рівну одній міжатомній відстані (0.273 нм) повністю видаляється атомна сходинка, яка виникла в результаті ковзання дислокації. В області виходу на

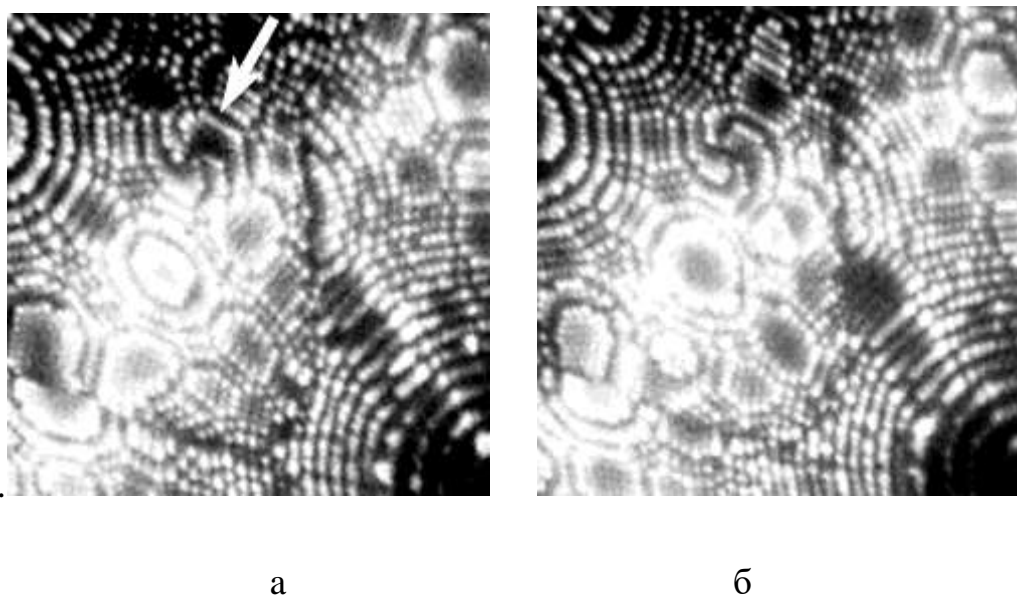


Рис.5.3. *Формування спіральної поверхні в області виходу дислокації $\frac{1}{2}[111]$ після видалення польовим випаровуванням атомної сходинки, зображеної на рис. 5.1б. (а) – безпосередньо після видалення сходинки, (б) – після додаткового випаровування на глибину однієї міжплощинної відстані (233).*

поверхню дислокації спостерігається формування спіральної поверхні, яка описується чотирма спіральними сходинками (рис. 5.3 а). В результаті додаткового випаровування на глибину однієї міжплощинної відстані (233), рівної 0.067 нм

відбувся поворот спіральних атомних сходинок (рис. 5.3б). Крок спіралі, що генерується на поверхні повної дислокацією з вектором Бюргерса $b = uvw$, в одиницях міжплощинних відстаней d_{hrl} дорівнює

$$\frac{b}{d_{hrl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.1)$$

Величина p для повних дислокацій завжди цілочисельна. Розрахунок за формулою (3) показує, що на площині (233) при польовому випаровуванні в точці виходу на поверхню дислокації з вектором Бюргерса $\frac{1}{2}[111]$ формується гелікоїдальна поверхня, обмежена чотирма спіральними сходишками ($p = 4$). Нормальна до поверхні компонента вектора Бюргерса, що відповідає за формування спіралі, дорівнює 0.270 нм. Беручи до уваги, що в поверхневому шарі нанокристалів дислокації під дією сил поверхневого натягу переважно орієнтуються нормально до поверхні, ця компонента вектора Бюргерса може розглядатися як гвинтова. Це значення близьке до повного вектора Бюргерса (0.274 нм) і, отже, ця дислокація є гвинтовою. Про гвинтовий характер дислокації свідчить і зигзагоподібний сліду ковзання дислокації, що спостережується на рис. 5.1 б.

На рис. 5.4 приведена серія модельних польових іонно-мікроскопічних зображень дислокації $\frac{1}{2}[111]$ в нанокристалі вольфраму із стереографічним центром в полюсі [233]. Зображення отримані в процесі моделювання польового випаровування на глибини 0 (а), 0.03 (б), 0.06 (в) і 0.09 нм (г). При математичному моделюванні передбачалося, що у формуванні зображення беруть участь лише ті атоми, що лежать всередині поверхневої оболонки, товщиною 0.05–0.2 параметра решітки [40]. Атоми, що змістилися з зображуючої оболонки, стають неспостережуваними або випаровуються. При моделюванні спочатку задавалися координати атомів в ідеальній решітці і потім розраховувалися зміщення атомів, викликані наявністю дислокації без урахування особливостей поля деформації в її

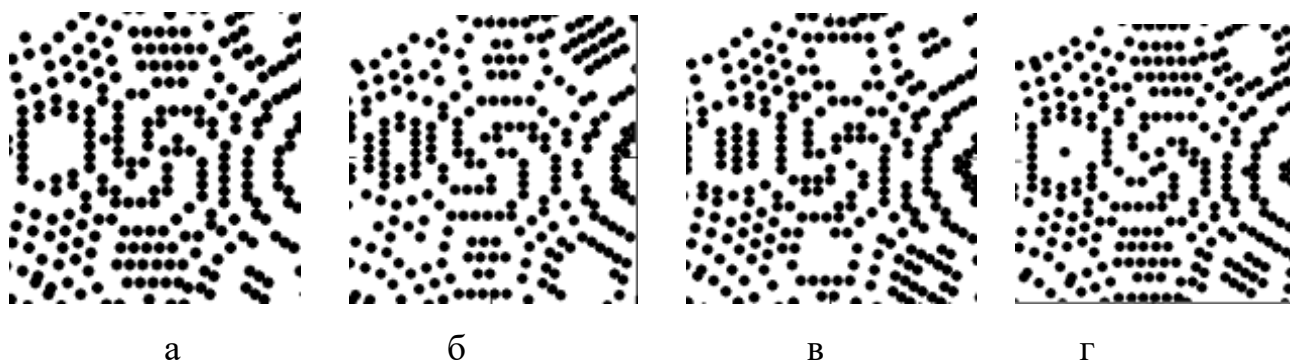


Рис. 5.4. Модельні ПІМ зображення поверхні вольфраму, що містить в центрі грані (233) вихід повної дислокації $\frac{1}{2}[111]$ на різних стадіях польового випаровування: (а) – вихідна конфігурація і серія зображень після випаровування модельного кристала на глибину 0.03 (б), 0.06 (в) і 0.09 нм (г).

ядрі. Як слід з рис. 5.3 і 5.4, польове випаровування призводить до обертання спіральних атомних сходинок. Спіральні сходинок на рис. 5.3(а) і (б), що формуються польовим випаровуванням, на відміну від гелікоїдальних фігур, які отримані при континуальному моделюванні топографії нанокристалів поблизу виходу на поверхню дислокації, не є ідеально гладкими. Сходинок включають лінійні групи атомів, на краях яких стрибкоподібно змінюється орієнтація спіралі. Разом з тим, аналіз іонно-мікроскопічних зображень (рис. 5.3) і більш ніж 10^2 модельних зображень гвинтових дислокацій $\frac{1}{2}[111]$ не виявив розривів спіральних сходинок, які повинні спостерігатися на польових іонних зображеннях розщепленої дислокації на ділянці дефекту упаковки [40]. Звідси випливає, що в межах розрізнення ПІМ (0.27 нм) ядра гвинтових дислокацій $\frac{1}{2}[111]$ в вольфрамі виявляються нерозщепленими.

5.1.2. Експериментальне визначення високопольовим методом міцності наноголчастих зразків Мо та W на одновісний розтяг

Останніми роками завдяки застосуванню методик самоузгоджених квантово-механічних розрахунків з перших принципів і розробці адекватних

багаточастинкових потенціалів істотно зросла точність розрахунків, і розширився круг досліджуваних матеріалів [63,266,267]. Металеві голчаті монокристали з діаметром у вершини порядку 10 – 100 нм характеризуються високим ступенем ідеальності, пов'язаним з виходом на поверхню дислокацій під дією сил зображення і лінійного натягнення [68]. Для вимірювання міцності голчатих нанокристалів тугоплавких металів в роботі застосовувався метод навантаження пондеромоторними силами електричного поля. Визначення міцності голчатих зразків здійснювалося за допомогою квазістатичної і імпульсної методик навантаження електричним полем високої напруженості (більше 10^{10} В/м) [180]. Завдяки ефекту екранування електричних полів в провідниках, такі високі напруженості поля не впливають на структуру і механічні властивості металів. Причиною руйнування голчатих зразків в таких полях є генерація високих механічних напружень на їх вершині. Високопольовий метод включає обробку поверхні наноголчастих зразків для випробування на розтяг за допомогою явища низькотемпературного випаровування матеріалу під дією надпотужних електричних полів в іонному мікроскопі. В даний час ця методика є єдиною, яка забезпечує утворення нанокристалів тугоплавких металів з ідеальною атомно-гладкою поверхнею, на якій відсутні будь-які концентратори механічних напружень. Наноголчасті зразки вольфраму та молібдену виготовляли з дротів діаметрами 0.15–0.25 мм електрохімічним поліруванням (див. підрозділ 2.2). Типові електронно-мікроскопічні зображення голчатих нанокристалів вольфраму з кутами біля вершини 15 та 2° приведені на рис. 5.5 (а) та (б). При високопольовому формуванні поверхні нанокристалів, як правило, використовувався режим навантаження постійною високою напругою. При дослідженні субмікростригалів більш ефективним є імпульсний режим високопольового механічного тестування з характерною тривалістю імпульсів в субмікросекундному інтервалі

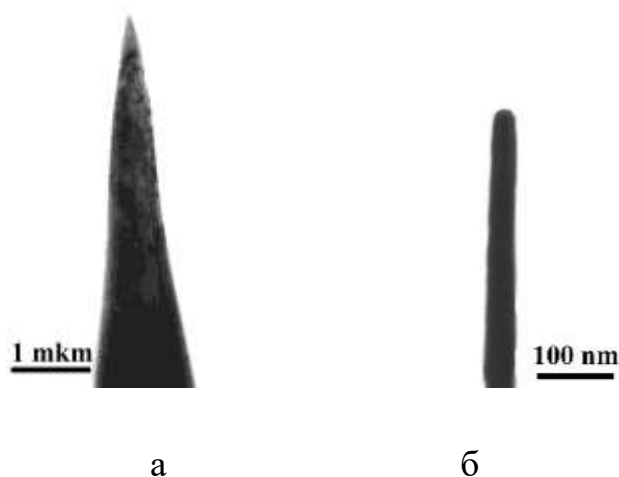


Рис. 5.5. Електронно-мікроскопічні зображення голчатих нанокристалів вольфраму з кутами біля вершини 15° (а) та 2° (б).

В процесі польового випаровування відбувається механічне навантаження зразка, що часто приводить до відриву вершини зразка, який ініціює вакуумний електричний пробій та виникнення мікродуги і, як наслідок, повне руйнування зразка. У зв'язку з цим вивчення механічних властивостей твердих тіл представляє особливий інтерес для високопольової нанотехнології, а також фізики міцності і пластичності [62]. Механічні напруження порядку 10 ГПа і вище створювалися в півсферичній частині зразків, які були сформовані польовим випаровуванням, за допомогою послідовно підключених джерел постійної напруги і високовольтного імпульсного генератора. Сумарний потенціал на зразках в процесі імпульсних випробувань був на 25 – 30 % нижче за пробивну напругу, що практично повністю виключало можливість руйнування зразків унаслідок протікання неконтрольованого електричного розряду [104]. Початковий діаметр вершини зразків складав 10 – 80 нм. Для дослідження відбиралися монокристалічні зразки, орієнтовані в межах $1^\circ - 2^\circ$ уздовж напрямку $\langle 110 \rangle$. Після установки в польовий іонний мікроскоп за допомогою польового випаровування видалялися поверхневі еродовані шари на глибину 10 – 30 нм. При напруженнях поля вище 35 В/нм

відбувалася польова десорбція адсорбованих залишкових газів і корозійних шарів. Подальше підвищення напруженості поля до 48 В/нм приводило до формування гладкої півсферичної поверхні польовим випаровуванням у високому вакуумі при 77 К.

Польове випаровування велося шляхом безперервного збільшення робочої напруги на зразках з темпом підйому 10-100 В/с. Швидкість польового випаровування зразків становила 10^{-2} - 10^{-1} нм/с. Завдяки високій чутливості польового випаровування до напруженості електричного поля такий режим можна вважати квазистатичним, тому в процесі підйому робочої напруги через синхронне збільшення радіусу кривизни зразків напруженість поля на їх вершині залишалася постійною в межах 0.3 – 0.5%. Для зниження рівня механічних напружень в процесі полірування полем у вакуумну камеру в динамічному режимі напускався азот до тиску $(2-5) \cdot 10^{-3}$ Па. При цьому відбувалося зниження напруженості поля випаровування з $5.7 \cdot 10^{10}$ до $1.5 \cdot 10^{10}$ В/м, що супроводжувалося зменшенням щільності пондеромоторних сил і, відповідно, зменшувало ймовірність руйнування зразків на етапі попереднього польового полірування поверхні. Після притуплення вістрійних зразків польовим випаровуванням, стимульованим парами азоту, припинявся напуск газу, і парціальний тиск азоту в камері мікроскопа знижувався до 10^{-5} Па. Потім піднімалося робоча напруга з відносною швидкістю порядку 10^{-2} с⁻¹ до досягнення порогу напруженості польового випаровування у високому вакуумі. Зразки, не руйнуючи при таких квазистатичних випробуваннях, піддавалися імпульсному напруженню, що забезпечує додаткове підвищення напруженості поля над верхівками зразків. Середня щільність пондеромоторних сил на півсферичній частини зразка дорівнювала поверхневої напруженості Максвела, що розраховувалася за формулою (2.3). В якості межі міцності приймалося механічне напруження σ , що нанокристали витримують перед руйнуванням, яке реєструється по стрибкоподібному збільшенню діаметра зразка у вершини і/або формуванню характерних іонно-мікроскопічних фрактограм. Анізотропія польового випаровування при 77 К призводить до значення $\langle E \rangle = 1,25 E_{110}$, де E_{110}

– локальна напруженість поля на фасетці {110}. Максимальна несистематична помилка визначення $\langle E \rangle$ становила 3 %, а σ – 6 %. Форму вістрійних мікро- і нанокристалів з високим рівнем точності можливо апроксимувати полусферичною поверхнею на конічній підставі з кутом конусності α .

Імпульсне напруження зразків супроводжувалося аномально високими швидкостями польового випаровування - до 10^{10} атомних шарів в секунду. За таких високих швидкостей випаровування істотний вплив на кінетику процесу може надавати просторовий заряд, що створюється іонами, які випаровуються. В роботі [186] проведено аналіз залежності електричного поля на катоді в умовах обмеження струму автоелектронної емісії просторовим зарядом. На підставі результатів чисельного рішення нестационарної задачі про електронний потік в сферичному діоді автори зробили висновок, що для аналізу ролі просторового заряду в автоемісійних голчастих діодах може бути використано аналітичну модель [268]. У цьому наближенні різниця напруженостей поля на поверхні емітера E_e і геометричної напруженості електричного поля E_g (поля, розрахованого з рішення електростатичної задачі без урахування впливу просторового заряду) може бути представлена у вигляді

$$\Delta F = -\frac{i(F)}{4\pi\epsilon_0 r_e} \sqrt{\frac{M}{2neU}} \ln \frac{4R}{r_e}, \quad (5.2)$$

де r_e – радіус кривизни, M – маса емітуємої частинки, U – різниця потенціалів, n – кратність заряду, і R – межелектродна відстань. Залежність швидкості польового випаровування $k_e(E)$ визначалася в інтервалі 10^{-5} – 10^{-1} ат.ш./с візуальним підрахунком числа атомних шарів {110}, що випарувалися за певний час В наших експериментах відносна помилка $\Delta E/E$, яка обумовлена неконтрольованим впливом просторового заряду, після внесення поправки не перевищувала 1%.

Проведені експериментальні дослідження показали, що максимальна міцність монокристалічних наноголчатих зразків вольфраму дорівнює 21.9 ГПа, що більш

ніж на порядок перевищує міцність вольфрамового дроту, з якого виготовлялися зразки. Кристалогеометричні розрахунки, проведені з урахуванням отриманого експериментально значення міцності на відрив дають критичні напруження зсуву τ по щільноупакованих площинах $\{211\}$ і $\{110\}$, приведені до напрямку $\langle 111 \rangle$, на рівні 10.0 ± 2.0 і 9.1 ± 2.0 ГПа. Зсувні напруження τ , приведені до модуля зсуву G складають $\tau/G = 0.064$ і 0.055 , відповідно для площин $\{211\}$ і $\{110\}$. Межа міцності на розтяг голчастих кристалів молібдену при 77 К в інтервалі товщин 30-70 нм склала 13.5 ± 0.8 ГПа. Відношення напруження зсуву по площині $\{110\}$ є напрямку $\langle 111 \rangle$, до модуля зсуву склало 0.039.

5.2. Аналіз іонно-мікроскопічних фрактограм та визначення характеру пластичної деформації, яка передусь руйнуванню.

Історично перші фрактограми руйнування на атомному рівні були отримані при деформації та руйнації голчастих нано- і мікрокристалів в умовах навантаження сильними електричними полями [40,180]. Разом з тим, застосування цього методу пов'язане з труднощами, що мають місце при лавиноподібному руйнуванні голчастих нанокристалів в процесі електричного пробою. Як було показано в [104,269], механічне руйнування вершини зразка і відрив від нього зарядженого фрагмента, що знаходиться в сильному електричному полі, та його подальше прискорення призводить до формування плазмових мікросгустків на поверхні тягнучих електродів. Це, у свою чергу, призводить до формування плазмового факела, фронт якого поширюється у бік голчастого зразка зі швидкістю v_c в інтервалі $(1-2) \cdot 10^4$ м/с. Плазмовий факел, який розширюється, може розглядатися як динамічний конденсатор, рухомою обкладкою якого є фронт плазми, що швидко переміщується [104]. Разом з тим електричний пробій не відбувається, якщо час імпульсу менше ніж $t < R/v_c$, де R – міжелектродна відстань. Як зазначалося вище, тривалість імпульсу генератора, що використовувався, була порядку цього порогового значення. У результаті цього близько 8% досліджених зразків не були

схильні до катастрофічного оплавлення, зазвичай супутнього високовольтному електричному пробою. У цих випадках були отримані іонно-мікроскопічні мікрофрактограми з атомним розрізненням і задовільним контрастом.

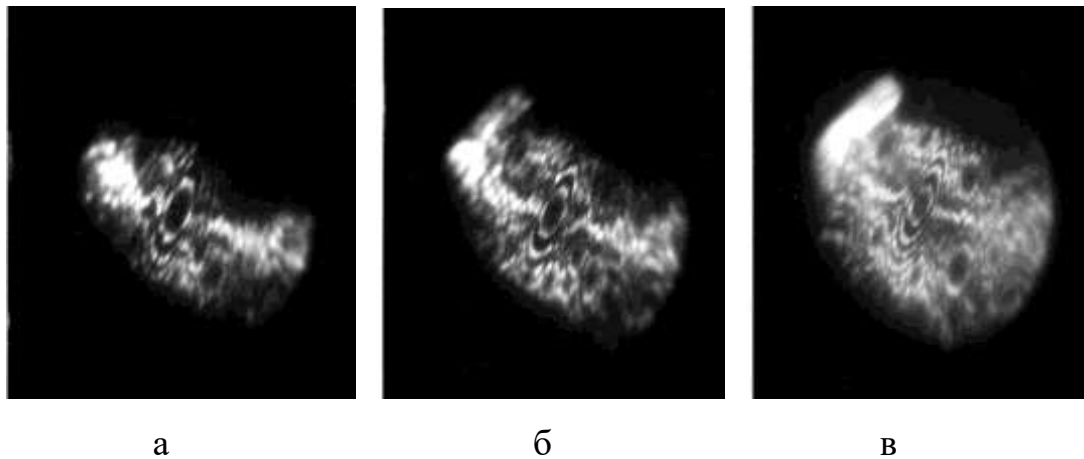


Рис.5.6. ПІМ зображення клиноподібної вершини вістрійного нанокристалла *W*, що сформувалася в процесі пластичної деформації, що передує руйнуванню. Мікрофотографії а-в отримані на різних стадіях польового випаровування.

Польові іонні мікрофотографії поверхонь руйнування вольфрамових і молібденових наноострій при імпульсному навантаженні силами електричного поля в більшості випадків виявилися витягнутими вздовж напрямку (Рис.5.6). [110] У процесі пошарового випаровування спостерігалось розширення польових іонних зображень фрактограм (рис.5.6 а-в). Кристалогеометричний аналіз показує, що такі фрактограми відповідають клиноподібним верхівкам вістрійних зразків, що сформувалися в процесі пластичної деформації по пересічним площинам ковзання.

Рис. 5.7 схематично ілюструє томографічну реконструкцію виникнення будови верхівки в перетині площин $\{110\}$. Кристалографічний аналіз показує, що лезо клина орієнтоване уздовж напрямку (110) і бокова поверхня сформована ковзанням уздовж щільноупакованих атомних площин. Теоретична зсувна міцність в металах з ОЦК структурою визначається в основному ковзанням уздовж площин ковзання, що належать до систем $\{211\} \langle 111 \rangle$ і $\{110\} \langle 111 \rangle$. Для голчастих

кристалів вольфраму і молібдену, орієнтованих вздовж напрямку $[110]$, кристалографічної зони належать площині $\{211\}$. Клиноподібне руйнування

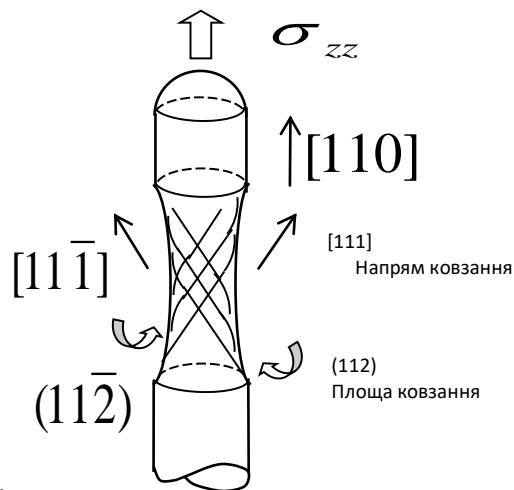


Рис.5.7. Формування клиноподібної шийки руйнування вольфрамових і молібденових вістрійних зразків вздовж площини (110) в процесі пластичної деформації, що передує руйнуванню.

поверхні, що спостерігалось, могло утворитися в процесі множинного ковзання по системам площин, орієнтованим під кутом 35.3° до напрямку $[110]$ (Рис. 5.7). Ці експериментальні результати знаходяться в задовільній відповідності з даними, отриманими методами комп'ютерного моделювання із застосуванням сучасних багаточастинкових потенціалів [269]. Слід, однак, відзначити, що в наших експериментах бокова поверхня деформаційного клина не була атомно-гладкою. Наносходинки, які іноді було можливо спостерігати на поверхні клина вказують на можливість здійснення ковзання також по іншим системам площин.

У наших експериментах було також виявлено крихке руйнування наномонокристалів вольфраму і молібдену при 77 К. Істотно, що, на відміну від макрокристалів, руйнування зразків, орієнтованих вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$,

здійснювалося не по площинах $\{100\}$, а по найбільш щільноупакованих площинах $\{110\}$.

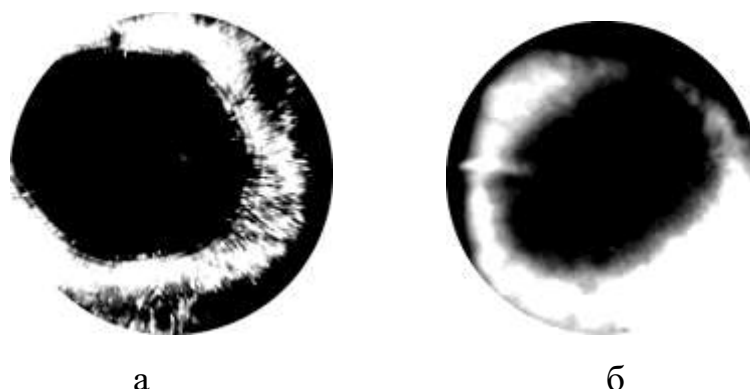


Рис.5.8 . Польові іонні фрактограми крихкого руйнування вольфрамового (а) і молібденового (б) голчастих нанокристалів, орієнтованих вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$.

На рис. 5.8 наведені польові іонні мікрофрактограми руйнування голчастих нанокристалів вольфраму (а) і молібдену (б) при 77К. У центральній частині фрактограм спостерігаються відповідні плоскі ділянки поверхневого відколу вздовж площини $\{110\}$, яка нормальна до осі зразків $\langle 110 \rangle$. При цьому на мікрофрактограмах відсутні спіральні фігури, що зазвичай формуються при польовому випаровуванні приповерхневих дислокацій. Встановлено, що на відстані радіуса вершини зразків (≈ 50 нм) від площини відколу дислокації відсутні. Таким чином, руйнування по площині $\{110\}$ бездислокаційних нанокристалів вольфраму і молібдену є ідеально крихким.

Проведені ПІМ експерименти з *in situ* навантаженням пондеромоторними силами електричного поля показали, що крихкий механізм реалізується переважно у невісесиметричних зразках, вершини яких апроксимуються еліптичним параболоїдом. На рис. 5.9 наведені тіньові електронно-мікроскопічні зображення вольфрамового і молібденового нанокристалів, зруйнованих в процесі високопольового низькотемпературного навантаження при 15.5 і 9.4 ГПа, відповідно. З Рис. 5.9 випливає, що поверхня руйнування вольфрамових і

молібденових вістрійних нанокристалів близька до кристалографічної площині (110), нормальній до осі розтягнення. Разом з тим, спостерігаються фасетки



Рис.5.9. Електронно-мікроскопічні фрактограми невісесиметричного вістрійного нанокристалу (а) вольфраму, який зруйнувався при навантаженні 15.5 ГПа та (б) молібдену, який зруйнувався при навантаженні 9.4 ГПа.

на електронно-мікроскопічних фрактограмах, які орієнтовані не строго уздовж площини (110), а складають з нею кути в межах 10-15°. Причина можливості реалізації двох альтернативних механізмів (пластичного і крихкого) руйнування, що виявлені у цьому дослідженні при навантаженнях, близьких до теоретичної міцності матеріалу, залишається невстановленою.

5.3. Ідеальна гідростатична міцність на розтяг моно- і бікристальних нанозразків вольфраму та молібдену

Одним з важливих результатів, отриманих в ранніх роботах по динамічному напруженню голчастих нанокристалів надпотужними електричними полями, є виявлення явища зменшення густини дислокацій під дією напружень в гігапаскальному діапазоні [40], яке в подальшому було виявлено також методами сучасної нанотехнології в ряді металів і названо механічним відпалом [270,271]. Для бездислокаційних монокристалічних голчастих зразків напруженість низькотемпературного польового випаровування E_e зазвичай нижче напруженості

поля механічного руйнування E_f [180]. Наявність різного типу дефектів решітки призводить до порушення співвідношення $E_e < E_f$. У голчатих нанокристалічних зразках спостерігається вихід на поверхню дислокацій під дією сил зображення і лінійного натягу, що призводить до зменшення дисперсії міцності і появи характерного порога руйнування, нижче якого не спостерігається порушень умови $E_f > E_e$. На рис.5.10 наведена залежність відносного числа вістрійних нанокристалічних зразків, що незруйновані при квазістатичному навантаженні електричним полем у вакуумі (1) і в парах азоту (2) від їх діаметру в інтервалі 15 - 120 нм. Для зниження напруженості поля випаровування і відповідного зниження механічних напружень польове випаровування стимулювалося активними газами, які напускали в камеру в динамічному режимі до тиску $(4 - 8) \times 10^{-3}$ Па. Функція f при деякому значенні діаметра зразка d визначалася як $\Delta n/n$, де n - число випробуваних зразків $\Delta n = n - n_d$, n_d - кількість зразків, зруйнованих при значеннях діаметрів, менших d . Як видно з рис.5.10, в обох випадках спостерігався поріг руйнування вольфрамових зразків при діаметрі D близько 50 нм. Однак ймовірність руйнування нанокристалів в результаті навантаження полем в квазістатичному режимі різко знижувалася при проведенні випробувань в присутності парів азоту (крива 2), що, очевидно, пов'язано зі зниженням

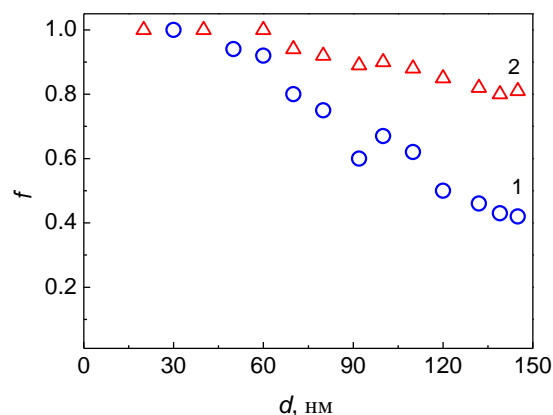


Рис.5.10. Залежність частки нанокристалічних вольфрамових зразків, що не були зруйновані при навантаженні електричним полем у високому вакуумі (1) і у парах азоту (2).

щільності пондеромоторних сил з 18 до 1 ГПа. ПІМ спостереження зразків до і після руйнування показали, що в об'ємі нанокристалів практично відсутні дефекти решітки. Значення діаметрів D , при яких досягається нульова вірогідність руйнування вольфрамових зразків пов'язана з явищем «механічного відпалу», який забезпечує утворення бездислокаційних нанооб'єктів.

Крім дислокацій міцність полікристалічних матеріалів значною мірою визначають межі зерен, що істотно впливають на характер пластичної деформації і руйнування. Більшість меж в спектрі разорієнтацій суміжних зерен відноситься до класу меж загального типу, які характеризуються низким ступенем когерентності. Крихке міжзеренне руйнування, що характерне для більшості перехідних металів з ОЦК решітками, є слідством порівняно низької адгезійної міцності меж зерен загального типу або наявності особливих умов протікання міжзеренної пластичної деформації, що призводить до накопичення внутрішніх напружень. Разом з тим, дослідження міцностних характеристик бікристалів субмікронних розмірів методом навантаження електричним полем і результати комп'ютерного моделювання показали, що когезійна міцність таких бікристалів може істотно перевищувати міцність полікристалів макроскопічних розмірів.

На атомну будову і макроскопічні властивості меж зерен (МЗ) сильний вплив робить присутність на межах внутрішніх дефектів, особливо дислокацій, сходинок і дефектів упаковки. Структурна релаксація МЗ в металах з'явилася предметом численних, як експериментальних, так і теоретичних досліджень. Повні зерномежеві дислокації знижують енергію шляхом розкладання на окремі часткові дислокації і дефекти упаковки з різними повздожніми зсувами. Цей важливий спосіб релаксації великокутових меж зерен керується жорстким зсувом t одного зерна по відношенню до іншого. Жорсткий зсув є основним мікроскопічним чинником, який необхідно визначити крім макроскопічних геометричних ступенів свободи, пов'язаних з відношенням разорієнтації між зернами і нахилом нормалі межі розділу. Взагалі, жорсткий зсув має компоненти як паралельні, так і перпендикулярні до межі зерен.

Вектори жорстких трансляцій, відповідні різним метастабільним конфігураціям МЗ, не можна представити у вигляді лінійної комбінації базисних векторів повної решітки накладання, і тому зерномежеві дислокації є частковими. Комп'ютерне моделювання симетричної межі Σ_9 , $\{114\}$ виявило наявність структур, які знаходять ковзаючу дзеркальну симетрію на атомному рівні з жорсткими зсувами уздовж напрямку $[221]$, які рівні 0.254 і 0.206 нм [272]. Результати моделювання на атомному рівні показують, що рівноважна конфігурація лінійного дефекту на межі Σ_9 відповідає частковій зерномежевій дислокації з вектором Бюргерса $(a/18)[221]$ і сходинок заввишки $(1/18)[114]$. Така лінійна дислокація на межі розділу має характер як дислокації, так і сходинок (дисконекції). Часткові дисконекції можуть виникати всякий раз, коли локальний жорсткий зсув порушує початкову зерномежеву конфігурацію. Часткова дисконекція $(a/18)[221]$ на МЗ Σ_9 , $\{114\}$ розділяє на межі розділу кристалографічно нееквівалентні області з двома модифікаціями атомної структури межі. Часткові дисконекції $(a/18)[221]$ можуть утворюватися під час розщеплювання повних решіткових дислокацій за реакцією:

$$(a/2)[111] = (a/2)[110] + (a/9)[1\bar{1}4] + (a/18)[\bar{2}21]. \quad (5.3)$$

Дислокації $(a/2)[110]$, які спостерігаються на ПМ зображеннях, реалізують відхилення від базової структури МЗ у вольфрамі з текстурою $[110]$. Подвійний характер повної дисконекції приводить до ковзання по межах зерен і до міграції. Ковзання часткової дисконекції $(a/18)[221]$ уздовж межі Σ_9 супроводиться бічним жорстким зсувом кристалів, що упираються в межу, і взаємними перетвореннями двох зерномежевих конфігурацій (фаз). Звідси, часткові дисконекції можна розглядати як елементарні носії зернограничного поліморфного перетворення. На ПМ зображеннях меж зерен постійно спостерігались поверхневі сходинок, висота яких (відзначені стрілками в околиці сполучення площин $\{211\}$ на Рис. 5.11), є істотно меншою за параметр решітки (3.16 Å). Таким чином, сформовані в процесі польового випаровування сходинок не можуть розглядатися як ефективні концентратори напружень і, отже, не призводять до зниження руйнівного напруження нановістрій.

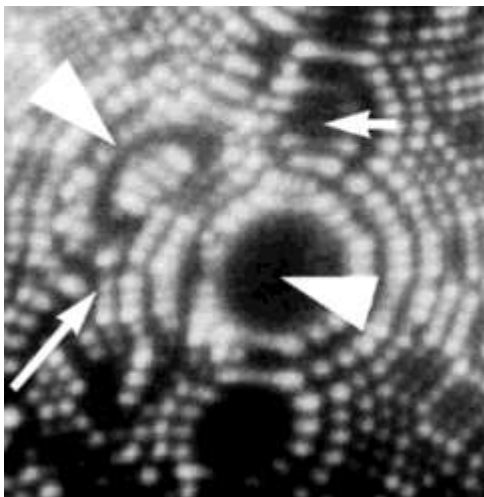


Рис.5.11. Іонно-мікроскопічне зображення межі зерен (відзначена довгою стрілкою), розорієнтованих на 20° відносно осі $[110]$.

Межі зерен в досліджених кристалах були переважно орієнтовані вздовж вісі голчатих зразків. При такій орієнтації на ділянці поблизу вершини зразків реалізується напружений стан, близький до всебічного розтягування. На рис. 5.12 представлена залежність міцності від діаметра голчастих бікристалів вольфраму при 77 К. Межі зерен мали однакові вісі розорієнтації - $[110]$ і відносилися до розряду несиметричних меж зерен з несумірною атомною структурою. Такі межі

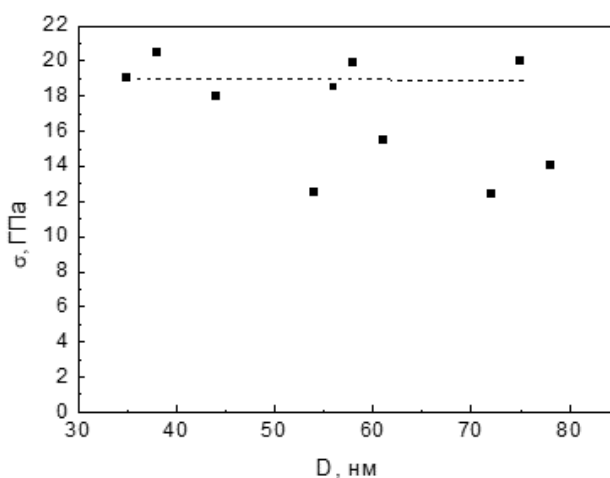


Рис. 5.12 Міцність голчастих бікристалів вольфраму при 77 К з несиметричними межами зерен, що мають несумірну атомну структуру.

зерен не можливо описати в рамках моделі решітки співпадаючих вузлів, але можливо представити, як контакт двох різноіндексних площин. Аналіз показав, що виявлені межі зерен є характерними для холоднотягнутих дротів вольфраму та молібдену, які було використано в даному дослідженні. Таки межі відносяться до спеціальних, несумірних меж зерен ні - РСВ типу.

Аналогічні вимірювання було проведено на Мо зразках. Як показано на рис. 5.13. міцність на розтяг голчастих нанокристалів молібдену при 77 К 30-70 нм склала 13.5 ± 0.8 ГПа. Відношення напруження зсуву по площині $\{110\}$, наведеного до напрямку $\langle 111 \rangle$, до модуля зсуву дорівнює 0.039. Пунктирна лінія відповідає приведений для порівняння міцності молібденових нанозразків на стиск [273]. Відсутність масштабного фактору для граничних значень міцності голчастих кристалів в дослідженому інтервалі діаметрів свідчить про досягнення ідеальної міцності цих об'єктів.

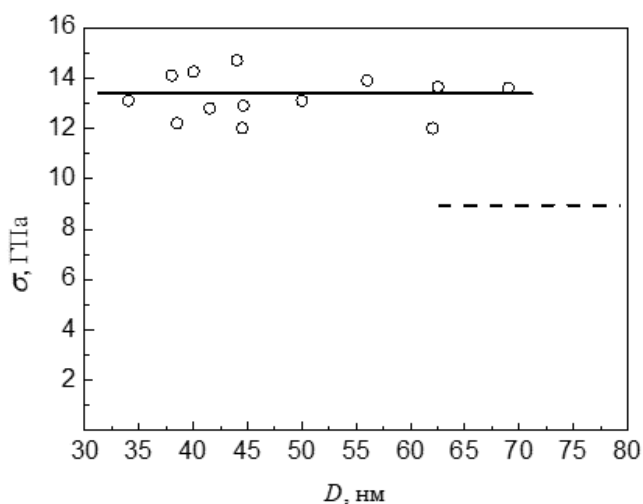


Рис. 5.13. Міцність голчастих нанокристалів молібдену при 77 К. Пунктирна лінія відповідає міцності молібденових нанозразків на стиск [273].

Максимальні значення міцності у всьому дослідженому діапазоні діаметрів не виявляють масштабної залежності міцності при випробуваннях імпульсним електричним полем, що вказує на досягнення в цих експериментах істинної міцності меж зерен. Отримані значення когезійної міцності більш ніж на порядок

перевищують міцність дроту, з якого виготовлялися бікристалічні зразки. Це може бути пов'язано, зокрема, з наявністю на межах зерен макроскопічних дефектів, що видаляються в процесі електрохімічного виготовлення бікристалів субмікронних розмірів. При подачі високої напруги на іонно-мікроскопічні зразки, що мають форму вістрів, їх верхівка випробовує переважно гідростатичні навантаження, що досягають максимальних значень у момент випаровування і здатні привести до їх руйнування. Польове випаровування зразків при 77 К проводилося при постійній напруженості електричного поля 57 ± 1.5 В/нм в умовах плавного підвищення напруги зі швидкістю випаровування зразка близько 10^{-2} шар/с. Загальний випарований об'єм досліджуваного матеріалу знаходився в межах від 10^5 до 10^7 нм³ для кожного зразка. Такий загальний досліджений об'єм при максимальній напруженості поля представляє з себе сумарну кількість протестованного матеріалу, що залишився не зруйнованим при критично високому постійному механічному навантаженні. Загальний досліджений об'єм до руйнування описується в термінах статистичного розподілу руйнувань при рівні навантажень $\sigma_c = 14.4$ ГПа, відповідних межі міцності і близьких по значенню до величини теоретичної міцності.

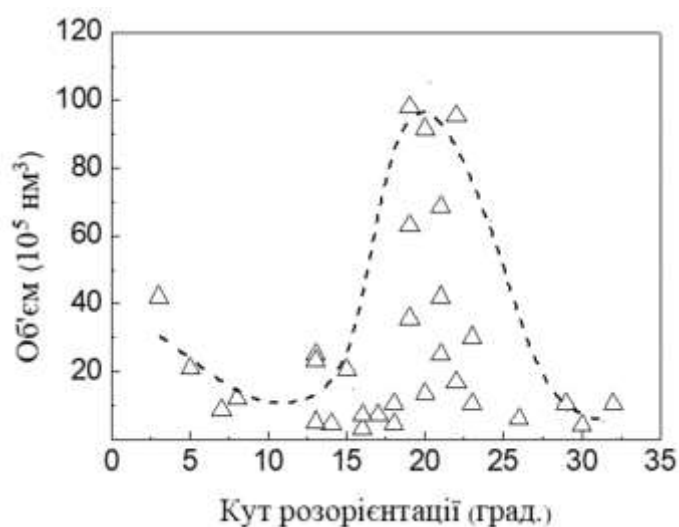


Рис. 5.14. Залежність загального дослідженого об'єму зразків з межами до їх руйнування при рівні навантаження 14.4 ГПа від кута розорієнтації між зернами.

Рис. 5.14 показує, що по відношенню до гідростатичного навантаження, зразки, межі зерен яких містять кути розорієнтації біля 20° , характеризуються відносно великою величиною дослідженого, а значить і протестованого на руйнування об'єму. Аналогічні результати було отримано при високопольових випробуваннях голчастих бікрystalів молібдену. Було встановлено, що вісесиметричні голчасті нанобікрystalи молібдену діаметром в інтервалі 25 - 80 нм витримують без руйнування навантаження до 9.9 ГПа. Зважаючи на малість розмірів голчатих нанокристалів молібдену і можливість виходу дислокацій на бокову поверхню під впливом сил зображення і високих механічних напружень, індукованих електричним полем, ймовірність спостереження дислокацій виключно мала. На польових іонних зображеннях більшості досліджених нанокристалів вольфраму та молібдену відсутні гелікоїдальні сходинок, характерні для виходу дислокацій на поверхню. Такі зображення відповідають бездислокаційним нанокристалам вольфраму і молібдену з атомно-гладкою поверхнею. Ці нанокристали можуть бути використані для проведення механічних випробувань при навантаженнях, близьких до теоретичної міцності. Таким чином, отримане максимальне значення напруження руйнування нанобікрystalів молібдену 9.9 ГПа відповідає ідеальній когезійній міцності великокутових меж зерен при 77 К.

Міцність бікрystalів вольфраму, що містять межі зерен з несумірною структурою, була розрахована з урахуванням впливу просторового заряду на напруженість поля, при імпульсному тестуванні. Значення міцності лежали в інтервалі (12.5 – 20.4) ГПа, а середнє значення міцності в інтервалі діаметрів голчатих мікробікрystalів (35 – 78) нм склало 17.0 ГПа. Максимальні значення міцності бікрystalів у всьому дослідженому діапазоні діаметрів не знаходять масштабної залежності міцності, що указує на досягнення в цих експериментах істинної когезійної міцності меж зерен. В бездислокаційних голчатих нанобікрystalах вольфраму з діаметром верхівок менш 50 нм в інтервалі температур 21 – 80 К, як правило, не спостерігалися сліди пластичної деформації при підвищенні напруженості електричного поля до рівня, відповідного густині

пондеромоторних сил 12 – 18 ГПа. Навпаки, при навантаженні електричним полем молібденових голчатих нанокристалів спостерігалися такі ефекти. Як приклад на рис. 5.15 приведені польові іонно-мікроскопічні зображення нанокристала молібдену до (а) і після (б) руйнування вершини зразка при 78 К. Крім мікротопографічних змін при руйнуванні спостерігалася поява на поверхні одиночних і спарених міжвузлових атомів, які відзначені стрілками. Зображення (в) отримано в при польовому випаровуванні зруйнованого зразка при значенні напруженості поля ($4.6 \cdot 10^{10}$ В/м). На схемі (г) приведені полюси щільноупакованих площин; пунктирна лінія відповідає сліду поверхні руйнування.

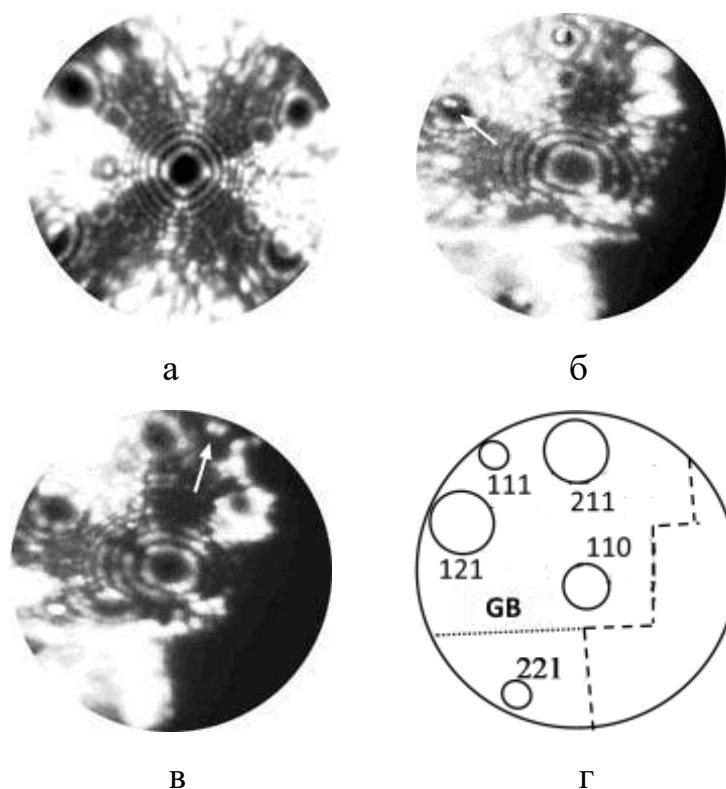


Рис. 5.15. ПІМ зображення сформованого польовим випаровуванням голчатого нанокристала молібдену до (а) і після (б) руйнування зразка в сильному електричному полі (15.5 кВ). Зображення (в) отримано в процесі польового випаровування зруйнованого зразка. Стрілкою відзначені виходи міжвузлових атомів на поверхню нанокристала. На схемі (г) приведена індексація полюсов площин ; пунктирна лінія відповідає сліду поверхні руйнування

5.4. Локальні напруження поблизу великокутових меж зерен

Проведення комплексних експериментальних і теоретичних досліджень атомної структури несумірних великокутових меж зерен, та розвиток уявлень про природу їх механічного відгуку можуть сприяти розв'язанню проблеми визначення тонкої атомної структури та фізико-механічних характеристик меж зерен загального типу. Крім координат і енергії атомів (атомних площин) нами розраховувалося поле напружень поблизу меж зерен. Методика цих розрахунків і аналітична база докладно описані в [265]. Розраховувалися компоненти тензора напружень різних типів. В околиці меж зерен і двійників завжди генеруються поля напружень складної конфігурації, які, проте, вже на відстанях, близьких до параметру решітки, можуть бути описані в рамках континуальної теорії пружності.

Для розрахунку мікронапружень визначалося середнє значення тензора напружень всередині мікрооб'єму по відомим силам, прикладеним до поверхні цього мікрооб'єму. Для неоднорідно деформованої решітки тензор напружень в околиці l -того атома задається співвідношенням

$$\sigma_{ik}^l = \frac{1}{2V_a^l} \sum_m \frac{1}{|r^{lm}|} \cdot \frac{d\Phi(r^{lm})}{dr} \cdot r_i^{lm'} \cdot r_k^{lm}, \quad (5.4)$$

де r^{lm} - вектор щодо положення атомів l і m , $\Phi(r)$ - ефективний парний атомний потенціал, V_a^l - локальний атомний об'єм на атомі l . Підсумовування ведеться зі всіма атомами що взаємодіють. Це рівняння отримано шляхом аналізу зміни енергії, що розраховується на одиницю об'єму при нескінченно малій однорідній деформації, в той час, як локальні компоненти деформації відносяться до неоднорідно деформованої решітки.

Для ОЦК-решітки $V_a^l = a^3 / 2$. Напруження в околиці i -того атома в ОЦК решітці є

$$\sigma_{ik}^l = \frac{1}{a^3} \sum (-f_i^m) \cdot r_k^{lm}, \quad (5.5)$$

де r_k – k -та компонента радіус-вектору r , що з'єднує атоми l і m , f_i – i -та компонента сили, що діє на атом l з боку атома m . Спочатку розглянемо нормальне напруження σ_{zz}^j на j -тому атомі або компоненту тензора напруження на всіх атомах j -тій площини, яка паралельна площині межі. При аналізі енергетики симетричних меж зерен або несумірних меж різних типів атоми в площинах, паралельних межах зерен (за винятком випадку ГПУ решіток), є еквівалентними. В процесі релаксації МЗ зберігається планарність і кристалогеометрія атомних шарів і, як наслідок, не порушується топологічна і енергетична еквівалентність атомів в площині, паралельній МЗ. Для знаходження компонент тензора напружень методом математичного моделювання в зворотному просторі шляхом підсумовування енергетичних характеристик атомних площин, паралельних поверхні МЗ, уявімо вираз (5.5) у вигляді:

$$\sigma_{zz}^{(j)} = \frac{1}{a^3} \sum_k \sum_{k'} (-f_z^{kk'}) \cdot r_z^k. \quad (5.6)$$

Тут $f_z^{kk'}$ – z -та компонента сили, що діє на атом j -тій площині з боку атома в k -тій площині. Зауважимо, що значення r_z^k однаково для всіх атомів в k -тій площині. Вираз $\sum_{k'} (-f_z^{kk'}) \cdot r_z^k$ можна визначити за стандартною методикою комп'ютерного моделювання в зворотному просторі [108] з урахуванням того, що $r_z^k = z(k) - z(j)$ і

$$\sum_{k'} (-f_z^{kk'}) \cdot r_z^k = r_z^k \sum_{k'} (-f_z^{kk'}) \quad (5.7)$$

Уявімо суму діючих сил на атоми k -тій площини через енергію цих атомів:

$$\frac{dW^k}{dz} = \sum_{k'} (-f_z^{kk'}) \quad (5.8)$$

При цьому диференціал



співвідношення (5.8) може бути

представлено у вигляді:

$$\frac{dW^k}{dz} \equiv \frac{dW(z_k)}{dz_k} \cdot \sigma^a, \quad (5.9)$$

де σ^a - площа в площині, що паралельна поверхні межі, яка відповідна одному атому. С урахуванням виразу (5.9) співвідношення (5.7) може бути представлено як:

$$\sum_{k'} (-f_z^{kk'}) \cdot r_z^k = \sigma^a \cdot r_z^k \cdot \frac{dW(z_k)}{dz_k} = (z(k) - z(j)) \cdot \frac{dW(z_k)}{dz_k} \cdot \sigma^a, \quad (5.10)$$

а нормальна компонента тензора напруження для атомів, що знаходяться в j -тій площині, яка паралельна площині межі, дорівнює

$$\sigma_{zz}^{(j)} = \frac{\sigma^a}{a^3} \sum_k (z(k) - z(j)) \cdot \frac{dW(z_k, z_j)}{dz_k}. \quad (5.11)$$

Відзначимо, що компонента напруження $\sigma_{zz}^{(j)}$ є позитивною при локальному розтягуванні і негативною при стисканні [274]. При проведенні іонно-мікроскопічних досліджень напівсферична частина зразка (верхівка), завдяки наявності сильних електричних полів, піддається «негативного гідростатичного тиску» [40], що є відповідним позитивним значенням $\sigma_{zz}^{(j)}$. Істотно, що локальні значення пружних напружень розраховуються за співвідношенням (5.11) без зіставлення з пружними характеристиками в ідеальному недеформованому стані. Слід зазначити, що результати комп'ютерного моделювання атомної структури МЗ та двійників несуттєво залежать від вибору граничних умов. Однак як показали розрахунки, поле пружних напружень навпаки істотно залежить від вибору граничних умов. Зокрема, застосування жорстких або гнучких граничних умов призводить до істотно відмінним компонентам гідростатичних напружень. Цим можна пояснити помітне превалювання гідростатичних компонент стиснення на картах полів напружень МЗ [94]. У зв'язку з цим для опису неоднорідності гідростатичних напружень в околиці ядра МЗ використовують термін «відносного

(або приведеного) розтягування», який відноситься до ділянок з аномально неоднорідною гідростатичною деформацією.

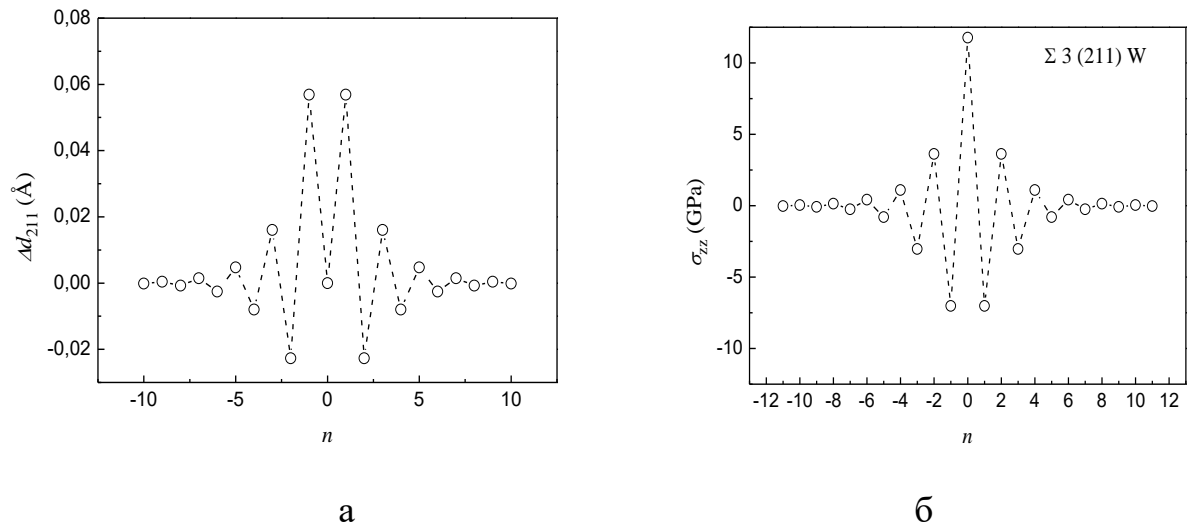


Рис. 5.16. Залежності міжплощинних відстаней (а) та нормальних до межі двійника $\Sigma 3 (211)$ напружень (б) від приведеної відстані до геометричного центру межі.

Зіставлення наведених на рис. 5.16 а і б залежностей міжплощинних відстаней і нормальних напружень в околиці двійникової межі $\Sigma 3 (211) [110]$ показує, що область підвищених напружень різних знаків задовільно корелює зі структурною шириною межі. Отримані результати дозволяють, зокрема, кількісно розрахувати енергію пружної взаємодії точкових дефектів, які мають наявність надлишкового об'єму, з полем напружень меж зерен.

Як відомо, мінімальною енергією порушення характеризуються межі крутіння, які орієнтовані вздовж однієї з площин з низькими індексами Міллера [108,275]. Ці межі мають підвищену енергією крихкого межзеренного руйнування і достатньо велику адгезійну міцність. Було проведено комп'ютерне моделювання меж зерен крутіння, орієнтованих уздовж найбільш щільноупакованих площин (211) / (211) в обох зернах. В процесі релаксації здійснювалося як взаємне жорстке зміщення суміжних зерен, так і зміщення окремих атомних шарів, що паралельні площині межі. На рис. 5.17 наведено поле нормальних напружень поблизу межі (211) / (211)

в вольфрамі. В даному випадку розрахунковий блок включав 40 атомних шарів (211), з яких 20 шарів піддавалися процедурі релаксації.

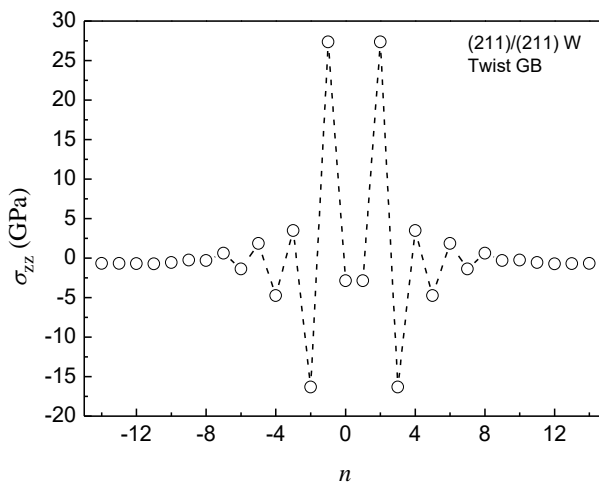


Рис. 5.17. Залежність нормальних до межі крутіння (211) / (211) напружень від приведеної відстані до геометричного центру межі..

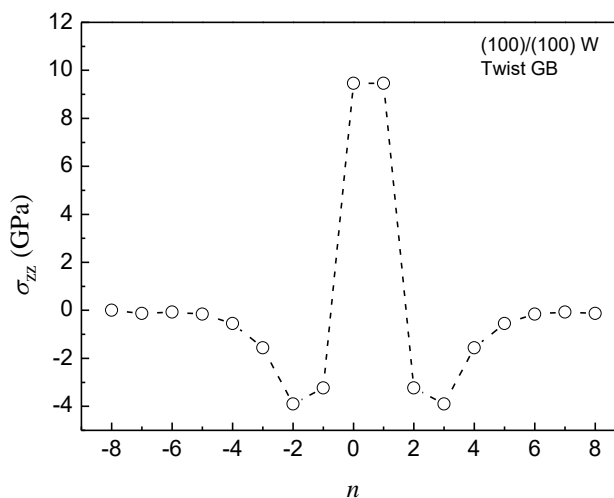


Рис. 5.18. Нормальні до межі крутіння (100) / (100) напруження в залежності від приведеної відстані до геометричного центру межі.

Як показує зіставлення рис. 5.17 і 5.18, істотною відмінністю поля напружень біля меж зерен (100) / (100) і (211) / (211) є відсутність осциляції компоненти напружень на межі крутіння (100) / (100). Можливою причиною цієї відмінності є

дзеркально-симетричний характер розташування атомів відносно площини (100) в кристалах з ОЦК решіткою. Як випливає з рис. 5.17 і 5.18, рівень нормальних напружень в ядрі межі крутіння перевищує 25 ГПа і наближається до теоретичної міцності, відповідної 0.1 до модуля Юнга. Дещо менший рівень напружень спостерігається на межі крутіння (100) / (100). Наявність в ядрах меж зерен настільки високих напружень значною мірою відповідально за зниження адгезійної міцності меж зерен, що має місце в порівнянні з міцністю ідеальних монокристалічних нанорозмірних зразків (див. Підрозділи 5.1 і 5.3).

5.5. Висновки до п'ятого розділу

1. Розроблено фізичні засади технології виготовлення голчастих металевих нанокристалів та проведена оптимізація цієї технології, що потрібна для визначення міцності нанооб'єктів з застосуванням високопольової методики механічних випробувань. Розвинені методи навантаження голчастих нанокристалів поверхневими силами Максвелла, що дозволяють проводити механічні випробування при надвисоких напруженнях з одночасним контролем кристалографічної орієнтації, нанотопографії і структури на атомному рівні.

2. Вирішена задача визначення гранично можливих рівнів міцності в моно- і бікристалах та практичної реалізації цих надвисокоміцних станів в нанорозмірних голчастих зразках молібдену та вольфраму. Встановлено характер пластичної деформації, яка передує руйнуванню, та експериментально досліджено вплив діаметру на міцність голчастих нанокристалів.

3. У нанокристалах вольфраму, навантажених поверхневими силами гигапаскального рівня, близького до теоретичної міцності, експериментально виявлено зигзагоподібний характер низькотемпературного ковзання дислокацій в пересічних площинах $\{110\}$ і $\{211\}$, що належать кристалографічній зоні $\langle 111 \rangle$. Показано, що польові іонні зображення гвинтових дислокацій $1/2 [111]$ не виявляють розривів спіральних сходинок, які зазвичай спостерігаються на польових іонних зображеннях розщеплених дислокацій. Встановлено, що в межах

розрізнення польового іонного мікроскопа (0.27 нм) ядра гвинтових дислокацій $\frac{1}{2}$ [111] в вольфрамі виявляються нерозщепленими.

4. Встановлено, що в процесі зміни нанотопографії поверхні при русі гвинтової дислокації, крім утворення поверхневої сходинки з висотою, яка дорівнює нормальній компоненті вектора Бюргерса, відбуваються зміщення поверхневих атомів в метастабільні положення. Лінійна щільність таких метастабільних атомів, що утворюються при ковзанні гвинтових дислокацій $\frac{1}{2}$ [111] та декорують сходинки, лежала в інтервалі $5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$.

5. Проведені експериментальні дослідження показали, що максимальна міцність бездислокаційних монокристалічних наноголчастих зразків вольфраму дорівнює 21.9 ГПа, що більш ніж на порядок перевищує міцність вольфрамового дроту, з якого виготовлялися зразки. Кристалогеометричні розрахунки, проведені з урахуванням отриманого експериментально значення міцності на відрив дають критичні напруження зсуву τ по щільноупакованих площинах {211} і {110}, що приведені до напрямку $\langle 111 \rangle$, на рівні 10.0 ± 2.0 і 9.1 ± 2.0 ГПа. Зсувні напруження τ , приведені до модуля зсуву G складають $\tau/G = 0.064$ і 0.055 , відповідно для площин {211} і {110}. Міцність на розтяг голчастих кристалів молібдену при 77 К в інтервалі товщин 30-70 нм складає 13.5 ± 0.8 ГПа. Відношення напруження зсуву по площині {110} молібдену, наведеного до напрямку $\langle 111 \rangle$, до модуля зсуву склало 0.039.

6. Для бездислокаційних монокристалічних голчастих нанокристалів напруженість низькотемпературного польового випаровування E_e зазвичай є нижче напруженості поля механічного руйнування E_f . Наявність різного типу дефектів решітки призводить до порушення цього співвідношення $E_e < E_f$. У вістрійних нанокристалічних зразках спостерігається вихід на поверхню дислокацій під дією сил зображення і лінійного натягу, що приводить до зменшення дисперсії міцності і появи характерного порога руйнування, нижче якого порушень умови $E_f > E_e$ не спостерігається. Поріг руйнування вольфрамових нанокристалів спостерігається при діаметрі близько 50 нм.

7. Ймовірність руйнування нанокристалів полем в квазістатичному режимі різко знижується при проведенні випробувань в присутності парів азоту, що пов'язано зі зниженням щільності пондеромоторних сил з 18 до 1 ГПа. Іонно-мікроскопічні спостереження нанорозмірних зразків до і після руйнування показали практичну відсутність дефектів решітки. Поява значення діаметрів, при яких досягається нульова вірогідність руйнування вольфрамових зразків пов'язана з явищем «механічного відпалу», який забезпечує утворення бездислокаційних наноб'єктів.

8. Загальний випарований об'єм дослідженого матеріалу знаходився в межах від 10^5 до 10^7 nm^3 для кожного зразка. Такий загальний досліджений об'єм при максимальній напруженості поля представляє з себе сумарну кількість протестованного матеріалу, що залишився не зруйнованим при критично високому постійному механічному навантаженні. Загальний досліджений об'єм до руйнування описується в термінах статистичного розподілу руйнувань при рівні навантажень $\sigma_c = 14.4$ ГПа, відповідних межі міцності і близьких по значенню до величини теоретичної міцності.

9. При гідростатичному навантаженні бікристиали з розорієнтаціями меж зерен біля 20° , характеризуються відносно великою величиною дослідженого, а значить і протестованого на руйнування об'єма. Аналогічні результати отримані при високопольовому механічному випробуванні голчастих бікристалів молібдену. Встановлено, що вісісиметричні голчасті нанобікристиали молібдена діаметром в інтервалі 25 - 80 нм витримують без руйнування навантаження до 9.9 ГПа. Зважаючи на малість розмірів голчастих нанокристалів молібдену і можливість виходу дислокацій на бокову поверхню під впливом сил зображення і високих механічних напружень, індукованих електричним полем, вірогідність спостереження дислокацій виключно мала. Таким чином, отримане максимальне значення напруження руйнування нанобікристалів молібдену 9.9 ГПа відповідає ідеальній когезійній міцності великокутових меж зерен при 77 К.

10. В інтервалі температур 21 – 80 К в бездислокаційних голчастих нанобікрисналах вольфраму з поперечником верхівки менш 50 нм сліди пластичної деформації при підвищенні напруженості електричного поля до рівня, відповідного густині пондеромоторних сил 12 – 18 ГПа, як правило, не спостерігаються. Навпаки, в молібденових голчатих нанобікрисналах такі ефекти мають місце. Крім мікротопографічних змін при руйнуванні в молібдене спостерігався вихід на поверхню поодиноких і спарених міжвузлових атомів. Методом навантаження бікрисналічних зразків електричним полем експериментально встановлено, що міцність бікрисналів вольфрама з несумірними межами зерен ні-РСВ типу склаала (12.5 – 20.4) ГПа, що більш ніж на порядок перевищує міцність макрокрисналів. В цих експериментах вперше досягнута істинна когезійна міцність меж зерен.

Описані в розділі 5 результати опубліковані в роботах автора [269,276,277,278,279,280,281,282] і доповідалися на конференціях [283,284,285,286,287].

РОЗДІЛ 6. МІЦНІСТЬ КАРБІНОВИХ ЛАНЦЮЖКІВ ТА ГРАФЕНОВИХ НАНОЛИСТІВ

Вуглецеві атомні ланцюжки (карбіни) в останні роки викликали значний інтерес не тільки з чисто наукової точки зору [25, 288, 289] в наслідок їх дивовижних властивостей, але так само через великі потенційні можливості їх використання в майбутніх технологічних додатках [3,48,290,291]. Надзвичайно велика величина відношення площі поверхні до об'єму в порівнянні з об'ємними матеріалами робить одновимірну (1D) структуру карбінних ланцюжків істотно відмінною по фізичним параметрам від об'ємних матеріалів.

Експериментальне визначення межі міцності моноатомних ланцюжків виявляється досить складним у зв'язку з труднощами у виміру механічної реакції об'єктів нано- та субнанометрового масштабу на розтягнення. Існують деякі теоретичні дані про механічні властивості окремих нанооб'єктів, але досі відомості про пряме вимірювання межі міцності атомних ланцюжків відсутні. Перші дослідження процесів в нанокристалах в умовах надвисокої механічної напруги були проведені з використанням методу польовий іонної мікроскопії [69,192,196,292-294]. Польова мікроскопія дозволяє з одночасним механічним навантаженням безпосередньо спостерігати атомну будову нанооб'єктів в добре керованих кристалографічних умовах. У цих експериментах нанокристали, піддані високим електричним полям, були досліджені при розтягуючих навантаженнях, близьких до теоретичних значень міцності твердих тіл. Унікальна перевага цього методу полягає в можливості уникнути характерної для звичайних нанорозмірних механічних вимірювань проблеми - визначення ефективної площі поперечного перерізу, до якої додається сила. Розтягуюча напруга і міцність нанооб'єктів, при високопольового механічному тестуванні, можуть бути визначені з використанням тільки напруженості поля. У цьому розділі наведені результати механічного тестування атомних вуглецевих ланцюжків і графенових нанолістів з

використанням польової іонної мікроскопії. В результаті були отримані значення міцності, що представляють собою абсолютну верхню межу міцності будь-яких існуючих в даний час матеріалів.

6.1. Експериментальне визначення міцності карбінових ланцюжків при низьких температурах

Вимірювання міцності карбінових ланцюжків були виконані в високовакуумному іонному мікроскопі при 5 К. Формування прямостоячих вуглецевих атомних ланцюжків було досягнуто шляхом розвитку процесу високопольового анравелінгу на поверхні нановолокон із середнім поперечним розміром 20-50 нм. Експериментальні процедури, що включають виникнення атомних ланцюжків на підтримуючому параболічному вуглецевому вістрі радіусом менш ніж 1μм, були раніше описані в розділі 2. В мікроскопі вуглецеві вістря були піддані польовому випаровуванню до сформування мезоскопічеські гладкою верхівки. Під час високопольового формування поверхні, вуглецеві атомні ланцюжки, що складаються з більш, ніж десяти атомів, могли виникати на поверхні параболічних вуглецевих вістрів в результаті високопольового анравелінга. Вони мали вигляд окремих ланцюжків, які орієнтовані нормально поверхні та закріплені на нановістрях. Вуглецеві нановістря з початковими радіусами кривизни верхівок 20-50 нм отуплялися і згладжувалися полем до рівня 200-1000 нм. Цей процес включає в себе як утворення, так і руйнування відносно довгих атомних ланцюжків під дією механічних навантажень, що генеруються зовнішнім електричним полем. В кінцевому підсумку високопольовий вплив на вуглецеві вістря "in situ" призводить до формування "волохатої" поверхні, що складається з нормально орієнтованих до поверхні вуглецевих ланцюжків різної довжини з питомою щільністю в межах $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-2}$.

При стандартному тиску зображуючого газу в діапазоні 10^{-3} Па іонний струм, який припадає на один атом зразка, становить $10^{-16} - 10^{-13}$ А. Яскравість іонного

зображення визначається енергією іонів і спектральною оптичною чутливістю люмінофора, який використано для екрану. У той же час визначення "порог іонізації" (поява світіння, помітного для ока і фотоапаратури), як найбільш важливої реперної точки для подальших вимірювань, є досить суб'єктивним. Однак, при відносно низькій напруженості поля поблизу порогу іонізації, повний іонний струм і яскравість зображення збільшуються дуже швидко з ростом напруженості поля, досягаючи приблизно 30-кратного зростання [295,184]. Так, в разі підйому робочої напруги і наближення її до порога іонізації, різні спостерігачі роблять оцінку того ж самого значення в межах $\pm 1\%$. Напруга V , що подавалася на зразок в наших експериментах, вимірювалася з точністю $\pm 0.1\%$.

У методиці механічного тестування напруженість електричного поля - вирішальний параметр, тому калібрування поля на поверхні є одним з найбільш значущих чинників, що визначають успіх даного заходу. Поле на поверхні $F_{es} = \beta V$ визначається прикладеною напругою V , виміряною з деякою бажаною точністю і коефіцієнтом β , що залежить від особливостей конструкції мікроскопа і макроскопічної конфігурації кожного конкретного зразка. Пряме обчислення так званого фактора поля β і напруженості поля F можливо тільки для деяких досить нереалістичних апроксимацій геометрії електрода конфокальними напівнескінченими гіперболоїдами і параболоїдами [40,103]. Експериментальні ж визначення коефіцієнта β і напруженості поля F зазвичай засновані на порівняннях з полем найкращого зображення (ПНЗ). Поле найкращого зображення характеризується найбільш чіткими іонними картинками з кращим просторовим розрізненням і контрастом. Цей параметр, який є базовим для польової іонної мікроскопії, атомно-зондової томографії та високо-польових нанотехнологій, протягом декількох десятиліть неодноразово визначався як експериментальними так і теоретичними методами. Раніше, використовуючи обґрунтованість рівняння Фаулера-Нордгейма, Мюллер і Янг [295] експериментально проводили калібрування ПНЗ для вольфрамових вістрів в гелії і визначили його величину, яка склала $45 \text{ V} / \text{nm}$. Всі недавні польові іонні дані, по суті, засновані на

експериментальному градуовальному методі, що був введений Сакураї і Мюллером [296], в якому використовується енергетичний розподіл польових іонів, що утворюються в вільному просторі біля поверхні вістря. Інші іонні мікроскопічні визначення локального електричного поля в безпосередній близькості від індивідуального поверхневого атома, які підтверджені самоузгодженими теоретичними обчисленнями [297], знаходяться в задовільній відповідності до більш ранніх вимірів цієї величини. З огляду на деякі теоретичні модифікації та уточнення [298,299], напруженість поля найкращого зображення може бути прийнята рівною 44 V / nm для W, Mo, Ir і інших перехідних металів у разі використання гелію в якості зображуючого газу [40,184,300]. Згідно з різними оцінками [184,298-300], точність визначення F_0 (поріг іонізації) і, отже, β знаходяться в діапазоні $\pm (2\% -5\%)$. Беручи до уваги, що механічні напруження, які діють на поверхню, пропорційні квадрату напруженості поля, систематична помилка вимірювання високо-польового механічного тестування нановістрій лежить в межах $\pm (4\% -10\%)$. Це значення істотно менше типових варіацій механічних властивостей ультраміцних нанокристалів [271,301,302] та вуглецевих нанотрубок [303,304], які були досліджені з використанням різних наномеханічних методик.

Вуглецевий зразок для високопольових механічних випробувань, який схематично показаний на рис. 6.1, є прямостоячим лінійним атомним ланцюжком, що закріплений на графітовому вістрі. Зображення формується іонами благородного газу, що утворюються в області з високою напруженістю електричного поля біля поверхні зразка. У присутності високого електричного поля атоми зображуючого газу поляризуються і, як наслідок неоднорідності поля, притягуються до вістря. У зв'язку з цим, газовий потік, що досягає поверхні в області верхівки вістря, виявляється більшим ніж це передбачається газокінетичними умовами однорідного газу [40, 293]. Через поляризаційні ефекти атоми зображуючого газу досягають верхівки ланцюжка спочатку "гарячими", але за час приблизно $0.5 \div 1 \text{ пс}$ вони зазнають серію зіткнень з поверхнею, в яких втрачають енергію і, коли охолонуть, входять в термодинамічну рівновагу зі зразком. У цей

період атоми газу виконують ряд стрибків над верхівкою атомного ланцюжка, де висота стрибків постійно зменшується поки не відбувається акт польовий іонізації.

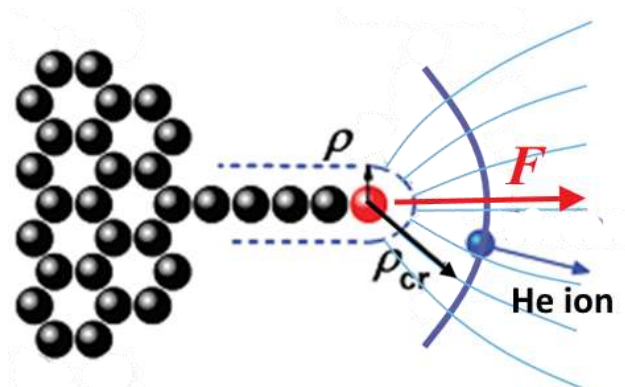


Рис. 6.1. Схема процесу польової іонізації зображуючого газу поблизу прямостоячого моноатомного ланцюжка, закріпленого на графітовому параболічному вістрі. Пунктирна і суцільна лінії відзначають просторове розташування електричної та критичної поверхонь, відповідно.

Плями зображення на екрані мікроскопа, що відповідають моноатомному вуглецевому ланцюжку, формуються пучками газових іонів, що рухаються радіально, які виникають в невеликій просторовій області над кінцевим атомом ланцюжка під дією високого поля. Механізм виникнення іонів пов'язан з польовою іонізацією, що включає в себе перехід електрона від атома зображуючого газу на незайнятий електронний рівень у зоні провідності ланцюжка. Однак, як зазначалося в підрозділі 3.3, в безпосередній близькості від верхнього атома ланцюжка, іонізація відбуватися не може, хоча величина поля в цьому місці найбільш висока. Тут існує квантова заборона на іонізацію. У випадку, коли атом зображуючого газу знаходиться зовсім близько до поверхні зразка, енергія його верхнього електрона виявляється нижче рівня Фермі і, відповідно до принципу Паулі, він не може бути відданий в зону провідності, де всі рівні зайняті. Якщо взяти до уваги, що напруженість поля F є функцію відстані r від центру кінцівки ланцюжка, то ширину забороненого проміжку для лінійних вуглецевих ланцюжків дає вираз

$$eV_F(\rho_{cr}) = e \int_{\rho}^{\rho_{cr}} F(r) dr = I - \varphi, \quad (6.1)$$

де $V_F(\rho_{cr})$ є потенціал поля на критичній поверхні.

Напруга початку процесу іонізації V_0 визначалося як напруга, відповідна різкому пороговому зростанню польового іонного струму вище V_0 . Експериментальне значення порога іонізації F_0 для гелію було знайдено по відношенню до поля найкращого зображення ПНЗ, в експериментах на одному і тому ж нановістрі. Наші експерименти з вольфрамом, молібденом, нікелем і іридієвим вістрями при 77 К показали, що помітний польовий іонний струм (більше ніж 0.1 pA) спостерігається при полях, більших ніж (0.50 ± 0.02) ПНЗ. Ця величина збігається з теоретично і експериментально отриманим раніше значенням F_0 , яке приблизно дорівнює 22 V / nm [305] і майже незалежить від матеріалу і розміру зразка. Напруженість поля на ефективній електричній поверхні нано- та субнанорозмірних об'єктів F^*_{es} при порозі іонізації не дорівнює F_0 . Відповідно до теорії локального контрасту польових іонних зображень [216], напруженість поля на електричній поверхні нановістря F^*_{es} при порогових умовах іонізації виявляється набагато більше F^0 , яка відповідна напруженості поля на критичній поверхні. Величина механічних напружень, що розтягують верхівку зразка, знаходиться в прямій залежності від величини напруженості поля на ефективній електричній поверхні. При довільній робочій нарузі V величина механічних напружень, що розтягують, визначається з рівняння,

$$\sigma = \epsilon_0 \frac{\langle F_{es}^2 \rangle}{2} = \epsilon_0 \frac{\langle F_{es}^{*2} \rangle}{2} \left(\frac{V}{V_0} \right)^2, \quad (6.2)$$

використовуючи отримане експериментально значення порогової напруги V_0 . Де діелектрична постійна для вакууму ϵ_0 може бути взята, як $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ і F вимірюється в одиницях V / см. Радіальне поле на верхівці ланцюжка, яка

апроксимується півсферою, варіюється по куту. Величина поля F_{es} залежить від кута відхилення θ , від осі ланцюжка і має бути $F^{(0)}_{es} \cdot \cos \theta / 2$, де $F^{(0)}_{es}$ - поле при $\theta=0$ [307]. Сили, що розтягують, обчислюються як:

$$f = \frac{1}{2} \iint \epsilon_0 F_{es}^2 \cos \vartheta dS. \quad (6.3)$$

Інтегрування ведеться по всій поверхні зразка з $0 < r < \rho$.

У звичайних вістрійних зразках, з радіусом кривизни верхівки в нанометровому діапазоні, критична поверхня розташована приблизно концентрично по відношенню до геометричної та електричної поверхнь і знаходиться на відстані в межах 0.5-1.0 нм від центру ядра кінцевого атома ланцюжка при нормальних умовах формування зображень. Її точне положення, в залежності від прикладеної напруги, може бути обчислено, використовуючи рівняння (6.1). Класична електростатична теорія визначає електричну поверхню провідника математично, як площину, в якій нормальна компонента електричного поля різко впаде до нуля. Таким чином, електрична поверхня - це "поверхня, де електричне поле, ніби починається". Електрична поверхня (або ефективна електронна) збігаються з площиною зображення і проходять через центровану точку щодо індукованого заряду [288,308]. На реальній поверхні, індукований заряд і локальне поле загасають достатньо плавно. Для нано-і пікооб'єктів, місце розташування електричної поверхні, відносно "геометричній поверхні," є одним з вирішальних моментів і представляє самостійний інтерес. Для встановлення місця розташування електричної поверхні, по відношенню до положення кінцевого атома ланцюжка, ми потребуємо відповідних теоретичних оцінок положення центру щодо реального і індукованого зарядів [216,308]. Розрахунки з перших принципів ланцюжків C_n , що складаються з n атомів, в електричному полі виявили, що електронна структура ланцюжка в специфічній формі кумулена (= C = C = C = C) має екрануючий, подібний "металевому" розподіл заряду [3,242]. Така поведінка вуглецевого ланцюжка у зовнішньому електричному полі може бути пов'язана з

сильною делокалізацією і високою густиною π -електронів (два на атом). Ці ланцюжки екранують електричне поле, що прикладене, так саме ефективно, як і хороші металеві провідники такого ж розміру. Тому для спрощення розрахунків і підвищення наочності ланцюжок може бути представлено у вигляді металевих стовпчиків циліндричної форми, які закриті полусферичною кришечкою з радіусом ρ . Цей радіус збігається з відстанню між електричною поверхнею і ядром кінцевого атома ланцюжка, яка на підставі теоретичних оцінок може бути взята рівною 120 pm [242].

Рішення рівняння Лапласа біля вершини зразків різних форм показує, що напруженість поля зменшується з відстанню r так само, як і для ідеальної металевої сфери - зворотно пропорційно площі. Беручи класичний потенціал поля, рівним нулю при $r = \rho$, для сферичної вершини, отримуємо потенціал заряду e в загальному вигляді

$$V_F = -eF\rho \left(1 - \frac{\rho}{r}\right). \quad (6.4)$$

Рис. 6.2 показує хід зміни потенціалу поля в околиці верхівки зразка, для випадків апроксимації плоскою поверхнею (1) і ідеальною металевою сферою (2). Обчислення проведені для $\rho = 120$ pm і $F = 22$ V / m. Ці розподіли потенціалу стають подібними поблизу зразка, де r наближається до ρ . У плоскій геометрії V_F змінюється швидше ніж її сферичний еквівалент. При великих значеннях r сферичне наближення (2) характеризується явним пониженням напруженості локального поля. На рис. 6.2 крива 3 відповідає більш достовірному аналітичному вираженню, яке отримано Едкомбом [309] для розподілу потенціалу в поверхневій області емітерів. Форма емітерів в цих розрахунках була апроксимована полусферичною вершиною, яка підтримується довгим циліндричним стрижнем, що є провідником.

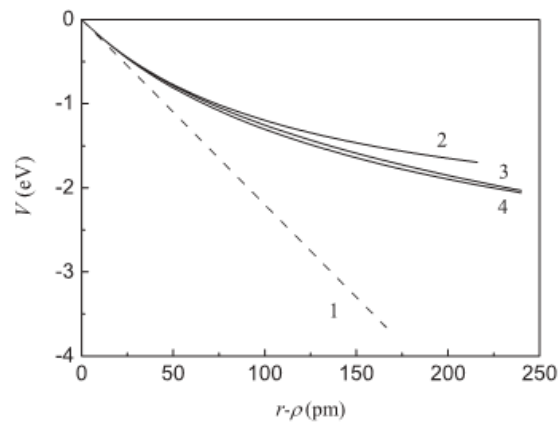


Рис. 6.2. Зміни потенціалу електричного поля з відстанню від електричної поверхні вуглецевого ланцюжка, отримані розрахунковим шляхом.

Крива 4 показує, точне чисельне рішення для випадку ланцюжка циліндричної форми з закритою полусферичною кришкою, що апроксимує екіпотенціальну поверхню і точковий заряд, розташований на кінці рівномірно зарядженої ниті [310]. Розбіжність між апроксимацією Едкомба (6.3) і чисельним рішенням (6.4) практично не вірізняються біля поверхні зразка. Тому, ми використовуємо аналітичний вираз (6.5) для визначення характеру зміни потенціалу поля в приповерхневої області, який є відповідальний за процеси польової іонізації.

$$V_F = -\frac{eF\rho}{2} \left[\left(\frac{r}{\rho} \right)^{1/2} - \left(\frac{r}{\rho} \right)^{-3/2} \right]. \quad (6.5)$$

Рис. 6.3 показує приведену критичну відстань ρ_{cr} / ρ та напруженість поля F_{cr} на критичній поверхні від нормованої напруги V / V_0 , які розраховані за допомогою рівняння (6.3) з використанням виразу (6.5) і енергії іонізації гелію, рівної 24.6 eV [40]. Значення роботи виходу ϕ було взято 5 eV, яке дорівнює величині, що наведена для декількох аллотропних форм вуглецю (алмаз, графіт, фулерени, і нанотрубки) [313, 314].

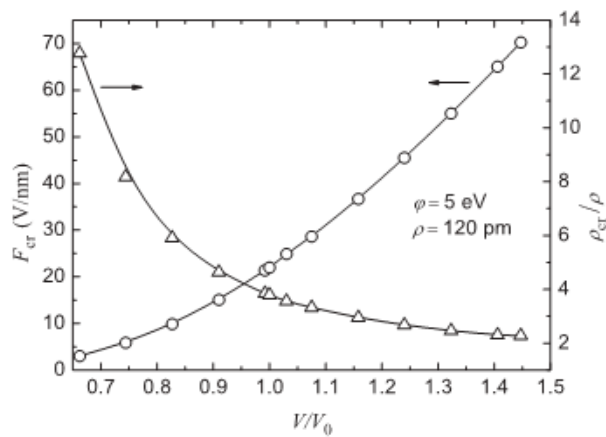


Рис. 6.3. Напруженість електричного поля F_{cr} на критичній поверхні і приведений до розміру зразка радіус ρ_{cr} / ρ критичної поверхні в залежності від величини робочої напруги V , яка приведена до порогової напруги V_0 .

Використовуючи дані, наведені на Рис. 6.3, напруженість поля на електричній поверхні вуглецевого атомного ланцюжка F^*_{eS} , яка відповідає умовам порога іонізації, була обчислена за допомогою рівняння (6.1). Заміна в рівнянні (6.2) дає польову залежність напруги на розтяг для вуглецевого ланцюжка від співвідношення прикладеної напруги V до порогової напруги іонізації зображуючого газу V_0 , яка представлена на рис. 6.4. Порівняння з типовими

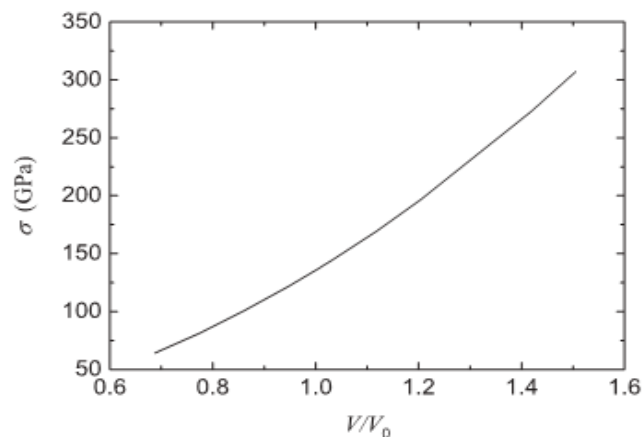


Рис. 6.4. Зміна величини механічної напруги на розтяг, що діє на моноатомні вуглецеві ланцюжки в залежності від робочої напруги, яка приведена до порогової напруги.

робочими напругами, що застосовуються, показує, що в даному випадку для моноатомного вуглецевого ланцюжка індуковані полем механічні напруження на порядок величини вище, ніж ті що виникають при звичайних високопольових випробуваннях мікро - та нановістрій [40,69,103].

Рисунки 6.5(а-с) показують іонні зображення графітового параболічного вістря з майже полусферичною поверхнею верхівки, яка сформована високопольовою обробкою при 5К. Як було раніше показано [25,196], яскраві плями іонного зображення відповідають верхнім атомам вуглецевих ланцюжків, що виникли в результаті високопольового анравелінга графенових шарів. Зображення на Рис. 6.5 (а) було отримано при робочій напрузі 827 В, яка відповідає початку процесу польового випаровування. Деталі цього процесу візуально не вдається розглянути через розмиття зображень, характерного для польових іонних зразків при напруженнях вище ПНЗ [40,297].

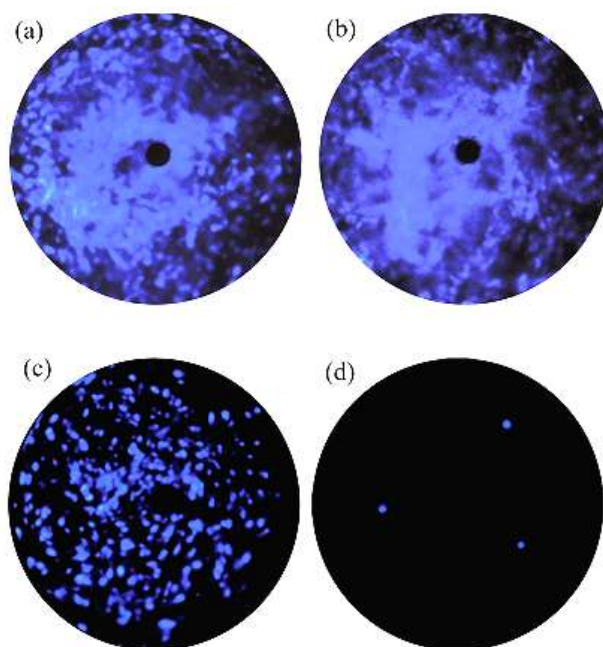


Рис. 6.5. Іонні зображення поверхні графітового нановістря, сформованого низькотемпературної польовою обробкою при (а) напрузі випаровування 827 В і (b) 941 В, а також при проміжній напрузі (с) 785 В і пороговій напрузі польовій іонізації (d) $V_0 = 662$ В.

Під час попередньої стадії високопольового механічного тестування, робоча напруга поступово збільшувалася доходячи до 941 В [рис. 6.5 (b)]. Цей процес супроводжувався постійними змінами нанотопографії і просторового розподілу локальної яскравості. Як показано в роботах [48] і [192], при такій високопольовій обробці мали місце процеси, як руйнування вуглецевих ланцюжків, так і виникнення нових шляхом анравеллінга з відкритих країв графенових шарів під дією сил електричного поля. Призупинення розвитку процесу анравеллінга для кожного окремого ланцюжка могло відбуватися за рахунок локальної стабілізації в якірній точці (місце кріплення ланцюжка до графенових листів). Такі місця характеризуються наявністю вуглецевих атомів здатних організувати сполучні містки між найближчими графеновими шарами за механізмом, який описано в [3]. В атомному масштабі ці атоми діють як "точки зварювання" і служать бар'єром для подальшого розвитку анравеллінга. Завдяки цим атомам в якірній точці має місце зміна стану гібридизації атомів з sp^2 на sp^3 . Ковалентні зв'язки поблизу таких містків є досить сильні, щоб призупинити процес анравеллінга.

Під час зниження напруженості поля контраст плям на зображенні збільшувався. При проміжній напрузі 785 В, зображення мало високий контраст і складалося з безладно розподілених яскравих плям (рис. 6.5c). Поріг іонізації V_0 спостерігався при 662 В. При цій напрузі можна було бачити тільки деякі плями зображення, якщо такі взагалі були (рис. 6.5d). Відношення максимальної напруги високопольового випробування $V_{max} = 941$ В до напруги порога іонізації зображуючого газу $V_0 = 662$ В є 1.42. Відповідно до кривої, що представлена на рис. 6.4, ця величина відповідає максимальному навантаженню 270 GPa на вершині ланцюжка. Середнє механічне напруження, що діє на вершині ланцюжка, що апроксимується півсферою, є 245 GPa. Це значення відповідає найвищому навантаженню при напрузі V_{max} , для трьох вуглецевих ланцюжків, які показані при пороговій напрузі іонізації (рис. 6.5d). Величезна більшість ланцюжків (приблизно 99%) було піддано більш низькому рівню механічного навантаження при напрузі

U_{max}. Жоден з більш 100 тестованих ланцюжків не зміг протистояти електричному полю, яке створювало механічні напруження, які перевищують 245 GPa. В цьому відношенні, це значення напруження може розглядатися, як верхній рубіж межі міцності. На підставі рівняння (6.3) максимальна сила на розтяг, яка припадає на один ланцюжок з поперечним радіусом 0,120 нм, складає 11.2 nN.

Отримане максимальне значення міцності при 5 К є істотно більше ніж міцність при 77 К для випадково вибраних ланцюжків (до 181 GPa.) [294]. Потрібно відзначити, що ця різниця може бути частково пов'язана з тепловими коливаннями атомів. Ці коливання в нанорозмірних об'єктах можуть бути досить великими і можуть визначати температурну залежність їх механічних властивостей. Межа міцності одновимірних (1D) вуглецевих ланцюжків значно перевищує межу міцності відомих двовимірних (2D) і тривимірних (3D) вуглецевих матеріалів, включаючи вуглецеві нанотрубки і графени. Це можна розглядати, як пряме експериментальне свідчення передбачення Полінга про посилення міжатомних зв'язків зі зменшенням ступеня атомної координації. У міру зниження координації атомів зменшується відстань між атомами. Відповідно це призводить до приросту міцності міжатомних зв'язків. Експериментально досягнутий абсолютний верхній рубіж міцності матеріалів частково є наслідком мінімального числа зв'язків в 1D структурах.

6.2. Аналітичний розгляд розмірних ефектів при польовому випаровуванні карбінових вуглецевих ланцюжків.

Відповідно до рівняння (6.2), критичне механічне навантаження в 245 GPa, створюється електричним полем напруженістю $F^{(0)}$ es 259 V / nm. Це значення поля є досить високим в порівнянні з відомими значеннями полів випаровування, як металевих вістрів (30-60 V / nm) [40], так і вуглецевих нанодротів (70-90 V/nm) [314] при низькій температурі. Польовим випаровуванням є процес видалення

поверхневих атомів у вигляді одно або багаторазово заряджених позитивних іонів під дією електричного поля F напруженістю порядку декількох десятків V / nm [293]. Незважаючи на широкий діапазон областей використання, механізм польового випаровування не є добре невстановленим. У феноменологічних моделях процес польового випаровування передбачає подолання n -кратно зарядженим іоном потенційного бар'єру, який знижено електричним полем. У ранніх статтях по польовому випаровуванню Мюллер і Цонг [293] і Цонг [184] описали це як подолання іоном бар'єру Шотткі, що виникає в результаті суперпозиції потенціалу, прикладеного до вістря на відстані z від площини зображення, і потенційної енергії зображення, що викликає притягування іона до поверхні. Як показано нижче, існує сильна залежність напруженості поля випаровування F_e від радіуса полусферичної вершини.

У відсутності прикладеного електричного поля енергія випаровування, яка потрібна атомам, щоб покинути вістря у вигляді позитивного іона, є

$$Q_n = \Lambda + \sum_{i=1}^n I_i - n\varphi, \quad (6.6)$$

де Λ - енергія сублімації, I_i - енергія іонізації, і φ - робота виходу. Енергетичний бар'єр випаровування береться в присутності електричного поля. Потенціал в області бар'єру через прикладене поле був прийнятий лінійно змінним від відстані z , а сили зображення використовувались для електропровідної площини. Передбачалося, що максимум потенційної енергії збігається з максимумом сили зображення і що перехід в іонний стан відбувається перед польовим випаровуванням. Відповідно до цієї моделі "максимуму (горба) зображення", потенціал іонів при прикладенні поля F дається:

$$U_p^n(z, F) = Q_n - \Lambda - neFz - n^2 e^2 / 16\pi \epsilon_0 z, \quad (6.7)$$

Класичний потенціал зображення, як було показано, був адекватний польовому випаровуванню, на відстані близько кількох ангстрем, від поверхні

зразка. Недавні дослідження польового випаровування з перших принципів показали, що польова залежність потенційного бар'єру і поле, в якому зникає нульовий температурний бар'єр (область випаровування), описана досить добре за цією аналітичною моделлю. Потенціал зображення може бути задовільно апроксимован класичним потенціалом зображення металеві сфери атомного розміру. Одногорбова модель зображення використовувалася, щоб передбачити поле випаровування, яке узгоджується з експериментальними даними лише в 1% випадків. Однак, ці та деякі інші моделі [40, 293] є прийнятними для зразків з великими радіусами. Для зразків, таких, як нанотрубки і моноатомні ланцюжки з емітуючим радіусом ρ в діапазоні нанометрів, бажані деякі зміни моделі, щоб враховувати кривизну поверхні. Зображуючий потенціал субнанометрових вістрійних емітерів

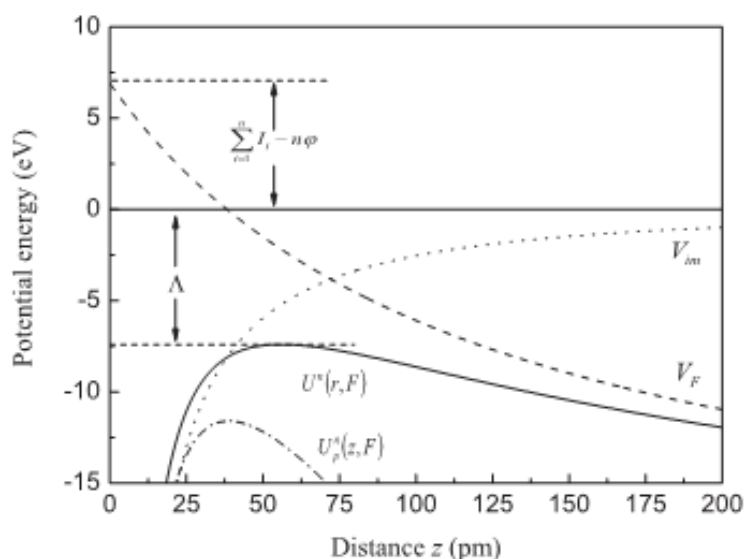


Рис. 6.6. Діаграма потенційної енергії, показує одногорбову модель польового випаровування для вуглецевих проводів пікометрового масштабу.

може відповідати зображуючому потенціалу металеві сфери [310]. Потенційна енергія зображення ідеальної металеві сфери радіуса ρ , за умови, що вона дорівнює нулю на нескінченності, є:

$$V_{im} = -\frac{n^2 e^2 \rho}{8\pi \epsilon_0 (r^2 - \rho^2)}, \quad (6.8)$$

де r - відстань від центру сфери. Коли $\rho \rightarrow \infty$, потенційну енергію зображення можна уявити останнім членом виразу (6.6), де $z = r - \rho$. Ми використовуємо вираз (6.5) в приповерхневої області для визначення польового потенціалу, який керує процесом випаровування. Зв'язаний іонний стан атома на сферичній поверхні може бути представлено потенційними діаграмами для того ж самого радіуса ρ що і для вершини вістря. Іонна потенційна енергія в одновимірному випадку може бути визначена наступним чином:

$$U^n(r, F) = Q_n - \Lambda - \frac{neF\rho}{2} \left[\left(\frac{r}{\rho}\right)^{1/2} - \left(\frac{r}{\rho}\right)^{-3/2} \right] - \frac{n^2 e^2 \rho}{8\pi \epsilon_0 (r^2 - \rho^2)} \quad (r \geq \rho). \quad (6.9)$$

Енергетичний бар'єр ΔQ для переходу нейтрального атома поверхні до іонного стану є різницею енергій між початковим станом і іонним станом на вершині горба згідно моделі бар'єру Мюллера-Шотткі. Поле випаровування F_e (при ОК) визначається як поле, в якому перетворюється в нуль ΔQ : $\Delta Q(F_e) = 0$. Графіки потенціалу $U^n(r, F)$ і V_F для полусферичної вершини при $F = 238 \text{ V / nm}$ і $n = 1$, відповідні $\Delta Q = 0$. Максимум $U^n(r, F)$ є "максимумом Мюллера-Шотткі" на сферичній поверхні, який в цьому випадку, точно збігається з атомним рівнем $-\Lambda$. Товщина і висота бар'єру для сферичної геометрії помітно більше, ніж для плоскої конфігурації, постійна область якої дорівнює поверхневій області на сфері. Як у випадку польової електронної емісії [307,310], щоб отримати зіставні значення висоти бар'єру в разі плоских $U^{np}(z, F)$ і сферичних $U^n(r, F)$ апроксимацій, необхідно для напруженості поля при дуже кривій поверхні бути на кілька десятків відсотків, більше ніж на плоскій поверхні. Графіки напруженості поля, необхідної для випаровування вуглецевого наноострія при температурі 0 К, розраховані для одне і двукратно заряджених іонів, показані на рис. 6.7. Розмірна залежність

найбільш сильно починає проявлятися в області субнанометрових радіусів кривизни вершини ρ . Для вуглецевих атомних ланцюжків, представлених у вигляді циліндра з напівсферичної кришечкою з радіусом $\rho = 120$ pm, порогова напруженість поля випаровування F_e для однократно зарядженого іона ($n = 1$) дорівнює 238 V / nm. Це значення близьке до експериментально отриманої напруженості поля, яка відповідає формуванню поверхні, обробленої при низькій температурі і верхньому значенні напруженості електричного поля. Залежність напруженості поля випаровування від радіуса сферичної вершини F_e для $n = 1$ підвищується від 143 V / nm при $\rho > 10$ nm до 259 V / nm при $\rho = 100$ pm. Напруженість поля випаровування різко підвищується при випаровуванні у

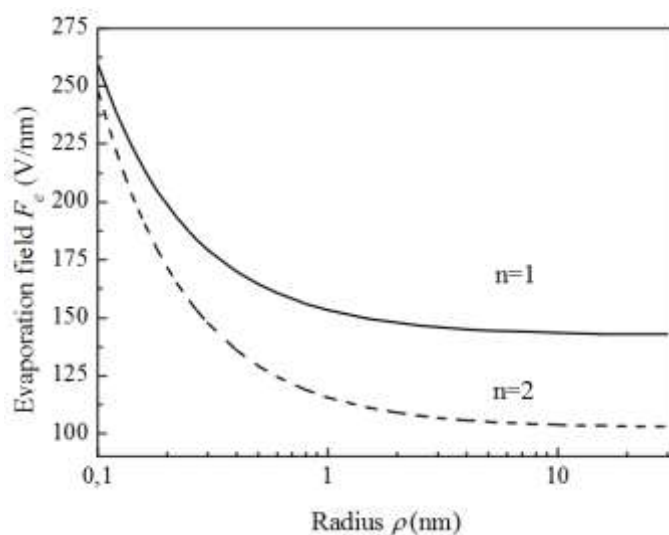


Рис. 6.7. Розмірна залежність напруженості електричного поля випаровування для нано- та пікоразмерних вуглецевих зразків при 0 K в двох іонізаційних станах.

вигляді двозарядних іонів. Як правило вважається, що звичайний стан заряду є той, для якого напруженість поля випаровування $F_e(n)$ мінімальна. Як видно з Рис. 6.7, для апікального радіуса кривизни $\rho = 100$ pm, напруженості випаровування для одне- і для двозаряджених іонів майже рівні. Цей результат узгоджується з мас-

спектрометричними дослідженнями випаровування іонів вуглецю при низьких температурах [211], які продемонстрували виникнення і одне - і двозарядних іонів при польовому випаровуванні вуглецевих атомних ланцюжків.

Таким чином, продемонстрована сильна залежність напруженості поля випаровування від розмірів вуглецевих наноструктур. Лінійні вуглецеві ланцюжки, які виявили абсолютну верхню межу міцності матеріалів і екстремально високу стабільність по відношенню до польового випаровування, показали, що вони мають високий потенціал щодо їх використання. Це може забезпечити появу наступного покоління структурних матеріалів з абсолютно новим рівнем властивостей.

6.3. Математичне моделювання процесів деформування і руйнування карбінових ланцюжків

Карбінові ланцюжки, як квантові дроти, в останні роки інтенсивно досліджуються в зв'язку з можливістю їх використання в оптиці і наноелектроніке. Підвищений інтерес до дослідження лінійних вуглецевих ланцюжків обумовлений перш за все їх науковою значимістю і нанотехнологічним потенціалом. Триваюча мініатюризація наноелектронних пристроїв робить перспективним використання вуглецевих ланцюжків з унікальними механічними і електричними властивостями як межкомпонентних з'єднань [32,315,316]. Однією з ключових особливостей бездефектних нанорозмірних кристалів є те, що можливість реалізації їх унікальних функціональних властивостей в значній мірі контролюється їх механічними властивостями. Більш того, пружна деформація дозволяє кардинально впливати на електричні, магнітні та інші функціональні властивості цих об'єктів. Найбільш рельєфно це проявляється на моноатомних лінійних ланцюжках. Класичним прикладом цього може бути Пайерсовській перехід «метал - діелектрик», який має місце при 3% деформації нескінченного моноатомного вуглецевого ланцюжка [317]. Деформація вуглецевих ланцюжків з скінченим числом атомів суттєво впливає на

ширину забороненої зони. З іншого боку, гранична величина струму в вуглецевих ланцюжках, а також їх технологічний ресурс контролюється їх термічною стабільністю.

Для комп'ютерного моделювання використовувалося програмне забезпечення, яке було розроблено на основі запропонованої в роботі [48] методики МД моделювання. Температура системи задавалася з використанням молекулярно-кінетичної методики термостатирования одноатомних ланцюжків з використанням в МД розрахунках програмованих перезапусків розрахункових циклів зі швидкостями, які корелюють з максвеллівським розподілом. У наших МД розрахунках моноатомні вуглецеві ланцюжки контактували з макроскопічним термостатом (графеном), що знаходиться при температурі T . Відповідно до запропонованого в роботі [48] протокола три компоненти швидкості атома, найближчого до точки закріплення до графену, через кожні $n \cdot 10^{-15}$ с, де n - чисельний множник порядку десяти, перезапускалися з новими швидкостями, вибраними стохастично розподілу Максвелла при заданій температурі. У процесі випробування допускалися термічні флуктуації і зміщення у всіх трьох напрямках. До вільного кінця вуглецевого ланцюжка з 9 атомів прикладалася сила F , яка була направлена уздовж осі ланцюжка. Використовувався режим ізотермічного, тобто досить повільного у порівнянні з періодом нормальних коливань, навантаження при наявності теплового контакту з термостатом (графеном). При цьому встигали зреласувати термопружні ефекти, що розвиваються в процесі механічного навантаження при рівні сил і напружень, близьких до теоретичної межі міцності.

Максимальний час навантаження становило 177 пс, що приблизно відповідає 100000 тимчасових кроків моделювання. Така тривалість чисельного експерименту була достатньою для отримання статистичних характеристик руйнування ланцюжка, крім того, такі короткі тимчасові інтервали навантаження вуглецевих ланцюжків реалізуються в реальних технологічних процесах їх високопольового формування в сильних електричних полях [207]. Однією з проблем моделювання великих деформацій і розриву вуглецевих ланцюжків є вибір потенціалу міжатомної

взаємодії. Так, наприклад, в роботі [323] при моделюванні процесу анравелінга (витягування) лінійного моноатомного ланцюжка атомів вуглецю з нанотрубки, використовувався оригінальний варіант потенціалу Бреннера [328], що призвело до більш ніж триразового завищення міцності ланцюжка. Як показано в [324], це обумовлено тим, що потенціал Бреннера дозволяє коректно описати міжатомну взаємодію тільки при деформації, що не перевищує 15%. Цей недолік практично не відчувається при розрахунку рівноважної атомної структури і термодинамічних характеристик вуглецевих матеріалів, проте має принципове значення при моделюванні руйнування цих структур. У зв'язку з чим, в даній роботі використовувався модифікований потенціал Бреннера, який в області деформацій до 15% збігається з оригінальним потенціалом Бреннера [323], однак дає коректний опис міжатомної взаємодії при критичній і закритичній деформаціях. Цей потенціал, зокрема був апробований в роботах [312,325]. Радіуси обрізання в такому потенціалі складають $R_1 = 2 \text{ \AA}$; $R_2 = 2.8 \text{ \AA}$. Рівноважна міжатомна відстань 1.39 \AA . Такий потенціал забезпечує максимальне зусилля втрати стабільності міжатомного зв'язку на рівні $F_c = 10.466 \text{ нН}$ (6.533 eV/\AA) при значенні критичної деформації 24% і значенні критичної деформації розриву міжатомного зв'язку 43%. Необхідно відзначити, що використаний потенціал має особливість в околиці деформації $\sim 44\%$, що є наслідком збереження Бреннеровського формалізму при описі міжатомної взаємодії. Однак, як показали розрахунки, ця особливість в першому наближенні не впливає на умови руйнування ланцюжків. При аналітичних же розрахунках в якості потенціалу взаємодії використовувався модифікований потенціал Бреннера в формі функції Морза [324,326].

Моделювання проводилося для двох умов навантаження: (i) при постійній швидкості деформації ланцюжка (абсолютно жорстке навантаження) і (ii) при постійній силі навантаження (абсолютно м'яке навантаження). Ці дві крайні схеми навантаження дозволяють проаналізувати весь діапазон особливостей кінетики деформації і руйнування вуглецевих ланцюжків.

Проведене МД моделювання руйнування карбінових ланцюжків при їх розтягуванні з високою постійною швидкістю навантаження близько 10^{11}с^{-1} показало на підставі аналізу флуктуацій сили міжатомних зв'язків і міжатомних відстаней, що у всьому дослідженому інтервалі температур (77-2500К) виявляються сильні ангармонічні ефекти. З одного боку, як впливає з рис. 6.8 а- г, амплітуда коливань (або флуктуації міжатомних відстаней) монотонно зростає при наближенні до критичного значення відносної деформації. Цей результат може бути описаний в термінах зниження «ефективного модуля розтягування» внаслідок ангармонізму при предкритичних деформаціях. З іншого боку, як впливає з

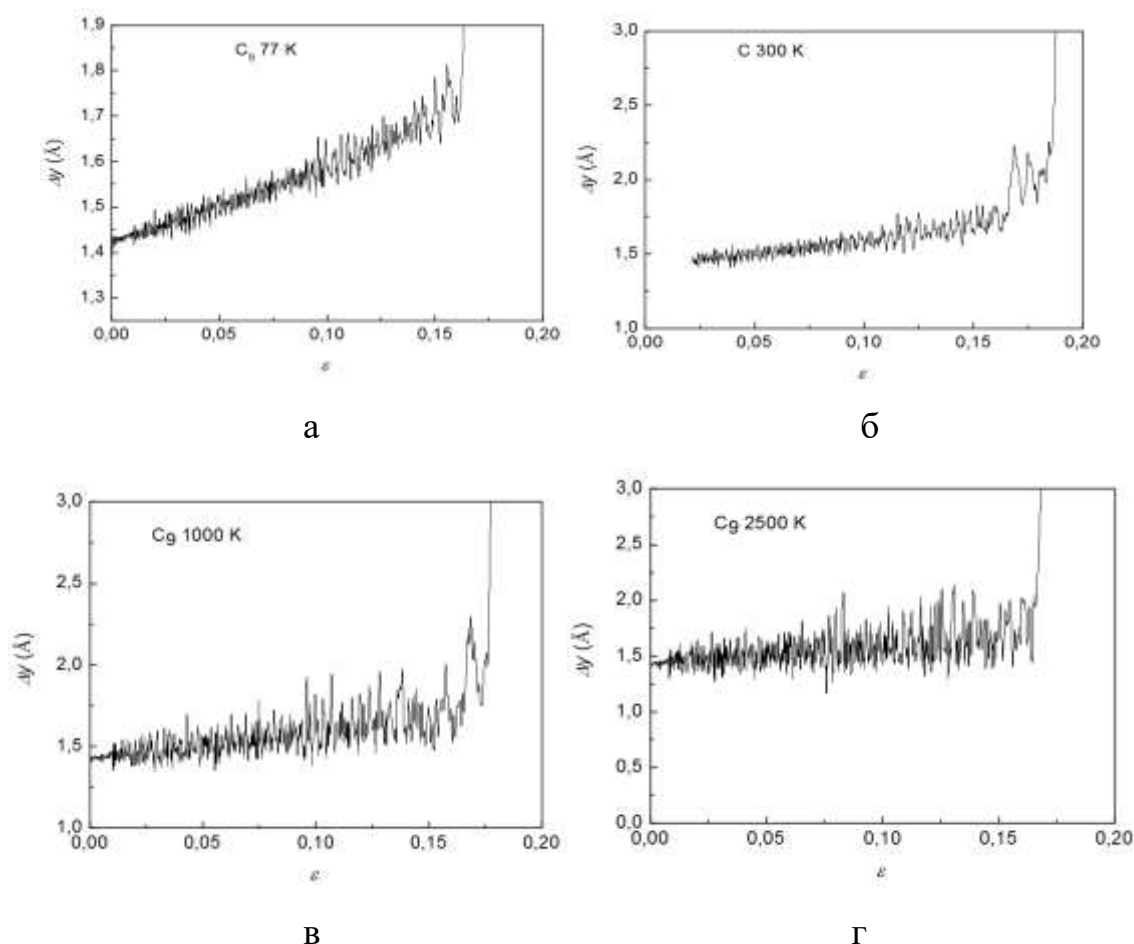


Рис. 6.8. Залежність міжатомної відстані a від деформації $\Delta a / a_0$ ланцюжка для $T = 77\text{ K}$ (а); $T = 300\text{ K}$ (б); $T = 1000\text{ K}$ (в); $T = 2500\text{ K}$ (г).

з рис. 6.9, амплітуда флуктуацій сили міжатомної взаємодії при ступенях відносної деформації вище 10% (до 19%), істотно знижуються. Цей ангармонічний ефект є аналогом відомого явища зниження до нуля швидкості поширення звуку в ангармонічній області. Звертає на себе увагу, що на тлі цієї тенденції зменшення амплітуди флуктуацій, спостерігаються порівняно рідкісні великі сплески сили міжатомної взаємодії, які і

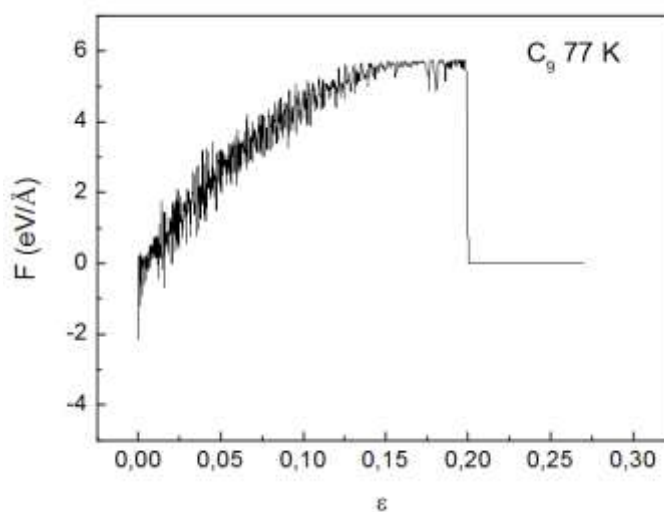


Рис. 6.9. Залежність сили взаємодії між атомами в ланцюжку від відносної деформації.

призводять, в кінцевому рахунку, до руйнування ланцюжка. Рідкісні гігантські сплески є подібними до солітонів або кінків. Для аналізу виявлених ефектів була проведена серія комп'ютерних експериментів при навантаженнях, що відповідають гармонійним і ангармонійним областям кривих розтягування. Результати МД експериментів наведені нижче, де ви побачите результати дослідження флуктуації сили взаємодії другого і першого атомів в ланцюжку при постійних навантаженнях 4.806 нН (рис. 6.10 а, область пружності) і 8.01 нН (рис. 6.10 б, область вираженого ангармонізму) при температурі 77К. Зіставлення графіків зміни міжатомних сил в часі показує, що середня амплітуда коливань міжатомної взаємодії зменшилася приблизно на 40% при збільшенні осьового навантаження на ланцюжок.

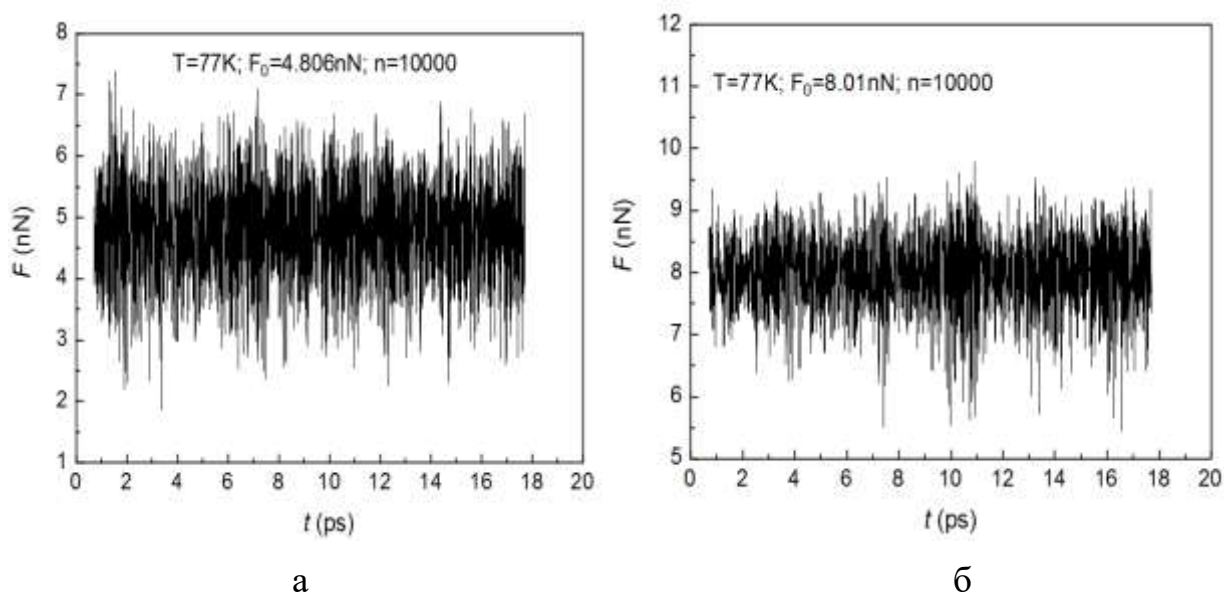


Рис.6.10. Флуктуації сили взаємодії другого і першого атомів в ланцюжку в часі при постійних навантаженнях (а) в області пружності (4.806 нН) і (б) в області вираженого ангармонізму(8.01 нН) .

На рис. 6.11 (а) і (б) наведені інтегральні гістограми флуктуації сил взаємодії другого і першого атомів в ланцюжку, відповідно при навантаженнях 4.806 нН (область пружності) і 8.01 нН (область вираженого ангармонізму) і температури 77 К.

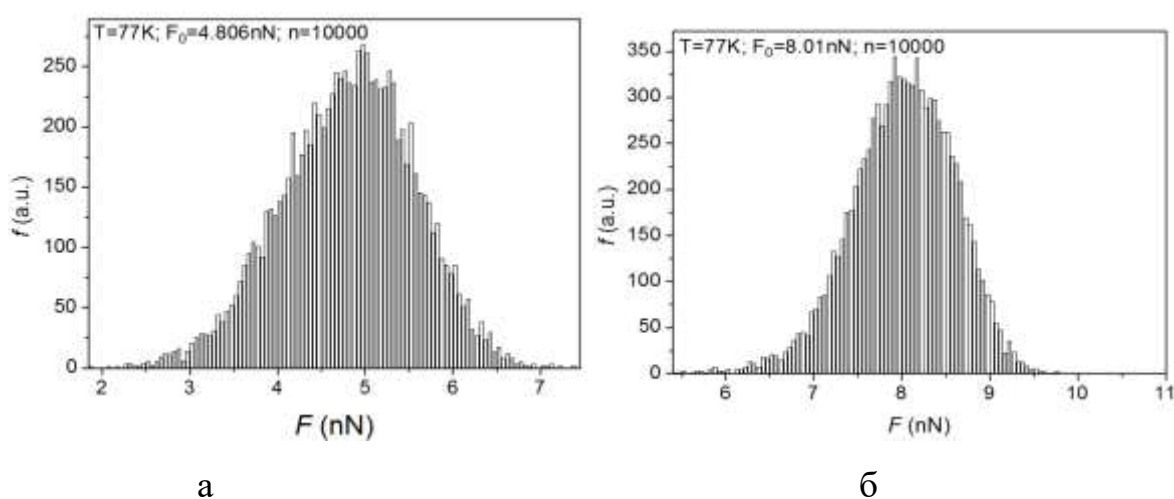


Рис. 6.11. Гістограми флуктуації сил взаємодії другого і першого атомів в ланцюжку, відповідно при навантаженнях 4.806 нН (область пружності) і 8.01 нН (область вираженого ангармонізму) і температури 77 К.

З рис. 6.11 випливає, що при навантаженні 8.01 нН є відмінна від нуля частка флуктуацій міжатомних сил, що досягають значення ~ 10 нН, що не призводить, проте, до руйнування ланцюжка.

На рис. 6.12 наведені флуктуації міжатомної відстані другого і першого атомів в ланцюжку, відповідно при навантаженнях 4.806 нН і 8.01 нН при 77 К. Зіставлення графіків показує, що середня амплітуда коливань міжатомних відстаней, навпаки, збільшилася приблизно на 45%.

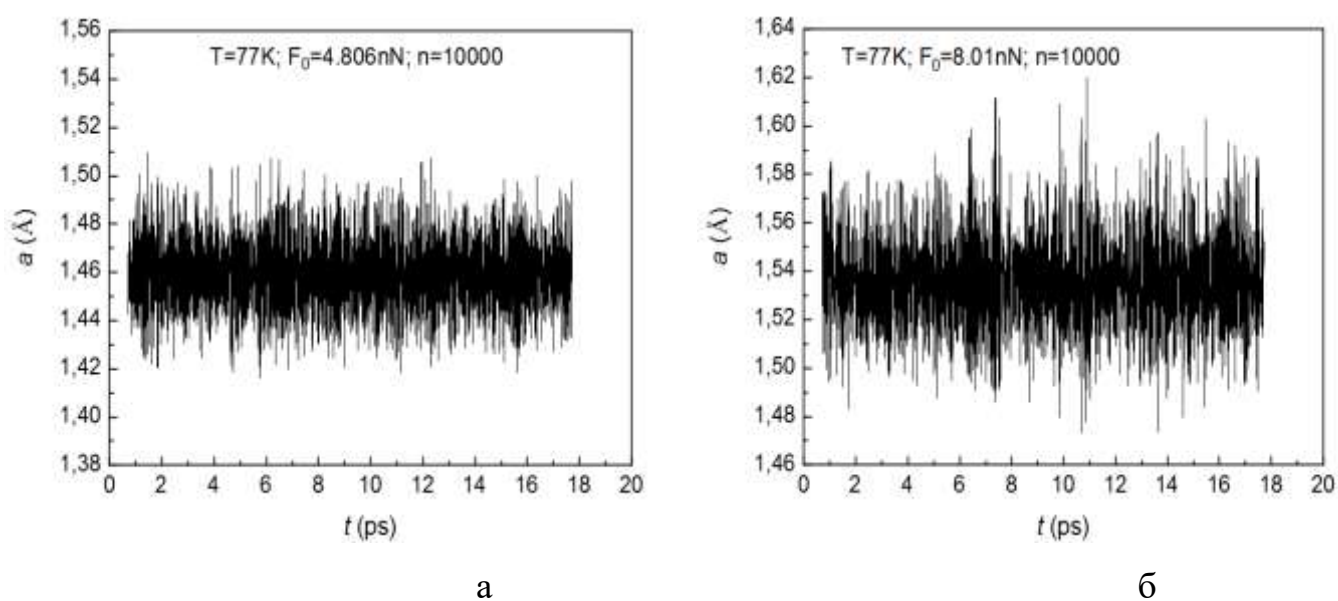


Рис. 6.12. Флуктуації міжатомної відстані в часі другого і першого атомів в ланцюжку, відповідно при навантаженнях 4.806 нН і 8.01 нН при 77 К.

На рис. 6.13 (а) і (б) наведені фрагменти цих залежностей з зменшеним на порядок тимчасовим масштабом кривих флуктуації сил взаємодії другого і першого атомів в ланцюжку, відповідно при навантаженнях 4.806 нН і 8.01 нН. З обох графіків випливає, що середня ширина флуктуації сил на половині їх висоти складає приблизно 0.01 пс. Це значення на порядок нижче періоду коливань ланцюжка (дебаєвського періоду). Настільки малим значенням часу існування флуктуацій сили може пояснити той факт, що, як зазначалося вище, ланцюжок не руйнується

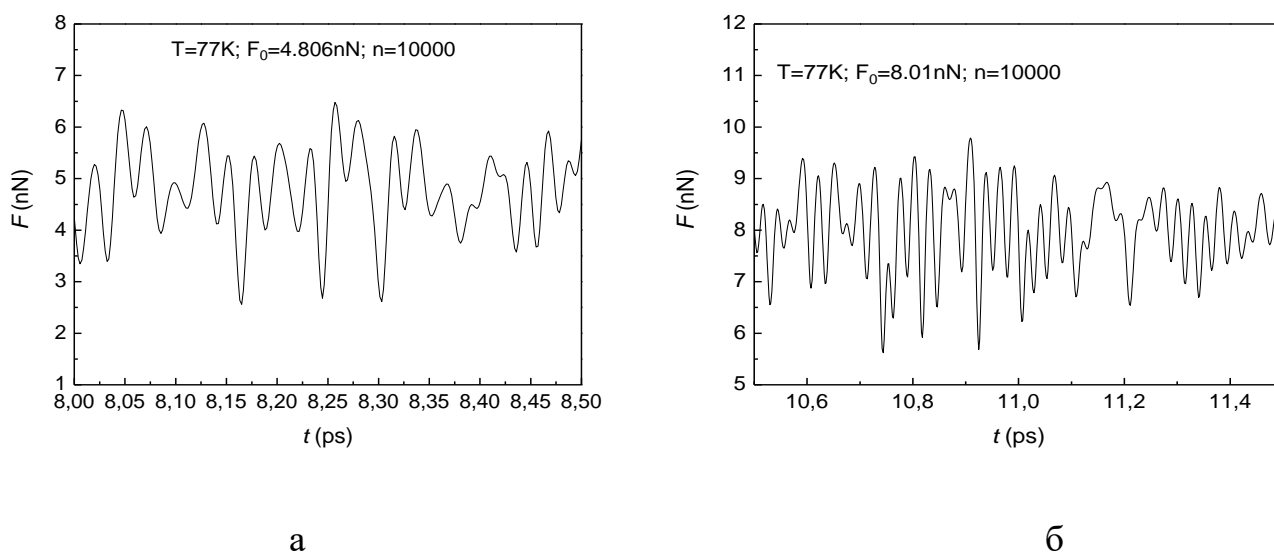


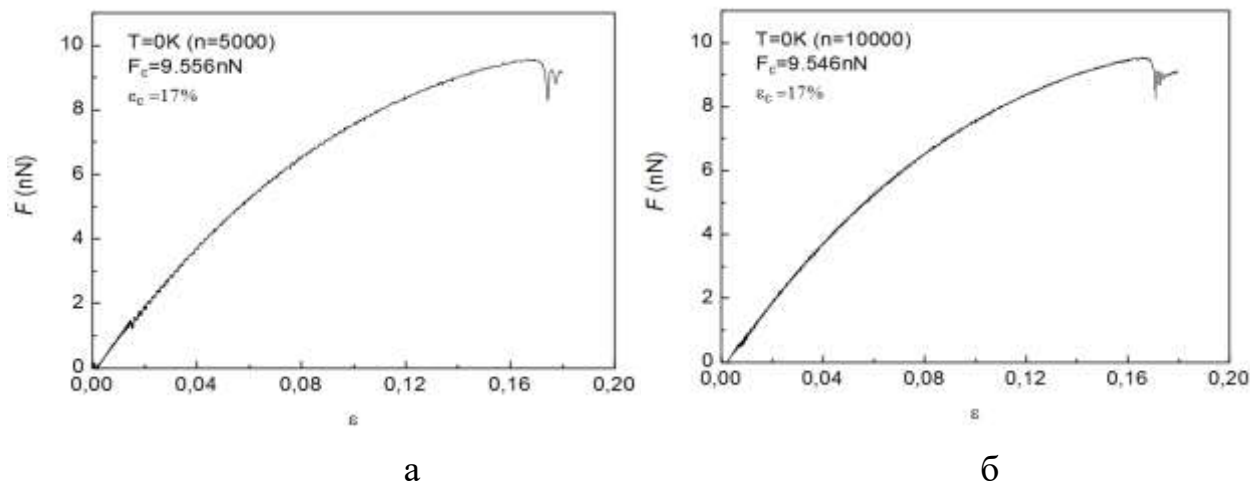
Рис. 6.13. Флуктуації сили взаємодії другого і першого атомів в ланцюжку в зменшеному масштабі часу при навантаженнях (а) 4.806 нН і (б) 8.01 нН

при флуктуаційному зростанні сил взаємодії до рівня, що на 5% - 10% перевищує міцність при квазистатичних випробуваннях, тривалістю близько 1пс і вище. При квазистатичних випробуваннях на розрив вуглецевого ланцюжка, закріпленого на графені, тривалістю 1 пс при азотної температурі граничне навантаження становило 9.24 нН, в той час як мікроскопічні флуктуації сили міжатомної взаємодії на рівні 10.0 нН не приводили до руйнування ланцюжка.

Таким чином, можна зробити висновок, що амплітуди флуктуації мікроскопічних сил взаємодії між найближчими атомами можуть декілька перевершувати теоретичну міцність матеріалу, мабуть, внаслідок динамічного їх характеру та виключною короткостроковістю (в порівнянні з дебаєвського періодом коливань) середньої тривалості таких флуктуацій.

На рис. 6.14 (а) і (б) наведені криві деформації атомної ланцюжка при 0 К при двох відмінних вдвічі швидкостях навантаження: $2 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$ і $1 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$, відповідно. Зіставлення кривих на рис. 6.14 (а) і (б) показує, що деформація руйнування в обох випадках становить 17%, а критична руйнівна сила відрізняється незначно (на 0.01

нН). Середнє значення руйнівної сили при 0 К одно и теж - 9.55 нН. Окремі ж термічні флуктуації сили вже при 77 К перевищували 10.0 нН.



6.14. *Криві деформації атомної ланцюжка при 0 К при двох відмінних швидкостях навантаження: (а) $2 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$ і (б) $1 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$.*

В умовах наших комп'ютерних експериментів, незважаючи на відносно високі швидкості деформації, в досліджених ланцюжках не виникали обурення типу ударних хвиль. Це перш за все пов'язано з тим, що деформація проводилася з постійною швидкістю відносної деформації ланцюжка з дев'яти атомів вуглецю ($2 \cdot 10^{11} \text{с}^{-1}$) яка відповідно дорівнює 55 м/с, що на два порядки нижче швидкості поширення пружних хвиль в вуглеці. Більш того, «гладкість» кривих розтягування при абсолютному нулі свідчить про те, що застосування термостату забезпечувало практично повну відсутність термічних флуктуацій навіть в пружній області.

6.4. Закритична деформація і ідеальна міцність карбінових ланцюжків

Критерієм руйнування ідеальних нанокристалічних матеріалів є досягнення певної критичної локальної деформації міжатомного зв'язку [327] або локального напруження [311], рівного деякому критичному, що є відповідним теоретичної

міцності матеріалу. Це ж твердження, з деякими застереженнями, стосується і ідеальних макрокристалів. Аналіз варіацій в часі локальних сил (напружень з урахуванням ефективної площі перетину ланцюжка) показує, що при витримці ланцюжка при даній зовнішній силі (навантаженні), яка відповідає руйнуванню за деякий час (в наших експериментах 40 пс.), та температурі, локальна сила міжатомної взаємодії багаторазово досягає рівня, що дорівнює абсолютній межі міцності ланцюжка (міцність ланцюжка при 0 К) без катастрофічних наслідків для механічної стабільності ланцюжка в цілому (рис. 6.15, дисперсія дорівнює 0.827).

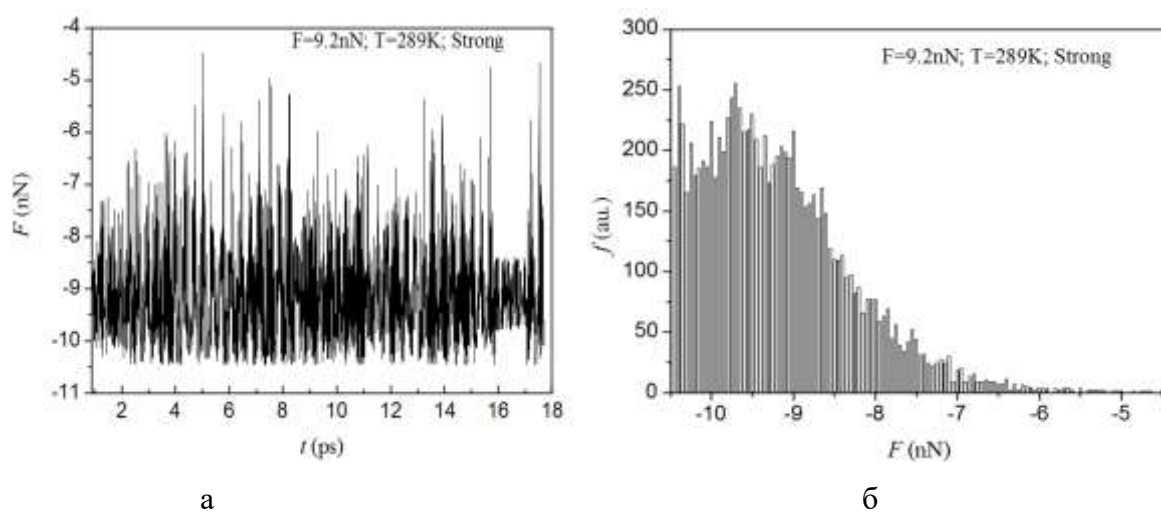


Рис. 6.15. Флуктуації сил міжатомного зв'язку (а) та гистограми їх розподілу(б).

Таким чином, надійно встановлений критерій руйнування надміцних нанокристалічних матеріалів, строго кажучи, не можна застосувати для лінійних моноатомних ланцюжків. Більш того, на кривих зміни в часі відносного подовження (рис. 6.16, дисперсія 0.008) і істинної деформації локального зв'язку (рис. 6.15, дисперсія 0.005) спостерігаються регулярні численні перевищення критичного значення відносного подовження, яке є характерним для відносного подовження ланцюжка в цілому. В [312] було показано, що критична деформація руйнування вуглецевих ланцюжків дорівнює 0.19. Близькі результати отримані

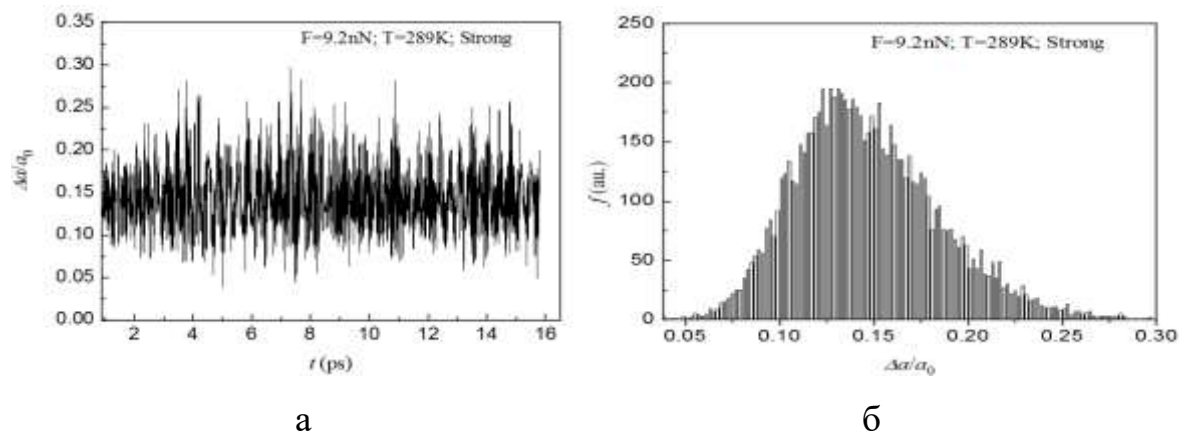


Рис. 6.16. Флуктуації міжатомних відстаней у зв'язку (а) та гістограма їх розподілу (б).

Кахангировим і ін. [29] в першопринципних розрахунках (18%). З урахуванням результатів, отриманих також в роботах І.Е. Castelli та ін. [313] до теперішнього часу можна вважати встановленим, що критична деформація моноатомного вуглецевого ланцюжка (критичне відносне подовження) знаходиться в інтервалі 0.15-0.20.

Істотним результатом, важливим для формулювання критерію руйнування, є виявлення в проведеній серії комп'ютерних експериментів значень локальної деформації відносного подовження міжатомної зв'язку до 0.30 (рис.6.16,а), що значно перевищує 20% -ву граничну оцінку критичної деформації вуглецевого ланцюжка в цілому (рис. 6.17, дисперсія $3.012 \cdot 10^{-4}$).

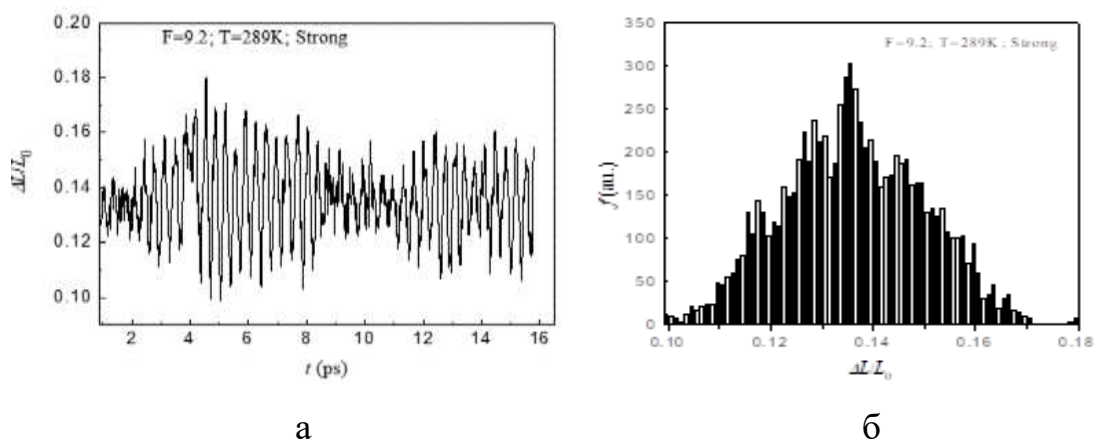


Рис. 6.17. Флуктуації відносної деформації всього ланцюжка в часі (а) і гістограма їх розподілу (б) при 289K та силі навантаження 9,2 нН.

Таким чином, можна вважати твердо встановленим, що вуглецеві ланцюжки, навантажені силами, близькими до критичних, при даній температурі характеризуються стохастичним розподілом локальних (міжатомних) сил, в спектрі яких спостерігаються регулярні і численні піки висотою, що строго рівні ідеальній міцності ланцюжка, і які не призводять, проте, до їх руйнування. Цей процес супроводжується синхронним аномальним зростанням локальної міжатомної деформації, що істотно перевищує критичне подовження ланцюжка в цілому.

Виявлена можливість досягнення теоретичної міцності без руйнування і існування «закритичних» значень локальної деформації, очевидно, пов'язана з тим, що вуглецеві ланцюжки є багаточастковими динамічними системами з колективними модами взаємодії. При цьому «закритичні» локальні деформації релаксують до критичних величин за часи, менші зворотної дебаєвської частоти. Відбувається «самолікування» ослаблених (розширених до «закритичних» величин) міжатомних зв'язків, яке відновлює механічну стабільність ланцюжка в цілому.

Для приклада кореляції локальних міжатомних сил і відносних локальних міжатомних подовжень виділимо в спектрі сил і міжатомних подовжень, представлених раніше на рис. 6.15 і рис. 6.16, ділянки, відповідні аномальним значенням F та $\Delta a / a$ (рис. 6.18 (а) і (б)). Піки з максимальними значеннями сили міжатомної взаємодії і деформації зв'язку відзначені стрілками.

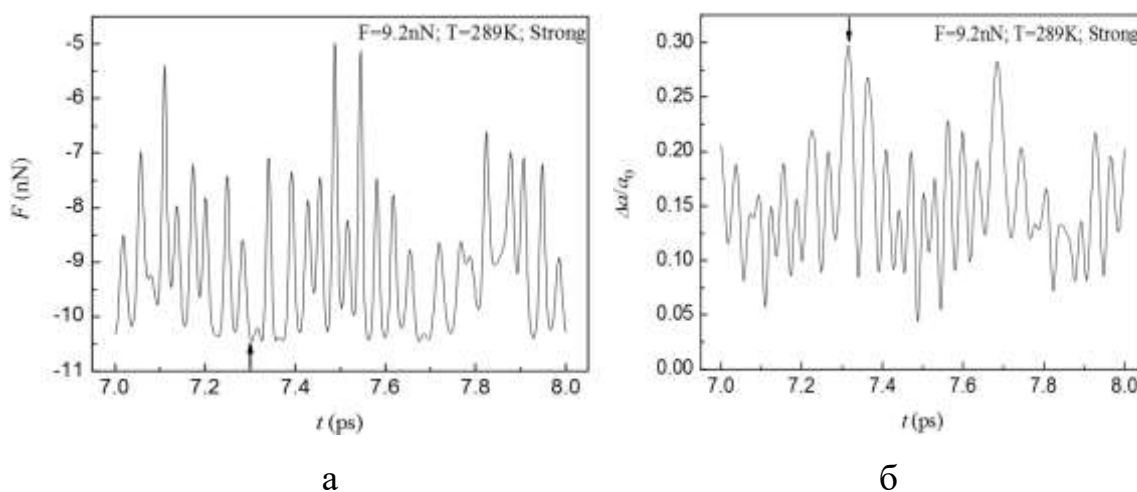


Рис. 6.18. Зміни сил та відносних подовжень міжатомного зв'язку у малому масштабі часу

спостерігаються при значенні $t = 7.3$ пс. Слід звернути увагу, якщо максимальне значення сили строго дорівнює ідеальній міцності ланцюжка при 0 К, то міжатомна деформація в той же час перевершує критичне значення деформації руйнування ланцюжка в області максимуму на 10% і становить $\sim 29\%$.

6.5. Температурна залежність міцності і стабільності атомних вуглецевих ланцюжків

Більшість комп'ютерних експериментів, що описують механічну стабільність і кінетику дезінтеграції вуглецевих матеріалів проводилося при початковій температурі об'єкта, що дорівнює 0 К. Однак, для адекватного опису коливання вуглецевих ланцюжків в сильних електричних полях під дією екстремальних механічних напружень необхідний кількісний облік термічних ефектів. Спроба вирішити задачу термічно активованого руйнування одновимірних кристалів робилася в роботах [318-320]. У цих роботах умова втрати стабільності одновимірного кристала була сформульована в загальній постановці. При цьому авторам не вдалося отримати вираз для міцності ланцюжка в аналітичному вигляді, за винятком окремих випадків малих напружень руйнування і низьких температур. На основі проведених в роботі [320] розрахунків дійшли висновку, що міцність одновимірних кристалів повинна бути завжди нижче міцності тривимірних. Це суперечить результатам експериментальних даних, отриманих на графені [55] і лінійних вуглецевих ланцюжках [213,321], а також результатами комп'ютерного моделювання [322]. У зв'язку з чим, в цьому розділі проведено молекулярно-динамічне (МД) моделювання впливу температури на міцність вуглецевих ланцюжків і проаналізовано механізм термомеханічного руйнування одновимірних кристалів.

6.5.1. Кінетика термоактивованого розриву вуглецевих ланцюжків

Як було показано в попередньому підрозділі, деформація ланцюжка при одноосьовому розтягуванні протікає істотно неоднорідне, що проявляється в локалізації деформації в межах одного міжатомного зв'язку. Причиною цієї локалізації є флуктуація міжатомних відстаней, обумовлена тепловим навантаження атомів. Так, наприклад, навіть при низьких температурах $T = 77$ К розрив ланцюжка спостерігається при деформації всього ланцюжка $\epsilon_f = 19.6\%$, при цьому деформація розриву міжатомного зв'язку істотно вище. З ростом температури цей ефект посилюється, про це свідчить не тільки зменшення величини критичної деформації розриву ланцюжка, але в першу чергу, поява значних ("гігантських") флуктуацій переміщень атомів. Істотно, що при флуктуаціях міжатомних відстаней, що перевищують значення критичної величини a_c , необхідної для втрати стійкості міжатомного зв'язку, розрив ланцюжка не спостерігається. Проведене в даній роботі, дослідження закономірностей флуктуацій міжатомних відстаней і локальних сил взаємодії атомів в ланцюжку при гармонійних (прикладена сила - 4.81 нН) і ангармонійних коливаннях (прикладена сила - 8.01 нН) показали, що при переході в область ангармонійних коливань амплітуда коливань атомів збільшилася приблизно на 70%, проте флуктуація сили взаємодії в ланцюжку навпаки зменшилася на $\sim 10\%$. Характерною особливістю кінетики розриву ланцюжка при постійній величині навантаження і $T = 289$ К і вище є те, що задовго до розриву ланцюжка в цілому, величина локальної сили міжатомної взаємодії досягає критичного значення F_c втрати стабільності міжатомного зв'язку ($F_c = 10.464$ нН), а величина деформації окремого міжатомного зв'язку - критичного значення. Таким чином, навіть за умови постійної величини сили навантаження на вуглецевий ланцюжок втрата стабільності окремого міжатомного зв'язку ще не означає розриву ланцюжка в цілому (Рис.6.19). Для порушення цілісності ланцюжка необхідно, щоб ця умова одночасно виповнилося для сусіднього зв'язку. Це свідчить про визначальну роль

кореляційних ефектів, пов'язаних з закономірностями перерозподілу деформацій і сил в околиці зв'язку, що втрачає стабільність.

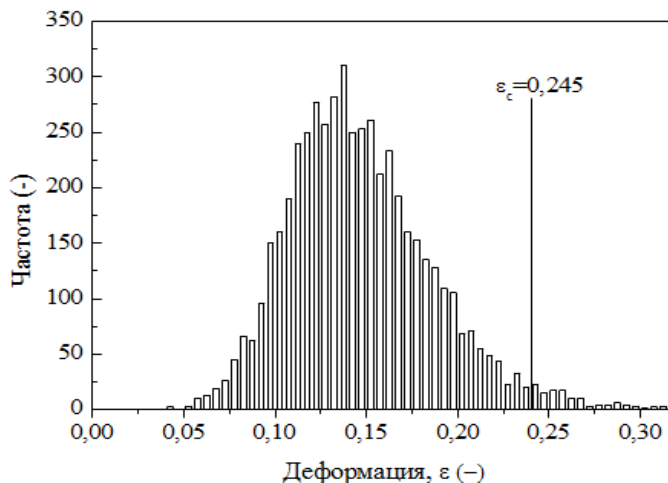


Рис.6.19. Гістограма розподілу відносної величини міжатомних зміщень для карбінового ланцюжка при 289 К і навантаженні 9,2 нН.

Для встановлення закономірностей впливу температури на лінійність ланцюжка проводилося комп'ютерне моделювання розриву вуглецевих ланцюжків в широкому інтервалі значень температур від 0 К до 6000 К при постійному значенні прикладеного навантаження. Руйнівна сила в цих експериментах визначалася як сила, при якій руйнування здійснювалося в 40 - 60% випробувань. Середня кількість випробувань, для отримання однієї точки, було в межах 15-20.

На рис. 6.20 наведені температурні залежності величини навантаження руйнування F_c при значеннях середнього часу до руйнування 4 пс і 40 пс. На цьому ж графіку нанесена шкала напруг, які визначені з розрахунків, що ефективний діаметр, через який передається силове взаємодія між атомами ланцюжка складає 2 Å [213,312]. Відповідно до результатів моделювання, в інтервалі температур 0 - 6000 К міцність вуглецевих ланцюжків зменшується більш ніж в 4 рази. При температурах навантаження, менших 300 К, зміна часу навантаження на порядок практично не впливає на рівень міцності ланцюжка. У той же час, як при

температурі 5000 К при зростанні часу навантаження від 4 пс до 40 пс міцність падає майже в 2 рази.

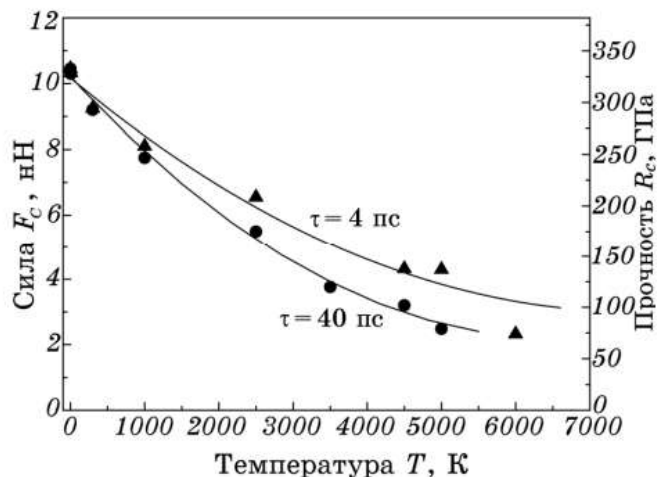


Рис.6.20. Температурні залежності міцності вуглецевих ланцюжків для двох значень середнього часу до руйнування: 4 і 40 пс.

Порівняно короткий час випробувань вибрано для забезпечення прийнятної тривалості комп'ютерних експериментів. Разом з тим, такі короткі часи навантаження при підвищених температурах реалізуються в реальних технологічних процесах високопольового формування вуглецевих ланцюжків в сильних електричних полях при наявності бомбардування поверхні поляризованими атомами інертних газів. Звертає на себе увагу, що при імпульсних навантаженнях пикосекундної тривалості вуглецеві ланцюжки виявляють екстремальну механічну стійкість аж до ~ 6000 К, що істотно перевищує температуру випаровування алмазу і критичну температуру вуглецю в потрійній точці.

Загальноприйнятий підхід до аналізу процесу термофлуктуаційного руйнування ґрунтується на теорії реакцій Аррениуса [325,326]. Відповідно до цього підходу для розриву міжатомного зв'язку величина флуктуації енергії атома повинна бути достатньою для подолання енергетичного бар'єра, висота якого, в свою чергу, коригується прикладеною напругою. При цьому, в принципі, не

враховуються кореляційні ефекти, оскільки постулюється достатність появи однієї критичної флуктуації для руйнування кристала. У разі лінійних моноатомних ланцюжків це означає, що в умовах постійного навантаження і малої величини деформації, такий підхід переоцінює міцність ланцюжка.

Таким чином, в процесі термоактивованого розриву лінійних атомних ланцюжків ключову роль грають кореляційні ефекти. Це, зокрема, проявляється в тому, що поява окремих флуктуацій переміщень атомів, величина яких перевищує критичне значення втрати стабільності окремого зв'язку, є необхідною, але не достатньою умовою розриву ланцюжка в цілому. Цей ефект може бути врахований в рамках запропонованої статистичної моделі розриву лінійних атомних ланцюжків, яка на відміну від класичних моделей враховує ключову особливість процесу руйнування ланцюжка - кореляційний ефект, а також дозволяє прогнозувати температурну залежність міцності ланцюжка з заздалегідь заданою вірогідністю руйнування.

Як було показано С.А. Котречко і ін. [66], механізм руйнування різноманітних конденсованих об'єктів в значній мірі визначається дисперсією флуктуації відносних деформацій і механічних напруг, що досягають на локальних ділянках значень, близьких до теоретичної міцності. У зв'язку з цим нами були проведені розрахунки дисперсії відносного подовження міжатомних зв'язків в залежності від температури і завантаження, порівняно з теоретичною міцністю. Так як подовження атомного ланцюжка при скінченних температурах можна розглядати як випадкову величину, то розрахунок дисперсії і коефіцієнтів кореляції деформації сусідніх зв'язків проводився у відповідності до канонічних статистичних правил. Відносне подовження зв'язку між i -м і j -м атомами розраховувалося за формулою

$$\varepsilon_{ij} = (\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} - a_0) / a_0, \quad (6.10)$$

де a_0 - міжатомна відстань в ланцюжку в стані рівноваги при нульових значення навантаження і температури, x , y і z - відповідні декартові координати атомів.

Зауважимо, що в даному випадку $j = i + 1$. Математичне сподівання (середнє значення) відносного подовження зв'язку визначалося зі співвідношення

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \varepsilon_{ij}, \quad (6.11)$$

де m - кількість значень в аналізованій сукупності даних - кількість аналізованих тимчасових кроків. У проведених комп'ютерних розрахунках m відповідає кількості часових кроків після встановлення термодинамічної рівноваги в ланцюжку, що зазвичай досягається протягом 10^3 тимчасових кроків. Відповідно, математичне сподівання дорівнює

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{n-1000} \sum_{i=1000}^n \varepsilon_{ij}, \quad (6.12)$$

де n - повне значення тимчасових кроків, включаючи час встановлення рівноваги.

Дисперсія відносного подовження міжатомного зв'язку, як міра її розкиду визначалася по її відхиленню від математичного очікування відносного подовження:

$$D = \frac{1}{n-1000} \sum_{i=1000}^n (\varepsilon_{ij} - \langle \varepsilon_{ij} \rangle)^2. \quad (6.13)$$

Незміщене значення коваріації для двох сусідніх атомних зв'язків $i-1/i$ та i/j дорівнює

$$\tilde{K} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m [(\varepsilon_{i-1/i} - \langle \varepsilon_{i-1/i} \rangle)(\varepsilon_{i/j} - \langle \varepsilon_{i/j} \rangle)]. \quad (6.14)$$

Коефіцієнт кореляції пар значень випадкових величин $\varepsilon_{i-1/i}$ і $\varepsilon_{i/j}$ знаходили за формулою

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{K}}{\sqrt{D_{i-1/i} D_{i/j}}}. \quad (6.15)$$

На рис. 6.20 наведені графіки залежності дисперсії відносної деформації міжатомного зв'язку в центрі атомного вуглецевого ланцюжка від температури для навантажень 4нН і 6нН. Як випливає з рис. 6.20, в обох випадках спостерігаються істотні відхилення від лінійної залежності, яка є характерною для гармонійних

осциляторів. Причому при підвищенні навантаження та збільшенні тим самим ангармонійності відхилення від лінійної залежності дисперсії відносної деформації міжатомних зв'язків стає більш вираженим. З цим ефектом, мабуть, пов'язано відхилення залежності міцності вуглецевих ланцюжків від $T^{1/2}$ від лінійної, що є характерною рисою для тривимірних кристалів і деяких металевих моноатомних ланцюжків.

При синтезі багатостінкових вуглецевих нанотрубок атоми вуглецю, що розташовані в їх центрі, як правило, утворюють лінійні одноатомні ланцюжки, рух

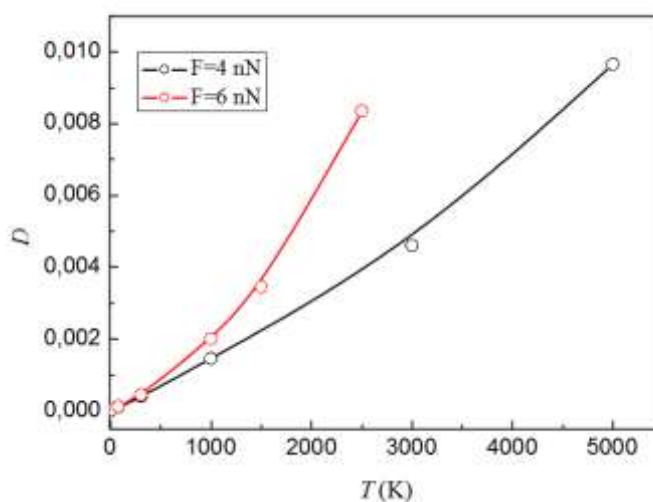


Рис.6.20. Залежність дисперсії відносної деформації міжатомного зв'язку в центрі атомного вуглецевого ланцюжка від температури для навантажень 4 нН та 6 нН.

яких в поперечному напрямку придушено через наявність компактної багаточислової вуглецевої оболонки. Бічна поверхня таких капсульованих ланцюжків не схильна до агресивного впливу активних газів. Внаслідок цього вони виявляють високу хімічну стабільність при кімнатних і більше високих температурах і можуть служити елементами нанотехнологічних електронних схем. У зв'язку з цим рішення задачі визначення механічних характеристик одноатомних вуглецевих ланцюжків, що здійснюють одномірні поздовжні коливання, представляє не тільки академічний, але і прикладний інтерес. Коливальну динаміку

лінійних одноатомних ланцюжків можна розглядати як одновимірний ансамбль нелінійних осциляторів, які виступають елементами цієї системи [329]. В рамках теоретичного підходу, розвинутого для атомних лінійних ланцюжків з кубічним ангармонізмом потенціалу міжатомної взаємодії, може бути отримано аналітичний вираз для пом'якшеного ефективного потенціалу. Це дозволило авторам строго вирішити задачу про термічне розширення ланцюжка і механічний відгук системи на навантаження ланцюжка силами, близькими до теоретичної міцності, при різних температурах. Автори показали, що втрата термо-механічної стійкості лінійного ланцюжка є колективним ангармонічним процесом. Критична температура і відповідна їй енергія системи, вище якої вона втрачає стійкість, може бути представлена у вигляді

$$W(F) = kT = 1/\sqrt{3} \cdot U_0 \cdot (1 - F/F_m)^{3/2}, \quad (6.16)$$

де $U_0 = f_c^3/6g^2$, f_c - силова константа в квадратичному члені, g - силова константа кубічної ангармонійності і $F_m = f_c^2/4g$. Таким чином, критична сила, що відповідає руйнуванню ланцюжка при підвищеній температурі падає як $T^{2/3}$.

Слід зазначити, що температурна залежність нанорозмірних кристалів на відміну від макрокристалів, описується не експоненційною, а кореневою функцією температури [66]. Цей результат був отриманий для одновісного розтягу в температурному інтервалі 100 - 1000 К молібденових, залізних і вольфрамових нанодротів, орієнтованих уздовж різних кристалографічних напрямків з низькими індексами Міллера. Лінійна залежність межі текучості від $T^{1/2}$ була отримана у всьому інтервалі температур для всіх матеріалів незалежно від їх кристалографічної орієнтації. Природа температурної залежності межі текучості нанодротів обговорюється авторами в термінах концепції флуктуаційного-індукованого утворення дефектів решітки (дислокацій або двійників) [66]. У відповідність з цією концепцією критерій дефектоформування може бути представлений у вигляді

$$\tau_Y + \delta\xi \geq \tau_c, \quad (6.17)$$

де τ_c - критична величина локальних зсувних напружень, необхідних для зародження дефектів в нанодротах в результаті локальної нестабільності решітки, τ_y - глобальне (усереднене) значення зсувного напруження, що діє в площині ковзання при зародженні дефекту і $\delta\xi$ - величина флуктуації локальних зсувних напружень, що діють у відповідній системі ковзання. Беручи до уваги, що дисперсія локальних зсувних напружень, індукованих атомними зсувами, пропорційна температурі співвідношення (6.5.9) може бути перетворено до виду

$$\tau_y \geq \tau_c - t\sqrt{\beta T}, \quad (6.18)$$

де t - безрозмірний коефіцієнт, та β коефіцієнт, що пов'язує величини дисперсії зсувних напружень і температуру. Встановлена С.А. Котречко і співробітниками коренева залежність зміни межі текучості з температурою ϵ , мабуть, універсальним наслідком фундаментальних законів атомних термічних коливань.

6.6. Міцність карбінних ланцюжків у часі і термін служби нанопристроїв на базі карбінів у різних температурних режимах

У ряді робіт для оцінки стабільності і часу життя наноустройств, що включають моноатомні вуглецеві ланцюжки, була застосована модель, що базується на статистиці одиничних атомів (див. Наприклад [30]). Зіставлення результатів, отриманих в рамках цієї моделі, з методами молекулярної динаміки, свідчить, що при певних умовах стабільність і час життя вуглецевих ланцюжків підкоряється закону Арреніуса. При цьому може бути визначений термін служби ланцюжків при підвищених температурах. Основну увагу в цих роботах, природньо, було приділено визначенню часу життя вуглецевих ланцюжків при кімнатній температурі, що відповідна роботі наноустройств в ненапруженому режимі тепловиділення. Ці дослідження продемонстрували високу стабільність вуглецевих ланцюжків при кімнатній температурі не тільки в високовакуумних умовах, але і на повітрі при атмосферному тиску [30,330]. В даний час відсутні нанопристрої, що

реально експлуатуються. Прогнозується, що в термічно напружених режимах можливе істотне підвищення температури до величини близько 1000 К. У зв'язку з цим було виконано ряд робіт з систематичними дослідженнями стабільності і терміну служби при температурах поблизу 1000 К [24,30,330].

Незважаючи на те, що виконано значний обсяг теоретичних робіт по встановленню терміну служби вуглецевих моноатомних ланцюжків, повністю відкритим залишається питання про вплив механічного навантаження на стабільність вуглецевих ланцюжків. Великий матеріал, отриманий до теперішнього часу за допомогою першопринципних розрахунків і напівемпіричних багаточасткових потенціалів, відноситься виключно до 0 К. Спробу теоретичного розгляду кривої напруга (сила) - деформація при підвищених температурах [323] навряд чи можна розглядати як задовільну. Автори отримали значення руйнуючої сили для вуглецевих ланцюжків, рівне $18 \text{ eV} / \text{Å}$ (28.8 нН) і величину критичної відносної деформації, що дорівнює 0.34 при 300 К. Ці значення істотно перевищують як результати наших аналітичних розрахунків, виконаних з використанням емпіричних парних потенціалів [312], так і більш пізні дані, що використовують першопринципні розрахунки [313].

З метою визначення залежності середньої критичного навантаження руйнування від тривалості його застосування були проведені розрахунки в широкому інтервалі тривалості експериментів від 3000 до 100000. тимчасових кроків. На рис. 6.21 наведені дані про міцність у часі у вигляді залежності середнього часу, необхідного для руйнування ланцюжка, від величини навантаження при різних температурах. Звертає на себе увагу великий розкид результатів МД моделювання процесів руйнування вуглецевих ланцюжків при даній температурі випробування. Причому максимальний розкид спостерігається при граничній температурі - 2500 К. Відповідно до загальної теорії термічно-часової залежності міцності, середній час, необхідний для руйнування ланцюжка, в напівлогарифмічних координатах лінійно залежить від величини навантаження. Цю закономірність використовують для оцінки зниження граничного навантаження

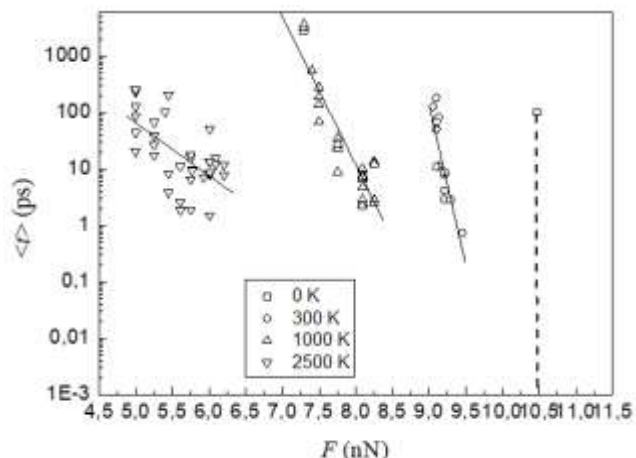


Рис. 6.21. Залежність середнього часу, необхідного для руйнування ланцюжка, від величини навантаження при різних температурах.

при істотному часу руйнування вуглецевого (на порядки величин) збільшенні часу навантаження. На рис. 6.22. та 6.23 приведені залежності логарифму часу руйнування вуглецевого ланцюжка від навантаження при температурі 300К та 1000К відповідно, які відповідають експлуатації нанопристрою у ненапруженому режимі. Залежності, наведені на рис. 6.22 і 6.23 описуються співвідношенням:

$$F = (C_1 - \log(t)) / C_2, \quad (6.19)$$

де C_1 і C_2 постійні, рівні при 300К 52.899 і 5.642, відповідно. Розрахунок за формулою (6.19) для часу експлуатації нанопристрою протягом десяти років при

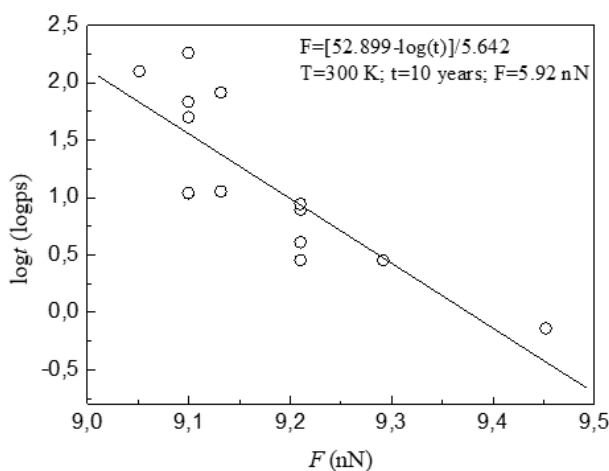


Рис. 6.22. Логарифмічна залежність часу руйнування вуглецевого ланцюжка, від навантаження при 300 К.

кімнатній температурі показав, що граничне навантаження складає 5.92 нН. Незважаючи на те, що ця величина істотно менше імпульсної міцності в пикосекундному діапазоні часу навантаження, вона залишається значною, близькою до половини ідеальної міцності ланцюжка.

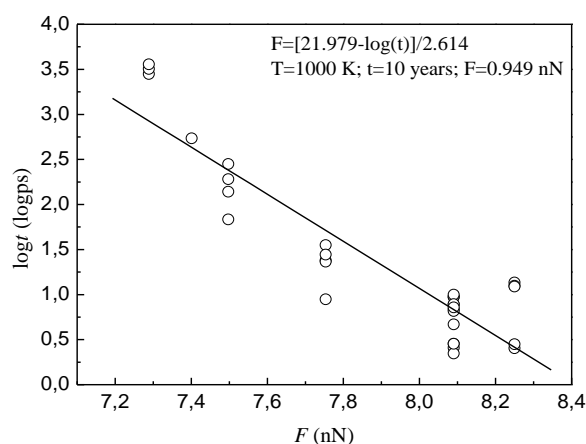


Рис. 6.23. Логарифмічна залежність часу руйнування вуглецевого ланцюжка, від навантаження при 1000 К.

Як впливає з аналізу графіка на рис. 6.23, при температурі 1000 К, постійні C_1 і C_2 рівні 21.979 і 2.614, відповідно. Розрахунок за формулою (6.19) для того ж часу експлуатації дає граничне навантаження, що становить 0.949 нН. Ця величина на порядок нижче теоретичної міцності атомних вуглецевих ланцюжків.

6.7. Ідеальна міцність графенових нанолістів

Велика увага до графену пов'язана з наявністю у нього виняткових електричних і механічних характеристик, що дозволяють розглядати його як перспективний матеріал для використання у багатьох нанотехнологічних пристроях, включаючи надчутливі сенсори [331], електромеханічні системи [332], транзистори нового покоління [236], польові електронні емітери з підвищеною

яскравістю пучка [334] та ін. Аномально висока роздільна здатність, яку вдалося досягти на польових електронних зображеннях графена [335,336] і вуглецевих ланцюжках [195] дала можливість візуалізувати картину електронних орбіталей верхніх атомів цих об'єктів. Дані результати лягли в основу утворення польової електронної спектроскопії атомарного рівня для пико- і нанорозмірних вуглецевих структур [337]. При розробці різних нанотехнологічних пристроїв, що використовують графени, важливою технологічною умовою є необхідність знання міцності графена - його гранично допустимих навантажень, що розвиваються при реальному механічному навантаженні. До теперішнього часу експериментальним шляхом визначено міцність на розтягнення макроскопічних графенових моношарів в умовах локальної еквібіаксальної деформації [55].

Інформація про механічні характеристики окремих фрагментів графена, що представляють собою невеликі моношарові графенові нанолісти шириною в кілька міжатомних відстаней практично відсутня. Це ускладнює розробку фізичних уявлень на атомному рівні про природу високої міцності графена і не дозволяє дати відповідь на питання про фундаментальні межі можливостей використання графенових нанолістів (ГНЛ) в електромеханічних нанопристроях. Випробування на розтягнення об'єктів в мікронному і субмікронному діапазоні розмірів сходять до піонерських досліджень Бреннера 50-х років, в яких було вперше досягнуто експериментальне значення міцності, близьке до теоретичного [107]. Розробка методу механічного навантаження надсильними електричними полями в камері польового іонного мікроскопа дозволила здійснювати випробування на розтягнення голчастих і ниткоподібних об'єктів в нанометровому діапазоні розмірів [195,213]. У цьому підрозділі наведені результати визначення межі міцності ГНЛ в умовах одновісної деформації розтягуванням при низькій температурі.

В якості вихідного матеріалу для виготовлення і механічних випробувань ГНЛ використовувалися вуглецеві волокна, описані в розділі 2. Експерименти виконувалися в польовому іонному мікроскопі при 77 К і тиску залишкового газу

10^{-6} - 10^{-5} Па. В якості зображуючого газу використовувався водень при тиску $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Для підвищення яскравості іонних зображень застосовувався мікроканалний електронний конвертор з коефіцієнтом посилення до 10^4 [40], що дозволяло з точністю до 1% визначати граничне значення робочої напруги, що відповідне появі польової іонізації водню V_0 . Після установки голчастих зразків у мікроскоп вони піддавалися згладжуванню шляхом накладення сильного електричного поля, в результаті чого видалялися нановиступи і еродовані поверхневі шари, що виникали в процесі електрохімічного травлення. Згладжування поверхні здійснювалося в процесі підйому на зразку позитивної напруги з середньою швидкістю в інтервалі 5-10 В / с.

Уже в ранніх іонно-мікроскопічних дослідженнях монокристалічного графіту, виконаних на атомному рівні, були отримані польові іонні зображення, які на підставі сучасних уявлень слід трактувати, як зображення одношарових графенів [338]. Зображення представляли собою серії яскравих паралельних рядів, що склалися з безлічі поперечних смуг. Автор встановив жорстку відповідність орієнтації цих рядів зі моношарами графіту і зробив висновок про те, що кожна з поперечних смуг відповідає окремим атомам на краю графітового шару. Видима розтягнутість плям була пояснена істотно великим локальним збільшенням зображення у напрямку перпендикулярному до графітового шару. Така інтерпретація підтверджується результатами сучасних ПІМ досліджень вуглецевих матеріалів, які однозначно пов'язують смугастий контраст з атомною структурою графена [339].

Спостереження в електронному трансмісійному мікроскопі Philips EM400 та скануючому електронному мікроскопі Gemini 1540 - SEM показали, що прикладення до вуглецевих голчастих зразків позитивної напруги в інтервалі 5-25 кВ призводить до згладжування поверхні на мезоскопічному рівні (рис. 6.24 (а)), і одночасно з цим до утворення на поверхні невеликих графенових листів, з'єднаних з голчастим зразком. У рідкісних випадках спостерігалось повне розшарування

графітової основи на хаотично розорієнтовані графенові нанолісти (рис. 6.24 (б)). Причиною цього є дія на вершину голчастого зразка механічних пондеромоторних

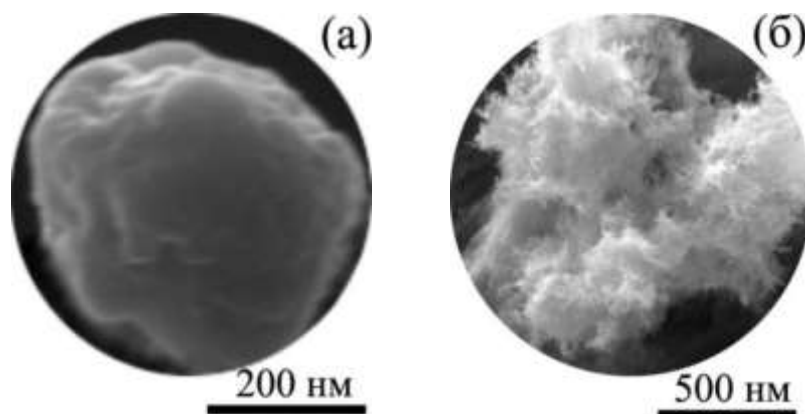


Рис. 6.24. Зображення в електронному скануючому мікроскопі вуглецевих голчатих зразків (вид зверху), сформованих польовим згладжуванням (а) і з розшаруванням на графенові нанолісти (б).

сил, які здатні ініціювати розшарування графітової основи ПАН-волокон. У міру підвищення робочої напруги ці ж сили приводили до повного руйнування ГНЛ. Фіксація робочої напруги в момент зникнення зображення нанолістів на екрані дозволяє провести розрахунок міцності графена. Величина механічних напружень Максвелла, що діють на край ГНЛ, розраховувалася за формулою

$$\sigma = \varepsilon_0 \frac{F_{es}^2}{2}, \quad (6.20)$$

де ε_0 - електрична постійна; F_{es} - напруженість електричного поля на електричній поверхні на краю ГНЛ [102,312]. Напруженість поля над поверхнею графена пропорційна прикладеній напрузі V та геометричному фактору посилення електричного поля: $F_{es} = \beta V$. Для визначення фактора β використовувалося відоме значення порогової напруженості поля іонізації молекулярного водню (18 В / нм) [184,340]. Помилки вимірювання напруженості електричного поля лежали в межах \pm (2-5%). Відповідно, точність визначення механічних напружень за формулою (1) становила \pm (4-10%).

Як показали ПІМ спостереження, на поверхні оброблених електричним полем зразків одночасно зі згладжуванням утворюються окремі графенові нанолісти і вуглецеві ланцюжки. Такі вуглецеві формування, що виступають над поверхнею, підвищують локальну напруженість електричного поля над верхніми атомами до рівня, що забезпечує іонізацію зображувачого газу.

На рис. 6.25 наведена схема розташування в камері польового іонного мікроскопа графенового зразка на вуглецевому вістрі та вид іонних зображень від окремого графенового листа. Іонні зображення одношарового графенового листа, шириною в декілька атомів являють собою групу плям підвищеної яскравості з характерним смугастим контрастом, орієнтованих нормально до площини графена. Зображення, що формуються в результаті польової іонізації водню над крайніми атомами графена, реєструються за допомогою мікроканального конвертора.

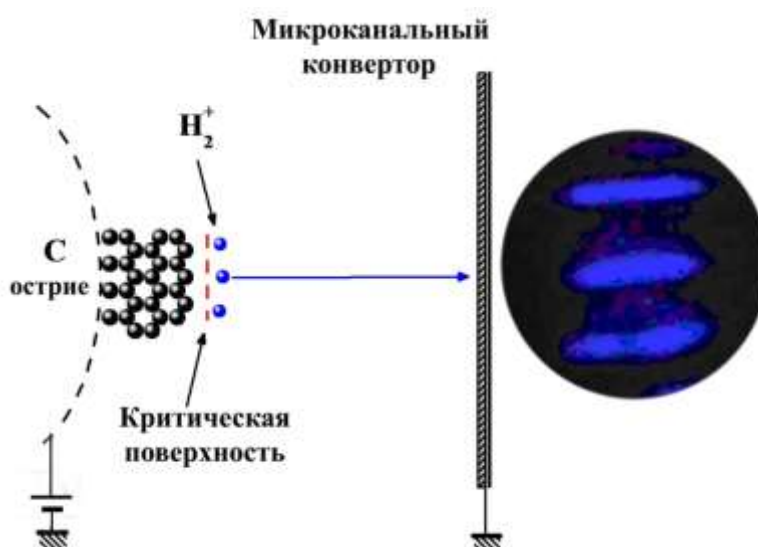


Рис.6.25. Польова іонізація молекул водню поблизу краю графена, закріпленого на вершині параболічного вуглецевого вістря, що знаходиться в полі механічних напружень, індукованих електричним полем.

Як було показано в підрозділі 3.3 польова іонізація водню виникає при досягненні значень напруженості електричного поля 18 В / нм і вище за умови, що енергетичний рівень електрона в атомі зображувачого газу розташований вище рівня Фермі провідника [40,341]. Через те, що електрон, який тунелює, може бути

прийнятий тільки на незайнятий енергетичний рівень матеріала, ця умова реалізується тільки на "критичній" поверхні, що розташована на деякій відстані Δr_{cr} від поверхні зразка (рис. 6.25). Ближче цієї відстані іонізація відбуватися не може, тому що основний стан атома, який опинився в безпосередній близькості до поверхні, виявляється розташованим нижче рівня Фермі. У класичній польовій іонній мікроскопії, що досліджує голчасті об'єкти з радіусами кривизни у вершини в інтервалі 10-50 нм, напруженість електричного поля F в зоні іонізації зазвичай приймається постійною, а для більшої частини газів, які використовуються в ПІМ, значення ширини забороненої зони польовий іонізації Δr_{cr} знаходяться в інтервалі 0,4-0,8 нм (див. розділ 3). Як було показано в роботі [213] для опису польової іонізації над об'єктами з субнанометровими розмірами хоча б в одному з вимірів, до яких і відносяться графенові нанолісти, має бути прийнято до уваги наявність сильної залежності локальної напруженості електричного поля від відстані до модельної (ефективної) електричної поверхні біля краю наноліста:

$$e \int_{\rho}^{r_{cr}} F(r) dr = I - \varphi. \quad (6.21)$$

Тут ρ - радіус кривизни модельної електричної поверхні біля краю ГНЛ в перерізі, нормальному до площини графена, $r_{cr} = \rho + \Delta r_{cr}$ і відстань r , яка відраховується від центру кривизни напівциліндра, яким апроксимовано електричну поверхню біля краю ГНЛ. Зміна напруженості електричного поля в просторі поблизу ГНЛ задовільно описується розподілом градієнту потенціалу в околиці ідеальної електропровідної напівплощини [342]. Напруженість поля убуває з відстанню від крайових атомів електропровідного двовимірного об'єкта як [431]:

$$F(r) = F_{es} \sqrt{\rho/r}. \quad (6.22)$$

Тут F_{es} - напруженість електричного поля на ефективній електричній поверхні біля краю графенового листа.

Розрахунок розподілу потенціалу над критичною поверхнею, виконаний за допомогою рівнянь (6.21) і (6.22), показує, що напруженість поля змінюється з напругою на зразку не лінійно (рис. 6.26). Ця особливість пов'язана зі зміною радіусу кривизни критичної поверхні в площині, нормальній ГНЛ. Розрахунок напруженості поля над електричною поверхнею ГНЛ з урахуванням залежності радіуса критичної поверхні від електричної напруги на ГНЛ призводить до значення порогу іонізації водню F_{es} рівному 44,95 В / нм. Ширина забороненої зони польової іонізації Δr_{cr} істотно залежить від напруженості поля на критичній поверхні та потенціалу іонізації атома зображуючого газу і змінюється в межах 0,1-0,7 нм. Як впливає з рис. 6.26, ширина забороненої зони іонізації в усьому

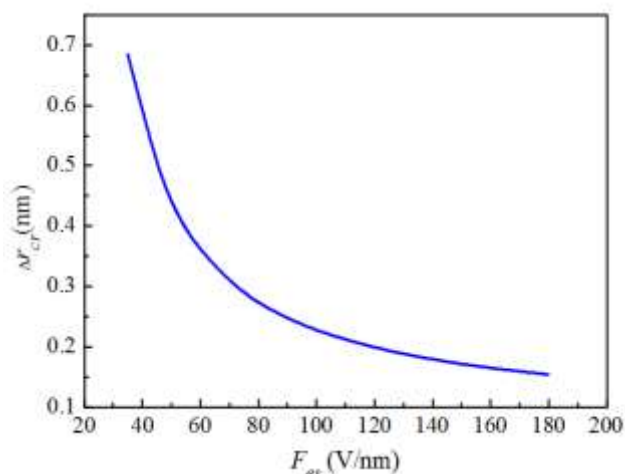


Рис. 6.26. Залежність ширини забороненої зони польової іонізації молекул водню від локальної напруженості поля на електричній поверхні біля краю графенового листа.

дослідженому інтервалі напруженостей поля F_{es} істотно більше ρ . Відношення радіусів кривизни критичної і модельної електричної поверхонь зразка змінюється від 1,92 до 8,56.

Для вимірювання міцності ГНЛ використовувалися експериментальні значення відношення напруги руйнування нанолістів V_f до граничного значення

напруги іонізації водню V_0 над поверхнею ГНЛ відповідно до розрахункових даних, наведених на рис. 6.27.

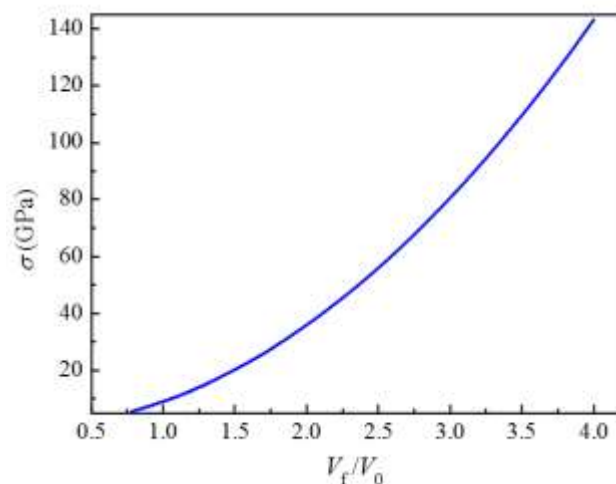


Рис. 6.27. Залежність індукованого електричним полем механічного навантаження на край графенового моношару від нормованої напруги.

На рис. 6.28 представлені польові іонні зображення вуглецевого нановістря, сформованого високопольовою обробкою при 13,0 кВ. На ПІМ зображеннях розрізняються кілька разорієнтованих груп плям з характерним смугастим контрастом, що відповідає окремим моношаровим ГНЛ [338]. Початкове зображення на рис. 6.28 (а) отримано при 13,7 кВ. При збільшенні напруги до 14,8 кВ спостерігалось підвищення контрасту і роздільної здатності. В результаті, на ПІМ зображенні (рис. 6.28 (б)) розрізняються найближчі смуги контрасту, розташовані на відстані, яка дорівнює міжатомній відстані $a = 1,42 \text{ \AA}$, що істотно менше стандартного розрізнення ПІМ при 77 К ($2,7 \text{ \AA}$) [40]. При подальшому підвищенні напруги до 15,1 кВ, що відповідає напруженості поля $F_{es} = 52,14 \text{ В / нм}$ і механічному напруженню $\sigma = 12,03 \text{ ГПа}$ сталося руйнування графенових листів, що виявляється в стрибкоподібній зміні ПІМ зображення (рис. 6.28 (в)). Зазвичай руйнування одного з ГНЛ призводить до зменшення взаємного екранування електричного поля суміжних нанолістів та імпульсному зростанню напруженості

поля (при постійній напрузі) над сусідніми ГНЛ і, як наслідок, до їх руйнування. В результаті змінюється нанотопографія всій поверхні вуглецевого вістря і

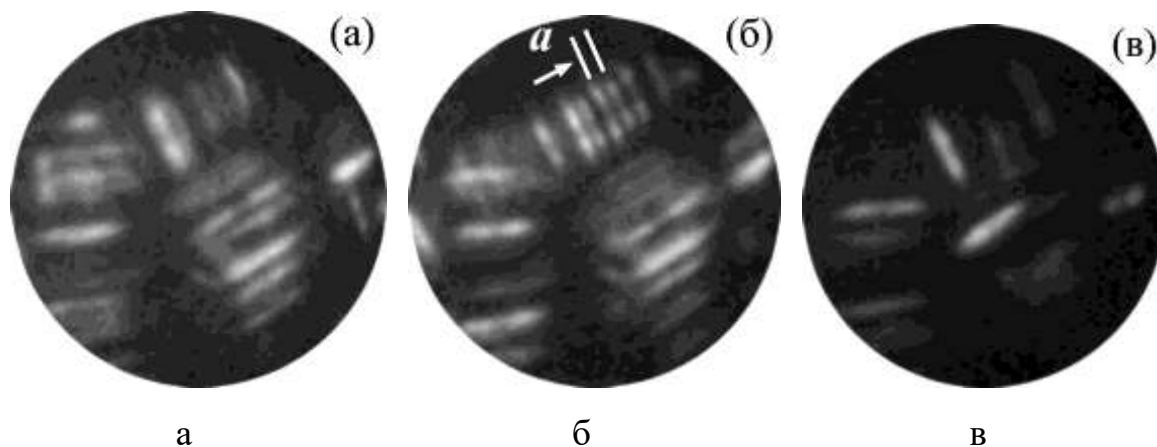


Рис. 6.28. Польові іонні зображення вуглецевого нановістря з декількома графеновими монолистами після польового полірування при 13,7 кВ (а) і 14,8 кВ (б), і після руйнування поверхневих ГНЛ при 15,1 кВ (в).

знижується фонові яскравість ПІМ зображення (рис. 6.28 (в)). Напруження руйнування розраховується за рівняннями (6.20), (6.21) і (6.22) та даними, наведеними на рис. 6.27. ПІМ зображення графена, зазначене на рис. 6.28 (б) стрілкою, відповідає умовам «кращого зображення» [40]. Плями, що утворюють смугастий ПІМ контраст, як і в випадку польових електронних зображень одношарового графена [335,336], розділені на два крила з вузькою смугою зниженої яскравості, яка орієнтована уздовж краю ГНЛ. Такий польовий емісійний контраст відповідає конфігурації електронних орбіталей окремих атомів вуглецю на краю ГНЛ. Наявність смуги зниженої яскравості на польових електронних зображеннях пов'язують з деструктивною інтерференцією електронів, емітованих π -орбіталами графенового шару [336]. Така інтерпретація смугастого польового контрасту підтверджує висновок про те, що мінімальна відстань між смугами відповідає міжатомній відстані a в графені (рис. 6.28 (б)). Це, зокрема, дозволяє визначати ширину L графенових листів при проведенні механічних випробувань.

На рис. 6.29 наведені результати *in situ* визначення міцності графенових листів шириною в інтервалі 0,5-2,8 нм при 77 К. Рівень граничних значень міцності ГНЛ (92 ГПа), зазначений пунктирною лінією на рис. 6.29, практично не залежить

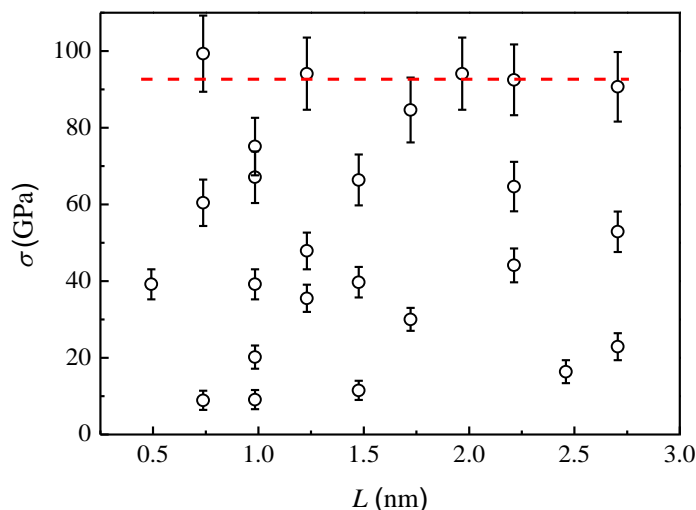


Рис. 6.29. Міцність графенових листів з шириною в нанорозмірній області при 77 К. Рівень граничних значень міцності (92 ГПа) відзначений пунктирною лінією.

від їх розмірів. У всьому дослідженому інтервалі L спостерігається значний розкид міцності, середня міцність ГНЛ (52 ГПа) на 43% нижче максимального значення. Максимальна міцність ГНЛ приблизно в 6 разів перевищує граничну міцність наногольчатих зразків, виготовлених з початкових вуглецевих волокон, що мають нанофібрільну структуру (16 ГПа [343]). Отримане значення максимальної міцності на розрив на 29% нижче результатів експериментального визначення міцності на розтягнення графенових листів в умовах локальної еквібіаксальної деформації [336].

Ці дані механічних випробувань ГНЛ істотно відрізняються від численних результатів експериментальних досліджень розмірної залежності міцності, які були отримані раніше [102,107]. Ідеальна міцність матеріалу відповідає максимальному значенню міцності нескінченного досконалого об'єкта. Однак, сучасні теоретичні

розрахунки з використанням першопринципних методів [344] і експериментальні вимірювання [114] продемонстрували можливість досягнення на нанооб'єктах різної конфігурації міцності, рівної або близької до ідеальної. Використовуючи концепцію механічних напружень, сформульовану Галілео у 1638 році [345], Маріотт показав, що повинна існувати розмірна залежність міцності реальних матеріалів: «Чим менше розмір, тим вище міцність» [346]. Ця парадигма отримала переконливе підтвердження в експериментах з одноосьовим розтягуванням ряду металевих ниткоподібних кристалів (вусів) в мікронному діапазоні діаметрів [107]. У роботах [69,101,269,273] підтверджена можливість експериментальної реалізації ідеальної міцності і переходу від тренда "менший - більш міцний" до "розмірно-незалежного плато міцності". Відсутність масштабного фактору для граничних значень міцності графенових листів в дослідженому інтервалі розмірів (рис. 6.29) свідчить про досягнення ідеальної міцності, яка є характерною для цих об'єктів.

6.8. Висновки до шостого розділу

1. Механічна міцність моноатомних вуглецевих ланцюжків була виміряна в умовах високопольового механічного тестування. Визначено величину руйнуючих напружень, відповідних межі міцності атомних ланцюжків вуглецю на розрив, які склали 245 ГПа при 5 К. Межа міцності лінійних вуглецевих ланцюжків істотно перевищила межу міцності всіх відомих на сьогоднішній день двовимірних і тривимірних вуглецевих матеріалів, включаючи вуглецеві нанотрубки і графені.

2. Побудована аналітична модель польового випаровування вуглецевих матеріалів. Виявлено винятково високу стабільність вуглецевих атомних ланцюжків по відношенню до польового випаровування в електричних полях вище 259 В / нм. Розрахована розмірна залежність напруженості електричного поля випарування для нано- та пікоразмерних вуглецевих зразків при 0К в двох основних іонізаційних станах.

3. Встановлено, що локальні значення відносної деформації атомних зв'язків всередині карбінового ланцюжка при кімнатних температурах можуть істотно перевищувати критичні значення для атомних зв'язків при абсолютному нулі. Середній час життя «закритичного» стану становить 18.5 фс.

4. У процесах термоактивованого розриву лінійних атомних ланцюжків ключову роль грають кореляційні ефекти. Це, зокрема, проявляється в тому, що поява окремих флуктуацій переміщень атомів, величина яких перевищує критичне значення втрати стабільності окремого зв'язку, є необхідною, але не достатньою умовою розриву ланцюжка в цілому. Цей ефект може бути врахований в рамках запропонованої статистичної моделі розриву лінійних атомних ланцюжків, яка на відміну від класичних моделей враховує ключову особливість процесу руйнування ланцюжка - кореляційний ефект, а також дозволяє прогнозувати температурну залежність міцності ланцюжка з заздалегідь заданою вірогідністю руйнування.

5. Визначено залежність міцності карбінових ланцюжків в часі та термін служби нанопристроїв на базі карбінів у різних температурних режимах. Встановлено залежність середнього часу, необхідного для руйнування карбінового ланцюжка, від величини навантаження при різних температурах. Показано, що середній час, необхідний для руйнування ланцюжка в полулогарифмічних координатах лінійно залежить від величини навантаження.

6. Методом навантаження двовимірних нанооб'єктів сильними електричними полями визначена міцність на одноосьовий розтяг графенових нанолістів при 77 К. Показано, що для графенових лістів з шириною в інтервалі (0,5-2,8 нм) максимальні значення міцності в межах помилок вимірювання не залежать від їх розмірів. Середня міцність, завдяки значній статистичній дисперсії, на 43% нижче її граничного значення (92 ГПа). Міцність графенових нанолістів майже на порядок перевищує міцність наногольчатих зразків, виготовлених з вихідних вуглецевих

волокон. Відсутність розмірної залежності міцності графенових нанолістів від їх ширини вказує на досягнення ідеальної міцності цих об'єктів.

Отримані результати можна розглядати як пряме експериментальне підтвердження передбачення, висловленого Полінгом про посилення міжатомних зв'язків у міру зменшення числа взаємодіючих атомів (координаційного числа), що є характерним для одно- і двовимірних вуглецевих структур.

Описані в розділі 6 результати опубліковані в роботах автора [213,347,348,349,350,351] і доповідалися на конференціях [352,432].

РОЗДІЛ 7. РАДІАЦІЙНІ ДЕФЕКТИ ПРИ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОМУ І ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОМУ ОПРОМІНЕННІ

7.1. Радіаційна ерозія поверхні при низькоенергетичному опроміненні

Рішення багатьох задач сучасного радіаційного матеріалознавства, вимагає детального розуміння механізму поверхневої дифузії в умовах опромінення [154,157]. Це явище має суттєвий вплив на радіаційну ерозію поверхні, особливо небезпечну для елементів конструкції термоядерних пристроїв, звернених до плазми. Радіаційно-стимульована поверхнева дифузія в значній мірі відповідальна за еволюційні процеси формування (переміщення, коалесценція) ансамблів пор, як в конструкційних матеріалах, так і ядерному паливі реакторів ділення. Найбільш сильний вплив на поверхневу дифузію і рівень поверхневих порушень надають низькі енергії опромінення, що пов'язано з великими перетинами взаємодії при цих енергіях і малими довжинами пробігу частинок, що бомбардують. В наслідок цього з ростом дози має місце накопичення чужорідних атомів у тонкому поверхневому шарі, що призводить до інтенсивному розвитку процесів ерозії. В даному розділі наведені результати дослідження механізмів радіаційно-стимульованої компоненти поверхневої дифузії з використанням методів польової іонної мікроскопії та математичного моделювання[354-358].

7.1.1 Елементарні поверхневі порушення при низькоенергетичному опроміненні

В даному підрозділі описані різні види поверхневих порушень вольфраму, що виникають в результаті одиничних актів взаємодії швидких частинок з кристалом. Дослідження проводилися з використанням джерела прискорених гелієвих атомів,

поєднаного з польовим іонним мікроскопом. Бомбардування здійснювалось гелієм з енергією 5 кеВ у напрямку, перпендикулярному вісі зразка. Прискорені атоми гелію, що були отримані перезарядженням іонів, не відчували відштовхування від голчастих зразків, які знаходились під позитивним потенціалом. В наслідок цього опромінення і спостереження можна було проводити одночасно при збереженні напруги на зразку, яка відповідна полю найкращого зображення (44 В нм^{-1}). Після очищення поверхні електричним полем рівень напруженості знижували до 30-40 В/нм, зберігаючи іонізаційний бар'єр, що запобігає адсорбції залишкових газів. Отже, умови високого вакууму, присутність польового іонізаційного бар'єру та охолодження до низьких температур гарантували високу чистоту поверхні зразків і дозволяли спостерігати за атомними перебудовами поверхні на протязі опромінення. Інтенсивність опромінення становила $5 \cdot 10^{11}$ атом/см²с, що дозволяло протягом одного експерименту набирати дози до 10^{14} атом/см². На рис.7.1 наведено іонне зображення поверхні вольфраму до (а) і після (б) опромінення. Аналіз зображень показав, що основними первинними порушеннями, що призводять до ерозії на атомному рівні, є власні атоми вольфраму, що опинилися в позиції адатомів, а також поверхневі вакансії. Так як адатоми радіаційного походження знаходяться вище поверхні, це призводить до зростання над ними локальної напруженості поля. Тому адатоми завжди спостерігаються у вигляді яскравих емісійних плям (вказані темними стрілками і білими трикутниками). Вакансії же на зображенні проявлялися у вигляді темних плям на повністю розрізнених високоіндексних терасах або як розриви кілець атомних сходинок середньо- і низькоіндексних площин (показані темними трикутниками).

Виникнення адатомів радіаційного походження може йти двома шляхами. Перший - це латеральне зміщення поверхневих атомів, при якому обов'язково з'являються поверхневі вакансії. Пари таких дефектів відзначені на рис.7.1(б). Адатоми, що зміщені вздовж поверхні, відзначені білими трикутниками, а вакансії чорними. Інший шлях появи радіаційних адатомів пов'язаний з утворенням пар

Френкеля в знижується кристалі та подальшим виходом міжвузлових атомів (ВМА) на поверхню. Такі адатоми показані на рисунку чорними стрілками.

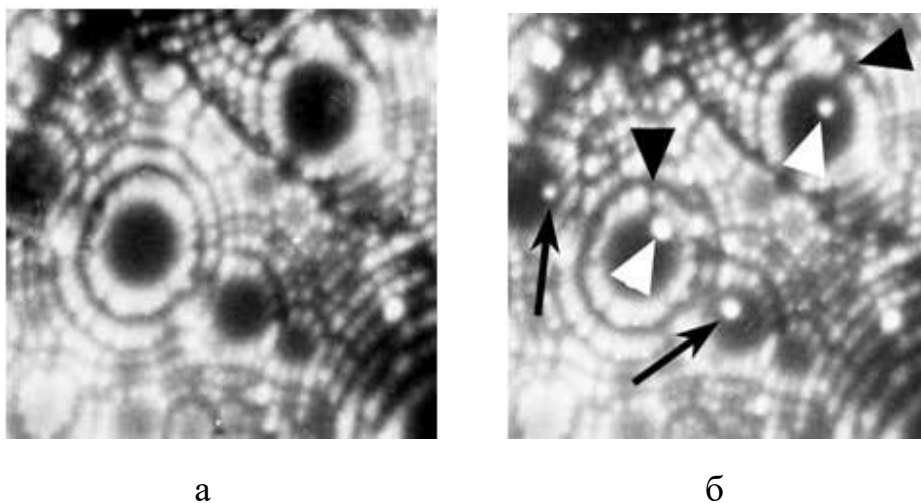


Рис. 7.1. ПІМ зображення поверхні вольфраму до (а) і після (б) опромінення.

Адатоми радіаційного походження і поверхневі вакансії.

При великих дозах опромінення радіаційна ерозія поверхні пов'язана переважно з перерозподілом матеріалу уздовж поверхні і формуванням специфічних поверхневих структур, які описує теорія Бредлі-Харпера [154]. В цьому випадку поверхневий перенос маси в значній мірі визначається рухливістю радіаційних адатомів. Так як адатоми характеризуються малими координаційними числами, поверхневі міграційні бар'єри для таких атомів відносно низькі і легко переборні під дією частинок, які бомбардують. Необхідна енергія активації може бути отримана адатомом, як від прямого удару частинкою що бомбардує, так і при термічному порушенні решітки в місті входу частки в кристал (локальний тепловий пік). Якщо адатом знаходився близько до області поверхневого збудження, то за час дисипації теплової енергії він має можливість переміститися в напрямку термічного градієнту від гарячою області в холодну. Експериментальна оцінка розміру області, в межах якої частинка, що налітає, здатна змістити адатом за рахунок теплового збудження решітки була зроблена нами в роботі [354] Приклад такого латерального переміщення показаний на рис. 7.2, де початкове

положення адатома відзначено білим трикутником а кінцеве - темної стрілкою. Адатоми радіаційного походження можна розглядати як елементарні носії радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії.

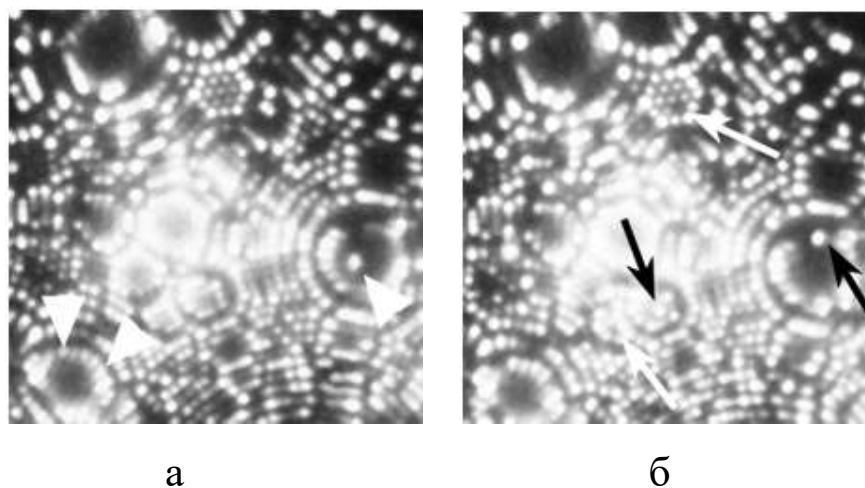


Рис. 7.2. ПІМ-зображення поверхні вольфраму після флюєнса $7 \cdot 10^{12}$ атом/см² (а) і $2 \cdot 10^{13}$ атом/см² (б). Поверхневі вакансії на повністю розрізнених терасах (відзначені білими стрілками) і адатоми (відзначені темними стрілками). Переміщення адатомів уздовж поверхні в полюсі (211). Початкове положення відзначено білим трикутником а кінцеве чорною стрілкою.

При міграції радіаційних адатомів можливий процес самолікування поверхневих дефектів шляхом анігіляції адатомів з вакансіями, що виникли раніше. Ефективність цього процесу можна оцінювати на підставі аналізу розмірів зони спонтанної анігіляції адатомів з поверхневими вакансіями. На рис. 7.3 наведені два випадки зміщення поверхневих атомів на відстань 10 \AA і 3 \AA в наслідок опромінення. При цьому виникли корельовані пари дефектів, що складаються з адатомів (показані стрілками) і вакансій на краю сходинок високоіндексних терас (233). У першому випадку відстань між парами цих дефектів досить велика і можливість зворотної рекомбінації практично дорівнює нулю. У другому ж випадку адатом розташовується на поверхні в сусідній енергетичній лунці на відстані 3 \AA від

вакансії і не рекомбінує. Це дозволяє зробити висновок, що розмір зони поверхневої спонтанної (безумовної) анігіляції для високоіндексних площин істотно малий і при температурі 21К не перевищує 3Å.

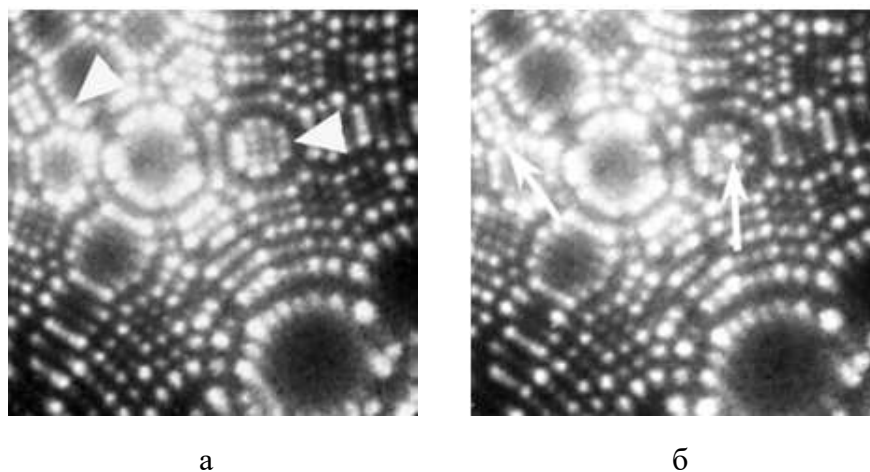


Рис. 7.3. ПІМ-зображення поверхні до (а) і після (б) опромінення. Виникнення поверхневих вакансій на краях терас (233). Трикутниками вказані поверхневі атоми до зміщення. Стрілками показані радіаційні адатоми.

7.1.2 Одновимірні поверхневі порушення при малокутових зіткненнях іонів з поверхнею: лінійні ланцюжки поверхневих вакансій на канальних площинах.

В даному підрозділі описані результати ПІМ дослідження морфології ідеальних (211) і (321) площин вольфраму при низькій дозі опромінення з основною увагою до вакансійної підсистеми в поверхневому шарі [. Опромінення проводилося атомами He з енергією 5 кеВ, які падали під кутами 60° і 83° відносно нормалі к поверхні на фасетки (211) і (321), початковий стан яких був ідеальним. В зразках, які досліджувались, були відсутні дислокації, які вже вийшли із об'єму під дією сил зображення [40] і механічних навантажень, що виникають при роботі мікроскопа,

В результаті опромінення гелієвими атомами флюєнсом $2.5 \cdot 10^{16}$ ат. м⁻² на поверхні були виявлені окремі вакансії і двовимірні вакансійні кластери. Приклади

вакансій в різних позиціях показані на рис.7.3, де спостерігається одинична вакансія, що утворилася в середині площини (211) (b), і дві вакансії на краях атомних сходинок (d). Початковому стану поверхні відповідають ПММ зображення (a) і (c). Флюенсу $2.5 \cdot 10^{16}$ ат. м^{-2} відповідав $3.08 \cdot 10^{-3}$ МШЕ, (МШЕ - еквівалент моношару). Один МШЕ дорівнює середньої локальної щільності поверхневих атомів на площині (211) ($8.213 \cdot 10^{18}$ ат. м^{-2}). При такому флюенсі менше 1% поверхневих атомів мали зіткнення за час проведення опромінення.

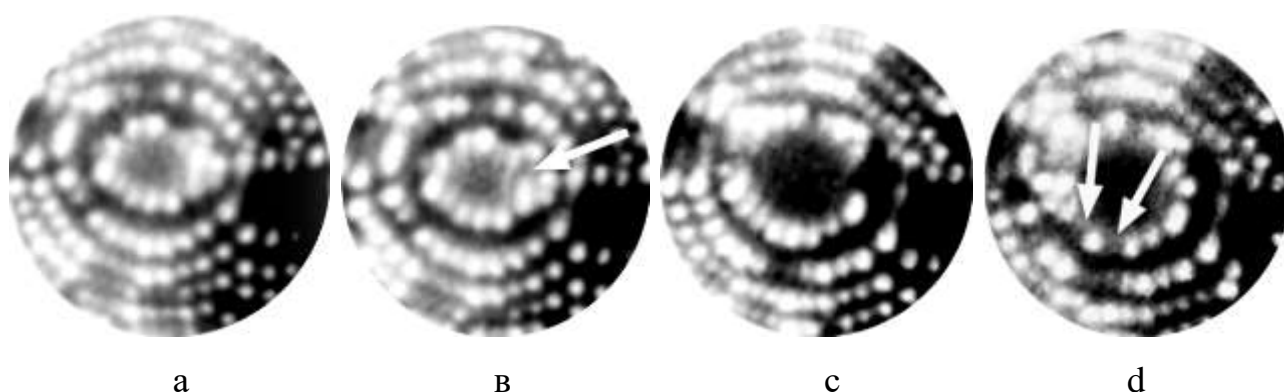


Рис.7.3. Вакансії, що утворилися на терасі (211) при опроміненні. Одна вакансія спостерігається всередині повністю розрізненої площині (b) і дві на краю атомної сходинок (d). Зображення (a) і (c) - стани поверхні до початку опромінення. Флюенс - $2.5 \cdot 10^{16}$ ат. м^{-2} .

Морфологія поверхні вольфраму в області полюса (211) до (a) і після (b) опромінення більш високим флюенсом $3.5 \cdot 10^{-3}$ МШЕ показана на рис.7.4. На зображенні виявляється компактна двовимірна мережа поверхневих вакансій (рис.7.4b) і адатом, який опинився адсорбованим до сходинок верхньої тераси (211) (показаний червоним кружечком на схемі (c)). Схема тераси приведена у вигляді кулькової моделі (рис.7.4c) і скоригована з урахуванням диспропорцій, які виникають через анізотропію локального збільшення [40]. Це пояснює певну розбіжність між реальним зображенням (b) і його схематичним поданням (c).

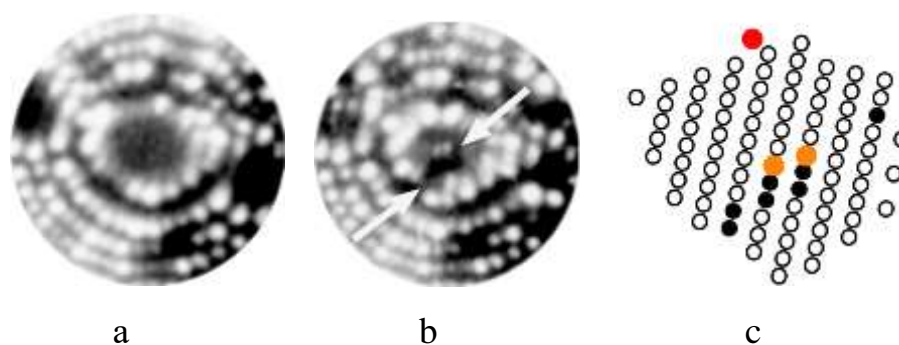


Рис. 7.4. ПІМ зображення поверхні W (211) до (a), після (b) бомбардування та схема верхньої тераси (c) після опромінення. Білі стрілки показують компактний набір поверхневих вакансій, а чорна стрілка напрямом пучка бомбардування.

На додаток до окремих вакансій і двовимірних вакансійних кластерів, був виявлений незвичайний тип поверхневих дефектів - одномірні вакансійні кластери, які можуть бути описані, як лінійні ланцюжки поверхневих вакансій, спрямовані вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$. Типові лінійні радіаційні порушення наведені на рис. 7.5. Продемонстровано поверхню вольфрамового зразка, який при 21К був опромінений гелієм з енергією 5 кеВ під кутом падіння 73° . Напрямок падіння пучка гелієвих атомів був істотно (близько 35°) відхилений від кристаллографічного напрямку $\langle 111 \rangle$.

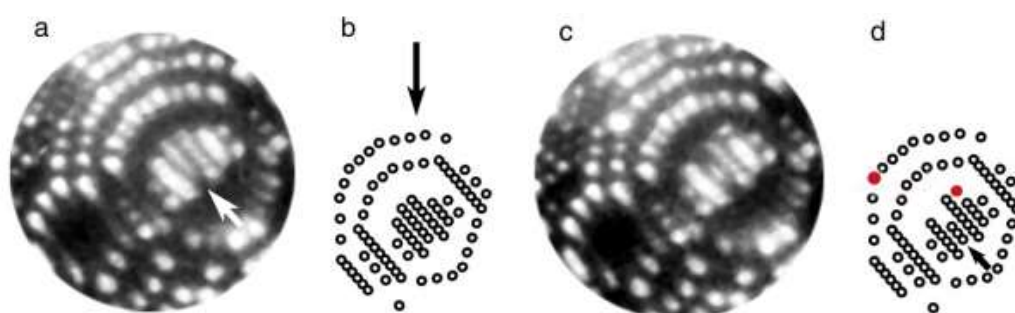


Рис. 7.5. Короткий ланцюжок атомів на фасетці (121). ПІМ-зображення вольфрамових фасеток (121) і (231) та відповідні схеми до бомбардування (a), (b) і після (c), (d). Біла стрілка вказує щільно упакований атомний ряд, який був укорочений під час опромінення. Чорна стрілка показує напрямом бомбардування.

Порівняння ПМ-зображень на рис.7.5 (а) і (с) показує укорочення атомного ланцюжка, що лежить в площині (121). Біла стрілка на рис.7.5, а вказує на щільноупакований атомний ряд, що був частково укорочений під час подальшого опромінення (рис.7.5,с). Два з трьох адатомів, що виникли, виявилися підлаштованими до атомних сходинок (211) (показано червоними кружечками на схемі (d)). Третій атом зі зруйнованого щільноупакованого ряду зазнав розпорошення.

Дванадцять лінійних атомних ланцюжків було зафіксовано на $\{211\}$ і $\{321\}$ площинах зі сторони бомбардування в 180 експериментах по опроміненню. Рис.7.6 ілюструє виникнення в одному експерименті двох лінійних ланцюжків вакансій в результаті опромінення флюенсом $3 \cdot 10^{-3}$ МШЕ під кутом падіння на поверхню 64° . Ось бомбардир пучка гелієвих атомів була відхилена в просторі від кристалографічного напрямку $\langle 111 \rangle$ на 61.5° . При таких флюенсах радіаційні порушення, які спостерігаються, можуть бути результатом бомбардування або одним, або декількома атомами. Зазвичай на терасах вольфраму (211) і (321) окремі атоми не спостерігаються. Видимими є тільки ті атоми, які розташовуються на краях атомних площин, що перетинають поверхню і утворюють атомні сходинок. Однак площина (321) може бути обережно випарована полем до таких малих розмірів, що орієнтація і позиції рядів щільноупакованих атомних ланцюжків $\langle 111 \rangle$ на площині (321) стають добре помітними. Таким чином позиції зафіксованих адатомів щодо атомних ланцюжків на площині (321) вольфраму було визначено точно. Схематичне розташування цих атомів показано на рис.7.6 (b,d).

Лінійні ланцюжки з 9 поверхневих вакансій було виявлено на маленькій за розміром площині вольфраму (231), що містить 28 атомів, де ясно помітні окремі атомні ряди. Лінійний ланцюжок, виявлений в площині (121), включає 6 поверхневих вакансій, розміщених в найближчих сусідніх позиціях (рис.7.6с). Вакансійні ланцюжки були ідеально прямими і не виявляли на атомному рівні

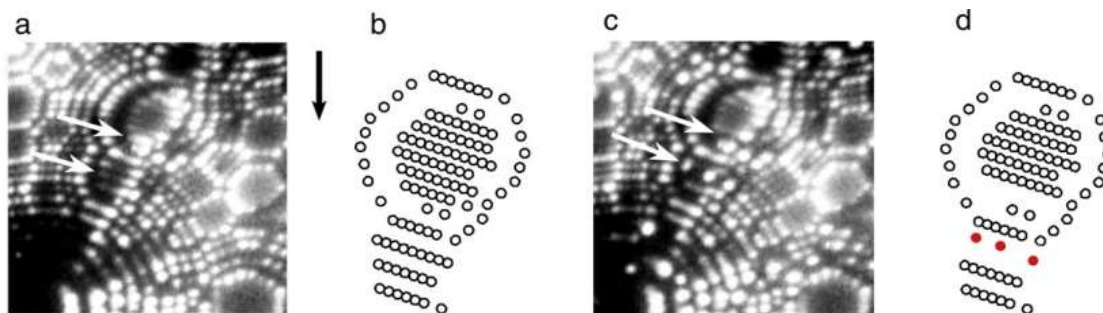


Рис. 7.6. Одновимірне розпорошення щільноупакованих атомних рядів на площинах W (121) і (231). ПІМ-зображення і відповідні схеми до (a), (b) і після (c), (d) бомбардування гелієм (5 KeV). Білі стрілки вказують на атомні ряди, що зникли під час опромінення, а чорна стрілка показує напрямок пучка опромінення.

будь-яких кінків. В даному випадку спостерігалось істотне розходження між кількістю вакансії і адатомів, що виникли. Число адатомів, виявлених поблизу лінійного вакансійного ланцюжка в площині (231), було тільки три. На фасетці (121) та в її околиці адатоми були відсутні. На цій підставі можна прийти до висновку, що більшість зміщень (12/15) з позицій атомів були повністю розпорошені. На площині W (231) була виявлена асиметрія розташування радіаційних адатомів відносно вакансійного ланцюжка. Число адатомів, які спостерігаються праворуч від атомного ланцюжка, істотно перевищує їх кількість зліва. На площині {211} така асиметрія не спостерігалась.

З огляду на величину флюенса ($3 \cdot 10^{-3}$ МШЕ), можна вважати, що іонно-мікроскопічні дані, наведені на рис.7.6(с), скоріш за все є результатом одиничного зіткнення атома гелію з поверхнею. Можливість повторних зіткнень атомів He з поверхнею незначна. Імовірність таких парних подій на обмеженій поверхні, що складається з 85 атомів W є менш 0,1.

Хоча механізм формування лінійних ланцюжків вакансій поки не ясний, найбільш ймовірно, що він має місце в результаті високоенергетичного збудження групи поверхневих атомів в щільноупакованих рядах $\langle 111 \rangle$. Зокрема, це може бути

причиною несподівано високого ступеня розпилення поверхневих атомів (6 - 9), що супроводжує формування вакансійних ланцюжків. Відзначимо, що при подібних умовах опромінення середнє розпорошення вольфраму на порядки величин має менше значення[359].

Подібні дефекти, що виникають при опроміненні іонами інертних газів з енергією 5 кеВ, були виявлені на поверхні Pt (111) [360,361]. Зіткнення окремих іонів Xe^+ часто створювали безперервну вакансійних канавку шириною один - два атома, яка була джерелом розпорошених адатомів. Однак вакансійні ланцюжки ніколи не спостерігалися в експериментах по розпорошенню більш легкими іонами інертних газів. У експериментах з Хе пошкодження, що склалися з поверхневих вакансій і адатомів, були витягнуті уздовж траєкторії руху іонів, оскільки вони створювалися каналюючими частинками. Виявлена асиметрія розташування адатомів відносно траєкторії іонів була пояснена авторами асиметрією форми каналів. Вакансійні канавки в тих експериментах були прямими, а кінки виявлялись у тих місцях, де іони зміщувалися в паралельні підповерхневі канали.

Послідовний опис і атомні механізми кластерного формування ланцюжків, які виявлено в наших експериментах, не можуть бути дані в термінах підповерхневого каналювання [360,361]. Висновок про можливі причини виникнення асиметрії розподілу адатомів щодо вакансійних ланцюжків було зроблено на основі аналізу енергетичного ландшафту на тій ділянці поверхні, яка досліджувалася. Комп'ютерне моделювання атомної структури поверхні було виконано у зворотному просторі з використанням експоненційного потенціалу [108], який є еквівалентним потенціалу Морзе з параметризацією Гіріфалко-Вейзера для вольфраму [362,363]. Більшість деталей, що відносяться до варіаційного методу розрахунків в зворотному просторі описані в [108]. Аналіз взаємодії між паралельними атомними сітками в зворотному просторі включає Фур'є-перетворення потенціалу шляхом інтегрування по двовимірному простору. У цьому

методі енергія взаємодії між сітками не включає в себе енергію взаємодії всередині жорстких атомних шарів [94,108]. Релаксація атомної структури визначалася методом молекулярної статистики, за допомогою мінімізації енергії шляхом відносних локальних зсувів атомів у всіх трьох напрямках. Товщина поверхневого шару, для якого проводилися обчислення становила 15 кристалографічних площин $\{321\}$. Ця товщина в два рази перевищує область дії міжатомного потенціалу (0,65 нм). Обчислення були обмежені площиною $\{321\}$, тому що енергетичні характеристики канальних поверхонь $W \{211\}$ і $\{321\}$ досить близькі [364]. Результати розрахунків наведені на рис 7.7, з яких видно, що атомна структура цієї поверхні $\{321\}$ W може розглядатися, як канална. На поверхні $\{321\}$ W переміщення зміщених атомів носить одновимірний характер і має місце уздовж щільноупакованого напрямку (Рис. 7.7а). Для руху адатома уздовж каналу в напрямку $\langle 111 \rangle$ існує енергетичний

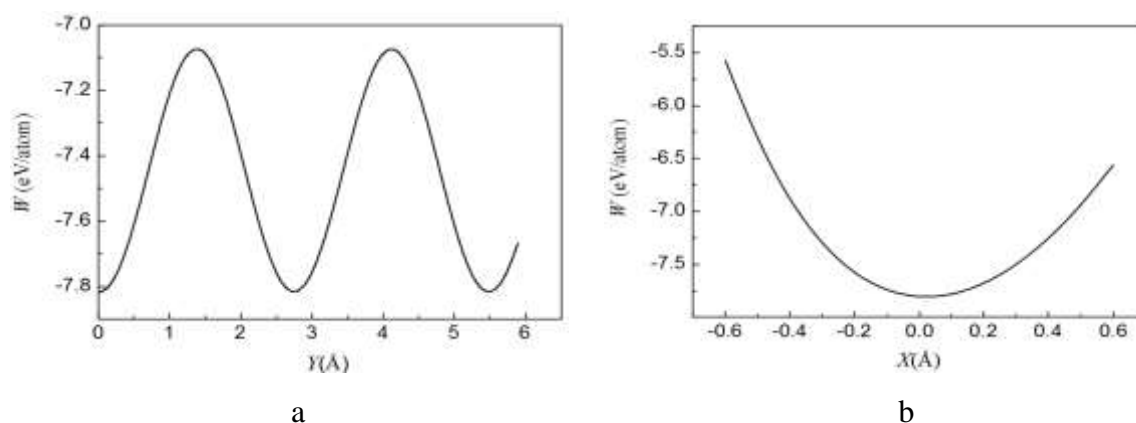


Рис. 7.7. Зміна енергії адатома зі зміщенням уздовж $\langle 111 \rangle$ (a) і $\langle 145 \rangle$ (b) напрямків на поверхні $W \{321\}$.

бар'єр висотою 0.735 eV, що істотно менше енергії, необхідної для переміщення адатома в сусідній канал, яка становить 2.40 eV (Рис. 7.7b). Така велика різниця у висоті цих бар'єрів та асиметричність енергетичного ландшафту, мабуть і є головною причиною появи асиметрії в розподілі адатомів по двох сторонах вакансійного ланцюжка $\langle 111 \rangle$ (рис.7.6). Наведені факти і міркування допомагають

пояснити появу асиметрії в розподілі адатомів на площині W (321) і її відсутність на площині W (211).

Таким чином [262] на каналних площинах {211} і {321} у разі помірного по інтенсивності низькотемпературного опромінення атомами гелію з енергією 5 KeV під малими кутами падіння к поверхні виявлені лінійні ланцюжки поверхневих вакансій, орієнтовані в напрямку $\langle 111 \rangle$, які характеризуються такими особливостями:

- а) ланцюжки є прямими і на атомному рівні не мають кінків (зламів);
- б) найближчі до ланцюжків щільноупаковані атомні ряди $\langle 111 \rangle$ є ідеально досконалими і не виявляють присутності вакансій;
- в) лінійні ланцюжки поверхневих вакансій не мають розривів, хоча були утворені найбільш легкими прискореними атомами інертного газу.
- г) орієнтація вакансійних ланцюжків не збігається з напрямком бомбардування атомами He.

7.1.3 Радіаційно-стимульована поверхнева дифузія власних адатомів вольфраму на площині {321}

В даному підрозділі наведено детальний розгляд просторового розподілу адатомів радіаційного походження на поверхні плоскої кільцевої фасетки, обмеженою атомної сходинкою [355]. Приклади спостереження радіаційних адатомів на площині {321} після опромінення атомами гелію з енергією 5 кеВ і флюєнсом $2.0 \cdot 10^{16}$ атом / м² показані на рис. 7.8.

У зв'язку з тим, що на іонних зображеннях щільноупакованих площин атоми спостерігаються лише на сходинках, а всередині терас атоми мають низький контраст або зовсім не виявляються, кількісний кристалогеометричний аналіз таких граней утруднений. Проте, конфігурація терас {321} може бути встановлена з урахуванням варіації локальних збільшень в околиці полюса $\langle 321 \rangle$ розрахунковим

шляхом. Фасетки $\{321\}$ утворені щільноупакованими рядами $\langle 111 \rangle$ з міжатомною відстанню 0.273 nm і відстанню між рядами 0.681 nm. Число атомних рядів $\langle 111 \rangle$ однозначно визначається з іонних зображень, дозволяючи знайти збільшення мікроскопа в напрямку $\langle 541 \rangle$. У напрямку $\langle 111 \rangle$ через анізотропію польового випаровування вольфраму [365,366] поверхня не є напівсферичною, в результаті

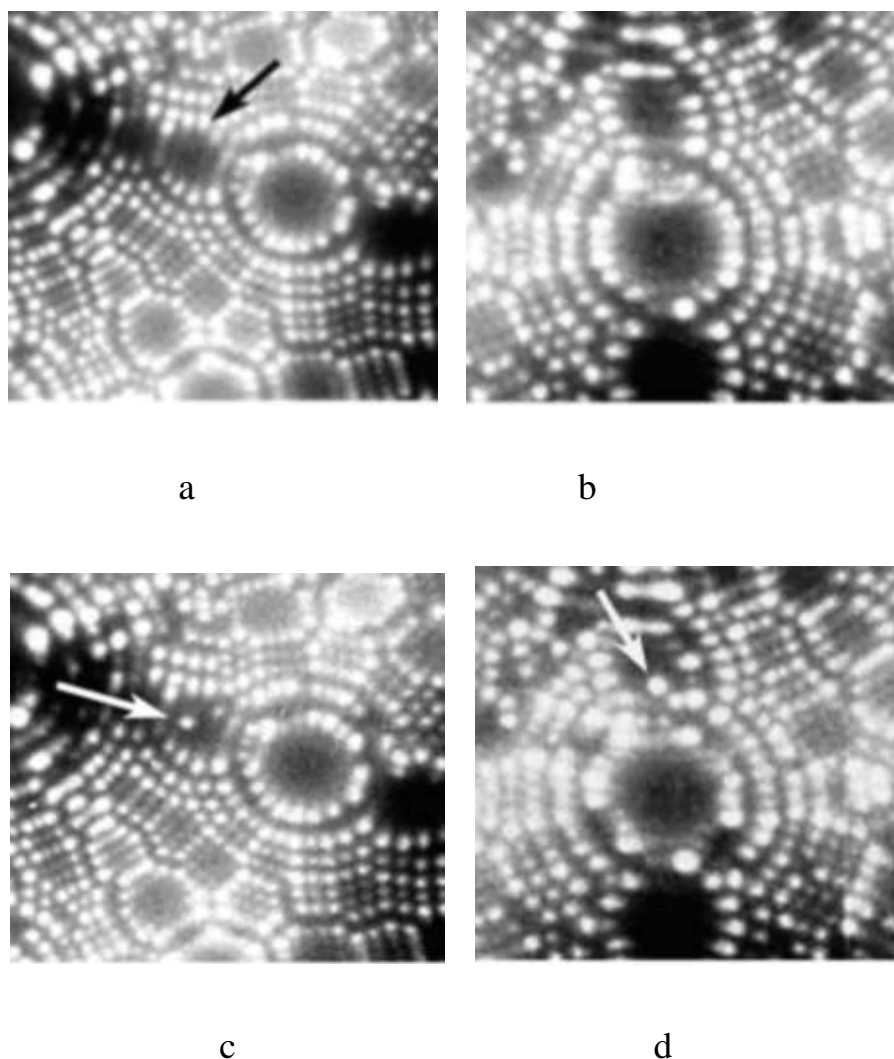


Рис.7.8. ПІМ-зображення вольфрамових зразків до (a) і (b) і після (c) і (d) опромінення атомами з енергією 5 keV флюенсом $2.0 \cdot 10^{16}$ атом / m^2 . Чорною стрілкою відзначена площина $\{321\}$, що досліджувалась. Білими стрілками відзначені адатоми, що утворилися в результаті опромінення.

чого локальне збільшення в цьому напрямку виявляється на 30% меншим. Відповідно, довжина рядів $\langle 111 \rangle$ в 1.3 рази більше, ніж розраховане значення, яке отримано без урахування анізотропії випаровування. Знання локальних збільшень дає можливість визначити реальну форму тераси і позиції адатомів, що опинилися на поверхні в результаті опромінення [262].

На рис.7.9 наведено схематичне зображення, на якому в одне зведені позиції адатомів, що з'явилися на площині $\{321\}$ в процесі 26 окремо проведених опромінь атомами гелію сумарним флюєнсом $5.2 \cdot 10^{17}$ атом/ м^2 . Ось координат x орієнтована уздовж кристалографічного напрямку $\langle 111 \rangle$, а вісь y - вздовж напрямку $\langle 541 \rangle$.

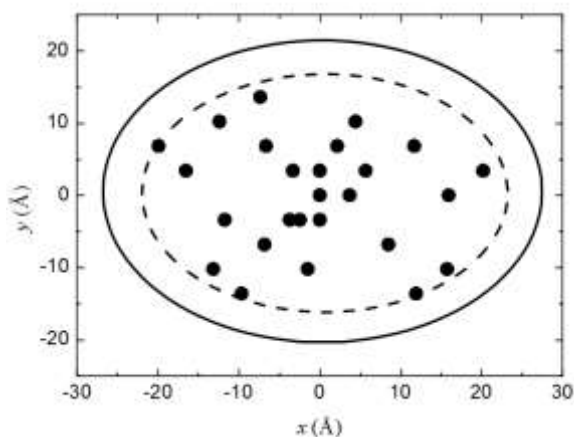


Рис.7.9. Розподіл адатомів, що утворилися на терасі $\{321\}$ в процесі послідовних опромінь атомами гелію сумарним флюєнсом $5.2 \cdot 10^{17}$ атом / м^2 , який демонструє існування поблизу атомної сходинки (зазначеної суцільною лінією) зони з нульовою концентрацією адатомів. Внутрішня межа порожній зони відзначена пунктирною лінією.

Рис. 7.9 демонструє наявність зони з нульовою концентрацією адатомів поблизу атомної сходинки. Суцільна лінія відповідає усередненому по всіх спостереженнях положенню еліптичної атомної сходинки, що обмежує тераси досліджених фасеток $\{321\}$. Пунктиром відзначена внутрішня межа «порожній» зони. Відзначимо, що через анізотропію локального збільшення поблизу полюса

<321> еліптичність сходинки на схемі, яка була розрахована (рис.7.9), є більш вираженою, ніж на реальному іонному зображенні (рис. 7.8).

Аналогічні, вільні від адатомів зони, спостерігалися в експериментах з напиленням атомів на вільну поверхню металів, де було встановлено, що при низьких температурах існування порожніх зон пов'язане з процесами перехідної поверхневої дифузії. Бо в цьому разі термічно активовані дифузійні процеси суттєво пригнічені [364]. Перехідна поверхнева дифузія стимулюється виділенням енергії адсорбції при конденсації атома, яка передається цьому ж атому і решітці протягом короткого проміжку часу (близько пікосекунд). Ця енергія може короткочасно активувати процес поверхневої міграції конденсованих атомів. Виявлення в даній роботі порожніх зон на поверхні, що опромінювалась, також може вказувати на існування процесів, схожих з процесами перехідної поверхневої дифузії, але викликаних бомбардуванням атомами гелію. Аналогія пов'язана з тим, що атоми, які зазнають латеральних зміщень, в процесі свого руху залишаються в межах приповерхневої потенційної ями в зоні силової взаємодії з решіткою. Нормальна компонента кінетичної енергій такого атома не перевищує поверхневої енергії зв'язку. В іншому випадку він був би розпорошений. Рух такого атома носить квазібалістичний характер, що передбачає на початковій стадії зміщення в напрямку отриманого імпульсу, а в кінці дифузійне переміщення, яке мало залежить від напрямку початкового руху. Поява короткочасної дифузійної рухливості атома в момент остаточної термалізації пов'язана з виділенням деякої частини енергії адсорбції. На цій стадії напрямок переміщення визначається тільки структурою і енергетикою поверхні. Наявність енергетичних скатів і бар'єрів, що виникають в результаті взаємодії адатомів зі сходинками, може привести до перерозподілу потоків адатомів в сторону більш вигідних позицій. Наприклад, до центральних ділянок фасеток, як це було виявлено в даному експерименті, або в напрямках до атомних сходинок чи від них, де адатоми можуть підлаштовуватися або навпаки

відштовхуватися. Таким чином, виявлену в експерименті відсутність атомів на периферійній частині фасетці можна пов'язати з процесами, описаними вище.

Ширина порожньої зони на фасетці $\{321\}$ вольфраму становить $5 \pm 2 \text{ \AA}$. Було проаналізовано позиції адатомів відносно атомних сходинок. Розподіли f адатомів, що утворилися на межі $\{321\}$ в результаті опромінення, по відстаням c до атомних сходинок в двох основних кристалографічних напрямках $\langle 111 \rangle$ (a) і $\langle 541 \rangle$ (b) представлені на рис. 7.10. Суцільні лінії відповідають експериментальному розподілу адатомів, пунктирні - модельному, який побудований в припущенні рівномірного хаотичного розподілу адатомів на терасі $\{321\}$ та відсутності радіаційно-стимульованої перехідної поверхневої дифузії. Зрозуміло, що модельна функція розподілу адатомів пропорційна $2\pi(r_0 - c)$, де r_0 - локальний радіус кривизни атомної сходинок.

Зіставлення експериментальних і розрахункових залежностей функцій розподілу адатомів по відстаням до атомних сходинок виявляє наявність невідповідності вже при значеннях c , які істотно перевищують ширину порожньої зони. Це свідчить про те, що дифузійні шляхи адатомів радіаційного походження можуть досягати 6 міжатомних відстаней. Для відстаней до сходинок в напрямку $\langle 111 \rangle$ (рис. 7.10, a) суттєві відхилення спостерігаються при 19 \AA , а в напрямку $\langle 541 \rangle$ (рис. 7.10, b) вже при 13 \AA . Ця різниця вказує на існування анізотропії перехідною радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії адатомів на площині $\{321\}$ вольфраму. Підвищені значення дифузійних шляхів в напрямку $\langle 111 \rangle$ можуть бути пов'язані з особливостями, поверхневого потенційного рельєфу грані $\{321\}$, де атомні канавки орієнтовані уздовж цього напрямку [262].

Таким чином, за допомогою методу польовий іонної мікроскопії на атомному рівні вивчена ерозія поверхні вольфраму під дією бомбардування атомами гелію з енергією 5 кеВ . Встановлено, що в процесі бомбардування відбувається переважна локалізація радіаційних адатомів в центральній частині терас на площині $\{321\}$ з

майже нульовою їх концентрацією поблизу атомних сходинок. Така наявність порожніх зон може свідчити про існування перехідної поверхневої дифузії в умовах низькоенергетичного опромінення. Виявлено анізотропію радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії, яка пов'язана з атомною структурою поверхні. Показано, що елементарні дифузійні шляхи адатомів радіаційного походження можуть досягати 6 міжатомних відстаней і суттєво залежать від кристалографічного напрямку.

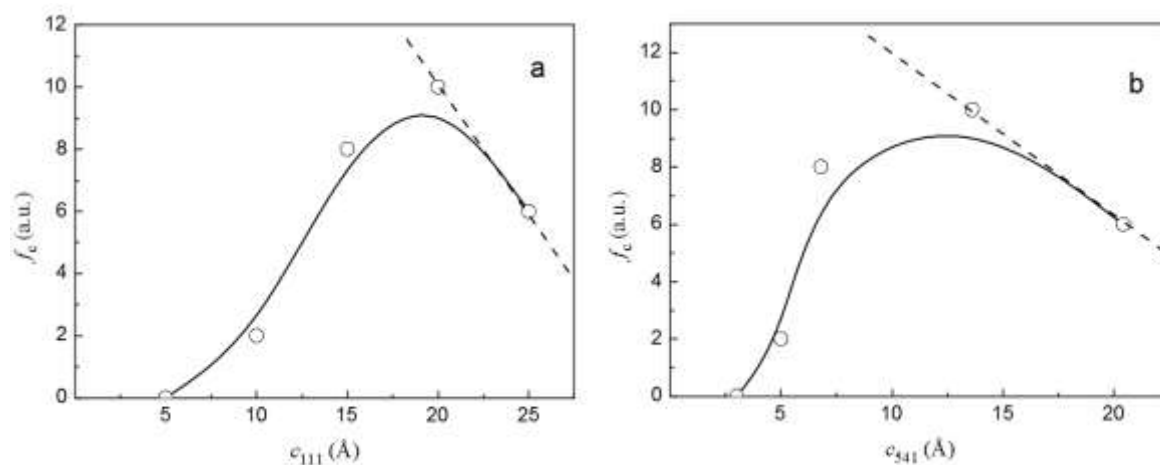


Рис.7.10. Розподіл адатомів на площині $\{321\}$ вольфраму, що утворився в наслідок бомбардування атомами гелію з енергією 5 кеВ флюєнсом $5.2 \cdot 10^{17}$ атом/м², по відстаням S до атомних сходинок в напрямках $\langle 111 \rangle$ (a) і $\langle 541 \rangle$ (b).

7.1.4. Радіаційно-індукований воїдїонний механїзм колективного масопереносу на поверхні вольфраму

Методика проведення ПМ-експериментів і опромінення в камері мікроскопа описана в розділі 2. МД-модельовання опромінення проводилося з використанням програмного пакета Kalypso (версія 3.2), для модельовання взаємодїй падаючих частинок з твердими тілами [367] (див. Розділ 2).

ПМ-експерименти показали, що на поверхні вольфраму, який бомбардується атомами He з енергією 2-5 кеВ, поряд з окремими вакансіями та їх двовимірними і одновимірними кластерами, орієнтованими вздовж найбільш щільноупакованого

напрямка $[262,360,361]$, виникають лінійні кластери вакансій, витягнуті уздовж $\langle 100 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$. На рис. 7.11 показані ПІМ зображення до (а) після (б) опромінення атомами He (5 кеВ) до дози $3,0 \times 10^{16}$ атом м^{-2} і після польового випаровування

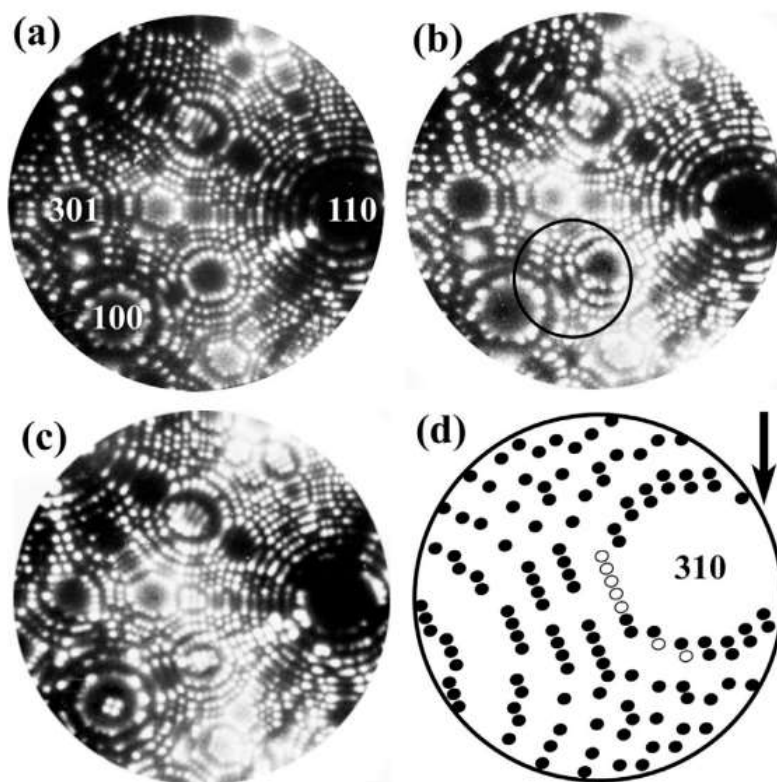


Рис. 7.11. ПІМ-зображення *W* кристалітів до (а), після (б) опромінення атомами He до дози $3,0 \times 10^{16}$ атом м^{-2} та після випаровування одного атомного шару (110) (с). Схема ділянки поверхні (d) в межах окружності на мікрофотографії (b). Стрілка вказує напрямок опромінення.

одного поверхневого шару (с). Зображенню ПІМ зразка з радіусом кривизни 36 нм, яке отримане при робочій напрузі 5,8 кВ, відповідає напруженість поля 44 В нм^{-1} . Рис.7.11,d демонструє схему області, яка обведена окружністю на мікрофотографії (b). На схемі відкриті кружечки відповідають лінійному ланцюжку розпоросених атомів. Стрілка вказує напрямок падіння пучка. Порівняння ПІМ-зображень на рис.7.11,a та рис.7.11,b показує результат розпоросення атомного ряду $[001]$ на терасі (310), який може розглядатися, як поява поверхневого

вакансійного ланцюжка в результаті бомбардування атомами He. Після польового випаровування одного атомного шару (110) ідеальна атомна структура поверхні зразка відновлюється (рис.7.11,с). Формування аналогічного ерозійного рельєфу при опроміненні атомами He з енергією в декілька кеВ раніше було виявлено на канальних поверхнях вольфраму {211} і {321} (див. підрозділ 7.1.3)

ПМ-зображення на рис. 7.12 показують типову картину після зіткнення атома He з енергією 5 кеВ з кристалом вольфраму в області фасетки (233) до (а) і після (б) опромінення до дози $2,8 \times 10^{16}$ атом m^{-2} . Білі стрілки вказують на атоми, які будуть розпоршені і відсутні на наступному зображенні (б). Чорна стрілка показує напрямок падіння пучка гелієвих атомів. Фасетка (233) складається з чотирьох [011]

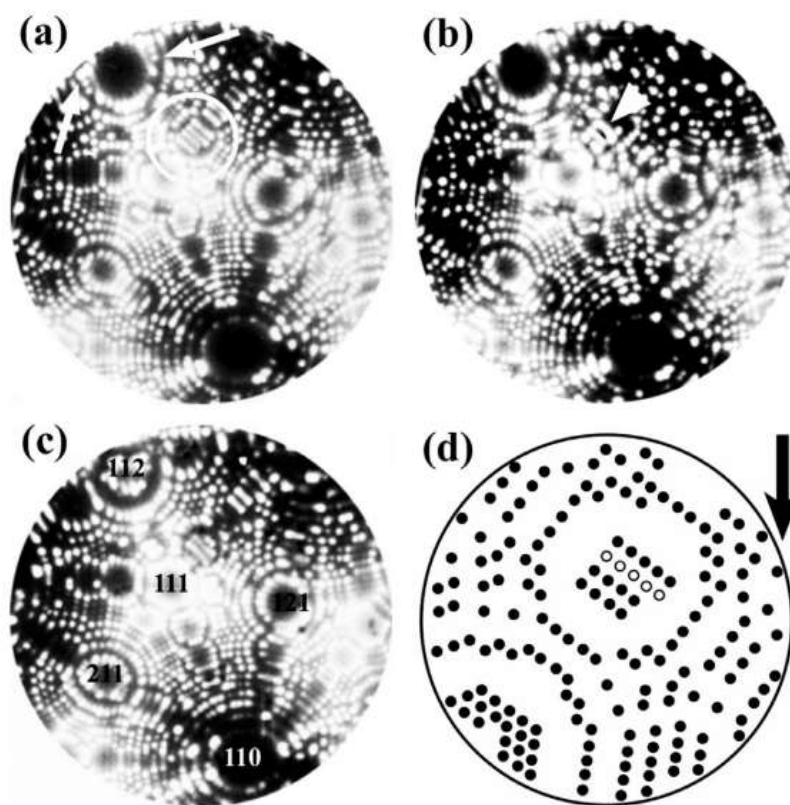


Рис. 7.12. ПМ-зображення W-кристалітів до (а) після (в) бомбардування атомами He до дози $2,8 \times 10^{16}$ атом m^{-2} та після випаровування одного атомного шару (110) (с). Схема (d) ділянки поверхні в межах окружності на мікрофотографії (а). Стрілка вказує напрямок опромінення.

атомних рядів (обведена колом на рис.7.12,а та d). Ця грань складається з 18 атомів на терасі, де чітко помітні окремі ряди атомів. Комп'ютерне модельне зображення поверхні, що показане на рис.7.12,d, отримано в рамках геометричної моделі формування ПМ-зображень [40], і відповідає області (233), що обмежена колом на рис.7.12,а. Відкриті кружечки демонструють $\langle 110 \rangle$ ряд поверхневих атомів, які були вилучені при подальшому опроміненні, створюючи ланцюжок поверхневих вакансій. Головка стрілки на рис.7.12,в вказує на вигнутий атомний ряд, найближчий до вилученого атомного ланцюжка. Слід припустити, що вигин атомного ряду, який спостерігається, можна розглядати, як релаксаційний відгук на формування поверхневого вакансійного ланцюжка, що включає в себе 5 розташованих у ряд сусідніх вакансій. Як видно з рис.7.12, польове випаровування одного атомного шару відновлює ідеальність атомної структури поверхні. Отже, описані тут радіаційні ефекти локалізовані виключно в першому атомному шарі.

У цих експериментах серію ПМ-зображень поверхні, що опромінювалася, можна отримати тільки з інтервалами, які відповідні часовому масштабу атомної еволюції поверхневого рельєфу. Відображення короткоживучих перехідних станів принципово неможливо. З цією метою використовувалося МД-моделювання процесу опромінення атомами He з енергією 2 та 5 кеВ, які бомбардували кристаліт нормально поверхні. Ми акцентували свою увагу на терасах W (110) з лінійними вакансійними ланцюжками і поверхневими атомними сходишками, які мають істотний вплив на поверхневу дифузію, оскільки в процесі випадкових блукань дифундуючи атоми [368] не можуть уникати зустрічі зі сходишками.

На рис.7.13 показана серія кадрів з типового прогону МД-моделювання, що ілюструє морфологічну атомну перебудову тераси (110) з вакансійним ланцюжком [001] в пикосекундному (а)-(с) часовому інтервалі після удару гелія, який індукував цю перебудову, а також релаксаційні зміщення (d), що були виявлені в цьому моделюванні. Точка удару атома He (2 кеВ) на поверхні відзначена білим кружком на рис. 7.13а. Атомні зміщення, що спостерігалися в наших МД-експериментах

були нормальні до лінії ланцюжка на обох широких терасах, що розташовані по обидві сторони від вакансійного дефекту.

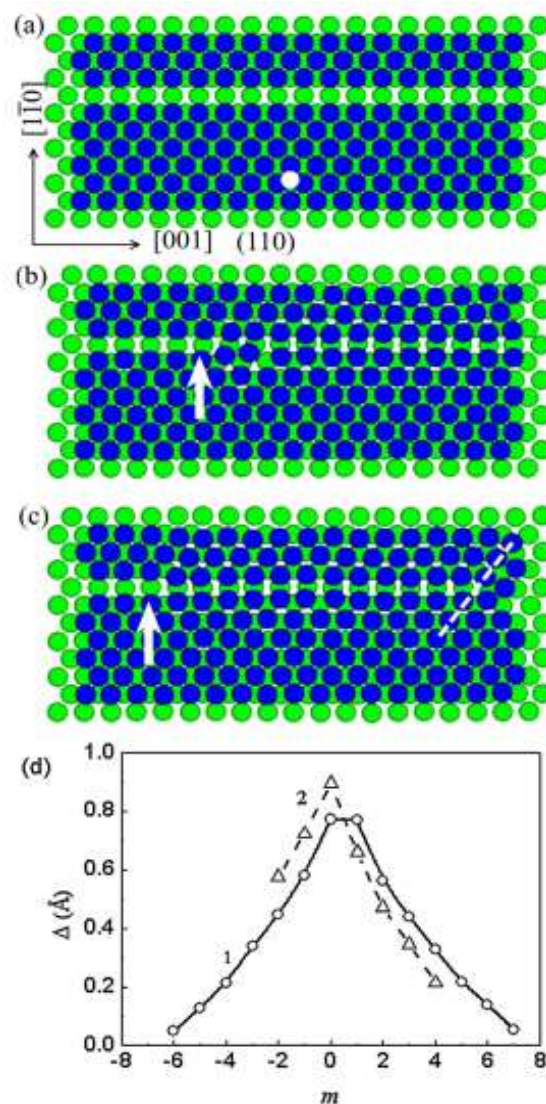


Рис.7.13. Релаксаційні атомні зміщення поблизу лінійного вакансійного кластера $\langle 100 \rangle$ на площині $W \{110\}$, викликані одиночним ударом атома He (2 кеВ) поблизу краю атомної сходинок $\langle 100 \rangle$, виявлені за допомогою МД-моделювання при різних часових кроках: (а) 0 пс , (в) 2,49 пс , (с) 3,98 пс. (d) - відповідні розрахункові зміщення, нормальні до лінії вакансійного кластера у разі його розташування по центру широкої тераси (1) і для асиметричної конфігурації (2), після повної релаксації. Білі стрілки вказують на передній фронт релаксації. Показані тільки дві верхні атомні площини $\{110\}$, де темні кружечки - атоми верхнього шару; світлі кружечки - атоми другого шару.

Початкова конфігурація включала в себе ланцюжок вакансій на поверхні (показаний на фіг.7.13,а), який проявляв структурну стабільність щонайменше протягом періоду в 1нс при 20 і 300 К. Висока стабільність таких ланцюжків також спостерігається в низькотемпературних ПІМ-експериментах (показано на рис .7.11). Однак лінійні вакансійні ланцюжка несподівано виявилися нестійкими під впливом пучка He атомів. У більшості випадків один удар He (2-5 кеВ), за яким відбувається тимчасова затримка Δt (близько 1 пс) при новій локальній температурі, запускає процес релаксації лінійного вакансійного ланцюжка. Цей процес значно зменшує відстань між сусідніми з ланцюжком атомними рядами по обидві його сторони, приводячи одночасно до збільшення відстані (розрядці) між іншими рядами тераси.

Для розрахунку ефективної енергії активації ΔE атомних стрибків між найближчими до ланцюжка з N вакансій метастабільними положеннями, початкова температура T , що відповідає запуску цього процесу релаксації, визначалася в окремих експериментах без радіаційного впливу. Процес починався зі стрибка будь-якого атома з $2N$ найближчих положень. Ми повторювали цей вимір 10 разів, щоб визначити початкову температуру, яка склала 1150 К. Враховуючи, що дебаєвська частота для вольфраму дорівнює $\omega_D = 4,05 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, коефіцієнт у формулі Аррениуса (частота спроб) дорівнює $\omega_D / 2\pi$, а час очікування стрибка даного атома дорівнює $2N \Delta t$, енергія активації оцінювалася за цими значеннями температури T_{on} та середнього часу затримки Δt з використанням розгляду Аррениуса [369]:

$$\Delta E = k_B T_{on} \ln \left(\frac{\omega_D N \Delta t}{\pi} \right). \quad (7.1)$$

Для описаного релаксаційного процесу знайдена енергія активації склала $0,603 \pm 0,036$ еВ. Це значення нижче нижньої межі розрахованої величини енергії активації поверхневої дифузії вольфраму [364]. Релаксація ланцюжка всередину величиною $0,9 \text{ \AA}$ (рис.7.13,d), яку ми спостерігали, на порядок більше, ніж для одиничної вакансії. Нормальні до ланцюжка непружні релаксаційні зміщення

(більше 0,1 Å) в напрямку $[0\bar{1}1]$, плавно змінювалися в межах п'яти міжатомних відстаней в обох напрямках від ланцюжка, що створювало розряджену поверхневу структуру зі зниженою щільністю атомів. Релаксація, яка індукована ударом, являє собою розтягнутий у просторі і часі процес, фронт якого поширюється з великою швидкістю уздовж вакансійного ланцюжка. Як показано стрілками на рис. 7.13 (b) і (c), процес релаксації поширюється так само, як рух застібки блискавки, що просувається справа наліво. Швидкість фронту релаксації становить близько 420 м/с, що на порядок менше теоретичної поздовжньої швидкості звуку в вольфрамі ($5,2 \times 10^3$ м/с).

На пізніх стадіях зрелаксований вакансійний ланцюжок можна розглядати, як зв'язку делокалізованих вакансій, що розташовані вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$, який показано штриховою лінією на рис. 7.13 (c). Зауважимо, що ці зміщення істотно більше, ніж для однієї вакансії, навколо якої атоми тільки трохи зміщуються. Атоми першої координаційної сфери звичних вакансій релаксують всередину на 0,07 Å, а решта сусідніх релаксують назовні на 0,04 Å. Добре відомо, що в одиничному краудіоні зміщення, викликані міжвузловим атомом, розподілені уздовж щільноупакованого кристалографічного напрямку $[370-372]$. На цій підставі Мацукава і Зінкль висловили думку [373], що подібно краудіонам об'єднання вакансій в кластери може призводити до виникнення делокалізованих в щільноупакованому напрямку вакансій, які можуть бути названі воїдіонами або анти-краудіонами [374-376].

На фіг.7.14а показана повністю зрелаксована атомна структура поверхневого вакансійного ланцюжка $[001]$ з рухомим поверхневим воїдіоном (показаний пунктирною лінією). Рисунок демонструє серію кадрів одного МД-прогону, яка ілюструє типове самолікування лінійного вакансійного ланцюжка одновимірним швидким рухом воїдіонів. Атом, розташований на найближчий до кінця вакансійного ланцюжка ділянці, заповнює вакансію, послідовно витискуючи порожнечу назовні, що утворює кінк на зовнішній атомній сходинці тераси.

Вакансія ефективно переміщається на крок, який зумовлює скорочення ланцюжка. Динаміка руху атомів у воїдїонї характеризується наявністю когерентної моди, де воїдїон призводить до синхронного зсуву групи атомів, що охоплює кілька міжатомних відстаней. Поверхневий воїдїон просувається вздовж напрямку $[111]$ на 6-8 міжатомних відстаней і може рухатися в цьому напрямку досить малими

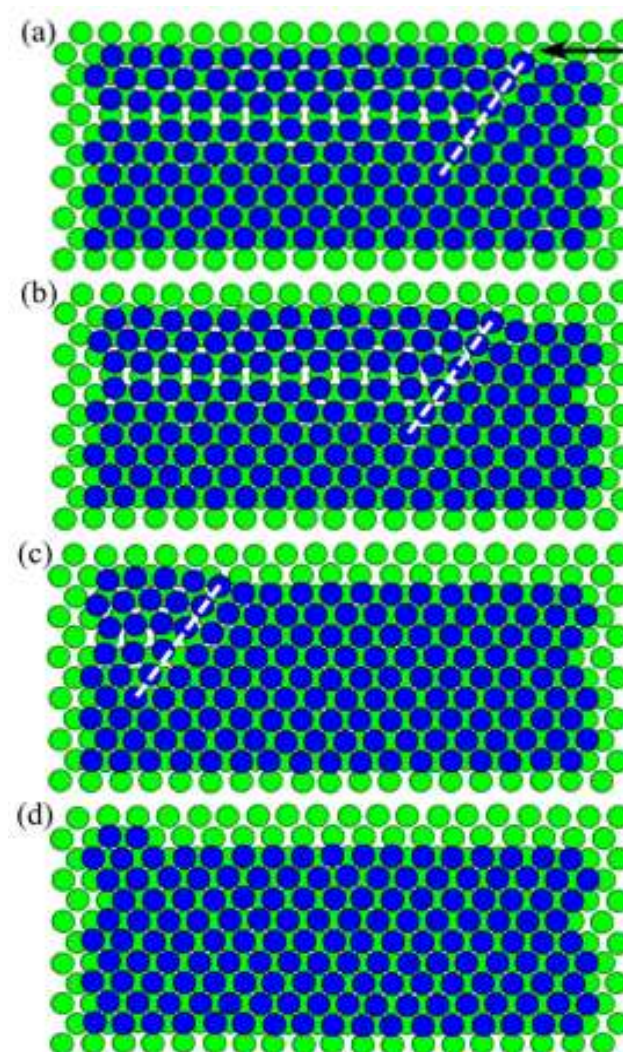


Рис.7.14. Послідовність кадрів МД-модельовання, що показує шлях узгодженого масопереносу шляхом когерентного зсуву поверхневих воїдїонів (зазначених пунктирними лініями), на різних часових кроках: (а) 5,03 пс, (б) 5,42 пс, в) 8,01 пс і (д) 9,95 пс. Пунктирні лінії, орієнтовані вздовж напрямку $[1 1 0]$, відзначають послідовні положення воїдїонів, що рухаються. Стрілка показують напрямок руху кінка (злам сходинок).

(суббанстремними) змінами положення атомів. Зміщення поверхневого воїдіона уздовж щільноупакованого напрямку закінчується перетворенням його в локалізовану вакансію з утворенням на атомній сходинці зламу. Послідовні зрушення сусідніх поверхневих воїдіонів уздовж суміжних щільноупакованих рядів призводить до зміщення зламу уздовж ступені в напрямку, показаному стрілкою на рис.7.14,а. Тангенціальне зміщення такого зламу вздовж атомної сходинки, як показано на рис.7.14 генерує бічний зсув цілої групи з 51 атома на величину, яка дорівнює міжатомній відстані $1/2 [0\bar{1}1]$.

МД-моделювання показало, що середня швидкість поверхневих воїдіонів в напрямку $[100]$ становить $2,3 \times 10^3$ м/с, що є суттєвою частиною поздовжньої швидкості звуку. Велика рухливість атомів в воїдіонах пов'язана зі значним локальним нагрівом, обумовленим вивільненням енергії під час процесу релаксації. На основі статистичного спостереження за 100 випадково вибраними моментами часу для одного атома в рухомому воїдіоне середнє значення кінетичної енергії дорівнювало 0,148 еВ. Максимальне зареєстроване значення кінетичної енергії атома в воїдіоні склало 0,396 еВ. Ці значення на два порядки вище, ніж у віддалених від воїдіона областях. Вивільнення енергії формування вакансійного ланцюжка призводить до багатоатомного, самопідтримуючого механізму поверхневої дифузії.

Для підтвердження запропонованої концепції багаторазово було проведено МД-моделювання за описаним вище сценарієм на молібденових кристалах різного розміру і форми. Типові морфологічні зміни, викликані ударним іонним впливом, що спостерігаються на поверхні $\{110\}$ Мо з вакансійним ланцюжком $\langle 100 \rangle$ поблизу краю атомної сходинки, послідовно показані на кадрах МД-моделювання на рис.7.15 в різні моменти часу. На відміну від структури поверхні, показаної на рис.7.13 і рис.7.14, форма тераси, яка досліджувалась, була вибрана не прямокутною, а мала закруглені края атомної сходинки, що більш типово для умов ПМ-експерименту. Місце удару He (1,5 кеВ) відзначено білим кружком на рис.7.15а; темні кружечки являють собою атоми першого поверхневого шару, а

світлі кружечки позначають атоми другого шару. Як результат енергії збудження в наслідок падіння атома He на поверхню поблизу точки удару спостерігаються атомні зміщення, які є перпендикулярними до вакансійного ланцюжка $\langle 100 \rangle$. Цей процес релаксації, що викликаний ударом, дуже близький до такого ж процесу,

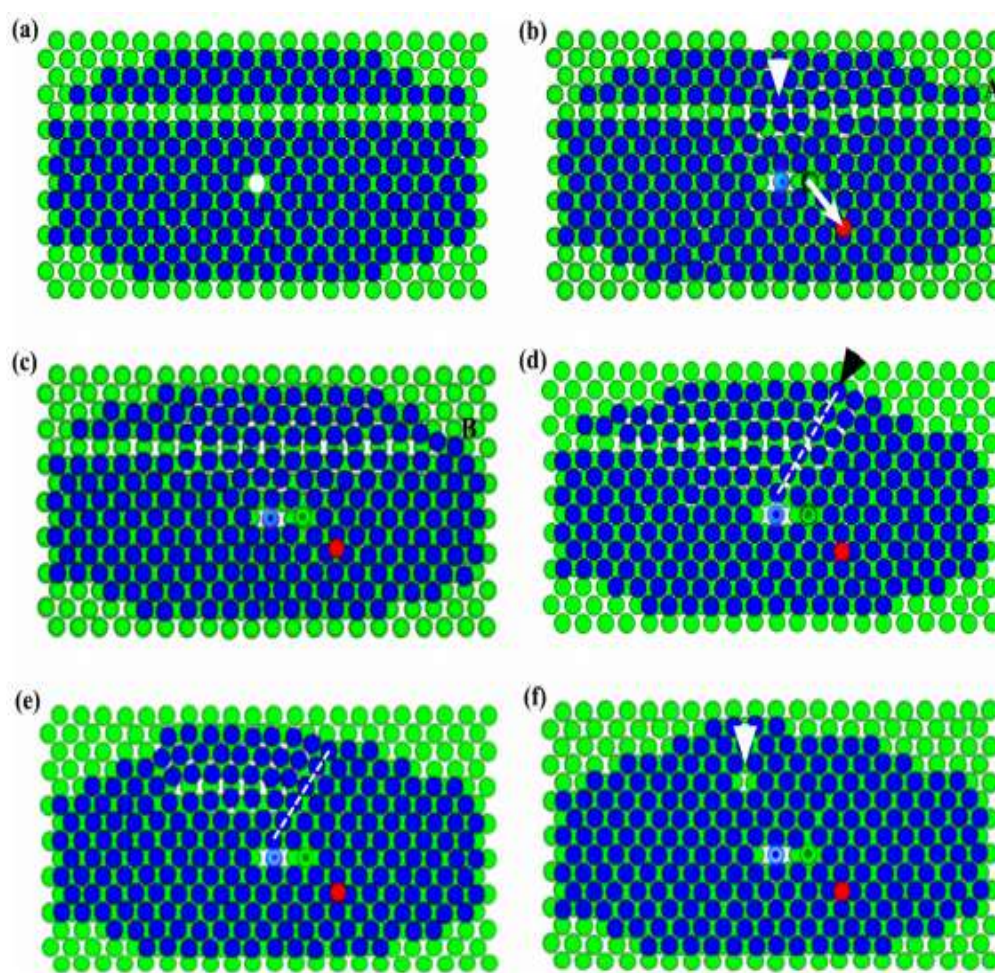


Рис. 7.15. Послідовність кадрів МД-моделювання, що показує морфологічні зміни на терасі $\{110\}$ Mo в околиці лінійного вакансійного ланцюжка $\langle 100 \rangle$, викликані ударом атома He (1,5 кеВ), в різні часові моменти: (a) 0 ps, (b) 0,952 ps, (c) 1,74 ps, (d) 3,12 ps, (e) 4,61 ps і (f) 6,59 ps. Місце удару показано білим кружечком (a). Поверхневі воїдіони відзначені пунктирними лініями. Головка стрілки (b) показує релаксаційні атомні зміщення; чорна стрілка (d) вказує напрямом колективних атомних зрушень. Головка стрілки (f) показує одиночну поверхневу вакансію.

як і на вольфрамі (рис.7.13). Удар Не призводить до появи послідовності заміщуючих зіткнень, що супроводжуються зсувами атомів з першого шару в другій, і навпаки (відзначені центрованими колами). Темно-сірий кружечок показує положення адатома, що виник в результаті таких заміщень. Стрілка на рис.7.15b позначає вектор стрибка цього адатома, який дорівнює $6,8 \text{ \AA}$.

У цьому МД-модельованні також була виявлена надзвичайно висока релаксація поблизу вакансійних ланцюжків $\langle 100 \rangle$ на терасах $\{110\}$. Релаксовані вакансійні ланцюжка можна розглядати як двовимірні зв'язки вакансій, які розтягнуті вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$. Ці делокалізовані ланцюжково-подібні розряджені конфігурації атомів на поверхні Мо дають узгоджений бічний зсув великих груп атомів на величину міжатомної відстані. МД-модельовання виявило два типи адсорбційних положень власних адатомів на поверхні $\{110\}$ Мо: метастабільні в трехатомної лунці (рис.7.15b,c) і стабільні в вузловій позиції по центру між чотирма поверхневими атомами (рис.7.15d, f).

Ці результати є в якісному узгодженні з розрахунками *ab initio* для звичайної термічно активованої поверхневої дифузії на площині ОЦК $\{110\}$ [364]. Істотно, що в разі наявності адатомів Мо і W на найбільш щільноупакованої поверхні (110), це призводить до найвищої швидкості поверхневої дифузії [364,368]. Однак в цих розрахунках немає змін позицій адатомів, які спостерігається на зображенні (рис.7.15d) і наступних (рис.7.15e,f), незважаючи на збудження поверхневих областей викликаного опроміненням. Але в той же час високошвидкісний перенос маси за допомогою воїдїонів має місце. Таким чином, виявлений воїдїонний механізм поверхневої дифузії можна вважати найбільш швидким на поверхні W і Мо.

Стрибок атома А (рис.7.15b) з його рівноважного положення в сусідню вакансію викликає анігіляцію крайньої вакансії в ланцюжку (положення В на рис.7.15 c). Порівняння рис.7.15d та e показує одновимірне когерентне зрушення лінійно-розрідженого ряду атомів (показаний пунктирною лінією) вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$. Стрілка на рис. 7.15d вказує напрямок такого лінійного зсуву, який можна

розглядати як елементарний акт самовідновлення (ліковування) лінійного ланцюжка вакансій шляхом одновимірного руху воїдїонів. Середня швидкість поверхневого воїдїона дорівнює $1,1 \times 10^{-3} \text{ м с}^{-1}$. Послідовні зрушення сусїдніх поверхневих воїдїонів з такою швидкістю призводять до тангенціальному зміщенню зламу уздовж краю сходинки, що ілюструється серією кадрів на рис.7.15 с-f. Бічний зсув зламів з обох сторїн, що показаний на цих кадрах, призводить до анігіляції всіх вакансій ланцюжка, за винятком однієї (показана стрїлкою на рис.7.15f). Слід зазначити, що в околиці однієї вакансії не спостерігається аномально високї релаксаційні зміщення. Це підтверджує висновок про те, що поодинокї вакансії в металах є чїтко локалізованї і не мають вигляд ізолюваного воїдїона [373].

Зїставлення прогонів МД-модельовання, якї показанї на рис.7.13-7.15 показує, що поле атомних зміщень поблизу вакансійних ланцюжків $\langle 100 \rangle$ має єдину структуру, яка являє собою деяку групу високо рухомих лінійних делокалізованих поверхневих вакансій. У феноменологічному розглядї такі розрїдженї вакансійні дефекти можуть бути також описанї як анти-кродїони в рамках моделї Френкеля-Конторової [377,378]. Ранїше аналогічні структури були виявленї в МД-дослідженнях [379] на рїзних межах зерен. Було показано, що на відмїну від вакансій в ідеальних кристалах, якї залишаються компактними, зерномежеві вакансії можуть бути делокалізованї в площинї межї зерна. Такї делокалізованї вакансії можуть мїгрувати шляхом зміщення кластерів рїзної конфїгурації, на додаток до одноатомних стрїбків. На відмїну від об'ємної дифузїї делокалізованї вакансії на межах роздїлу можуть індукувати зсувні колективні перебудови за участю кїлькох атомів.

Слід зазначити, що виникнення регулярних поверхневих вакансійних ланцюжків і рядів було виявлено ранїше при падіннї енергетичних частинок на кристал під дотичними кутами [262,360,361,380,381]. Лінійні вакансійні ланцюжки також можуть бути отриманї в результатї взаємодїї дислокацій протилежного знака,

розташованих в сусідніх площинах ковзання [381]. Тому можна припустити, що виявлений колективний механізм ударно-індукованої поверхневої дифузії, в основі якого лежить утворення і рух поверхневих воїдїонів, є досить загальним.

7.5. Далекодїюча взаємодїя радїаційно-генерованих власних мїжвузлових атомів з радїаційними адатомами

В експериментах, якї дослїджують поверхневі радїаційнї пошкодження, викликанї іонами [382] і прискореними атомами [383,354] інертних газів методами польової іонної мїкроскопїї та скануючої тунельної мїкроскопїї, було встановлено, що основним елементарним процесом поверхневої радїаційної ерозїї є виникнення радїаційних адатомів. Було показано, що радїаційно-генерованї адатоми вносять значний вклад в поверхневу дифузїю і, таким чином, вїдїграють істотну роль в радїаційних перебудовах поверхнї. Класична, термїчно активована, поверхнева дифузїя адатомів супроводжується утворенням вїдкритих двовимїрних (2D) структур з характерними позицїями мїж сусїднїми адатома, якї набагато перевищують вїдстань мїж найближчими атомами в металах і одновимїрних поверхневих ланцюжках адатомів [384-387]. Методами ПМ [388] і СТМ [391] було встановлено, що за таке самовпорядкування адатомів на поверхнї металу в 1D і 2D структури вїдповїдальна мїжатомна далекодїюча взаємодїя, яка пов'язана з особливостями електронної структури поверхнї [391-393]. Цї теоретичнї і експериментальнї результати вїдкрили можливїсть для дослїдження багатьох важливих ефектів на поверхнї металів, обумовлених непрямою взаємодїєю атомів.

Сучасне розуміння на атомному рївнї вїдгуку твердих тїл на опромїнення і взаємодїю поверхневих дефектів робить можливим розробку стїйких до радїацїї конструкційних матерїалів для сучасних реакторів дїлення і майбутнїх реакторів синтезу [394,395]. Зображення, одержанї за допомогою СТМ і ПМ, безпосередньо вїдображають теоретично передбачену дальнодїючу мїжатомну взаємодїю на

поверхні, але все ж не забезпечують прямого спостереження об'ємних (підповерхневих) областей. В даному підрозділі ми наводимо експериментальні докази існування в приповерхневої області кристалів вольфраму далекодіючої взаємодії між високорухливими міжвузловими атомами, що виникають при опроміненні, та поверхневими адатомами. Цей результат був отриманий за допомогою низькотемпературного ПМ, забезпеченого джерелом прискорених нейтральних атомів гелію до енергій в кілька кеВ (див. Підрозділ 2.2). Експерименти проводилися на зразках, охолоджених до температури (25 ± 2) К

В цьому дослідженні точність експериментальних даних ПМ обмежувалася числом радіаційних адатомів, що виникають при опроміненні, і кутової нерівномірністю латерального збільшення, яка властива всім ПМ [364]. Розмір граней $\{110\}$ в звичайних ПМ-дослідженнях, як правило, визначається з середнього лінійного збільшення. З метою врахування величини локального збільшення над щільноупакованими гранями оцінка розміру граней була уточнена і виправлена відповідно до процедури, описаної в ранніх ПМ - спостереженнях [364]. Для вольфрамових зразків лінійне збільшення на фасетці $\{110\}$ поблизу стереографічної центру зображення ПМ в 1,5 рази менше середнього збільшення між фасетами $\{110\}$ і $\{321\}$. Типовий діаметр граней $\{110\}$, які вивчалися, становив близько 80 \AA , що відповідало приблизно 10^3 атомам вольфраму.

У всіх експериментах *in situ* площина (110) на вершині кінчика зразка була нормальна до осі зразка і характеризувалася нульовим кутом падіння. Опроміненню піддавалася тільки бічна частина напівсферичних зразків. В результаті чого, в момент опромінення були відсутні прямі влучення атомів He, які могли б викликати серйозні пошкодження поверхні і розпорошення плоскої ділянки фасетки (110). Основним видом ушкоджень було поява на поверхні адатомів внаслідок виходу з решітки ВМА, що виникли в момент опромінення [354,382,383]. В кінцевому підсумку після бомбардування атомами He з енергією 5 кеВ ідеальної на початку, щільноупакованої поверхні (110) виявлявся двовимірний набір власних радіаційних

адатомів, що характеризується відносно відкритою структурою з типовими найближчими міжатомними відстанями, що перевищують 10 Å. Результати були отримані для адатомів, утворених виходом на поверхню високорухливих при 25 К міжвузлових атомів [396].

Несподівано виявилось, що істотна частина адатомів радіаційного походження на поверхні (110) W є об'єднаної в лінійні ланцюжки одноатомної ширини. ПМЗ-зображення на рис.7.16 демонструють такі лінійні ланцюжки, що сформовані атомами вольфраму, які вийшли на поверхню під час опромінення гелієм з енергією 5 кеВ до флюєнса (б) $3,5 \times 10^{12}$ атомів/см² і (с) $7,0 \times 10^{12}$ атомів/см². Бомбардування гелієвим пучком проводився в напрямку майже

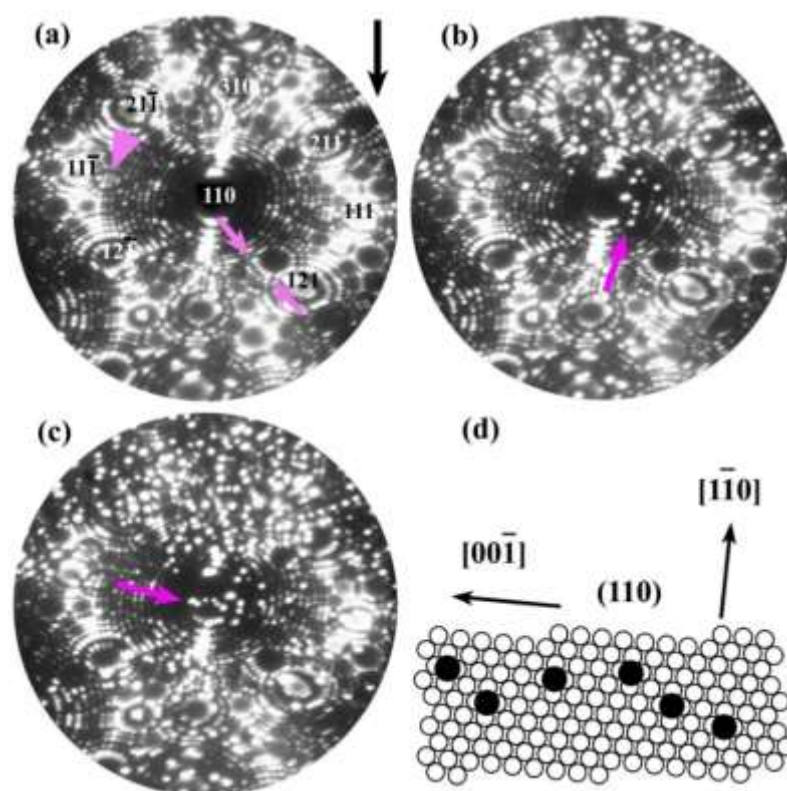


Рис.7.16. Радіаційно-індуковане утворення лінійних ланцюжків з власних атомів вольфраму на поверхні фасетки (110). ПМЗ-зображення фасетки (110) (а) до і (б) після опромінення атомами He до флюєнсу $3,5 \times 10^{12}$ атомів / см² та (с) $7,0 \times 10^{12}$ атомів / см² і (д) відповідна схема.

перпендикулярному осі зразка (показано чорною стрілкою на рис.7.16а). Дві рожеві стрілки на рис. 7.16а показують повністю розрізнену групу атомів на краю площині $\{321\}$. Добре розрізняються атомні ряди $\langle 111 \rangle$ в цій площині з відстанню $6,82 \text{ \AA}$, що використовувалися для калібрування локального збільшення ПМ-зображення. Відзначимо, що атомні ряди $\langle 110 \rangle$ на фасетці $\{321\}$, показані стрілкою на рис.7.16а, не розрізняються. Отже в умовах нашого експерименту міжатомну відстань $4,47 \text{ \AA}$ (відстань між атомними рядами на фасетці $\{211\}$) слід розглядати як межа розрізнення. Польове іонне зображення на рис.7.16б показує типову коротку ланцюжок з радіаційних адатомів на фасетці $\{110\}$ (вказана стрілкою). Ланцюжок не є строго орієнтованої в напрямку щільної упаковки на поверхні плоскої фасетки $\{110\}$. Ланцюжок на рис.7.16 (с і d) має ламану конфігурацію із загальною орієнтацією, що не відповідає жодному з нізкоіндексних напрямків фасетки, яка досліджувалась. Відзначимо, що виникнення одновимірних утворень з адатомів відбувається у відсутності спрямованої анізотропії дифузійних стрибків на фасетці (110) [364]. Міжатомні відстані в цьому ланцюжку варіюються в межах від $7,7$ до $11,3 \text{ \AA}$. Як і в випадку термічно активованої поверхневої дифузії середня міжатомна відстань між атомами ланцюжка, мабуть, відповідає, положенню енергетичних мінімумів при дальнодіючої взаємодії МВА, що виходять на вільну поверхню, з адатомами, які утворилися раніше. Наші результати дозволяють припустити, що високорухомий міжвузловий атом, який мігрує до поверхні [396], відчуває відштовхування за рахунок дальнодіючого потенціалу, що створює адатом. Слід зазначити, що в звичайних експериментах по дифузії адатомів вольфраму по поверхні $\{110\}$ [388,393,397] формування таких лінійних ланцюжків атомів не було виявлено .

ПМ-зображення, представлені на рис.7.17, ілюструють формування структур з адатомів, що мають характерні міжатомні проміжки, які набагато перевищують відстані між найближчими сусідніми атомами в вольфрамі. У

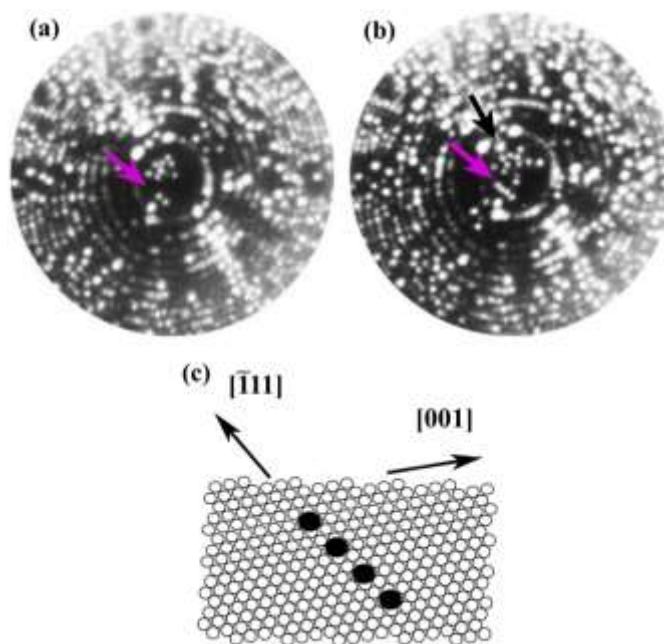


Рис. 7.17. Формування структур з відкритою поверхнею і ланцюжків адатомів на площині (110) W при опроміненні атомами He 5 keV флюєнсом (a) $2,5 \times 10^{13}$ атомів / см^2 (рожева стрілка вказує на місце подальшого виходу ВМА), (b) флюєнсом $4,0 \times 10^{13}$ атомів / см^2 (чорна стрілка вказує на нерозрізнену пару адатомів) і (c) схематичне уявлення ланцюжка адатомів.

наведеній серії зображень бомбардування гелієм проводилося в напрямку $[111]$. На рис.7.17 (a і b) можна спостерігати окремі адатоми вольфраму, які на фасетці (110) утворюють випадкову двовимірну структуру із середніми проміжками між адатомами близько 10 Å. В окремих випадках було зареєстровано кілька пар адатомів, які були нерозрізнені на ПМ-зображенні. Такі нерозрізнені пари характеризуються істотним збільшенням видимих на зображенні розмірів (показано чорною стрілкою на рис.7.17b). Рис.7.17 ілюструє формування лінійного ланцюжка адатомів, орієнтованого вздовж напрямку щільної упаковки $\langle 111 \rangle$. Порівняння зображень (a) і (b) показує, що подовження ланцюжка відбувається за рахунок нових МВА, що виходять на поверхню, які підлаштовуються переважно до кінців ланцюжка. Візуально спостерігається зменшення міжатомної відстані [порівняйте зображення ланцюжків на (a) і (b)] яке є результатом існування залежності

локального лінійного збільшення від числа атомів в ланцюжку [398]. У ранніх ПІМ дослідженнях по поверхневої дифузії також були виявлені одновимірні поверхневі структури, що складаються з окремих ланцюжків шириною в один атом [364,384]. Слід звернути увагу, що дифузійне вбудовування адатомів в поверхневі ланцюжки саме на кінці, визначалося існуванням ефекту дальнодіючої непрямой атомної взаємодії.

Щоб отримати детальну інформацію про взаємодію між адатомами і МВА, що виходять на поверхню, ми проаналізували ймовірність заняття адатомами поверхневих позицій у вигляді радіальної функції розподілу (рис.7.18). Розподіл парних відстаней залежить від атомної топографії, форми і розміру фасетці, яка досліджується [364,389,390]. Було визначено розподіл пар адатомів, що виникають

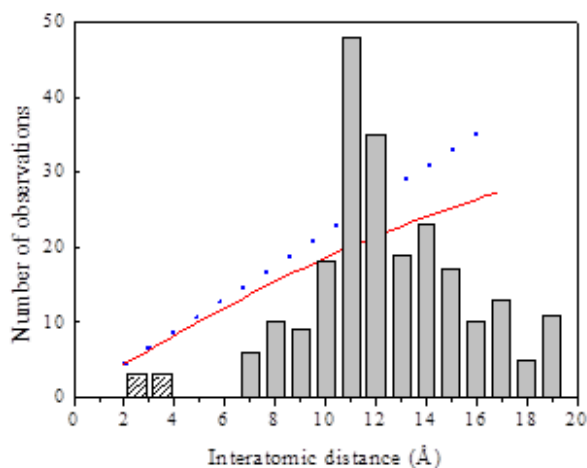


Рис.7.18. Гістограма розподілу пар адатомів, що генеруються опроміненням на майже круговій фасетці $W \{110\}$. Заштриховані стовпчики представляють нерозрізнені пари адатомів з щільною упаковкою. Пунктирна лінія відповідає випадковому розподілу на необмеженій поверхні; суцільна крива відображає розподіл невзаємодіючих адатомів на круглій фасетці.

при опроміненні, по відстанях шляхом підрахунку тільки найближчих розташувань. Враховувалися тільки ті випадки і відстані між двома адатомами, коли були

відсутні інші адатоми ближче, ніж r . Таким чином, для низького покриття адатомами (менше 0,01 моношару) малюнок ерозії, що досліджувався (рис.7.16 і 7.17) є задовільним наближенням до умови ізольованості двох адатомів. Для відстаней менших 10 \AA , які відповідають максимуму ймовірності знаходження адатомів, передбачається, що між адатомами буде істотне відштовхування, перш ніж вони стануть пов'язаними в димер хімічною короткодіючою взаємодією на відстані меншій, ніж відстань відсічення потенціалу парної взаємодії (близько 5 \AA). Плями великого розміру (наприклад, рис.7.17b), відповідні близьким нерозрізненим парам адатомів, були виявлені на зображеннях тільки 6 разів (рис. 7.18, заштриховані стовпчики) в даній серії з 239 спостережень адатомів. Статистично ж достовірний максимум міжатомних проміжків між адатомами проявляється при 11 \AA . Таким чином, проміжок між 5 і 11 \AA можна розглядати, як область дальнодіючого відштовхування. З польових іонних зображень відстані визначалися з точністю $\pm 2 \text{ \AA}$.

На рис.7.18 показані експериментальні результати тільки для адатомів, які розділені відстанями менш ніж 20 \AA . Для оцінки можливої періодичної поведінки парного розподілу адатомів при великих відстанях, що спостерігалось в експериментах по відпалу [364], отримані статистичні дані не підходять через обмеженість поля спостереження площею фасетки. Оціночний вид розподілу, який відповідає випадковому розподілу адатомів на великих за площею фасетках, у відсутності взаємодії між адатомами показаний пунктирною лінією на рис.7.18. Суцільна крива відображає функцію парного розподілу для невзаємодіючих адатомів на безструктурній круглій фасетці. Розподіл показує очікуване зростання через лінійне збільшення кількості можливих для адсорбції положень з проміжками, а також включає ефект обмеженості розміру досліджених вольфрамових терас, який призводить до зменшення функції розподілу для великих міжатомних відстаней (детально описано в [389,390]). Передбачається, що всі три розподілу на рис. 7.18 для малих міжатомних відстаней нечутливі до концентрації адатомів і форми тестованих фасеток. Експерименти з опроміненнями *in situ* виявилися досить

трудомісткими, тому загальна точність отриманої повної статистики ($\sim 3 \cdot 10^3$ вимірювань) обмежена. Однак із отриманих результатів очевидно, що між адатомами і міжвузловими атомами, які виходять на поверхню, виникає дальнодіюча відштовхуюча взаємодія на відстанях від 5 до 11 Å [399].

Незважаючи на те, що енергія міжатомної взаємодії на великих відстанях зазвичай виявляється дуже маленькою [387-390], можна очікувати, що вона робить значний внесок в поверхневі структурні перетворення за рахунок поверхневої самодифузії, яка характеризується відносно низькими енергіями активації [364,393]. Важливо відзначити, що для того щоб упорядкувати власні міжвузлові атоми, які виштовхуються на поверхню, в одновимірні структури, показані на рис.7.16 і рис.7.17 вони повинні дифундувати в об'ємній підповерхневій області уздовж поверхні. Ми пов'язуємо можливість такого бічного зсуву з низьким міграційним бар'єром для ВМА в решітці (~ 0.018 еВ для W [396]), який легко долається навіть в умовах низьких температур наших експериментів. У той же час мінімальне значення енергії активації поверхневої самодифузії вольфраму на два порядки вище ($\sim 0,92$ еВ [364]). Таким чином, можлива роль поверхневої дифузії адатомів при 25К в поверхневому розподілі адатомів, який ми спостерігали, і в формуванні одновимірних ланцюгів виключається. Описані ПІМ експерименти *in situ* надають перші прямі докази існування всередині об'єму дальнодіючої взаємодії між виникаючими при опроміненні міжвузловими атомами і вже існуючими на поверхні адатомами [399].

7.6. Поведінка точкових дефектів в нанокристалах

Точкові дефекти можуть бути утворені в твердих тілах при різних типах впливу, таких як термічний відпал, пластична деформація і опромінення. В металах енергія утворення вакансії нижче, ніж ВМА і тому вакансії є дефектами, які забезпечують дифузію при тепловій рівновазі. Однак при опроміненні ситуація істотно відрізняється, тому що концентрація, як ВМА, так і вакансій, може бути на

порядки вище, ніж в умовах рівноваги. ВМА легко переміщуються, тому що мають енергію міграції нижче, ніж у вакансій. Тому поведінка ВМА є одним з основних чинників, що визначають мікроструктуру металів. Серед внутрішніх атомних дефектів, що виникають при опроміненні, ВМА викликають значно більші спотворення решітки. Властивості ВМА являють особливий інтерес, тому що їх виникнення, міграція і аннігіляція контролюють міцність, пластичність і радіаційний свеллінг в реакторних матеріалах. У нерівноважних умовах опромінення, ВМА є домінуючими дефектами. До теперішнього часу було проведено багато теоретичних досліджень радіаційних ушкоджень ОЦК перехідних металів, перспективних для використання в реакторах термоядерного синтезу. Недавнє комп'ютерне моделювання показало, що в ОЦК-металах межузельні атоми приймають одну з декількох можливих конфігурацій, кожна з яких має свою характерну енергію утворення [178,179,400,401]. Найбільше важливою конфігурацією міжвузлових атомів є $\langle 111 \rangle$ краудіон / гантель, яка має найнижчу енергію утворення. Слід зазначити, що конфігурація ВМА визначає механізм міграції цього дефекта в решітці. Гантель, передбачає рух ВМА, як перекиди матрьошки з низькою енергією на переорієнтацію. Тому, міграція гантелі носить тривимірний характер. На відміну від цього краудіон має сильну делокалізацію в щільноупакованому напрямку, що зумовлює практично одновимірний характер його переміщення через труднощі в переорієнтації. Знання енергетики формування і рухливості ВМА є важливим для вивчення механізмів мікроструктурної еволюції матеріалів під опроміненням. У всіх перехідних металах енергія утворення ВМА в кілька разів вище енергії утворення вакансій [264,402]. В результаті цього, ВМА не утворюються мимовільно в ОЦК-металах навіть при високих температурах. У той час як енергія утворення вакансії може бути визначена, як експериментально, так і теоретично, енергія утворення ВМА менш доступна для прямого визначення. Визначення енергії утворення ВМА має вирішальне значення в якості вихідної точки для розуміння поведінки дефектів в решітці і еволюції мікроструктури опромінених матеріалів ядерних та термоядерних реакторів.

7.6.1. Визначення енергії утворення власних міжвузлових атомів

В даному підрозділі наведено опис ПІМ-методу визначення енергії утворення E_i^f власних ВМА в вольфрамі. Вольфрам був обраний з наступних причин. По-перше, вольфрам належить до типових перехідним ОЦК-металів, які є конструкційними матеріалами для термоядерних реакторів [264,402] і нанотехнологій [74]. По-друге, найбільш достовірні експериментальні дані по Опольовим характеристикам [403] і радіаційним порушенням [404,405] були отримані раніше саме для W. По-третє, нещодавно [178,179,400-402]. були проведені теоретичні розрахунки властивостей ВМА в вольфрамі. Ці розрахунки забезпечують перехресну перевірку точності результатів даного дослідження.

Метод ПІМ для вимірювання E_i^f також, як відомий метод визначення енергії зв'язку атомів Λ [406], заснован на низькотемпературному польовому випаровуванні, яке характеризується сильною залежністю порогового поля випаровування від повної енергії поверхневих атомів. Теорії цього процесу в даний час є досить добре розробленими. Як відомо, аналітична модель бар'єру сил зображення Мюллера-Шотткі, незважаючи на її обмеження, що обговорювались в роботах [40,184,403] була досить успішна в прогнозуванні полів випаровування при низьких температурах та розподілу по зарядності атомів випаровування. В даній роботі було використано цю модель для оцінки кінетичної енергії окремих атомів у збудженому стані, який виникає внаслідок вивільнення енергії утворення ВМА при виході їх на вільну поверхню.

Експерименти *in situ* проводилися в двокамерному польовому іонному мікроскопі з охолодженням зразків до 21 К і тиску залишкового газу 10^{-7} Па. Мікроскоп був оснащений джерелом прискорених атомів гелію. У якості зображувачого газу використовувався гелій при тиску 10^{-3} - 10^{-2} Па. Голчасті зразки з радіусом кривизни верхівки 20-100 нм після установки в мікроскоп підлягали польовому випаровуванню для утворення атомно-гладкої поверхні. Опромінення

проводилось нейтральними атомами гелію з енергією 2-7 кеВ потоком $5\div 20 \times 10^{15}$ атомів/м²с. Бомбардування здійснювалося в напрямку, перпендикулярному осі зразка. Оскільки нейтральні атоми не відхиляються в електричному полі зразків існує пряма можливість вести спостереження за елементарними подіями поверхневої ерозії. Під час бомбардування були зафіксовані акти появи яскравих емісійних центрів на зворотній стороні від опромінення на ділянках поверхні, що не піддавалися бомбардуванню.

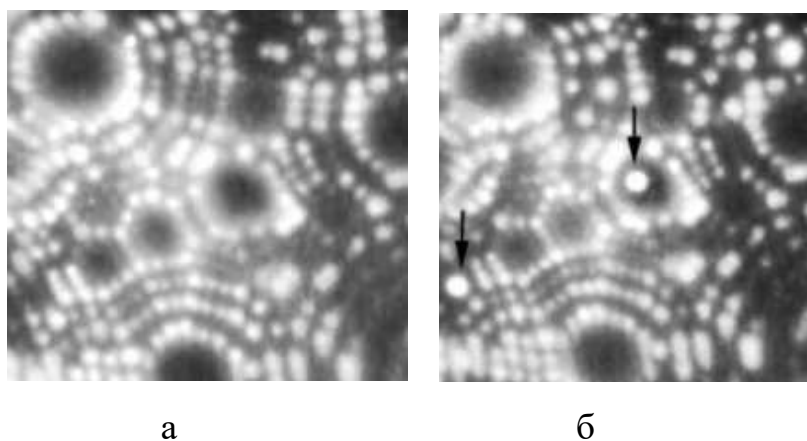


Рис. 7.19. ПМЗ-зображення поверхні вольфрамового голчастого монокристалла (а) до і (б) після бомбардування нейтральними атомами гелію з енергією 6,5 кеВ до флюєнса 4×10^{16} атомів / м². Стрілки вказують на поверхневі точкові дефекти і напрямок опромінення.

На рис.7.19 показані ПМЗ-зображення поверхні вольфрамового зразка, що орієнтован вздовж напрямку [141], до і після опромінення флюєнсом $4,1 \cdot 10^{10}$ атомів / м² при напруженості поля $4,1 \cdot 10^{10}$ В/м. Бомбардування атомами гелію проводилися в напрямку $[3\bar{1}2]$ майже перпендикулярно осі верхівки. Напруженість поля розраховувалася з відносини робочої напруги до порогу випаровування вольфраму при 21 К, якому відповідає поле $5,8 \cdot 10^{10}$ В/м. Міжвузлові атоми, які вийшли на тіньову поверхню, перетворювалися в поодинокі адатоми радіаційного

походження, що виявлялися, як емісійні центри високої яскравості (відзначені стрілками на рис. 7.19 б).

Експеримент показав, що кількість ВМА, які спостерігаються на поверхні, суттєво залежить від напруженості поля, при якому ведеться бомбардування. У разі, коли поле було збільшено з $4,4 \cdot 10^{10}$ до $4,6 \cdot 10^{10}$ В/м, кількість виявлених атомів зменшувалася до нуля (див. Рис.7.20). При полях нижче $4,3 \cdot 10^{10}$ В/м потік міжвузлових атомів J_i , що виявлялися, був незалежним від величини поля. Щоб видалити полем адатоми, що з'явилися на поверхні граней $\{110\}$ після виходу ВМА з кристалу, були потрібні істотно більші електричні поля: $F_d = (5,1 \pm 0,4) 10^{10}$ В/м. Атоми на (110) сходинках (див. Рис. 7.19 б) випаровуються при напруженості поля $(5,75 \pm 0,10) \cdot 10^{10}$ В/м. Для атомів на террасі (141) , $F_d = (5,80 \pm 0,10) \cdot 10^{10}$ В/м. Час життя τ поверхневих атомів в цих полях становить близько 10 с. Різниця між полями десорбції при опроміненні та без свідчить про те, що енергія утворення ВМА (енергія впровадження) виділяється при переході міжвузлового атома в стан адатома, призводя до його збудження, що сильно впливає на процес випаровування.

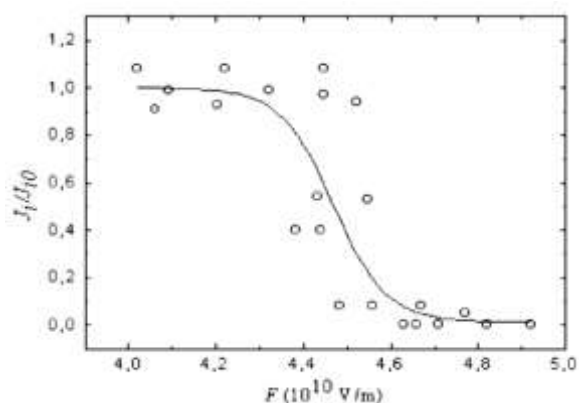


Рис. 7.20. Залежність приведеного потоку ВМА, які виявляються в тіньовій області поверхні, при бомбардуванні атомами гелію з енергією 6,5 кеВ від напруженості поля на зразку.

При цьому поле випаровування із збудженого стану F_{es} суттєво знижується. Але, строго кажучи, не слід робити прямого порівняння між полями F_{es} і F_d оскільки ці

значення відносяться до різних швидкостей польового випаровування. Граничне поле F_d для основного стану відповідає швидкості випаровування $K_{e0} = \tau^{-1}$, що дорівнює близько 0,1 атома/с, в той час, як швидкість польового випаровування із збудженого стану, визначається часом життя поверхневого атома в цьому стані, який майже дорівнює періоду атомних коливань τ_0 (10^{-13} с).

Виявлену різницю між польовим випаровуванням адатомів із збудженого і основного станів можна описати кількісно на основі моделі бар'єру сил зображення для процесу польового випаровування [40,184], в якій іонізація атомів передує їх видалення. Для цієї моделі на Рис.7.21 показана потенційна

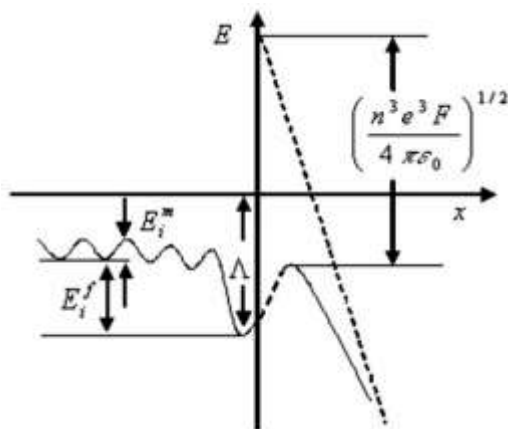


Рис. 7.21. Схема потенційної енергії для процесу польового випаровування межузельного атома, що виходить з кристалу на поверхню. Показано положення бар'єру Шоттки в присутності зовнішнього електричного поля. Відстань x відраховується від ефективної електронної поверхні.

енергія МВА ($x < 0$), атома поверхні ($x \approx 0$) і іона поблизу поверхні металу ($x > 0$) в сильному електричному полі, де x - відстань від ефективної електронної поверхні металу (або площини зображення). В цій моделі потенціал на проміжній відстані ($x \approx 0$) не є чітко визначеним, тому він показаний на діаграмі розірваною кривою. Було встановлено, що енергія зв'язку нейтрального поверхневого атома ідентична енергії когезії металу Λ і не залежить від прикладеного поля F . Енергія активації Q_n

(F), що необхідна нейтральному спочатку атому для подолання бар'єру Шоттки у вигляді n-кратно зарядженого іона, дається

$$Q_n(F) = \Lambda + \sum_n I_n - n\varphi - \sqrt{\frac{n^3 e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}, \quad (7.2)$$

де I_n - енергія n-кратної іонізації атома, φ - робота виходу металу, ϵ_0 - електрична постійна. Випаровуванню при абсолютному нулі відповідає, так зване нульове поле випаровування F_e , - поле, в якому Q_n стає нулем. Визначення F_e є важким з декількох причин. По-перше, існує кілька можливих механізмів виходу з ситуацій, які б передбачали різні значення F_e . По-друге, поля визначені для різних зарядових станів n і поле F_e визначаються як найнижчі з них. Нещодавно було отримано значення нульового поля випаровування для вольфраму $F_e = 6,0 \cdot 10^{10}$ В/м і було показано, що воно може бути використано для порівняння експерименту з теорією польового випаровування. У разі $Q_n \approx 0$ час, необхідний для подолання енергетичного бар'єра τ_0 , по суті є обернено пропорційним частоті коливань поверхневого атома.

Енергія утворення МВА E_1^f визначається, як різниця між потенційною енергією релаксованого кристала, що містить власний МВА, і потенційною енергією ідеального кристала, що містить таку ж кількість атомів. Енергія E_1^f відповідає введенню додаткового атома в кристаличну решітку з подальшою мінімізацією потенційної енергії усіх атомів. Вона зазвичай відраховується від рівня енергії поверхневого атома, що знаходиться в кінковій позиції на атомній сходинці. Як видно з енергетичної діаграми на рис.7.21, потенційна енергія приповерхневого межузельного атома лежить вище основного стану поверхневого атома в бездефектній решітці. В цьому випадку бар'єр сил зображення долається при порівняно низьких значеннях напруженості поля. Коли ВМА мігрує до поверхні його надлишкова енергія E_1^f зменшується на величину роботи, що виконується силами зображення до рівня E_{is}^f останнього приповерхневого проміжного

положення. Ця робота є порядком енергії міграційного бар'єру E_i^m . Оскільки зазвичай $E_i^m \ll E_i^f$, ми можемо припустити, що енергія, яка виділяється при виході впроваджених атомів на поверхню, є близькою до повної енергії утворення ВМА ($E_i^f \approx E_{is}^f$). Після подолання останнього поверхневого бар'єру впроваджений атом знаходиться в приповерхневій адсорбційній ямі з майже тією ж енергією E_{is}^f , що і до переходу, тому, що цю надлишкову енергію повністю передати решітці за один крок не вдається. Іншими словами, в адсорбційній ямі атом зпочатку знаходиться в сильно збудженому стані. Через певний час атом переходить в основний адсорбційний стан в наслідок дисипативного процесу. Отже, в електричному полі може відбуватися випаровування адсорбованих атомів з основного або збудженого стану. Якщо поле досить високо, поява адатомів в результаті дифузії МВА к поверхні і польове випаровування можуть відбуватися практично за час від одного до декількох атомних коливань τ_0 . Таким чином, той факт, що поля випаровування атомів з адсорбційного збудженого F_{es} і з релаксованого F_d станів відрізняються, свідчить про те, що адатоми в початковий момент адсорбції несуть надлишкову енергію. Час життя атома в збудженому стані є порівняним з часом безактиваційного випаровування.

Таким чином виділення енергії E_i^f утворення МВА сприяє польовому випаровуванню, в наслідок чого, Λ в рівнянні (7.2) необхідно замінити на $(\Lambda - E_i^f)$. Польове випаровування можна розглядати, як процес, що складається з двох етапів: перший десорбція нейтрального поверхневого атома з аномального збудженого стану, а друге - польова іонізація цього атома і подолання бар'єру Шотткі. Оскільки поле випаровування сильно залежить від повної енергії атома, який видаляється, невідома величина E_{is}^f , яка майже дорівнює E_i^f , може бути визначена з різниці між полями випаровування з цих двох станів. Строго кажучи, значення Λ , E_{is}^f і ϕ залежать від кристалографічної орієнтації та кривизни ділянки поверхні, що досліджується. Щоб зменшити помилку, можна визначити E_i^f , як різницю між полем безактиваційного випаровування F_e і пороговим значенням поля

випаровування для збудженого стану F_{es} з однаковим часом життя в стані предвипаровування:

$$E_i^f = \sqrt{\frac{n^3 e^3}{4\pi\epsilon_0} (F_e^{1/2} - F_{es}^{1/2})} + \Delta E_i, \quad (7.3)$$

де ΔE_i - поправочний член, що дорівнює кінетичній енергії, яка передана решітці міжвузловим атомом в процесі його виходу на вільну поверхню. Виконане раніше молекулярно-динамічне моделювання [407] показало, що для міжвузлових атомів, які виходять на (141) площину $\Delta E_i = 0.26E_i^f$ (див. Рис. 7.19) при низьких температурах вольфрам випаровується здебільшо у вигляді трикратно заряджених іонів. Беручи до уваги, що $E_i^f \approx E_{is}^f$ і підставляючи значення $F_e = 6,0 \cdot 10^{10}$ В/м, $F_{es} = (4,45 \pm 0,10) \cdot 10^{10}$ В/м та $n = 3$, ми знаходимо енергію утворення власних МВА $E_i^f = 9,06 \pm 0,63$ еВ.

Це значення узгоджується з наявними теоретичними прогнозами для енергії утворення ВМА в ОЦК вольфрамі, які лежать між 8,92 еВ для стабільних і 9,55 еВ для метастабільних конфігурацій [178,179]. Оскільки різниця знаходиться в межах статистичної невизначеності, порівняння експериментальних і теоретичних оцінок E_i^f не забезпечує значну підтримку однієї теоретичної моделі над іншою. Більш того, отримана відповідність не виключає можливості існування систематичних помилок в розробленому експериментальному методі, але вона показує, що такі помилки не можуть бути надмірно значними. Зокрема, отримана відповідність підтверджує припущення, що робота, яка виконана силами зображення при переміщенні міжвузлового атома з внутрішньої частини кристала в підповерхневий шар мала. Підводячи підсумок, ми показали, що енергія утворення ВМА може бути виміряна безпосередньо з енергетичного аналізу процесу низькотемпературного польового випаровування.

7.6.2. Міграція власних міжвузлових атомів по межах зерен

Як випливає з наших експериментальних даних і теоретичних розрахунків, власні ВМА мають найбільшу енергію утворення (впровадження) та найменшу енергією міграції в порівнянні з іншими точковими дефектами радіаційного походження. Висока рухливість власних ВМА пов'язана з їх механізмом міграції, який здійснюється шляхом заміщення сусідніх атомів и суттєво відрізняється від механізму міграції чужорідних атомів. Через значне спотворення решітки, викликане введенням додаткового атома в кристал, ВМА створюють навколо себе велике складне поле зміщень оточуючих атомів. Збільшення кількості атомів, пов'язаних з одиничним дефектом (колективність), як не дивно, викликає ефект зниження міграційного бар'єру. Для конфігурації ВМА - краудіон цей ефект особливо помітний, оскільки розмір деформаційного поля (пружного збурення), що викликане присутністю зайвого атома істотно перевищує довжину елементарного дифузійного стрибка.

Висока рухливість і значна енергія утворення ВМА є основними факторами, що забезпечують високі потоки цих дефектів на стоки, які також є дефектами кристала. Поглинання ВМА стоками відбувається в наслідок взаємодії пружних полів цих дефектів, що знижує в кінцевому підсумку загальну енергію системи переводячи частину її в тепло. В умовах опромінення одними з найважливіших стоків, що конкурують з дислокаціями, є межі зерен. Відомо, що, внаслідок наявності вільного об'єму в межах зерна, коефіцієнти звичайної самодифузії і дифузії чужорідних атомів по межах зерен вище ніж по тілу зерна. У той же час питання рухливості власних ВМА по межах зерен і збереження їх індивідуальності після виходу на стік досі залишається спірними. Тому в даному підрозділі це питання розглянуто на підставі аналізу експериментальних даних про енергії утворення ВМА на межах зерен. За визначенням енергія утворення ВМА на межі зерна дорівнює різниці повної енергії системи з присутністю ВМА на межі і без нього. В даному випадку для наочності більш зручно говорити про енергію впровадження зайвого атома в структуру релаксованної межі.

Методологічно експеримент по визначенню енергії утворення ВМА на межі зерна проводився аналогічно описаному в підрозділі (7.6.1), Використовувалися такі ж самі умови опромінення, але бомбардуванню піддавався зразок, що містив несумірну за структурою межу зерна [278] з кутом разорієнтрації $15,6^\circ$. В даному випадку, з метою з'ясування механізму міграції ВМА по внутрішнім межах розділу, аналізу піддавалися ділянки поблизу межі. В момент опромінення, в умовах збереження параметрів падаючого пучка гелієвих атомів, кількісно фіксувалося число актів появи/спостереження ВМА на поверхні в безпосередній близькості від межі в залежності від напруженості поля на зразку. Враховувались тільки ті випадки появи ВМА, коли вони не виходили за межі примежевої області шириною 6-7Å. Експеримент показав, що середня енергія утворення ВМА на межах зерен становить близько 6eВ з досить великим розкидом від 7,5 до 4,5 eВ для окремих вимірювань. Існування розкиду вказує на значні варіації глибини потенційних енергетичних ям для ВМА, в яких вони адсорбовані на межах зерен. Стартуючи з цих, глибоких по енергії, зерномежевих позицій та рухаючись до поверхні під дією сил зображення, ВМА виділяють суттєво меншу енергію збудження поверхневого атома (див. підрозділ 7.6.1)

На рис. 7.22 показана схема потенційної енергії в моделі сил зображення для міжвузлових атомів, що випаровуються, які виходять на поверхню з двох різних початкових позицій, одна з яких всередині зерна, а друга на межі. Враховуючи, що сумарна енергії утворення ВМА на межі і енергія взаємодії ВМА з межею дають повне значення енергії утворення ВМА - 9eВ (див. підрозділ 7.6.1), була визначена енергія зв'язку міжвузлового атома з межею зерна, яка склала $\sim 5,8$ eВ.

Атомна структура несумірної межі зерна передбачає нерівномірний розподіл вільного зерномежевого об'єму уздовж її площини. Це означає існування великої енергетичної різноманітності положень в межі, де може бути адсорбований ВМА. Варіації глибин ям, з яких стартують ВМА, впливають на значення окремих вимірювань енергії утворення ВМА та енергетично характеризують висоту

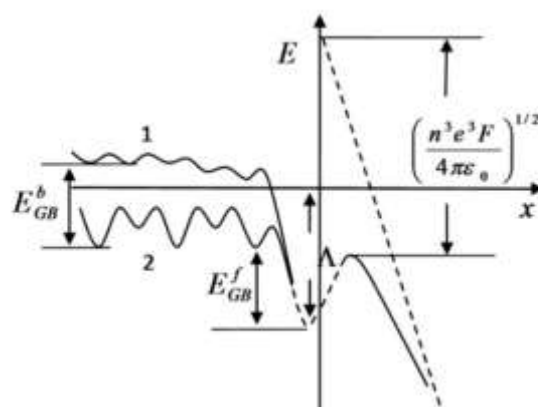


Рис.7.22. Енергетичні діаграми польового випаровування для моделі сил зображення. (1) Випадок, коли початкове положення ВМА було в бездефектному монокристалі і (2) випадок, коли ВМА розташовувалося на межі зерна.

міграційних бар'єрів на шляху руху ВМА по межі зерна в сторону вільної поверхні. Величина енергетичного розкиду склала 2-3еВ, що істотно більше енергії міграції ВМА в об'ємі (0.18 еВ). Це дозволяє зробити висновок про зниження зерномежевої рухливості ВМА в порівнянні з їх рухливістю в об'ємі. Слід зазначити, що зроблений висновок стосується лише тих ВМА, які зберегли індивідуальність при виході на межу зерна. Крім того, конфігурація адсорбованого на межі ВМА характеризується істотним порушенням симетрії, що не сприяє вільній міграції і є додатковим аргументом на користь висновку про зниження зерномежевої рухливості ВМА.

7.6.3. Розподіл точкових дефектів в мікрооб'ємах при опроміненні протонами з енергією 0,2 -1 МеВ (одновимірний характер міграції ВМА)

В даному підрозділі обговорюються результати ПМ-досліджень розподілу вакансій в мікрочастинках вольфраму після високоенергетичного опромінення протонами з енергією 0,2 - 1,0 МеВ. Опромінення здійснювалося при температурі 100К до інтегральних доз $3,9 \cdot 10^{15}$ - $4,0 \cdot 10^{16}$ іон \cdot см⁻². Такі умови опромінення забезпечували високу щільність дефектів і відповідно більшу ймовірність спостереження їх в областях мікрочастинки розмірами $\sim 10^{-15}$ см³. Напрямок

опромінення збігався з віссю голчастих зразків. З метою підвищення достовірності експерименту в камері ПММ з поверхні опромінених зразків шляхом польового випаровування віддалялося $\sim 10^2$ атомних шарів, що містять вбиті в процесі опромінення осколки молекул адсорбованої плівки. Далі особлива увага приділялася виявленню окремих вакансій і їх кластерів. Так як в формуванні польових іонних зображень беруть участь лише 30% поверхневих атомів, то виявлення вакансій можливо тільки на окремих кристалографічних ділянках. Кращими для цієї мети є області поблизу виходу полюсів $\langle 211 \rangle$. В цих місцях поява вакансій на атомній сходинці не призводить до випаровування атомних кілець внаслідок того, що висота сходинок поблизу полюсу $\langle 211 \rangle$ порівняно мала, і відсутність атома на атомній сходинці не викликає істотного підвищення фактора поля над сусідніми атомами.

У зразках, що не піддавалися опроміненню іноді відзначалися випадки спостереження іонно-мікроскопічного контрасту, подібного вакансійному. Кількість таких спостережень була близька до концентрації домішок ($\sim 10^{-4}$), що вказує на артефактність таких поверхневих вакансій, які могли виникнути в наслідок вибіркового польового випаровування домішкових атомів. Однак, рівень концентрації артефактних вакансій виявився істотно нижче концентрації вакансій в опроміненому металі.

На рис.7.23 приведена залежність концентрації вакансій C_v від числа зміщень на атом C_d . Окрім цього, спостереження вакансій в зразках різних розмірів виявило істотну залежність C_v від радіусу R перетину, який є нормальним вісі зразка (рис.7.24). Концентрація вакансій визначалася в процесі пошарового випаровування зразків, яке супроводжувалося збільшенням їх діаметра в конусній частині. Оскільки довжина пробігу протонів з енергією близько 1 МеВ є набагато більшою товщини шару, який випаровується з поверхні зразка в процесі експерименту, виявлена залежність не може бути пов'язана зі зміною спектру первинно вибитих атомів і, швидше за все, визначається умовами виходу ВМА на

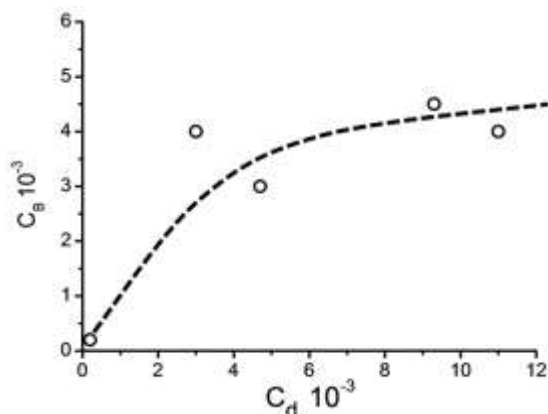


Рис. 7.23. Залежність концентрації вакансій C_v від числа зміщень на атом C_d

вільну поверхню. Оскільки ділянки зразків, що досліджувалися, в більшості випадків були монокристалічними і не містили дислокацій внаслідок їх виходу на поверхню під дією сил зображення і лінійного натягу можна вважати, що основними стоками ВМА були вакансії і вільна поверхня. Для звичайних ПІМ зразків з кутом конуса при верхівці близько 2° , умови виходу ВМА на поверхню близьки до умов виходу з циліндричних зразків. В разі такого припущення можна аналітично розрахувати залежність концентрації вакансій в від дози опромінення аналізуючи процеси рекомбінації ВМА з вакансіями і виходу їх на поверхню. Беручи до уваги, що зміна концентрації вакансій дорівнює добутку збільшення відносного числа зміщень dc_d на ймовірність P збереження міжвузлового атома

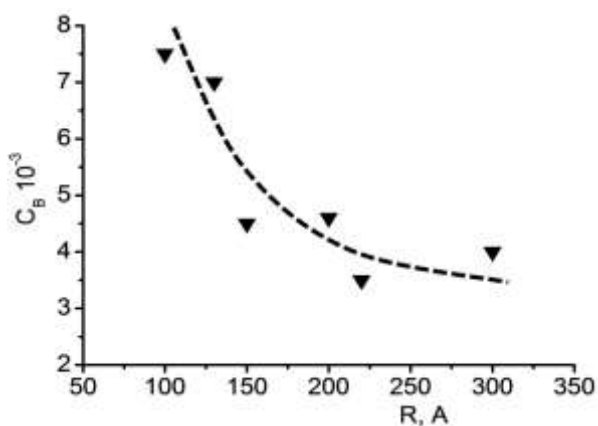


Рис. 7.24. Залежність концентрації вакансій C_v від розмірів опромінених голчастих мікрочастин (R - радіус перерізу зразка).

після m елементарних стрибків, і використовуючи наведений в роботі [408] вираз для ймовірності P , отримуємо

$$dC_B = e^{\left(-\frac{mbV_C B}{n}\right)} dC_d \quad (7.4)$$

де b - чисельний коефіцієнт, що визначає ймовірність потрапляння дефекта в нові вузли в процесі випадкових блукань, який дорівнює 0,7; V і Ω - рекомбінаційний і атомний об'єми. Середнє число стрибків ВМА до виходу його на поверхню визначається множенням координаційного числа Z , середньої частоти стрибків у даному напрямку ν і постійної часу спаду τ_0 . Для циліндричних зразків [408]

$$\tau_0 = \frac{R^2}{Dx_{01}^2} \quad (7.5)$$

де, x_{01} - перший корінь функції Бесселя нульового порядку, D - коефіцієнт дифузії міжвузлових атомів. Інтегрування виразу (1) з урахуванням (2) дає

$$C_B = \frac{a^2 \Omega x_{01}^2}{bV_z R^2} \ln\left(\frac{C_d bV_z R^2}{a^2 \Omega x_{01}^2} + 1\right) \quad (7.6)$$

де a - постійна решітки.

На рис.7.23 видно, що при $C_d \leq 3 \cdot 10^{-3}$; $C_B \approx C_d$. При збільшенні C_d зростання C_B сповільнюється, наближаючись до значення $C_B^* = 5 \cdot 10^{-3}$. Вид кривої (рис.7.23) знаходиться в якісній відповідності до виразу (7.6), проте експериментальне значення C_B^* виявляється на порядок вище значення, яке одержано в припущенні, що рекомбінаційний об'єм дорівнює 30Ω [409]. Ця невідповідність може бути наслідком завищення величини рекомбінаційного об'єму, який знайдено шляхом машинного моделювання, або наслідком менших значень коефіцієнту b . Зменшення цього коефіцієнту означає можливість міграції розщеплених ВМА в якихось одних кристалографічних напрямках. (одновимірність міграції).

Одновимірний характер міграції є можливим тільки для точкових дефектів, що мають значне розщеплення в низькоіндексних кристалографічних напрямках. Цій умові задовольняє конфігурація ВМА – “краудіон”, яка для ОЦК-металів характеризується розщепленням уздовж щільноупакованого напрямку $\langle 111 \rangle$

приблизно на 10 міжатомних відстаней. Така істотна делокалізація ВМА в одному напрямку вимагає додаткових витрат енергії на переорієнтацію краудіонів, що є основною причиною, яка перешкоджає тривимірному характеру міграції ВМА. Сучасні квантово-механічні розрахунки [396] і експериментальні дані про характер міграції ВМА підтвердили зроблений нами раніше висновок про одномірність міграції ВМА і показали, що найбільш ймовірною конфігурацією межузельного атома в вольфрамі є краудіон.

7.7. Атомна структура збіднених зон в вольфрамі, утворених високоенергетичними каскадами

В термоядерних установках, як продукт реакції злиття ядер, утворюються нейтрони з енергією ~ 14 МеВ, які при взаємодії з кристалічною решіткою конструкційних матеріалів здатні приводити до появи первинно вибитих атомів (ПВА) з енергією до 1МеВ. Як було показано в [410] для імітаційних досліджень великих радіаційних ушкоджень ефективним є опромінення осколками поділу ядер в слідстві їх високих енергій і досить великих мас. В даному підрозділі наведено результати ПІМ-досліджень конфігурації дефектних областей решітки, утворених високоенергетичними каскадами атомних зіткнень при опроміненні осколками поділу ядер ^{252}Cf з відомим енергетичним спектром.

Голчасті вольфрамові зразки виготовлялися за стандартною методикою, описаною в розділі 2. Опромінення проводилося перпендикулярно осі зразків при кімнатній температурі у вакуумній камері при тиску $\sim 10^{-7}$ Па на відстані 6мм від шару ^{252}Cf товщиною 10 мкг/см², що забезпечує інтенсивність потоку осколків поділу $3,5 \cdot 10^6$ с⁻¹ при куті 4л. Доза становила приблизно 10^{12} см⁻². Методика опромінення описана в [411].

З метою підвищення ймовірності спостереження збіднених зон була розроблена методика контрольованого електрохімічного дотравлювання ПІМ вістрів, яка давала можливість досліджувати дефектну структуру на різних

глибинах від опромінюваної поверхні. Спочатку за допомогою оптичного мікроскопа визначалася залежність діаметра зразка D від відстані до вершини l . Потім зразок піддавався електрохімічному дотравлюванню, що призводило до його вкорочення на величину Δl . Очевидно, що радіаційні порушення в вершинній частині новосформованого зразка, що досліджувався, були утворені осколками поділу, загальмованими в шарі товщиною $\frac{1}{2} D$ (Δl). Для конічних зразків з $dD/dl \approx 10^{-2}$ запропонована методика дозволяла проводити дослідження радіаційних порушень за глибиною з кроком 10^2 нм. Неодноразово повторені цикли дотравлювання дозволяли досліджувати радіаційні порушення уздовж всього пробігу осколків поділу. Застосування методики електрохімічного дотравлювання дозволило отримати інформацію про дефектну структуру зразків на ділянках поблизу кінця пробігу - в частині, де домінуючими є ядерні (пружні) втрати енергії.

ПМ-дослідження виявило в опромінених зразках наявність значних за розміром збіднених зон, що склалися з великої кількості окремих вакансій та їх груп. Як правило великі вакансійні утворення були орієнтовані вздовж нізкоіндексних кристалографічних напрямків. Збіднені зони виявлялися на ПМ-зображеннях, як порушення регулярності атомної топографії поверхні, згладженої електричним полем, та наявність ділянок низької яскравості зображення.

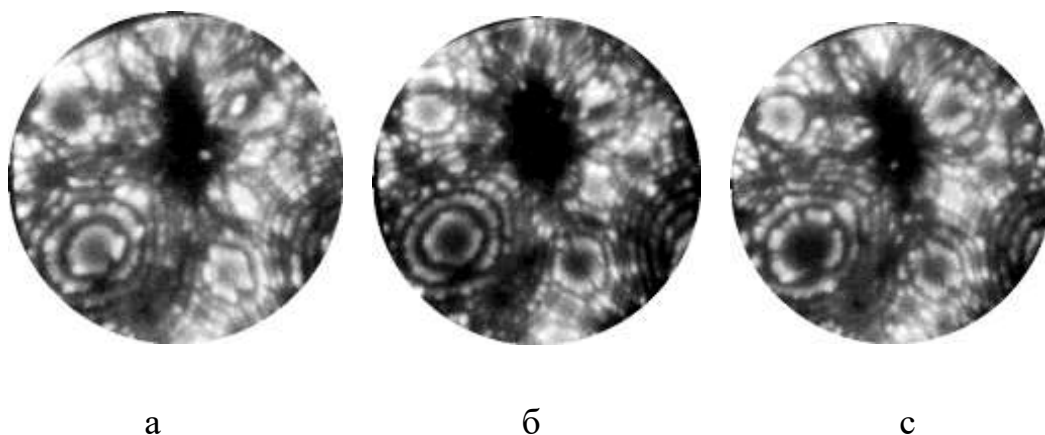


Рис.7.25. ПМ - зображення окремих перетинів збідненої вакансійної зони, які отримані в процесі пошарового польового випаровування..

Схема цієї збідненої зони в проекції на площини (110) та (001) представлена на рис. 7.26. Зовнішній контур на схемі обмежує яскраві ділянки зображення, де вже помітно порушення регулярності поверхні. Внутрішній контур показує геометрію темних ділянок зображення, які, як правило, спостерігалися в центральній частині збіднених зон. Були проаналізовані просторові конфігурації чотирьох таких зон. Три з них були витягнуті в напрямку [110] і одна в напрямку [111]. Збіднена зона, яка показана на рис.7.27, мала неправильну форму. Ширина збідненої зони в перетині площиною (110) змінювалася немонотонно уздовж вісі зони в межах від 3 до 11 нм. Спостерігалися локальні розширення дефектних областей. У більшості випадків ширина і протяжність цих областей уздовж вісі зони були порівнянними. Поперечний розмір центральної області з низькою яскравістю зображення, яка схильна до посиленого польового випаровування завдяки підвищеної концентрації вакансій, змінювався, як правило, від 2 до 6 нм. Однак

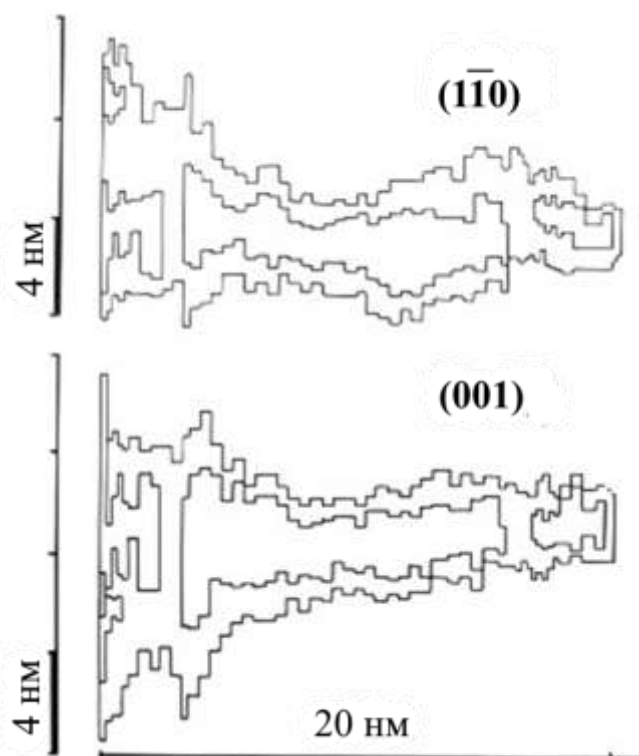


Рис.7.26. Схема витягнутої в напрямку $\langle 110 \rangle$ збідненої зони в проекціях на площини (110) і (001).

на окремих ділянках великих збіднених зон спостерігалася просторова локалізація темних областей зображення, що вказує на наявність мінливості вакансійної щільності уздовж вісі зони. Об'ємна частка локалізованих областей переважного польового випаровування дорівнювала 25 - 30%. Довжина збідненої зони (рис.7.27) становила 21 нм. Ширина збіднених зон, що орієнтовані уздовж напрямків з низькими індексами, не мала кореляції з їх протяжністю.

Для визначення концентрації вакансій в тих областях збіднених зон, де має місце переважне польове випаровування, можна скористатися отриманим в [412] виразом для порогової напруженості поля випаровування металу

$$E_{e0} = \frac{a \sum_{ik} b_{ik} C_{ik}}{\lambda v e} \exp[-(\lambda x_0 + 1)] \quad (7.7)$$

де b_{ik} - чисельні коефіцієнти; C_{ik} - модулі пружності; a - параметр решітки; λ - параметр екранування електричного поля; x_0 - відстань між ефективною електронною поверхнею і точкою рівноваги, що дорівнює 0,2 нм; e - заряд електрона; v - валентність металу. Обмежуючись лінійними членами розкладання залежності модулів пружності і локальної електронної густини від концентрації вакансій C_v , співвідношення (7.7) може бути перетворено до виду

$$E_{e0}^c = \frac{a \sum_{ik} b_{ik} C_{ik} (1 - C_v)}{\lambda_c v e} \exp[-(\lambda_c x_0 + 1)] \quad (7.8)$$

де C_v - концентрація вакансій, λ_c - параметр екранування електричного поля в металі з концентрацією вакансій C_v . Теоретичні значення глибини екранування в дефектному кристалі, отримані в квазікласичному наближенні Томаса - Фермі λ_0^{-1} і наближенні лінійного відгуку [413], $\lambda_e^{-1} = \lambda_0^{-1} + (\pi / 4k^c_F)$, $a k^c_F = (9\pi / 4)^{1/3} / r_s (1 - C_v)^{-1/3}$, де r_s - середня відстань між електронами провідності в металі, яке рівне $(3/4 \pi k v) / 3a$; $\lambda_0 = 0,42 \cdot 10^{-8}$ см; $k = 2$ і 4 для ОЦК і ГЦК решіток відповідно. Результати розрахунку залежності порогового значення поля випаровування атомів в збідненій зоні від концентрації вакансій наведені на рис.7.28.

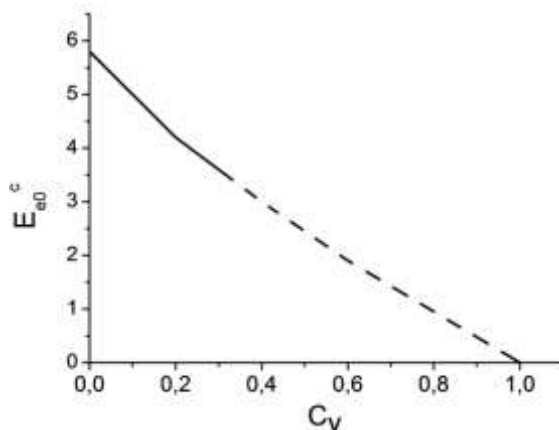


Рис.7.27. Розрахункова залежність порогового значення поля випаровування від концентрації вакансій у вольфрамі.

З рис.7.28 видно, що порогове значення поля випаровування практично лінійно залежить від концентрації вакансій. У центральних частинах збіднених зон, зазначених внутрішнім контуром на рис.7.27, порогова напруженість випаровування була менше або дорівнювала полю кращого зображення ($4,5 \cdot 10^8$ В/см). На підставі отриманої залежності E^c_{eo} від C_v можна зробити висновок, що центральним ділянкам зони з низькою яскравістю відповідає концентрація вакансій $\sim 0,18$. Зіставлення значень потенціалів, необхідних для реалізації ідентичних рівнів яскравості і контрасту іонного зображення на дефектних і ідеальних ділянках з однаковою кристалографічною орієнтацією, показує, що на периферії темної ділянки напруженість поля випаровування знижена на $4,3 \pm 1,6\%$ в порівнянні з пороговою напруженістю поля випаровування ідеального кристала. Це відповідає концентрації вакансій $(4,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-2}$. Зовнішня межа окресленої на рис.7.27 збідненої зони, відповідає концентрації вакансій, що наближається до $1,5 \cdot 10^{-2}$ - межі розрізнення методики, яка використовувалася. Беручи в якості середнього значення концентрацію вакансій $C_v = 8 \cdot 10^{-2}$ для внутрішньої ділянки збідненої зони, і $C_v = 2,5 \cdot 10^{-2}$ для решти зони та враховуючи об'єм кожної ділянки, отримаємо загальну кількість вакансій в зоні $\nu = 1,2 \cdot 10^3$. Для оцінки енергії первинно вибитого атома (ПВА), який викликав утворення цієї збідненої зони, скористаємося виразом для середнього числа зміщень, що призведені одиничним каскадом [414]

$$v(E) = \zeta_d E / 2,5 E_d \quad (7.9)$$

де E - енергія, що витрачається ПВА на пружні зіткнення; ζ_d - каскадна ефективність (частка пар Френкеля, що вижили після внутрікаскодної анігіляції). При $E \gg 2,5 E_d$ для вольфраму ζ_d може бути прийнято рівним 1, а $E_d = 50\text{eV}$. Отже, енергія каскаду, який створив збіднену зону, що складається з $1,2 \cdot 10^3$ вакансій, дорівнює 150 кеВ. Аналогічні розрахунки для зони, орієнтованої в напрямку [111] дали значення енергії ПВА, рівне 110 кеВ., А для двох інших зон, орієнтованих в напрямку [110], 150 і 200 кеВ. Відношення довжин збіднених зон до розрахованого значення енергій ПВА $\sim 1,4 \cdot 10^{-12}$ см/еВ. Ця величина може бути порівняна з відношенням довжини проєктивного пробігу власних іонів в вольфрамі до їх енергії $(9 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ см/еВ [415], отриманим без урахування ефектів каналювання. Деяка невідповідність цих значень показує, що переважна витягнутість обідніх зон в напрямках з низькими індексами, може бути наслідком збільшення проєктивних пробігів ПВА уздовж цих напрямків. Слід відзначити, що поперечні розміри збіднених зон, що були орієнтовані в низькоіндексних напрямках, практично не залежали від енергії ПВА. Однак, при менших енергіях поперечний розмір каскадів зміщення в вольфрамі змінювався відповідно до середнього проєктивного пробігу первинно вибитих атомів [415]. Неоднорідний характер розподілу щільності вакансійних дефектів всередині збіднених зон дозволяє зробити висновок, що збіднені зони, які витягнуті в напрямках з низькими індексами, були утворені шляхом часткового перекриття окремих субкаскадів.

7.8. Радиаційні порушення при руйнівному каналюванні

Внутрішня структура дефектних областей, що виникають при високоенергетичному опроміненні, та їх взаємне розташування несуть інформацію про процеси розвитку каскадів і субкаскадного перекриття, що виявляє вплив на кінцеву кількість радіаційних дефектів, що виживають. Існують експериментальні [415,416] і теоретичні [417] роботи присвячені цим питанням, у яких

підкреслюється наявність явно вираженої субкаскадної структури з ділянками матеріалу, де рівень ушкодження нижче того, що доступен для експериментального спостереження. Комп'ютерне моделювання показує, що субкаскади, є окремими гілками одного розгалуженого каскаду, який з'єднуються ділянками з характерними лінійно розташованими малими вакансійними кластерами, що зобов'язані своїм походженням процесу, так званого, руйнівного каналювання. Це явище було відкрито співробітниками Віньярда ще в 1965р та було описано ними під назвою "Skymming" [418]. У цьому випадку частинка, що рухається в решітковому каналі та відбивається від стінок, створює серії зміщень з утворенням безліч пар Френкеля, залишаючись при цьому досить довго в межах критичного кута каналювання. Такий процес реалізується тільки в тому випадку, якщо при кожному акті відбиття каналюючою частинки від стінки каналу, втрата енергії, що йде на утворення дефектів, досить мала по відношенню до її повної кінетичної енергії. Подібний режим, що не призводить до деканалювання можливий тільки для частинок, що мають великий запас кінетичної енергії. Тому для вивчення радіаційних порушень, що породжуються при руйнівному каналюванні було вибрано опромінення осколками поділу, як частинками, що володіють МеВ-ними енергіями і досить великою масою. Осколки поділу здатні породжувати в кристалі значні за розміром дефектні області у вигляді збіднених зон, що характеризуються підвищеною концентрацією вакансій.

Як відомо, режим каналювання частинок легко реалізується при зовнішньому опроміненні, в умовах відповідних кутів падіння пучка на кристал. Каналювання можливо тільки уздовж досить щільноупакованих напрямків. Попадання власного атома решітки з вузлової позиції в канал при одноразовому зіткненні неможливо, через ефект екранування сусідніми атомами першої координаційної сфери. Вхід первинно або повторно вибитих атомів в канал можливо тільки в наслідок серії зіткнень. Зрозуміло, що ймовірність реалізації таких випадкових зіткнень найбільш

можлива саме в центральній частині каскаду, де після цього залишається збіднена зона.

У цьому підрозділі проаналізовані взаємні конфігурації великих вакансійних дефектів, що склалися з малих вакансійних кластерів, які утворилися в вольфрамі, після опромінення осколками поділу ^{252}Cf . Просторова конфігурація збіднених зон відновлювалася шляхом послідовного зіставлення мікрофотографій, що були отримані при пошаровому польовому випаровуванні зразків. При аналізі форми дефектів і зіставленні зображень різних шарів проводилося поєднання центральних точок виходу полюсів з низькими індексами. Це забезпечувало точність визначення місця розташування окремих елементів збіднених зон приблизно 2-3 параметра решітки.

ПМ дослідження виявили в опроміненіх осколками поділу зразках присутність протяжних вакансійних дефектів, орієнтованих під великими кутами до напрямку опромінення. Дефектні області виявлялися по порушенню атомної топографії поверхні і зниженню локальної яскравості зображення, так само, як це описано в підрозділі 7.7.

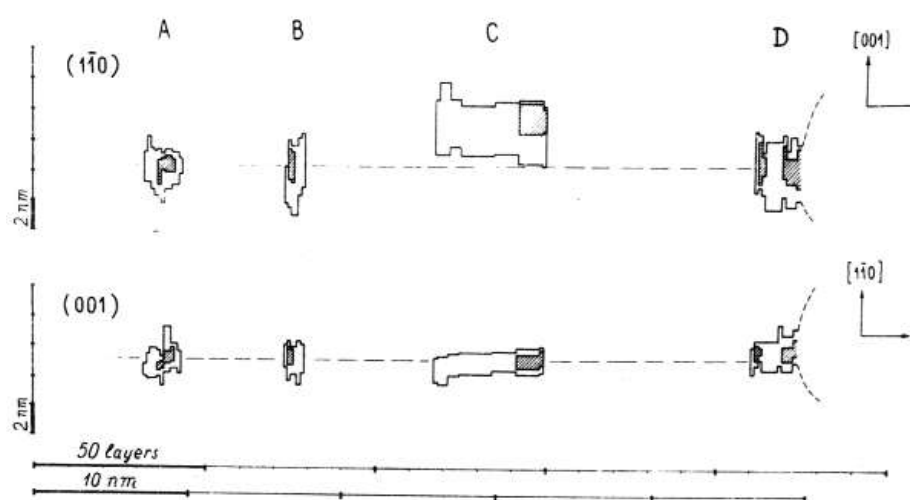


Рис.7.29. Схематичне зображення витягнутого в напрямку $[110]$ вакансійного дефекта в проекціях на площини $(1\bar{1}0)$ та (001) .

На рис.7.29 приведено схематичне зображення дефекту в проекції на площині $(1\bar{1}0)$ і (001) , що складається з групи збіднених зон, розташованих приблизно уздовж напрямку $[110]$. Дефект виник в результаті взаємодії з кристалічною решіткою осколка поділу, загальмованого в поверхневому шарі товщиною 5,5 мкм ,.

На схемі (рис.7.29) не зображені ділянки дефекту, що відповідні великим збідненим зонам, які розташовані на краях протяжного дефекту. Розтин цих зон польовим випаровуванням супроводжувався неконтрольованим локальним розширенням дефектної області в поверхневому шарі, що не дозволило досить точно відновити просторову конфігурацію зон на цих ділянках. У зв'язку з цим повне аксонометричне зображення дефекту, яке приведенне на рис.7.30, дає інформацію лише про форму, розміри і взаємне розташування збіднених зон. Центральні області, заштриховані на схемі (див. Рис.7.29) і обмежені жирними лініями (див. Рис.7.30), відповідають ділянкам дефекту зі зниженою яскравістю польового іонного зображення. Периферійні області відповідають ділянкам

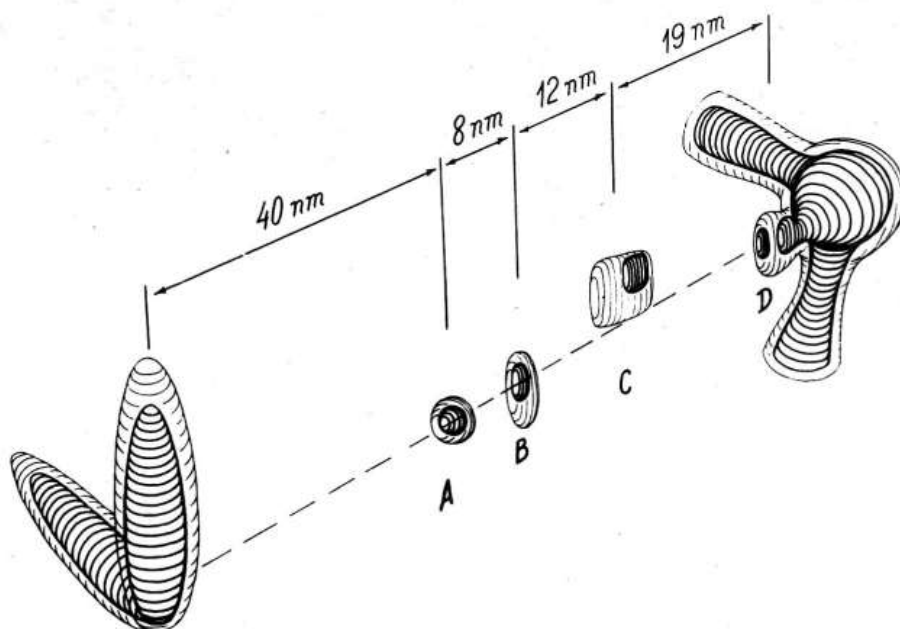


Рис.7.30. Схематичне зображення дефекту, що складається з окремих збіднених зон, в аксонометричній проекції,.

зображення дефекту, яскравість і контраст яких практично не знижуються у порівнянні з фоновим рівнем. На цих ділянках дефект виявляється по нерегулярності розташування атомів на поверхні, яка сформована польовим випаровуванням.

В центральних частинах збіднених зон порогове значення напруженості поля випаровування виявилось приблизно рівним $4,5 \cdot 10^8$ В/см, що відповідає концентрація вакансій $\sim 0,18$. При збільшенні відстані від центру збідненої зони поле випаровування монотонно зростає до $5,7 \cdot 10^8$ В/см. На межі ділянок збіднених зон зі зниженою яскравістю зображення зниження напруженості поля випаровування в порівнянні з E_{e0} (див. підрозділ 7.7) ідеального кристала відповідає $C_v = (4,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-2}$. На периферії збіднених зон концентрація вакансій наближається до нуля.

Як видно на рис.7.29, дефект, що було виявлено на глибині 5,5 мкм від поверхні, являє собою групу збіднених зон, витягнуту вздовж напрямку [110]. Відсутність в решті опроміненого зразка дефектних областей, які розташовані стіль близько, дозволяє зробити висновок про родинне походження всіх збіднених зон, що утворюють даний дефект. На краях дефекту розташовані великі області порушень складної форми, які складаються з витягнутих збіднених зон. Ці зони розходяться віялоподібно в площинах (110), які перпендикулярні загальній витягнутості дефекта. Кожна з областей має концентрацію вакансій більше $(4,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-2}$ і містить близько $2 \cdot 10^3$ вакансій. Між цими великими збідненими зонами знаходиться декілька малих збіднених зон, що позначені на рис.7.29 та рис.7.30 буквами *A*, *B*, *C*, і *D*. Всі ці зони розташовані практично на одній лінії та мають відстані між центрами 8, 12 і 19 нм відповідно. Дефектна ділянка *C* має сплюснену форму і характеризується низькою концентрацією вакансій ($C_v \approx 3 \cdot 10^{-2}$) при порівняно великих розмірах. Вона зміщена від осі групи збіднених зон на 2 нм. Однак площина (110), в якій залягає цей дефект проходить через вісь групи [110].

Аналіз топографії поверхні, яка має викривлення кілець атомних сходинок, показує, що дефект C може розглядатися, як дислокаційна петля вакансійного типу. Можливою причиною утворення дефекту, який локалізований в одній площині, що належить загальній осі групи, може бути розвиток просторово-орієнтованого каскаду при русі швидкого вибитого атома в режимі руйнівного каналювання.

Загальна конфігурація представленого дефекту дозволяє зробити висновок, що він утворений одиничним розгалуженим високоенергетичним каскадом атомних зіткнень, що складався з окремих ізольованих субкаскадів, пов'язаних ділянкою руйнівного каналювання. Слід зазначити, що дефект, витягнутий в напрямку, який перпендикулярний руху осколків поділу, не може мати трекове походження. Тому з великою ймовірністю він може бути наслідком проходження власного вибитого атома, ніж осколка. Оцінка енергії всього каскаду, що йде тільки на дефектоутворення, дає значення ≈ 500 кеВ. Оскільки невідомо в який бік рухався швидкий вибитий атом, можна лише стверджувати, що він мав енергію, достатню для утворення групи малих вакансійних кластерів і двох великих збіднених зон, що мають по $2 \cdot 10^2$ вакансій. Виходячи з цього енергія атома, який рухався на ділянці між субкаскадами, знайдена за формулою (7.9), становить близько 200 кеВ. Відношення довжини ділянки між субкаскадами (приблизно 80 нм) до енергії атома, який викликав порушення на цій ділянці, дає значення $3 \cdot 10^{-11}$ см/еВ. Таке значення істотно перевищує відношення довжини проєктивних пробігів власних іонів в вольфрамі при русі в довільних напрямках до їх енергії ($9 \cdot 10^{-12}$ см/еВ). Це підтверджує висновок про те, що при народженні описаного дефекту на ділянці між субкаскадами мало місце руйнівне каналювання [424].

7.9. Висновки до сьомого розділу.

1. На каналних поверхнях $\{211\}$ і $\{321\}$ виявлені лінійні дефекти нового типу у вигляді вакансійних ланцюжків, орієнтованих вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$, які виникли в процесі опромінення вольфраму гелієм з енергією 5 КеВ під ковзними

(малими) кутами. Передбачається, що формування таких дефектів пов'язане з колективним збудженням групи атомів щільноупакованого ряду бомбардуючими частинками.

2. В умовах низькоенергетичного опромінення вольфраму на терасах {321} поблизу атомних сходинок зареєстровані зони з нульовою концентрацією радіаційних адатомів, що свідчить на користь можливості існування процесу перехідної поверхневої дифузії. Виявлена анізотропія радіаційно-стимульованої поверхневої дифузії на терасах {321}, що пов'язано з їх атомною структурою.

3. Методами математичного моделювання і польової іонної мікроскопії виявлені лінійно делокалізованих поверхневі вакансії - воїдіони (антікраудіони), що пересуваються зі швидкістю, близькою до швидкості звуку. Встановлено, що радіаційно-стимульований воїдіонний механізм поверхневого масопереносу може призводити до самоузгодженого колективного переміщення значних груп поверхневих атомів, забезпечуючи радіаційне самолікування кластерів поверхневих вакансій.

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

5. Вперше експериментально визначена енергія утворення власних міжвузлових атомів в вольфрамі за допомогою спеціально розробленого іонно-мікроскопічного методу на базі енергетичного аналізу польового випаровування. Метод заснован на сильній залежності порогового поля випаровування від повної енергії поверхневих атомів. Встановлено, що при виході міжвузлових атомів на поверхню, адатоми, яки утворюються, опиняється в збудженому стані внаслідок

виділення енергії утворення міжвузлових атомів. .

6. Встановлено, що зерномежева рухливість адсорбованих на межах зерен власних міжвузлових атомів, які зберегли індивідуальність, нижче ніж рухливість міжвузлових атомів в об'ємі. Показано, що висота зерномежевих міграційних бар'єрів для міжвузлових атомів може досягати ~ 2 eВ.

7. Встановлено, що міграція міжвузлових атомів в вольфрамі носить одновимірний характер. Це дозволяє стверджувати, що найбільш вірогідною конфігурацією існування власних міжвузлових атомів в вольфраме є краудион. Висновки зроблено на підставі аналізу кількісного розподілу вакансій в опромінених нанокристалах вольфраму різних розмірів .

8. Отримані дані про концентраційний просторовий розподіл вакансій в збіднених зонах, що виникли в результаті розвитку каскадів и субкаскадів атомних зіткнень при високоенергетичному опроміненні осколками поділу ^{252}Cf . Виявлені протяжні вакансійні дефекти, що складаються з серії малих збіднених зон, які з'явилися в процесі руйнівного каналювання

Описані в розділі 7 результати опубліковані в роботах автора [383,262,433,421,159,420,399,355,423,422,424,425] і доповідалися на конференціях [356,357,426,358,427,428,429,430].

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 ± 0.02 Å. 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-кумуляновими трансформаціями вуглецевих ланцюжків.

4. Вирішена задача визначення гранично можливих рівнів міцності моно- і бікристалів, а також практичної реалізації цих надвисокоміцних 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 склала 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 зворотної 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. Виявлено значні енергетичні варіації ($\sim 2\text{eV}$) позицій міжвузлових атомів на межах зерен, 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 (антікraudїонів).

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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kroto H.W. Smaller carbon species in the laboratory and space // *Int. J. Mass Spectr. Ion Process* 1994. Vol.138, P.1–15.
2. Allamandola L.J., Hudgins D.M., Bauschlicher C.W. and Langhoff S.R. Carbon chain abundance in the diffuse interstellar medium // *Astron. Astrophys.* 1999. Vol. 352, P. 659–664.
3. Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P., Nordlander P., Colbert D.T., Smalley R. E., Lou L., Kim S. G., Tománek D. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire // *Science*. 1995. Vol. 269, P. 1550–1553.
4. Lou L., Nordlander P. Carbon atomic chains in strong electric fields // *Phys. Rev. B* 1996. Vol.54, P.16659–16662.
5. Breda N., Onida G., Benedek G., Colo G., and Broglia R.A.. Bond-charge-model calculation of vibrational properties in small carbon aggregates: From spherical clusters to linear chains // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol.58, P. 11000–11008.
6. Abdurahman A., Shukla A., and Dolg M. Ab initio manybody calculations on infinite carbon and boron-nitrogen chains // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol.65, P.115106 (7pp).
7. Tongay S., Dag S., Durgun E., Senger R.T., and Ciraci S. Atomic and electronic structure of carbon strings. // *J. Phys. Condens. Mater.* 2005. Vol. 17, P. 3823 (14pp).
8. Wang Y., Lin Z.-Z., Zhang W., Zhuang J., and Ning X.-J. Pulling long linear atomic chains from graphene: Molecular dynamics simulations. // *Phys. Rev. B*. 2009, Vol. 80, P. 233403 (4pp).
9. Onida G., Manini N., Ravagnan L., Cinquanta E., Sangalli D., and Milani P. Vibrational properties of *sp* carbon atomic wires in cluster-assembled carbon fims // *Phys. Stat. Sol.* 2010. Vol. 4, P. 1–5.
10. Yuzvinsky, T.D., Mickelson W., Aloni S., Begtrup G.E., Kis A. and Zettl A. Shrinking a carbon nanotube. // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, P. 2718 (5pp).

11. Jin C., Lan H., Peng L., Suenaga K. and Iijima S. Deriving carbon atomic chains from graphene. // *Phys. Rev. Lett.* 2009, Vol. 102, P. 205501(5pp).
12. Chuvilin, A., Meyer J.C., Algara-Siller G., and Kaiser U. From graphene constrictions to single carbon chains. // *New J. Phys.* 2009. Vol. 11, P. 083019 (10).
13. Tongay, S., Durgun E., and Ciraci S. Atomic strings of group IV, III–V, and II–VI elements. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, P. 6179 (3pp).
14. Crljen Ž. and Baranović G. Unusual conductance of polyynes-based molecular wires. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, P. 116801(4pp).
15. Chen, W., Andreev A.V., and Bertsch G.F. Conductance of a single-atom carbon chain with graphene leads. // *Phys. Rev. B*, 2009. Vol. 80, P. 085410 (9pp).
16. Khoo, K.H., Neaton J.B., Son Y.W., Cohen M.L., and Louie S.G. Negative differential resistance in carbon atomic wire carbon nanotube junctions. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8(9), P. 2900 (6pp).
17. Durgun, E., Ciraci S., and Yildirim T. Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition metal atoms for hydrogen storage. // *Phys. Rev. B* 2008. Vol. 77, P. 085405 (9pp).
18. Rivelino, R., R.B. dos Santos, F. de Brito Mota, and Gueorguiev G.K. Conformational effects on structure, electron states, and Raman scattering properties of linear carbon chains terminated by graphene-like pieces. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, P.16367 (6pp).
19. Segal D. and Nitzana A. Thermal conductance through molecular wires. // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, P. 6840 (16pp).
20. Makarova, T.L., B. Sundqvist, R. et al. Magnetic carbon. // *Nature*, 2001. Vol. 413, P. 716 (3pp).
21. Akdim B. and Pachter R.. Switching behavior of carbon chains bridging graphene nanoribbons: Effects of uniaxial strain. // *ACS Nano*, 2011. Vol. 5, P 1769-1774.
22. Standley B., Bao W., Zhang H., Bruck J., Lau C.N., and Bockrath M. Graphene-based atomic-scale switches. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, P. 3345–3349.

23. Lin, Z.Z., Zhuang J., and Ning X.J. High-efficient tunable infrared laser from monatomic carbon chains. // *EPL*, 2012. Vol. 97, P. 27006 (4pp).
24. Castelli I.E., Ferri N., Onida G., and Manini N. Carbon *sp* chains in graphene nanoholes. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. Vol. 24, P. 104019 (18pp).
25. Ravagnan L., Manini N., Cinquanta E. et al. Effect of axial torsion on *sp* carbon atomic wires. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, P. 245502 (4pp).
26. Alkorta I. and Elguero J. The carbon–carbon bond dissociation energy as a function of the chain length. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 425, P. 221–224.
27. Hu Y.H. Stability of *sp* carbon (carbyne) chains. // *Phys. Lett. A*, 2009. Vol. 373, P. 3554–3557.
28. Okano S., Tomanek D.. Effect of electron and hole doping on the structure of C, Si, and S nanowires. // *Phys. Rev. B*, 2007. Vol. 75, P. 195409 (5pp).
29. Cahangirov S., Topsakal M., and Ciraci S. Long-range interactions in carbon atomic chains. *Phys. Rev. B*, 2010. Vol. 82, P. 195444 (5pp).
30. Z.Z. Lin, Yu W.F., Wang Y., Ning X.J. Predicting the stability of nanodevices. // *EPL*, 2011. Vol. 94, P. 40002 (5pp).
31. Casari C.S., Russo V. et al. Stabilization of linear carbon structures in a solid Ag nanoparticle assembly. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, P. 013111 (3pp).
32. Bianchetti M., Buonsante P.F., Ginelli F., Roman H.E., Broglia R.A., Alasia F. Ab-initio study of the electromagnetic response and polarizability properties of carbon chains. // *Phys. Rep.* 2002. Vol. 357, P. 459–513.
33. Roth G. and Fischer H. On the way to heptahexaenylidene complexes: Trapping of an intermediate with the novel $M=C=C=C=C=C=C=CR_2$ moiety // *Organometallics*, 1996. Vol. 15, P. 5766–5768.
34. Tsuji M., Kuboyama S., Matsuzaki T., and Tsuji T.. Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of C-60 particles suspended in solution. // *Carbon*, 2003. Vol. 41, P. 2141–2148.

35. Zhao X., Ando Y., Liu Y., Jinno M., T. Suzuki. Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, P. 187401 (4pp).
36. Nishide D., Dohi H., Wakabayashi T. et al. Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain $C_{10}H_2$ polyyne molecules inside. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 428, P. 356–360.
37. Inoue K., Matsutani R., Sanada T., Kojima K. Preparation of long-chain polyynes of $C_{24}H_2$ and $C_{26}H_2$ by liquid-phase laser ablation in decalin. // *Carbon*, 2010. Vol. 48, P. 4209–4211.
38. Chalifoux W.A. Tykwinski R.R. Synthesis of polyynes to model the *sp*-carbon allotrope carbyne. // *Nat. Chem.* 2010. Vol. 2, P. 967–971.
39. Kim S.G., Lee Y.H., Nordlander P., Tomanek D. Disintegration of finite carbon chains in electric fields. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 264, P. 345–350.
40. Miller M.K., Cerezo A., Heatherington M.G., Smith G.D.W. Atom probe field ion microscopy. // Oxford: Clarendon Press, 1996. – 509 pp
41. Poncharal P., Vincent P., Benoit J.-M. et al. Field evaporation tailoring of nanotubes and nanowires. // *Nanotechnology*, 2010. Vol. 21, P. 215303 (4pp).
42. Yakobson B.I., Campbell M.P., Brabec C.J., Bernholc J. High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. // *Comput. Mater. Sci.* 1997. Vol. 8, P. 341–348.
43. Marques M.A.L., Troiani H.E., Miki-Yoshida M., Yacaman M. J., Rubio A. On the breaking of carbon nanotubes under tension. // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, P. 811–815.
44. Asaka K., Kizuka T. Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Rev. B*, 2005. Vol. 72, P. 115431 (5pp).
45. Lee Y.H., Kim S.G., Tomanek D. Field-induced unraveling of carbon nanotubes. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 265, P. 667–672.

46. Troiani H.E., Miki-Yoshida M., Camacho-Bragado G.A. et al. Direct observation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes and their junctions at the atomic level. // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3, P. 751–755.
47. Caudillo R., Troiani H.E., Miki-Yoshida M., Marques M.A.L., Rubio A., Yacaman M.J. A viable way to tailor carbon nanomaterials by irradiation-induced transformations // *Radiat. Phys. Chem.* 2005. Vol. 73, P. 334–339.
48. Wang Y., Ning X.-J., Lin Z. -Z., Li P., Zhuang, J. Preparation of long monatomic carbon chains: molecular dynamics studies. // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, P. 165423 (4pp.)
49. Bornert F., Bornert C., Gorantla S. et al.. Single-wall carbon-nanotube/single-carbon-chain molecular junctions. // *Phys. Rev. B*, 2010b. Vol. 81, P. 085439 (5pp).
50. Bornert F., Gorantla S., Bachmatiuk A. et al.. In situ observations of self-repairing single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Rev. B*, 2010a. Vol. 81, P. 201401 (4pp).
51. Tsetseris L. and Pantelides S.T. Adatom complexes and self-healing mechanisms on graphene and single-wall carbon nanotubes. // *Carbon*, 2009, Vol.47, P. 901–908.
52. Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E. P., Nika D. L., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, P.151911.
53. D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, and A. A. Balandin Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering // *Phys. Rev. B.* 2009, Vol.79, P.15541.
54. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства. // *УФН*, 2011, Т. 181, №3. С. 233-268.
55. Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. // *Science*, 2008, Vol. 321, Issue 5887, P. 385-388.

56. Bunch J.S., van der Zande A.M., Verbridge S.S., Frank I.W., Tanenbaum D.M., Parpia J.M., Craighead H.G., Mc Euen P.L. Electromechanical resonators from graphene sheets. // *Science*, 2007. Vol. 315, P. 490.
57. Овидько И.А., Орлов А.В.. Прочностные характеристики нанокompозитов. // *Materials Physics Mechanics*, 2015. Т. 24. С. 86-96
58. Кочнев А.С., Овидько И.А. Механические характеристики листов графена с 5-5-5-9 дефектами. // *Materials Physics Mechanics*, 2016, Т. 27, С. 60-67.
59. Ovidko I.A. Review on grain boundaries in graphene curved poly- and nanocrystalline graphene structures as new carbon allotropes // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. Vol. 30, P. 201-222.
60. Biro L.P. and Lambin P. Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition // *New Journal of Physics*, 2013, Vol. 15, P. 035024 (38pp).
61. Yahachi Saito, Yuhdai Watanabe, Tohru Hoshino, and Hitoshi Nakahara Kazuya Kunoh, Shigekazu Nagai, Koichi Hata. FEM and FIM of Graphene: Possible Observation of Electronic States at Edges // *31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC) 2018*. doi:10.1109/ivnc.2018.8520037.
62. Kelly A., Macmillan N.H. Strong Solids. // – Oxford: Clarendon Press, 1986. – 423 p.
63. Luo W., Roundy D., Cohen M.L., Morris J.W. Ideal strength of bcc molybdenum and niobium // *Phys. Rev. B*. 2002, Vol. 66. P. 094110.
64. Černý M., Šob M., Pokluda J., Šandera P. *Ab initio* calculations of ideal tensile strength and mechanical stability in copper // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004, Vol. 16. P. 1045.
65. Kotrechko S.A., Filatov A.V., Ovsjannikov A.V. Molecular dynamics simulation of deformation and failure of nanocrystals of bcc metals // *Theor. Appl. Fract. Mech.* 2006, Vol. 45. P. 92.
66. Kotrechko S., Filatov O., Ovsjannikov O. Peculiarities of plastic deformation and failure of nanoparticles of bcc transition metals // *Mater. Sci. Forum*. 2007, Vol. 567-568, P. 65-68.

67. Liu Y.-L., Zhang Y., Zhou H.-B., Lu G.-H., Kohyama M. Theoretical strength and charge redistribution of fcc Ni in tension and shear // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, P. 335216.
68. И.М. Михайловский, П.Я. Полтинин, Л.И. Федорова, Определение идеальной прочности металлических микрокристаллов. // *ФММ*.1983. Т. 56, Вып.1, С.186-191.
69. Mikhailovskij I.M., Poltinin P.Ya., Fedorova L.I. Field-ion microscopic determination of the ideal strength of needle-shaped tungsten microcrystals // *Sov. Phys. Solid State*. 1983, Vol. 23. P. 757.
70. Shpak A.P., Kotrechko S.O., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M. Inherent tensile strength of molybdenum nanocrystals // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2009, Vol. 10. P. 045004.
71. Roundy D., Krenn C.R., Cohen M.L., Morris J.W. The ideal strength of tungsten // *Phil. Mag. A*. 2001. Vol. 81, P. 1725.
72. Greer J.R., Nix W.D. Size dependence of mechanical properties of gold at the sub-micron scale // *Appl. Phys. A*. 2005. Vol. 80, P. 1625.
73. Wang Y.M., Ma E. On the origin of ultrahigh cryogenic strength of nanocrystalline metals // *Appl. Phys. Lett*. 2004. Vol. 85, P. 2750.
74. Chattopadhyay S., Chen L.-C., Chen K.-H. Nanotips: Growth, Model, and Applications // *Crit. Rev. Solid State Mate. Sci*. 2006, Vol. 31, P. 15.
75. Šob M., Wang L.G., Vitek V. Theoretical tensile stress in tungsten by full-potential first-principle calculations // *Mater. Sci. Eng. A*, 1997. Vol. 1075, P. 234-236.
76. Krenn C.R., Roundy D., Cohen M.L., Chrzan D.C., Morris J.W. Connecting atomistic and experimental estimates of ideal strength // *Phys. Rev. B*, 2002. Vol. 65, P. 134111.
77. Šob M., Pokluda J., Černý M., Šandera P., Vitek V. Theoretical strength of metals and intermetallics from first principles // *Mater. Sci. Forum* 2005. Vol. 482, P. 33.
78. Бреннер С. Факторы, влияющие на прочность нитевидных кристаллов. // *Волокнистые композиционные материалы, пер. с англ.* М.: Мир, 1967, С. 25-53.

79. Надгорный Э.М., Осипьян Ю.А., Пернас М.Д. и др. Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической. // *УФН*, 1959, Т. 67, Вып. 4, С. 625-662.
80. Надгорный Э.М. Свойства нитевидных кристаллов. *УФН*, 1962. Т. 77, Вып. 2, С. 201-227.
81. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы. М.: Мир, 1973, 464 с.
82. Brenner S. Tensile strength of Whiskers. // *J. Appl. Phys.* 1956, Vol. 27, №12, P. 1484-1491.
83. Александров Л.Н., Коган А.Н. Исследование прочности игольчатых кристаллов вольфрама. // *ФТТ*, 1964, Т. 6, Вып. 1, С. 307.
84. Васютинский Б.М., Картмазов Г.Н., Папилов И.И.. Поверхностная структура игольчатых кристаллов хрома. // *ФММ*, 1964, Т. 17, Вып. 6, С. 892-897.
85. Бокштейн С.З., Кишкин С.Т., Светлов И.Л.. Испытание нитевидных кристаллов меди, никеля и кобальта. // *ФТТ*, 1962, Т. 4, Вып. 7, С.1735-1742.
86. Adams M. The plastic behavior of copper crystals containing zinc in the surface layer. // *Acta Met.* 1958, Vol. 6, №5, P. 327-338.
87. Mengo H., Hagen W. X-ray topographic investigation of deformed iron whiskers. // *Phys. Status. Solidi (a)*, 1977, Vol. 42, №2, P. 95-98
88. Кушнир И.П., Сидохин Е.Ф. Рентгенотопографическое исследование начальной стадии пластической деформации микрокристаллов железа. // *ФТТ*, 1974, Т. 16, №5, С. 1410-1413.
89. Осипьян Ю.Н.. Получение и исследование механических свойств нитевидных кристаллов меди и железа. // *Проблемы металловедения и физики металлов*. М.: Металлургия, 1964, С. 101-111.
90. Фридман В.Я. Прочность и пластичность субмикронных нитевидных образцов вольфрама. // *ФТТ*, 1970, Т. 12, Вып. 10, С. 3044-3046.

91. Гарбер Р.И., Дранова Ж.И., Михайловский И.М., Фридман В.Я. Субструктура и микрофотография нитей вольфрама, испытанных на разрыв. // *ФТТ*, 1971, Т. 13, Вып. 2, С. 416-420.
92. Гарбер Р.И., Дранова Ж.И., Михайловский И.М.. Механическая прочность микрокристаллов вольфрама. // *ДАН СССР*, 1967, Т. 174, №5, С. 1044-1047.
93. Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M., Shulaev V.M., Velikodnaja O.A., Fedorova L.I., Mazilova T.I., Poltinin P.J., Mamontova T.V. Physics chemistry and application of nanostructures. // *Belarusian State Univrsity of Informatics and Radioelectronics*. Minsk. 1995. p. 244.
94. Sutton, A.P. and Bulluffi, R.W. *Interfaces in Crystalline Materials*, 1995. Clarendon, Oxford.
95. Carter, W.C. The genetics of grain boundaries. // *Nature Mater.*, 2010. Vol.9, P. 383–385.
96. Yu Q., Shan Z.-W., Li J., Huang X., Xiao L. Sun J. and Ma E. Strong crystal size effect on deformation twinning. // *Nature*, 2010. Vol. 463, P. 335–338.
97. Kobayashi, S., Tsurekawa, S. and Watanabe, T. Grain boundary hardening and triple junction hardening in polycrystalline molybdenum. // *Acta Mater.*, 2005. Vol. 53, P. 1051–1057.
98. Kohyama, M. Computational studies of grain boundaries in covalent materials. // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2002. Vol.10, P. R31–R59.
99. Ogata S., Umeno Y. and Kohyama M. First-principles approaches to intrinsic strength and deformation of materials: perfect crystals, nano-structures, surfaces and interfaces. // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2009. Vol. 17, P. 013001 (33pp).
100. Wei Q., Zhang H.T., Schuster B.E., Ramesh K.T., Valiev R.Z., Kecskes L.J., Dowding R.J., Magness L. and Cho K. Microstructure and mechanical properties of super-strong nanocrystalline tungsten processed by high-pressure torsion. // *Acta Mater.*, 2006. Vol. 54, P. 4079–4089.

101. Talantsev, E.F. The tensile strength of perfect $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals of submicrometer cross-sectional dimensions. // *Supercond. Sci. Technol.*, 1994. Vol. 7, P. 491–494.
102. Bakai A.S., Shpak A.P., Wanderka N., Kotrechko S., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M. Inherent strength of zirconium-based bulk metallic glass // *J. Non-Cryst. Solids*, 2010. Vol. 356, P. 1310.
103. Moy C., Ranzi G., Petersen T.C., Ringer S. Macroscopic electrical field distribution and field-induced surface stresses of needle-shaped field emitters // *Ultramicroscopy*, 2011, Vol. 111, P. 397-404.
104. Mikhailovskij, I.M., Wanderka, N., Storizhko, V.E., Ksenofontov, V.A., and Mazilova, T.I. A new approach for explanation of specimen rupture under high electric field. // *Ultramicroscopy*, 2009, Vol. 109, P. 480–485.
105. M.B. Lowry, D. Kiener, M.M. LeBlanc, C. Chisholma, J.N. Florando, J.W. Morris Jr, A.M. Minor. Achieving the ideal strength in annealed molybdenum nanopillars. // *Acta Materialia*, 2010. Vol. 58, P. 5160–5167.
106. Pokluda, J. Theoretical strength of solids: recent results and applications. // *Materials Science*, 2012, Vol. 47 (5), P. 575–582.
107. Brenner, S.S. Growth and properties of whiskers. // *Science*, 1958, Vol. 128, P. 569–575.
108. Mikhailovskij I.M., Mazilova T.I., Voyevodin V.N. and Mazilov A.A. Inherent strength of grain boundaries in tungsten. // *Phys. Rev. B*, 2011, Vol. 83, P. 134115 (7).
109. Mazilova T.I., Ksenofontov V.A., Voyevodin V.N., Sadanov E.V. and Mikhailovskij I.M. Mechanical recrystallization of ultra-strength tungsten nanoneedles // *Philos. Mag. Lett.* 2011, Vol. 91, P. 304–312.
110. Fridman, V.Ya. Strength and plasticity of submicron tungsten fibers. // *Sov. Phys. Solid State*, 1971, Vol. 12, P. 2461–2462.

111. Miura, H., Sakai, T., Toda, H. Deformation and fracture of Cu-SiO₂ bicrystals with [011] twist boundaries. // *Acta Materialia*, 2003, Vol.51, P. 4707–4717.
112. Watanabe T., Tsurekawa S. Prediction and control of grain boundary fracture in brittle materials on the basis of the strongest-link theory // *Materials Science Forum*, 2005. Vol. 482, P. 55-62.
113. Ng, K.S., Ngan A.H.W. Deformation of micron-sized aluminum bi-crystal pillars. // *Philos. Mag.*, 2009, Vol. 89, P. 3013–3026.
114. Greer, J.R., and De Hosson, J.Th.M. Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect. // *Progress in Materials Science*, 2011. Vol. 56, P. 654–724.
115. Дранова Ж.И., Михайловский И.М. Низкотемпературная поверхностная миграция вольфрама, активированная ионной бомбардировкой // *ФТТ*. 1970, Т. 12, №1. С. 132-137.
116. Герасименко В.И., Дранова Ж.И., Михайловский И.М. Изучение взаимодействия межузельных атомов с поверхностью вольфрама методом полевой ионной микроскопии // *ФТТ*. 1983, Т. 25, №8. С. 2456-2461.
117. O'Connor G. P., Ralph B. A field-ion microscope study of ion-implantation in iridium I. philosophy and preliminary considerations // *Philosophical Magazine*. – 1972. Т. 26. №. 1. С. 113-128.
118. Wilson K. L., Seidman D. N. The point-defect structure in stage II of ion or electron-irradiated tungsten as studied by field-ion microscopy // *Radiation Effects*. 1977. Vol. 33. №. 3. P. 149-160.
119. Bobkov A. F. et al. Field ion microscopy of radiation defects in tungsten irradiated with 50-keV W⁺ ions // *Atomic Energy*. 1980. Vol. 48. №. 5. P. 331-333.
120. Wei C. Y., Current M. I., Seidman D. N. Direct observation of the primary state of damage of ion-irradiated tungsten I. Three-dimensional spatial distribution of vacancies // *Philosophical magazine A*. 1981. Vol. 44, №. 2. P. 459-491.

121. Kim Y. W., Galligan J. M. Radiation damage and stage III defect annealing in thermal neutron irradiated tungsten // *Acta Metallurgica*. 1978. Vol. 26, №. 3. P. 379-390.
122. Wei C. Y., Seidman D. N. The spatial distribution of self-interstitial atoms around depleted zones in tungsten ion-irradiated at 10 K // *Philosophical Magazine A*. 1981. Vol. 43, №. 6, P. 1419-1439.
123. Müller E. W., Tsong T. T. Field ion microscopy, field ionization and field evaporation // *Progress in surface science*. 1974. Vol. 4. C. 1-139.
124. Brenner S. S., Wagner R., Spitznagel J. A. Field-ion microscope detection of ultra-fine defects in neutron-irradiated Fe-0.34 Pt Cu alloy // *Metallurgical Transactions A*. 1978. Vol. 9, № 12, P. 1761-1764.
125. Miller M. K., Hetherington M. G., Burke M. G. Atom probe field-ion microscopy: A technique for microstructural characterization of irradiated materials on the atomic scale // *Metallurgical Transactions A*. 1989. Vol. 20, № 12, P. 2651-2661.
126. Wei C. Y., Seidman D. N. Direct observation of the vacancy structure of depleted zones in tungsten ion irradiated at 10 K // *Applied Physics Letters*. 1979. Vol. 34, №. 10, P. 622-624.
127. Seidman D. N. The direct observation of point defects in irradiated or quenched metals by quantitative field ion microscopy // *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1973. Vol. 3, №. 2, P. 393.
128. Hudson J. A., Ralph B. Field ion microscope examination of heavy ion radiation damage in iridium III. Results // *Philosophical Magazine*. 1972. Vol. 25, №. 2, P. 265-280.
129. Seidman D. N., Averback R. S., Benedek K. Displacement cascades. Dynamics and atomic structure // *Physica status solidi (b)*. 1987. Vol. 144, №. 1, P. 85-104.
130. Dagan M. et al. Imaging of radiation damage using complementary field ion microscopy and atom probe tomography // *Ultramicroscopy*. 2015. Vol. 159, P. 387-394.

131. Hu R., Smith G. D. W., Marquis E. A. Atom probe study of radiation induced grain boundary segregation/depletion in a Fe-12% Cr alloy // *Progress in Nuclear Energy*. 2012. Vol. 57, P. 14-19.
132. Pramanik D., Seidman D. N. Atomic resolution observations of nonlinear depleted zones in tungsten irradiated with metallic diatomic molecular ions // *Journal of applied physics*. 1983. Vol. 54, №. 11, P. 6352-6367.
133. Ruault M. O., Bernas H., Chaumont J. Transmission electron microscopy study of damage by ion implantation in gold: Evidence for a spike threshold // *Philosophical Magazine A*. 1979. Vol. 39, №. 6, P. 757-783.
134. Herschitz R., Seidman D. N. An atomic resolution study of homogeneous radiation-induced precipitation in a neutron irradiated W-10at.% Re alloy // *Acta Metallurgica*. 1984. Vol. 32, №. 8, P. 1141-1154.
135. Current M. I., Wei C. Y., Seidman D. N. Single atom sputtering events Direct observation of near-surface depleted zones in ion-irradiated tungsten // *Philosophical Magazine A*. 1981. Vol. 43, №. 1, P. 103-138.
136. Inal O. T., Sommer W. F. 800 MeV proton damage in tungsten and molybdenum: A field-ion-microscope observation // *Journal of Nuclear Materials*. 1981. Vol. 99, №. 1, P. 94-99.
137. Wilson K. L., Baskes M. I., Seidman D. N. An in situ field-ion microscope study of the recovery behavior of ion-irradiated tungsten and tungsten alloys // *Acta metallurgica*. 1980. Vol. 28, №. 1, P. 89-102.
138. Stiller K. Field ion microscopy of 180-230 keV Xe⁺ ion damage in tungsten // *Radiation effects*. 1987. Vol. 105, №. 1-2, P. 53-71.
139. Wagner R. Field-ion microscopy in materials science // *Field-Ion Microscopy*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1982. P. 1-115.
140. Seidman D. N. The study of radiation damage in metals with the field-ion and atom-probe microscopes // *Surface Science*. 1978. Vol. 70, №. 1, P. 532-565.

141. Seidman D. N. Perspective: From field-ion microscopy of single atoms to atom-probe tomography: A journey: "Atom-probe tomography // *Review of Scientific Instruments*. 2007. Vol. 78, №. 3, P. 030901.

142. Walls J. M., Boothby R. M., Southworth H. N. Field-ion microscope observations of helium ion bombardment damage in tungsten // *Surface Science*. – 1976. Vol. 61, №. 2, P. 419-434.

143. Aidelberg J., Seidman D. N. Direct determination of radiation damage profiles in the order-disorder alloy Pt₃Co irradiated with low-energy (500–2500 eV) Ne⁺ ions // *Nuclear Instruments and Methods*. 1980. Vol. 170, №. 1-3, P. 413-417.

144. Gregov B., Lawson R. P. W. Field-ion microscopy of tungsten bombarded by low-energy argon ions // *Canadian Journal of Physics*. 1972. Vol. 50, №. 8, P. 791-797.

145. Vurpillot F. et al. True atomic-scale imaging in three dimensions: a review of the rebirth of field-ion microscopy // *Microscopy and Microanalysis*. 2017. Vol. 23, №. 2, P. 210-220.

146. Igata N., Shibata K., Sato S. Fim observation of defect clusters in tungsten irradiated with 200 KeV C⁺ ion // *Radiation Effects*. 1979. Vol. 41, №. 4, P. 251-260.

147. Walls J. M., Martin A. D., Southworth H. N. A combined fim, aes and LEED study of the structure and composition of ion bombarded tungsten surfaces // *Surface Science*. 1975. Vol. 50, №. 2, P. 360-378.

148. Суворов А.Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в монокристаллах УФН, 1970, Т. 101, С.21-52.

149. Суворов А.Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат, 1982. 172 с.

150. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985, 272 с.

151. Березняк П. А., Слезов В. В. Расчет характеристик ионного потока, бомбардирующего вершину игольчатого эмиттера. // *Радиотехника и электроника* 1972. Т. 17, № 2, С. 354.

152. Дудка О. В., Ксенофонов В. А., Мазиллов А. А., Мазилова Т. И., Саданов Е. В. Эрозия поверхности игольчатых нанокристаллов под действием бомбардировки ионами инертных газов // *Металлофиз. новейшие технол.* 2013, Т. 35, № 3, С. 407- 418.

153. Месяц Г.А. Взрывная электронная эмиссия. М.: Издательство физико-математической литературы, 2011, 280 с.

154. Bradley R. M., Harper, J. M. Theory of ripple topography induced by ion bombardment // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 1988. Vol. 6(4), P. 2390-2395.

155. Rosandi Y., Redinger A., Michely T., Urbassek H.M. Influence of a single adatom on sputtering at grazing incidence—A molecular-dynamics case study of 5 keV Ar impact on Pt (1 1 1) // *Surf. Sci.* 2009, Vol. 603, P. 320–325.

156. Nguyen-Manh D., Lavrentiev M.Yu., Muzyk M., Dudarev S.L. First-principles models for phase stability and radiation defects in structural materials for future fusion power-plant applications // *J. Mater. Sci.* 2012, Vol.47, P. 7385–7398.

157. Bradley R.M., Shipman P.D. A surface layer of altered composition can play a key role in nanoscale pattern formation induced by ion bombardment. // *Appl. Surf. Sci.* 2012, Vol. 258, P. 4161–4170.

158. Kotov V., Reiter D., Kukushkin A.S., Pacher H.D. Numerical estimates of the ITER first wall erosion due to fast neutral particles // *Phys. Scr.* 2009, Vol. 138, P. 014020 (4pp).

159. Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Саданов Е.В. Механизм низкотемпературной поверхностной самодиффузии, активированной ионной бомбардировкой. // *Письма в ЖЭТФ.* 2001. Т. 73, Вып. 8, С. 475-478.

160. Rosandi Y., Urbassek H.M. Grazing incidence impact of ions on an adatom-covered surface: Molecular-dynamics study of sputtering, surface-damage formation and ion-induced adatom mobility // *Surf. Sci.* 2006, Vol. 600, P. 1260–1264.

161. Cavaille J.Y., Drechsler M. Surface self-diffusion by ion impact // *Surf. Sci.* 1978, Vol.75, P. 342–354.

162. Amino T., Arakawa K., Mori H. Detection of one-dimensional migration of single self-interstitial atoms in tungsten using highvoltage electron microscopy // *Sci Rep.* 2016. Vol. 6, P. 26099.

163. Frank W. Theory of Crystal Defects. In: *Defects in Refractory Metals* (eds. Batist R. D., Nihoul J. & Stals L.). SCK/CEN, Mol (1972). P. 199-216.

164. Trinkaus H., Singh B. N., Foreman A. J. E. Glide of interstitial loops produced under cascade damage conditions: Possible effects on void formation. // *J. Nucl. Mater.* 1992. Vol. 199, P.1–5.

165. Borodin V. A. & Ryazanov A. I. Swelling modification by one-dimensional diffusion of cascade-produced small interstitial clusters. // *J Nucl Mater* 1998. Vol.256, P. 47–52.

166. Barashev A. V., Golubov S. I. & Trinkaus H. Reaction kinetics of glissile interstitial clusters in a crystal containing voids and dislocations. // *Philosophical Magazine A* 2001. Vol. 81, P. 2515–2532.

167. Semenov A. A. & Woo C. H. Void lattice formation as a nonequilibrium phase transition. // *Physical Review B* 2006. Vol. 74, P. 15.

168. Jansson V., Malerba L., De Backer A., Becquart C. S. & Domain C. Sink strength calculations of dislocations and loops using OKMC. // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 442, P. 218–226.

169. Gosele U. & Seeger A. Theory of bimolecular reaction rates limited by anisotropic diffusion. // *Phil. Mag.* 1976. Vol. 34, P. 177–193.

170. Amino T., Arakawa K. & Mori H. Reaction rate between 1D migrating self-interstitial atoms: an examination by kinetic Monte Carlo simulation. // *Phil. Mag.* 2011. Vol. 91, P. 3276–3289.

171. Gary S. W. Fundamentals of radiation Materials Science. Springer, Berlin, (2007), 815p.

172. Schilling W. Self-interstitial atoms in metals. // *J.Nucl. Mater.* 1978. Vol. 69–70, P. 465–489.

173. Wollenberger H. J. Point defects // In: *Physical Metallurgy*, Part II (eds. Cahn, R. W. & Haasen, P.). North Holland Physics Publishing, Amsterdam (1983).
174. DiCarlo J. A., Snead C. L. & Goland A. N. Stage-I interstitials in electron-irradiated tungsten. // *Physical Review* 1969. Vol. 178, P. 1059–1072.
175. Okuda S. & Mizubayashi H. Free Migration of Interstitials in Tungsten. // *Physical Review Letters* 1975. Vol. 34, P. 815–817.
176. Domain C. & Becquart C. S. Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys. // *Physical Review B*. 2001. Vol. 65, P. 024103.
177. Fu C.-C., Willaime F. & Ordejyn P. Stability and mobility of mono- and di-interstitials in α -Fe. // *Physical Review Letters* 2004. Vol. 92, P. 175503.
178. Nguyen-Manh, D., Horsfield, A. P. & Dudarev, S. L. Self-interstitial atom defects in bcc transition metals: Group-specific trends. // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73, P. 020101(R).
179. Derlet P. M., Nguyen-Manh D. & Dudarev S. L. Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals. // *Physical Review B* 2007. Vol. 76, P. 054107.
180. . Мюллер Э. и Цонь Т.Т. Автоионная микроскопия. // Москва: Металлургия, 1972. 360 с.
181. Великодна 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 Н01J 37/285*. // Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» (UA). №201409158; Заявл. 14.08.2014; Опубл. 27.07.2015; Бюл.№ 14. -4с.
182. Дранова Ж.И., Ксенофонтов 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.
183. Ксенофонтов 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) Н01J37/26*.

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» (UA).- №U200611885; Заявл. 13.11.2006; Опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3 - 6с.

184. Tsong T.T. Atom-probe field ion microscopy. Field ion emission and surfaces and interfaces at atomic resolution // Cambridge University Press, Cambridge, New York, (1990).

185. Müller E.W., Tsong T.T. Progress in Surface Science, Vol. 4, Pergamon, Oxford (1973) Part 1,78pp.

186. Батраков А.В., Пегель И.В., Проскуровский Д.И. Ограничение плотности тока автоэлектронной эмиссии пространственным зарядом эмитированных электронов // *Письма в Журнал технической физики*. 1999. Т. 25, №11, С. 78-81.

187. Великодная О.А., Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В., Ксенофонтов 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. Вып.13. С. 90–94.

188. Müller E. W. Resolution of the Atomic Structure of a Metal Surface by the Field Ion Microscope // *J. Appl. Phys.* 1956. Vol.27, P. 474.

189. Hawkes P.W. Should it be ‘pico-science’? // *Ultramicroscopy*. 2011. Vol. 111, Issue 7, P. 747-760.

190. Marchand M., Journet C., Guillot D., Benoit J-M., Yakobson B.I., Purcell T. Growing a carbon nanotube atom by atom: “And yet it does turn”. // *Nano Letters* 2009. Vol. 9, № 8, P. 2961 – 2966.

191. Saito Y., Matsukawa T., Asaka K. & Nakahara H. Field emission microscopy of Al-deposited carbon nanotubes: emission stability improvement and image of an Al atom-cluster. // *J. Vac. Sci. Tech. B* 2010. Vol. 28, Article ID C2A5.

192. Mikhailovskij, I. M. *et al.* Preparation and characterization of monoatomic c-chains: unraveling and field emission. // *Nanotechnology* 2007. Vol.18, P. 475705.
193. Михайловський І.М., Мазілова Т.І., Мазілов О.В., Луговська О.І., Форбс Р.Г. (Forbes R.G. UK) Спосіб виготовлення вістряного автоемітера з локалізованою емісією // Україна. Патент № 66188. – 2006.
194. Rezeq M., Pitters J., Wolkow R. Nano-tip fabrication by spatially controlled etching // *US. Patent* No 7, 431, 856. – 2008.
195. Mikhailovskij I.M., Sadanov E.V., Mazilova T.I., Ksenofontov V.A., and Velicodnaja O.A. Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80, P. 165404 (7pp.).
196. Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Sadanov E.V., Ksenofontov V.A. Field-ion microscopy of quantum oscillations of linear carbon atomic chains // *Nano Letters.* 2009. Vol. 9. № 2. P.774-778.
198. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B.* 1990, Vol. 42, № 15, P. 9458-9471.
199. Oppenheimer J.R. Three notes on the quantum theory of aperiodic effects // *Phys. Rev.* 1928. Vol. 31, P. 66-81.
200. Gamov G. Zur Quantentheorie des atomkernes // *Z. Physik,* 1928. Vol. 51, P. 204-212.
201. Fowler R.H. and Nordheim L. Electron Emission in Intense Electric Fields. // *Proc. Roy. Soc. A,* 1928, Vol. 119, P. 173-181.
202. Гурін В.А. Гурін І.В. Колосенко В.В. Ксенофонов В.А. Саданов Е.В. Мазілова Т.І. Великодняя Михайловский О.А. Низкотемпературная полевая ионная микроскопия углеродных нанотрубок // *Физика низких температур,* 2007, Т. 33, № 10, С. 1128-1131.

203. Chen Y.C. and Seidman D.N. On the atomic resolution of a field ion microscope. // *Surface Science*, 1971, Vol. 25, P. 61-68.
204. Adachi T. and Nakamura S. Resolution of the field-ion microscope // *Japan. J. Appl. Phys.*, 1972, Vol. 11, P. 275.
205. Castilho C.M.C. and Kingham D.R. Resolution of the field ion microscope. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987, Vol. 20, P. 116-124.
206. Мюллер Е.В., Цонг Т.Т. Полюва іонна мікроскопія. Полюва іонізація і полюве випаровування. М. Наука, 1980.
207. 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 // *Phys. Rev. B*, 2011, Vol. 84, P. 035429 (7p.).
208. Yanson A. I., Rubio G. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait & J. M. van Ruitenbeek Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms // *Nature*, 1998, Vol. 395, P.783–785.
209. Ohnishi H., Kondo Y. and Takayanagi K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms // *Nature*, 1998, Vol. 395, P. 780.
210. Nakazumi T. and Kiguchi M. Formation of Co atomic wire in hydrogen atmosphere. // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, Vol. 1(6), P. 923-926.
211. Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Sadanov E.V., Velicodnaja O.A. and Mazilov A.A. High-field formation and field ion microscopy of monatomic carbon chains. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2007, Vol. 19, P. 466204 (10pp).
212. Belichko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R.S. Atomistic simulations of nanotube fracture. // *Phys. Rev. B*, 2002, Vol. 65, P. 235430 (8pp.).

213. Sadanov E.V., Mikhailovskij I.M., Kotrechko S., Mazilova T.I., Ksenofontov V.A. Measurement of the inherent strength of carbon atomic chains // *Phys. Rev. B*, 2013, Vol. 87, P. 045410 (6pp).
214. Ning B.-Y., Zhuang J., and Ning X.-J. Criterion of effective centre of mass method in quantum mechanics. // *arXiv:1105.3800v1*. 2011. (9pp.)
215. Zenan Qi, Fengpeng Zhao, Xiaozhou Zhou, Zehui Sun, Harold S Park and Hengan Wu. A molecular simulation analysis of producing monatomic carbon chains by stretching ultranarrow graphene nanoribbons // *Nanotechnology*, 2010, Vol. 21, P. 265702 (7pp).
216. Forbes R. G. The electrical surface as centroid of the surface-induced charge. // *Ultramicroscopy*, 1999, Vol. 79, P.25-34.
217. Forbes R.G. Seeing atoms: the origins of local contrast in field-ion images. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1985, Vol.18, P. 973-1018.
218. Chun-Sheng Liu, Hui An, Ling-Ju Guo, Zhi Zeng, and Xin Ju. Theoretical realization of cluster-assembled hydrogen storage materials based on terminated carbon atomic chains. // *Chem. Phys.* 2011, Vol. 134, P. 024522 (7pp).
219. Mikhailovskij I.M., Sadanov E.V., Mazilova T.I. Carbon atomic chains. // *Chapter in: «Fundamental of Picoscience», Ed. K. Sattler, Taylor & Francis.* 2013. P. 505–528.
220. 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.
221. Мазилова Т.И., Котречко С.А., Мазилов А.А., Маслов Н.И., Саданов Е.В., Михайловский И.М. Высокополевое формирование многоигольчатых

полевых эмиттеров. // *Письма в журнал технической физики* 2012. Т. 38. № 7. С. 81–88.

222. 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.

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

224. 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, 25 August-1 September 2013, P.86*

225. Tsong T.T. Fifty Years of seeing atoms // *Physics Today*. March 2006. P. 31–37.

226. Crewe A.V., Wall J.S., Langmore J.P. Visibility of single atoms // *Science*. 1970. Vol. 168. P. 1338–1340.

227. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence // *Rev. Mod. Phys.* 1987. Vol. 59. P. 615–625.

228. Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Dahmen U. Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, P. 096101 (4pp.).

229. Girit C.Ö., Meyer J. C., Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Yang L., Park C.-H., Crommi M.F., Cohen M.L., Louie S. G., Zettl. A. Graphene at the edge: stability and dynamics // *Science*. 2009. Vol. 323, P. 1705–1708.
230. Храмов Ю.А. Физики. – Москва: Наука, (1983), 399 с.
231. Rokuta E., Kuo H.-S., Itagaki T., Nomura K., Ishikawa T., Cho B.-L., Hwang I.-S., Tsong T.T., and Oshima C. Field emission spectra of single-atom tips with thermodynamically stable structures // *Surf. Sci*. 2008. Vol. 602, P. 2508-2512.
232. Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M. Spectroscopy of a single adsorbed atom // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, P. 2851-2854.
233. Melmed A.J., and Müller E.W. Study of molecular patterns in the field emission microscope // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 29, P. 1037-1041.
234. Condon G.R., and Panitz J.A. Mapping the field-emission tunneling barrier of organic adsorbates on tungsten // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2000. Vol. 18. P. 1216-1221.
235. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Поляков А.С. Формирование микрообразований с упорядоченной структурой эмиссии в фуллереновых покрытиях полевых эмиттеров // *ЖТФ*. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 111-115.
236. Herz M., Giessibl F.J., Manhart J. Probing the shape of atom in real space // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68. P. 045301 (7pp.).
237. Brodie I. The visibility of atomic objects in the field electron emission microscope // *Surf. Sci*. 1978. Vol. 70. P. 186-196.
238. Наумовец А.Г. Исследование адсорбционных и эмиссионных явлений в сильных электрических полях: украинская глава // В кн. Автоионная и автоэлектронная микроскопия и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы / Под ред. А.Л. Суворова. – Москва: Академпринт, 2003. С. 90-106.

239. Lazarev B. G., Ksenofontov V. A., Mikhailovskii I. M., Velikodnaya O. A. Nanostructure of superconducting Nb–Ti alloys. *Low Temperature Physics*, 1998. Vol. 24(3), P. 205-209.
240. Gomer R. Field Emission and Field Ionization. - London: Oxford University Press (1961).
241. Tumareva T. A., Sominskii G. G., Efremov A. A., Polyakov A. S. Tip field emitters coated with fullerenes // *Technical Physics*. 2002. Vol.47, P. 244–249.
242. Lorenzoni A., Roman H. E., Alasia F., Broglia R. A. High-current field emission from an atomic quantum wire. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 276, P.237.
243. Koh W. S. and Ang L. K. Simulation of high current field emission from vertically well-aligned metallic carbon nanotubes // *International Journal of Nanoscience*. 2004. Vol.3, № 04n05, P. 677-684.
244. Cao Z., Mühlhäuser M., Hanrath M., Peyrerimhoff S. D. Study of possible photodissociation channels in linear carbon clusters C-n (n=4-6) *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 351, P. 327–334.
245. Gomer R. Field Emission and Field Ionization – New York: American Inst. of Physics, (1993).
246. Lee Ch.-K., Lee B., Ihm J., and Han S. Field emission of metal nanowires studied by first-principles methods // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, P. 475706.
247. Комар А.П., Комар А.А. Молекулы и комплексы молекул и атомов как волноводы электронных волн // *ЖТФ*. 1961. Т. 31. № 2. С. 231-237.
248. Комар А.П., Комар А.А. К теории волновых свойств металлоподобных молекул и их комплексов // *ЖТФ*. 1962. Т.32, № 7, С. 867-873.
249. Комар А.П., Савченко В.П. “Волноводная” теория автоэлектронной эмиссии молекулярных комплексов полупроводников и результаты эксперимента // *ФТТ*. 1965. Т. 7, № 3, С. 759-768.

250. Mannini N., Onida G. (Comment on “Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy”) // *Phys. Rev. B* 2010. Vol. 81, P. 127401.

251. Srinivasan C. and Saraswathi R. From graphite to graphene and now to graphane! // *Curr. Sci.* 2009. Vol. 97(3), P. 302.

252. Carlos P. Herrero and Rafael Ramírez, Vibrational properties and diffusion of hydrogen on grapheme // *Phys. Rev.B.* 2009. Vol. 79, P. 115429.

253. Cazaux S., Tielens A. G. G. M. Molecular hydrogen formation in the interstellar medium // *Astrophys. J.* 2002. Vol. 575, P. L29-L32.

254. Martin G. L., and Schwoebel P. R. Field electron emission images of multi-walled carbon nanotubes // *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601, P. 1521.

255. Михайловский И.М. Саданов Е.В. Ксенофонтов 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

256. Михайловський І.М., Саданов Є.В., Мазілова Т.І., Ксенофонтов В.О., Великодна О.О. Високорозрізнавальна польова електронна мікроскопія: спостереження атомних орбіталей. *Вісник НАН України*. 2010. № 1, С. 3–10.

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

258. 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 докладів 9-ої Міжнародної конференції “Фізичні явища в твердих тілах”* (1-4 грудня 2009 р.). - С. 79.

259. 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. - 2010. - С. 500

260. Šob M., Pokluda J., Černý M., Šandera P., Vitek V. Theoretical strength of metals and intermetallics from first principles. // *Mater. Sci. Forum*. 2005. Vol. 482, P. 33.

261. Hull D., Bacon D.J. Introduction to dislocations. Elsevier, Amsterdam, (2011). 257p.

262. 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.

263. Yang L.H., Söderlind P., Moriarty J.A. Accurate atomistic simulation of $(a/2)\langle 111 \rangle$ screw dislocations and other defects in bcc tantalum // *Phil. Mag. A*. 2001. Vol. 81, P.1355.

264. Mrovec M., Gröger R., Bailey A.G., Nguyen-Manh D., Elsässer C., Vitek V. Bond-order potential for simulations of extended defects in tungsten // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75, P.104119.

265. Мазилова Т.И. Тонкая структура поверхностей раздела в металлах и сплавах: Дис. док. физ.-мат. наук 01.04.07. Харьков (2004) 377 с.

266. Song Y., Yang R., Li D. and Guo Z.X. A first-principles study of the theoretical strength and bulk modulus of hcp metals // *Phil. Mag. A*. 2001. Vol. 81, P. 321.

267. Kohyama M. Tensile strength and fracture of a tilt grain boundary in cubic SiC: a first-principles study // *Phil. Mag. Letters*. 1999. Vol. 79, P. 659.

268. Айзенберг Н.Б. /О роли объемного заряда в сферических электронных проекторах // *ЖТФ*. 1954. Т. 24, №11, С. 2079-2081.

269. Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M. and Sadanov E.V. “Inherent strength of nanopolycrystalline materials”, Chapter in “Handbook of Mechanical Nanostructuring” (ed. M. Aliofkhazraei), Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2015, V.1, P. 67-80.

270. Greer J. R. and Nix W. D. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73, P. 245410.

271. Shan Z. W., Mishra R., Asif S. A. S., Warren O. L., and Minor A. M., Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals // *Nature Mater*. 2008. Vol. 7, P. 115.

272. Azhazha VM, Neklyudov IM, Ksenofontov VA, Mazilova TI, Mikhailovskij IM, Sadanov EV, Mazilov AA Field-ion microscopy observations and atomistic simulations of rigid-body shifts at tilt grain boundaries in tungsten // *Surface Review and Letters*. 2008. Vol. 15, No. 5. P. 1-9.

273. Bei H., Shim S., George E.P., Miller M.K., Herbert E.G., Pharr G.M., Effects of focused ion beam milling on the nanomechanical behavior of a molybdenum-alloy single crystal // *Scr. Mater*. 2007. Vol. 57, P. 397.

274. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теория упругости. М.: Наука, 1965, 202 с.

275. Ratanaphan S., Olmsted D.L., Bulatov V.V., Holm E.A., Rollett A.D., Rohrer G.S. Grain boundary energies in body-centered cubic metals // *Acta Materialia* 2015. Vol. 88, P. 346–354.

276. 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.* 2017. P. 423–430.

277. 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.

278. 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

279. 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, P. 126980.

280. 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, P. 332 (7pp.).

281. 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.

282. Sadanov E.V. Crystal geometry of screw dislocation glide in tungsten nanocrystals // *Physics of the solid state*, 2015. Vol. 57(2), P.249–254.

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

284. Ksenofontov V.A. Sadanov E.V. FIM Investigation of Lattice Dislocation Cores. // *Abstr. of "43rd International Field Emission Symposium"*. - Moscow, Russia. - 1996. – P.58.
285. 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, 19-22 ноября 2013г.- С.69
286. 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"* 9-13 июня 2014г. Харьков, Украина. С.17
287. 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, 19-22 ноября 2013г.- С.179
288. Lou L., Nordlander P., Smalley R.E. Fullerene nanotubes in electric fields // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52, P. 1429.
289. Cinquanta E., Ravagnan L., Castelli I. E., Cataldo F., Manini N., Onida G. and Milani P. Vibrational characterization of dinaphthylpolyynes: A model system for the study of end-capped *sp* carbon chains // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol.135, P. 194501.
290. Durgun E. E., Senger R.T., Mehrez H., Dag S. and Ciraci S. Nanospintronic properties of carbon-cobalt atomic chains // *Europhys. Lett.* 2006. Vol. 73, P. 642.
291. Erdogan E., Popov I., Rocha C. G., Cuniberti G., Roche S., and Seifert G. Engineering carbon chains from mechanically stretched graphene-based materials // *Phys. Rev.B*. 2011. Vol. 83, P. 041401(R).
292. Rendulic, K.D. & Müller, E.W. Twinning of Iridium in a Field Ion Microscope // *J. Appl. Phys.* 1966. Vol. 37, P. 2593.
293. Müller, E. W. & Tsong, T. T. Field Ion Microscopy. Principles and Application. Elsevier, New York, (1969).

294. Kotrechko S.A., Mazilov A.A., Mazilova T.I., Sadanov E.V., and Mikhailovskij I.M. Experimental determination of the mechanical strength of monatomic carbon chains // *Technical Physics Letters*. 2012. Vol. 38, P. 132.

295. Müller E.W. and Young R.D. Determination of Field Strength for Field Evaporation and Ionization in the Field Ion Microscope // *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, P. 2525.

296. Sakurai T. and Müller E.W. Field Calibration Using the Energy Distribution of Field Ionization // *Phys. Rev. Letters*. 1973. Vol. 30, P. 532.

297. Suchorski Yu., Schmidt W.A., Ernst N., Block J.H. and Kreuzer H.J. Electrostatic fields above individual atoms // *Prog. Surf. Sci.* 1995. Vol. 48, P. 121.

298. De Castilho C.M.C., and Kingham D.R. Energy distribution of free space field ionization : application to field strength calibration // *J. Phys. Colloques*. 1984. Vol. 45, P. C9-77 - C9-82.

299. De Castilho C.M.C. and Kingham D.R. Calculations of field ionization in the field ion microscope // *Surf. Sci.* 1986. Vol. 173, P. 75.

300. Sugiyama Y., Kobayashi Y., Morikawa Y., Kajiwara K. and Hata K. Numerical simulations on capture area of gas molecules for high brightness gas field ion source // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2010. Vol. 28, P. C2A83.

301. Chen C.Q., Pei Y.T., De Honsson J.T.M. Effects of size on the mechanical response of metallic glasses investigated through in situ TEM bending and compression experiments // *Acta Materialia* 2010. Vol. 58, P. 189.

302. Minor A.M., Asif S.A.S., Shan Z., Stach E.A., Cyrankowski E., Wyrobek T.J., Warren O.L. A new view of the onset of plasticity during the nanoindentation of aluminium // *Nature Materials*, 2006. Vol. 5, P. 697.

303. Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, P. 5552.

304. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // *Science*. 2000. Vol. 287, Issue 5453, P. 637-640.
305. Iwasaki H., Nakamura S. Ion current generation in the field ion microscope: I. dynamic approach // *Surf. Sci.* 1975. Vol. 52, Issue 3, P.588-596.
306. Forbes R.G. Gas field ionization sources. Chapter 3 in: J. Orloff (ed.), *Handbook of Charged Particle Optics*, 2nd edition (CRC Press, Baton Roca, 2008).
307. Lang N. D., and Kohn W. Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 7, P. 3541.
308. Kreuzer H.J. Surf. Physics and chemistry in high electric fields // *Interface Analysis*, 2004. Vol. 36, P. 372.
309. Edgcombe C.J. Development of Fowler-Nordheim theory for a spherical field emitter // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, P. 045420.
310. Velikodnaya O. A., Gurin V. A., Gurin I. V., Kolosenko V. V., Ksenofontov V. A., Mikhailovskij I. M., Sadanov E. V., Bukolov A. N. and Mazilov A. A. Multi-emitter field ion source based on a nanostructural carbon material // *Techn. Phys. Lett.* 2007. Vol. 33, P. 583.
311. Kotrechko S., Ovsjannikov A. Temperature dependence of the yield stress of metallic nano-sized crystals. // *Phil. Mag.* 2009. Vol. 89, № 33, P. 3049-3058.
312. Mazilova T.I., Kotrechko S., Sadanov E.V., Ksenofontov V.A., Mikhalovskij I.M. High-field formation of linear carbon chains and atomic clustes. // *Int. J. Nanoscience*. 2010. Vol. 9, № 3, P. 151–157.
313. Castelli I., Salvestrini P., Manini N. Mechanical properties of carbynes investigated by ab initio total-energy calculations. // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85, P. 214110.
314. Edgcombe C.J. Fowler–Nordheim theory for a spherical emitting surface // *Ultramicroscopy*, 2003. Vol. 95, P. 49.
315. Riberto F.J., Roundy D.J. and Cohen M.L. Electronic properties and ideal tensile strength of MoSe nanowires // *Phys. Rev. B*, 2002. Vol. 65, P. 153401.

316. Lang N.D., Avouris P. Understanding the Variation of the Electrostatic Potential along a Biased Molecular Wire // *Nano Lett.*, 2003. Vol. 3, P. 737.
317. Vasilii I. Artyukhov and Mingjie Liu, Mechanically induced metal–insulator transition in carbene. arXiv:1302.7250v2 [cond-mat.mtrl-sci], Jun 1, 2013.
318. Nishioka K., Nakamura S., Shimamoto T., Fujiwara H. Lattice instability theory of fracture // *Scripta Metallurgica*, 1980. Vol. 14, P. 497.
319. Гиляров В.Л., Пахомов А.Б. Анализ механизмов потери устойчивости в модели одномерного кристалла // *ФТТ*, 1981. Т. 23, № 6, С. 1569.
320. Гиляров В.Л., Петров В.А., Сабиров Р.Х., Лукьяненко А.С. Влияние квантовой статистики на низкотемпературную прочность одномерных кристаллов. // *ФТТ*, 1983. Т. 25, № 3, С. 944.
321. Kotrechko S., Mikhailovskij I., Mazilova T., Ovsjannikov O. Strength Hierarchy for Nano-Sized Crystals. // *Key Engineering Materials*, 2014. Vols. 592-593, P. 301-306.
322. Bahn S., Jacobsen K.W. Chain Formation of Metal Atoms // *Phys. Rev. Lett.*, 2001. Vol. 87, P. 266101.
323. Ragab T., Basaran C. The unravelling of open-ended single walled carbon nanotubes using molecular dynamics simulations. // *Journal of Electronic Packaging* 2011, Vol. 133, P. 020903 (7pp.).
324. Belytschko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R.S. Atomistic simulations of nanotube fracture // *Phys. Rev. B*, 2002. Vol. 65, P. 235430.
325. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир, 2000, 176 с.
326. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Москва. Пер. с немецкого ГИФ-МЛ, 1963, 309с.

327. Котречко С.А., Мешков Ю.Я. Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции. Киев: Наукова думка, 2008, 295с.

328. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., Stuart S.J., Ni B. and Sinnott S.B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002. Vol. 14, P. 783.

329. Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Лукьяненко А.С. Особенности энергетики адиабатически нагружаемого ангармонического осциллятора. // *ФТТ*. 2006. Т. 48, Вып. 10, С. 1832-1837.

330. Lin Z. Z., Chen X. Single molecule capture by a doped monatomic carbon chain. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013. Vol. 25, P. 205302 (7pp).

331. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6, P. 652.

332. Schwarz C., Pigeau B., de Lépinay L.M., Kuhn A.G., Kalita D., Bendiab N., Marty L., Bouchiat V., Arcizet O. Deviation from the Normal Mode Expansion in a Coupled Graphene-Nanomechanical System // *Phys. Rev. Appl.* 2016. Vol. 6, P. 064021.

333. Ponomarenko L.A., Schedin F., Katsnelson M.I., Yang R., Hill E.W., Novoselov K.S., Geim A.K. Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots // *Science*, 2008. Vol. 320, P. 356.

334. Chen L., Yu H., Zhong J., Song L., Wu J., Su W. Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties // *Mater. Sci. Eng. B*, 2017. Vol. 220, P. 44.

335. Yamaguchi H., Murakami K., Eda G., Fujita T., Guan P., Wang W., Gong C., Boisse J., Miller S., Acik M., Cho K., Chabal Y.J., Chen M., Wakaya F., Takai M., Chhowalla M. Field Emission from Atomically Thin Edges of Reduced Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2011. Vol. 6, P. 4945.

336. Li Z., Xu N., Kreuzer H. J. Coherent field emission image of graphene predicted with a microscopic theory *Phys. Rev. B*, 2012. Vol. 85, P. 115427.
337. Luo M., Li Z. Multi-field electron emission pattern of 2D emitter: Illustrated with graphene // *J. Appl. Phys.*, 2016. Vol. 120, P. 204304.
338. Williams W.S. Field-Ion Microscopy of Graphite. // *J. Appl. Phys.*, 1968. Vol. 39, P. 2131.
339. Barroo C., de Bocarme T.V. Imaging Graphene by Field Ion Microscopy *Microscopy and Microanalysis.*, 2016. Vol. 22, (Suppl. 3), P. 1542.
340. Müller E.W. Field ion microscopy. *Science.*, 1965. Vol. 149, P. 591.
341. Miller M.K., Forbes R.G. Atom-Probe Tomography, Springer, Boston (2014).
342. Fedirko V.A., Polyakov S.V. On Modeling of Ultrathin Field Emitter. // *Univ. J. Phys. Appl.*, 2014. Vol. 2, P. 103.
343. Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В., Ксенофонтов В.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Буколов А.Н. Прочность углеродных волокон, полученных каталитическим газофазным испарением // *Письма в ЖТФ*, 2007. Т. 33, С. 83.
344. Orlov A.V., Ovid'ko A.I. Mechanical properties of graphene nanoribbons: a selective review of computer simulations. // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2015. Vol. 40, P. 249.
345. G. Galilei. Dialogues Concerning Two New Sciences, Trans. H. Crew and A. de Salvio, Amhersts: Prometheus Books, New York (1991).
346. Mariotte E. Trait'е du Mouvement des Eaux: Mariotte's Collected Works, (The Hague, The Netherlands), 2nd Ed. (French), (1686).

347. 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.

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

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

350. 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.

351. 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.

352. Саданов Е.В. Экспериментальное определение прочности углеродных цепочек // *Материалы докладов 2-й Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства»*, Харьков, 17-20 сентября, 2013г. С.79

353. Михайловский И.М., Саданов Е.В., Котречко С.А., Ксенофонтов В.А., Мазилова Т.И., Великодная О.А. Прочность моноатомных углеродных цепочек // *LV Международная конференция “Актуальные проблемы прочности”* 9-13 июня 2014г. Харьков, Украина. С.77

354. Dudka O.V., Ksenofontov V.A., Mazilov A.A., Mazilova T.I., Sadanov E.V., Mikhailovskij I.M. Surface diffusion of tungsten adatoms induced by low-energy bombardment with He atoms // *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2016. Vol.171, Issue 7-8, P.606-614.

355. 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.

356. Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Ксенофонтов В.А., Саданов Е.В., Мазиллов 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

357. Великодная О.А., Ксенофонтов В.А., Мазиллов 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. - 2004. - С.52-53.

358. Мазилова Т.И., Саданов Е.В., Дудка О.В., Ксенофонтов В.А., Мазиллов 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, 10-15 сентября 2012 г.

359. Smentkowski V.S. Trends in sputtering. // *Prog. Surf. Sci.*, 2000. Vol. 64, Issue 1, P. 1-58.

360. Redinger A., Standop S., Michely T., Rosandi Y., Urbassek H.M. Trails of Kilovolt Ions Created by Subsurface Channeling // *Phys. Rev. Lett.*, 2010. Vol. 104, P. 075501.

361. Redinger A., Hansen H., Linke U., Rosandi Y., Urbassek H.M., Michely T. Superior Regularity in Erosion Patterns by Planar Subsurface Channeling. // *PRL*, 2006. Vol. 96, P. 106103.
362. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals // *Phys. Rev.*, 1959. Vol. 114, P. 687.
363. Shen L., Chen Z. An investigation of the effect of interfacial atomic potential on the stress transition in thin films. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2004. Vol. 12, P. S347.
364. Antczak G., Ehrlich G. Surface Diffusion. Metals, Metal Atoms, and Clusters, Cambridge. Univ. Press, 2010.
365. Larson D.J., Geiser B.P., Prosa T.J., Kelly T.F. On the Use of Simulated Field-Evaporated Specimen Apex Shapes in Atom Probe Tomography Data Reconstruction // *Microsc. Microanal.*, 2012. V. 18, P. 953–963.
366. Solano I., Schwoebel P.R. The growth and field evaporation of Er and deuterated Er films // *Surf. Sci.*, 2012. Vol. 606, P. 590–597.
367. Karolewski M.A., Kalypso: a software package for molecular dynamics simulation of atomic collisions at surfaces // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2005. Vol. 230, P. 402.
368. Naumovets A.G., Zhang Zh. Fidgety particles on surfaces: how do they jump, walk, group, and settle in virgin areas? // *Surf. Sci.*, 2002. Vol. 500, P. 414.
369. Fu T.-Y., Tsong T.T. Determination of atomic potential energy around step corner sites of the Ir(111) surface // *Phys. Rev. B*, 2000. Vol. 61, P. 4511.
370. Xiao W., Greaney P.A., Chrzan D.C. Adatom Transport on Strained Cu(001): Surface Crowdions. // *Phys. Rev. Lett.*, 2003. Vol. 90, P. 156102.
371. Dudarev S.L., Derlet P.M., Woo C.H. Driven mobility of self-interstitial defects under electron irradiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2007. Vol. 256, P. 253.
372. Natsik V.D., Smirnov S.N. Crowdions in elasticity theory // *Crystallogr. Rep.*, 2009. Vol. 54, P. 985.

373. Matsukawa Y., Zinkle S.J. One-Dimensional Fast Migration of Vacancy Clusters in Metals // *Science*, 2007. Vol. 318, P. 959.

374. Kovalev A.S., Kondratyuk D., Kosevich M., Landau A.I. Theoretical Description of the Crowdion in an Anisotropic Crystal Based on the Frenkel-Kontorova Model Including an Elastic Three-Dimensional Medium. // *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1993. Vol. 177, P. 117.

375. Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Kravtsov A.V., Trefilov A.V. Kink nucleation in the two-dimensional Frenkel-Kontorova model // *Phys. Rev. E*, 2002. Vol. 66, P. 027201.

376. Yi X., Jenkins M.L., Kirk M.A., Zhou Z., Roberts S.G. In-situ TEM studies of 150 keV W^+ ion irradiated W and W-alloys: Damage production and microstructural evolution // *Acta Mater.*, 2016. Vol. 112, P. 105.

377. Braun O.M., Kivshar Yu.S. The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications, Springer-Verlag, Berlin, (2004).

378. Dudarev S.L. Coherent motion of interstitial defects in a crystalline material // *Phil. Mag.*, 2003. Vol. 83, P. 3577.

379. Suzuki A., Mishin Y. Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries // *Interface Sci.*, 2003. Vol. 11, P. 131.

380. S. van Dijken, D. de Bruin, B. Poelsema Kinetic Physical Etching for Versatile Novel Design of Well Ordered Self-Affine Nanogrooves // *Phys. Rev. Lett.*, 2001. Vol. 86, P. 4608.

381. Boiko V.S., Mazilova T.I. Computer modeling of the contact interaction between dislocation cores at the atomic level // *Sov. Phys. Solid State*, 1992. Vol. 34, P. 1199.

382. Rosandi Y., Redinger A., Michely T. and Urbassek H.M. Sputtering at grazing ion incidence: Influence of adatom islands // *Phys. Rev. B*, 2010. Vol. 82, P. 125440.

383. Neklyudov I.M., Sadanov E.V., Tolstolutskaia G.D., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I. and Mikhailovskij I.M. Interstitial atoms in tungsten: Interaction with free

surface and *in situ* determination of formation energy // *Phys. Rev. B*, 2008. Vol. 78, P. 115418.

384. Bassett D. W. The use of field ion microscopy in studies of the vapour deposition of metals // *Surf. Sci.*, 1970. Vol. 23, P. 240–257.

385. Tsong T.T. Direct Observation of Interactions between Individual Atoms on Tungsten Surfaces // *Phys. Rev.*, 1972. Vol. 6, P. 417–426.

386. Watanabe F., Ehrlich G. Direct mapping of adatom-adatom interactions // *Phys. Rev. Lett.*, 1989. Vol. 62, P.1146–1149.

387. Watanabe F., Ehrlich G. Direct observation of interactions between identical adatoms: Ir–Ir and Re–Re on W(110) // *J.Chem. Phys.*, 1992. Vol. 96, P.3191–3199.

388. Tsong T.T. Field ion microscopy and beyond in some aspects of surface and nanoscience applications // *Surf. Interface Anal.*, 2007. Vol. 39, P.111–115.

389. Repp J., Moresco F., Meyer G., Rieder K.-H., Hyldgaard P., Persson M. Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu /Cu(111) // *Phys. Rev. Lett.*, 2000. Vol. 85, P. 298–2984.

390. Knorr N., Brune H., Epple M., Hirstein A., Schneider M. A. and Kern K. Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas // *Phys. Rev. B*, 2002. Vol. 65, P.115420.

391. Einstein T.L. and Schrieffer J.R. Indirect Interaction between Adatoms on a Tight-Binding Solid // *Phys. Rev. B*, 1973. Vol. 7, P. 3629–3648.

392. Lau K.H. and Kohn W. Indirect long-range oscillatory interaction between adsorbed atoms // *Surf. Sci.*, 1978. Vol. 75, P. 69–85.

393. Naumovets A.G. Collective surface diffusion: An experimentalist's view // *Physica A*, 2005. Vol. 357, P. 189–215.

394. Sun C., Bufford D., Chen Y., Kirk M.A., Wang Y.Q., Li M., Wang H., Maloy S.A. and Zhang X. *In situ* study of defect migration kinetics in nanoporous Ag with enhanced radiation tolerance // *Sci. Rep.*, 2014. Vol. 4, P.3737.

395. Han W., Demkowicz M.J., Mara N.A., Fu E., Sinha S., Rollett A.D., Wang Y., Carpenter J.S., Beyerlein I.J. and Misra A. Design of Radiation Tolerant Materials Via Interface Engineering. // *Adv. Mater.*, 2013. Vol. 25, P.6975–6979.
396. Swinburne T. D., Ma P.-W. and Dudarev S. L. Low temperature diffusivity of self-interstitial defects in tungsten // *New J. Phys.*, 2017. Vol. 19, P. 073024.
397. Suchorski Yu., Ernst N., Schmidt W.A., Medvedev V.K., Kreuzer H.J. and Wang R.L.C. Field desorption and field evaporation of metals: In memoriam Professor J.H. Block // *Progr. Surf. Sci.*, 1996. Vol. 5, P.135–153.
398. Mikhailovskij I.M., Smith G.D.W., Wanderka N. and Mazilova T.I. Non-kinkwise field evaporation and kink relaxation on stepped W(1 1 2) surface // *Ultramicroscopy*, 2003. Vol. 95, P.157–163.
399. 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.
400. Becquart C. S. and Domain C. Ab initio calculations about intrinsic point defects and He in W. // *Nucl. Instrum. Methods Phys.Res. B*, 2007. Vol. 255, P. 23.
401. Satoh Y., Matsui H. and Hamaoka T. Effects of impurities on one-dimensional migration of interstitial clusters in iron under electron irradiation // *Phys. Rev. B*, 2008. Vol. 77, P. 094135.
402. D. Nguyen-Manh and S. L. Dudarev, Multi-scale modelling of defect behavior in bcc transition metals and iron alloys for future fusion power plants // *Mater. Sci. Eng. A*, 2006. Vol. 423, P. 74.
403. Zurlev D. N. and Forbes R. G. Field ion emission: the effect of electrostatic field energy on the prediction of evaporation field and charge state // *J. Phys. D*, 2003. Vol. 36, P. L74.
404. Zhong Y., Nordlund K., Ghaly M. and Averback R. S. Defect production in tungsten: A comparison between field-ion microscopy and molecular-dynamics simulations // *Phys.Rev.B*, 1998. Vol. 58, P. 2361.
405. Mazilova T. I. and Mikhailovskij I. M. Atomic mechanism of

radiation-induced erosion of field electron emitters // *Surf. Interface Anal.*, 2004. Vol. 36, P. 510.

406. Liu J., Wu C. and Tsong T. T. Measurement of the binding energy of kink-site atoms of metals and alloys // *Phys. Rev. B*, 1991. Vol. 43, P. 11595.

407. Mazilova T. I. Ph.D. thesis, Kharkov Institute of Physics and Technology, (1996).

408. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М., “Мир”1966.

409. Beeler I.R. Displacement Spikes in Cubic metals I. A-Iron, Copper, Tungsten. // *Phys.Rev.*, 1966. Vol. 150, P. 470.

410. Borg R. J., Diens G.J., Lyles R.L. Using Fission-fragment Irradiation to Simulate the Effects of 14 MeV Neutrons. // *Rad. Eff.*, 1977. Vol.336, № 26, P.105-108.

411. Александров В.М., Баранов И.А., Гарбер и др. Автоионно-микроскопическое исследование радиационных повреждений в вольфраме, вызванных осколками деления ^{252}Cf // *Атомная энергия*, 1980, Т. 49, Вып.2, С.124-126.

412. Дранова Ж.И., Михайловский И.М. Автоионно микроскопическое определение глубины проникновения электрического поля в металл. // *ЖТФ*, 1981, т.51, №4, с.845-849.

413. Newns D.M. Dielectric Respos of a Semi-Infinite Degenerate Electron Gas // *Phys.Rev. B*, 1970, Vol.1, № 8, P. 3304.

414. Robinson M.T. The Theory of Radiation Inductions Defects Production. // *Radiation Damage in metals.*, American Soc. Met., Ohio,1976, p.1-27.

415. Бабаев В.П., Бобков А.Ф., Заболотный В.Т. и др. Каскады атомных столкновений в металлах. // *Препринт ИТЭФ*, №110. М., 1982.

416. Benedek R., Merkle K.L. Damage Profiles for 250-kev self-ion bombardment of Au: simulation and experiment. // *Rad. Eff.*,1982. Vol. 60, P.85-93.

417. Ганн В.В. Рожков В.В. Разрушающее каналирование. // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*,1981, Вып.2, №16, С.37-39.

418. Harrison D.E., Ir. Leeds R.W. Gay W.L. Computer studies of Copper atom ranges in copper lattices. // *J.Appl.Phys.*, 1965. Vol. 36, №10, P.3154-3161.

419. Mazilova T.I., Sadanov E.V., Voyevodin V.N., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. Impact-induced conserted mass transport on W surfaces by a voidion mechanism. // *Surface Science.*, 2018. Vol. 669. P. 10–15.

420. 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.

421. 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.

422. 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

423. Гарбер Р.И., Гейшерик В.С., Дранова Ж.И., Михайловский И.М., Саданов Е.В., Толстолуцкая Г.Д. Автоионно-микроскопическое изучение распределения вакансий в микрокристаллах вольфрама, облученных протонами с энергией 0,2- 1,0 МэВ. // *ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 1978. № 1(6). С. 21–24.

424. Саданов Е.В., Михайловский И.М. Прямое наблюдение дефектов, образованных при разрушающем каналировании. // *ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 1986. № 1(38) С.66–69.

425. Герасименко В.И., Михайловский И.М., Саданов Е.В. Способ автоионно-микроскопического исследования металлов // *авторское свидетельство* №1468192, бюл. №1, 15.11.1988

426. Неклюдов И.М., Саданов Е.В., Толстолуцкая Г.Д., Ксенофонов 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

427. 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) 23 – 26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine*, p. 15.

428. 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 конференции “Высокочистые материалы: получение, применение, свойства” посвященной памяти академика Владимира Михайловича Ажажи*, Харьков, 12-15 сентября 2017.С.17

429. Mazilova T.I., Sadanov E.V., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. Radiation-induced conserted surface diffusion: voidion mechanism // *Тези доповідей XIII Міжнародної наукової конференції “Фізичні явища в твердих тілах” присвяченої 100-річчю з дня народження академіка І.М.Ліфшиця*, Харків, 5-8 грудня 2017,С.61

430. Мазилова Т.И., Саданов Е.В., Михайловский И.М. Воидионный механизм радиационно-индуцированной поверхностной диффузии в вольфраме и молибдене// 5-а Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» присвячена пам'яті академіка В.М. Ажажі. 10 -13 вересня 2019 р. Харьков, Украина. с.40

431. D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1984).

432. 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.

433. 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.

ДОДАТОК А.

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів 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., Мазиллов А.А., Маслов Н.И., **Саданов Е.В.**, Михайловский И.М. Высокополевое формирование многоигольчатых полевых эмиттеров // *Письма в журнал технической физики*. 2012. Т. 38, № 7. С. 81–88.
3. Великодная О.А., Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В., Ксенофонов В.А., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Буколов А.Н., Мазиллов А.А. Многоэмиттерный полевой источник ионов на основе наноструктурированных углеродных материалов // *Письма в Журнал технической физики*. 2007. Т. 33, Вып.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. Великодна 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., Velikodnaya 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 carbine: experiment and simulations // *Nanoscale Research Letters*. 2015. 10:24. (6pp.).
29. Котречко С.А., Мазилов 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 наноллистов // *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.**, Толстолуцкая 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. Ксенофонов 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 «43rd International Field Emission Symposium»*. Moscow, Russia, 1996, P-58.

46. Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Ксенофонов 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., Ксенофонов 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., Ксенофонов В.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.** Моноатомные квантовые углеродные проволоки. Высокоразрешающая 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., Мазиллов А.А., Мирошниченко В.И., Михайловский И.М., **Саданов Е.В.**, Сторишко 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 докладів 9-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах».* Харків, Україна, 2009, С. 79.

53. Ксенофонтов 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., Ксенофонтов В.А., Мазиллов 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., Михайловский 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 Международ. 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., Ксенофонтов 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.**, Ксенофонтов В.А., Михайловский И.М. Радиационно-индуцированный воидионный механизм коллективного массопереноса вдоль поверхности металлов. *Материалы докладов 4-й Международной конференции «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 conserted surface diffusion: voidion mechanism. *Тези доповідей XIII Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах» присвяченої 100-річчю з дня народження академіка 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 «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» присвячена пам'яті академіка В.М. Ажажі*. Харків, Україна, 2019, С. 40.