

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Саданова Євгенія Вікторовича "Структурні характеристики, надміцність і радіаційна стійкість нано- та пікорозмірних об'єктів", представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Створення все більш мініатюрних приладів і пристроїв для потреб електроніки, аерокосмічної техніки, атомної енергетики є одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасної техніки і технологій. Зокрема, в електроніці це призводить до одержання елементної бази нового рівня, що дозволяє значно підвищити швидкодію комп'ютерних систем та щільність запису інформації. Граничною метою на цьому шляху вважається перехід до пристроїв атомних розмірів, де групи атомів або молекул можуть являти собою окремі функціональні елементи електронних систем. Для виготовлення таких пристроїв необхідні такі ж мініатюрні інструменти у вигляді нано- і навіть пікорозмірних об'єктів. Автором дисертації поставлена амбітна мета не тільки розробити методи виготовлення таких об'єктів, а й дослідити їх властивості. Враховуючи, що перехід до надмалих об'єктів зменшує об'ємну щільність структурних дефектів та підвищує досконалість матеріалу, отримані на таких об'єктах експериментальні міцносні характеристики наближаються до ідеальної теоретичної міцності матеріалу. Крім цього, при значному зменшенні розмірів об'єктів істотно змінюється співвідношення часток поверхневих та об'ємних атомів, що може вплинути на структуру і властивості цих об'єктів, зокрема міцність і стійкість до термічних і радіаційних впливів. Слід очікувати, що у найближчому майбутньому такі об'єкти будуть відігравати все більш помітну роль у технологіях атомного рівня, де збірка мікроскопічних пристроїв буде здійснюватися з використанням саме таких маніпуляторів, які досліджено в роботі Саданова Є.В. Тому проведення комплексу досліджень структурно-енергетичних властивостей нано- і пікорозмірних об'єктів, безумовно, слід вважати **важливим і актуальним**. Про **актуальність** результатів досліджень свідчить також той факт, що вони одержані в ході виконання планових науково-дослідних робіт за темами ДКНТ, низки науково-технічних цільових програм та проектів за відомчою тематикою, спільних наукових проектів, у яких дисертант брав участь як відповідальний виконавець.

Структура дисертаційної роботи Саданова Є.В. є традиційною. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів з проміжними висновками, загальних висновків, списків використаних джерел та публікацій пошукувача.

У **вступі** дано короткий опис роботи, наведено обґрунтування її актуальності, методів дослідження, сформульована мета дослідження і завдання, вказаний зв'язок роботи з науковими програмами та наукова новизна і практична цінність отриманих результатів. Наведена інформація про особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертації.

Перший розділ по суті є оглядом літератури, який присвячений аналізу сучасного стану вивчення властивостей і шляхів використання нано- і піко-

розмірних об'єктів, а також постановці завдань досліджень за темою дисертації.

Другий розділ "Методика досліджень, матеріали і апаратура" присвячений, перш за все, опису двокамерного польового емісійного мікроскопа, який було розроблено дисертантом, і конструкції джерела прискорених атомів для низькоенергетичного опромінення гелієм, що дозволяє проводити іонно-мікроскопічні спостереження безпосередньо підчас бомбардування. Важливою перевагою запропонованої автором конструкції мікроскопу є його висока продуктивність, яка забезпечується низкою вдосконалених методів високотемпературних досліджень, в тому числі, можливістю шлюзування зразків, наявністю внутрішнього мікроканалного підсилювача яскравості зображення та використанням криогенних рідин, включаючи скраплений гелій. Все це забезпечило високий рівень контрастності і розрізнення зображень, що при 5 К був наближеним до теоретичного. Поряд з іонним мікроскопом, для виконання поставлених у дисертаційній роботі завдань були також задіяні високороздільна скануюча електронна мікроскопія, високороздільна трансмісійна електронна мікроскопія, математичне моделювання польових іонно-мікроскопічних зображень, математичне моделювання атомної будови та енергетичних характеристик матеріалів методами молекулярної статистики та динаміки.

У **третьому** розділі описана аналітична модель розрізнення польових іонних зображень пікооб'єктів, яка показала, що основним шляхом підвищення розрізнення є перехід від стандартних зразків до об'єктів атомного масштабу. Показано, що для цього підходять тільки пікорозмірні вуглецеві об'єкти, з яких найменшими є моноатомні вуглецеві ланцюжки. Використовуючи надвисокий рівень розрізнення дисертантом були виявлені вуглецеві утворення, стабільність яких була передбачена теоретично. Особливо цікавими виглядають елементарні субнанотрубки, які складаються не з гексагональних, а з пентагональних кілець у вигляді пентагональних призм.

Четвертий розділ присвячений польовим емісійним зображенням вуглецевих ланцюжків в автоелектронному режимі. Була встановлена можливість досягнення у польовому електронному 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.

У **п'ятому** розділі розвинені методи навантаження зразків поверхневими силами Максвелла, що дозволяють досягати гігапаскального рівня навантажень. Описані експерименти по вимірюванню міцності голчастих нанокристалів W і Mo. Досліджені процеси руйнування та початкової стадії деформації. На підставі пошарового аналізу фрактограм руйнування отримано інформацію про пластичну деформацію, що передуює руйнуванню. Для встановлення атомної структури ядер гвинтових дислокацій у вольфрамі проведено тон-

кий аналіз мікротопографії поверхні в місцях, де лінія дислокації виходить з кристалу. У випадках проведення випробувань на міцність бікристальних нано-зразків отримано значення когезійної міцності меж зерен, які мають несумірну атомну структуру та можуть бути віднесені до класу спеціальних ні-РСВ меж зерен.

Шостий розділ присвячений визначенню міцності вуглецевих ланцюжків і графенових нанолістів. Показано, що метод навантаження електричним полем пікорозмірних зразків вимагає істотних поправок, щоб враховувати особливості розподілу поля поблизу верхівок таких об'єктів. В кінцевому результаті були отримані значення міцності ланцюжків на розтягнення, які дали рекордні показники, що перевершують міцність всіх відомих на даний час матеріалів. Для аналізу динаміки руйнування вуглецевих ланцюжків при високих температурах проводилося комп'ютерне моделювання.

У **сьомому** розділі розглянуті питання утворення радіаційних порушень при низькоенергетичному опроміненні гелієм і процеси радіаційно-індукованої ерозії поверхні. Вивчалася динаміка накопичення найпростіших поверхневих дефектів (радіаційних ад-атомів) на поверхні і еволюція поверхневої структури при подальшому опроміненні. Отримано дані про процеси, які призводять до радіаційно-стимульованого самолікування деяких типів поверхневих дефектів. Розроблено методи визначення енергії утворення власних міжвузлових атомів в об'ємі і на межах зерен, що дало можливість якісно проаналізувати характер міграції міжвузлових атомів в об'ємі і на межах зерен. Отримано дані про розподіл вакансій в збіднених зонах, що виникли в нанокристалах вольфраму після опромінення осколками поділу каліфорнію.

Основні результати дисертації Саданова Є.В. відзначаються **науковою новизною** і отримані ним вперше. **Обґрунтованість та достовірність** експериментальних результатів, наукових положень і висновків дисертації не викликає сумнівів, оскільки вони забезпечені коректністю постановки задачі, відтворюваністю результатів, глибоким аналізом експериментальних даних, одержаних із застосуванням комплексу сучасних методів дослідження. Ряд положень і висновків, що виносяться на захист, підтверджуються результатами досліджень, виконаних іншими методами.

До найбільш яскравих і значущих результатів дисертації Саданова Є.В. слід віднести наступні:

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

фенових 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.

- Вирішена задача визначення гранично можливих рівнів міцності моно- і бікристалів та здійснена практична реалізація 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.
- Шляхом використання високопольового методу механічного навантаження силами Максвелла, дисертанту вдалося реалізувати бездефектний, надвисокоміцний стан в нанокристалах вольфраму і молібдену, що дозволило отримати дані про граничні рівні міцності цих матеріалів. Особливістю методу навантаження електричним полем є відсутність необхідності знання розмірів зразків для визначення їх міцності і відсутність проблеми захватів, яка значно ускладнює прецизійні вимірювання. Ці переваги дисертант успішно використав для визначення міцності моноатомних вуглецевих ланцюжків і графена.
- Вперше розроблена аналітична модель розрізнення польових іонних зображень нанооб'єктів: вуглецевих нанотрубок, нанодротів та лінійних моноатомних ланцюжків і експериментально реалізовано надвисоке розрізнення на рівні (0.34 ± 0.05 Å).
- Вперше експериментально виявлені найтонші вуглецеві нанотрубки субнанометрового діаметра, атомна будова яких суттєво відрізняється від структури фулеренових нанотрубок.
- Досягнення межі розрізнення у далекій суббангстремній області дозволило вперше отримати пряме динамічне зображення кінцевих атомів вуглецевих ланцюжків зі зламами на різних фазах конформаційних перетворень і крутильних коливань.
- Вперше в нанокристалах, опромінених високоенергетичними протонами, експериментально визначена залежність концентрації вакансій від дози опромінення і розмірів нанокристалів, що дозволило встановити співвідношення ефективності процесів рекомбінації міжвузлових атомів на шляху до стоків та зробити висновок про одновимірність міграції власних міжвузлових атомів у вольфрамі.

Практичне значення одержаних результатів полягає у створенні наукового підґрунтя для розробки високопольової нанотехнології направленої модифікації поверхні металів і вуглецевих матеріалів. Розроблений та захищений патентом на винахід високопольовий метод формування поверхні металів може бути застосованим для виготовлення точкових польових емітерів та вістрійних нанозондів.

По змісту та оформленню дисертації і автореферату належить зробити декілька **критичних зауважень**:

1. При аналізі збудженого стану міжвузлових атомів радіаційного походження, що виходять на вільну поверхню, дисертант використав базову термодинамічну модель польового випаровування шляхом подолання бар'єру Шотткі-Мюллера. Однак використана аналітична процедура розрахунків має ряд обмежень, і її використання потребує додаткового обґрунтування.

2. У роботі відсутній висновок узагальнюючого характеру, в якому на базі отриманих дисертантом результатів та відомих на цей час літературних даних був би проаналізований сучасний стан проблеми і були б намічені перспективні напрямки подальших досліджень.

3. При інтерпретації польових іонно-мікроскопічних зображень автором, за рідкісним винятком, використовувалася оболонкова геометрична модель Мура. Ця методика не дозволяє враховувати релаксаційні процеси в поверхневих шарах, що в деяких випадках може знижувати інформативність одержаних результатів.

4. Отримані результати в достатній мірі проілюстровані іонно-мікроскопічними мікрофотографіями, які, на жаль, не завжди супроводжуються необхідними пояснювальними коментарями або адекватними схемами.

5. Замість формули (5.1) на стор. 163 та математичного виразу у тексті після формули (5.8) на стор. 183 приведені графіки, що не мають відношення до викладення матеріалу.

6. Не всі позиції, позначені цифрами на рис. 1.2 на стор. 72, розшифровані у тексті дисертації.

7. В роботі зустрічаються помилки в написанні деяких слів (почасти, пов'язані з недосконалістю перекладу на українську мову), наприклад:

- стор. 86: циліндрових координат → циліндричних координат,
- стор. 93: багаточасткові → багаточастинкові,
- стор. 128: розрахункове → розраховане,
- стор. 129: одномірний → одновимірний,
- стор. 155: ряд → низка і т.п.,
- у Авторефераті частина заголовку першої глави не перекладена на українську мову (стор. 7 Автореферату).

Зроблені зауваження не зачіпають принципових положень дисертації, носять рекомендаційний характер та не знижують загальну високу оцінку проведених досліджень. Одержані в дисертаційній роботі Саданова Є.В. результати значно розширюють існуючі наукові уявлення про радіаційно-стимульовані фізичні процеси у твердих тілах в умовах дії надпотужних електричних полів. Вони ініціювали розробку нових напрямків теоретичних досліджень вуглецевих матеріалів, а також створення пікотехнології виготовлення та формування одновимірних вуглецевих структур. Сукупність нових методик дослідження, що розроблені в дисертації, дозволили вивчати нано-

та пікорозмірні об'єкти з розрізненням, яке значно перевищує межу розрізнення традиційної польової мікроскопії.

Матеріали дисертації **своєчасно і повно** опубліковані у 43 наукових роботах в авторитетних іноземних та вітчизняних фахових виданнях, 36 з яких включено до міжнародних наукометричних баз Scopus і Web of Science. Серед публікацій дисертанта є 3 глави в колективних монографіях і 3 патенти України. Результати дисертації обговорювалися на численних наукових конференціях різного рівня. Дисертація написана грамотною мовою, аргументовано і логічно з дотриманням усталеної у фізиці твердого тіла наукової термінології та оформлена у повній відповідності до встановлених ДАК МОН України вимог до докторських дисертацій. Представлений автореферат правильно і повно відображає зміст дисертації.

Отримані дисертантом результати можуть бути використані у фундаментальних та прикладних наукових дослідженнях, що ведуться у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Харківському Національному університеті ім. В.Н. Каразіна, Харківському Національному технічному університеті «ХПІ», та ін. Одержані результати можуть стати у нагоді в навчальному процесі при підготовці бакалаврів, магістрів і аспірантів зазначених вишів.

Підсумовуючи, вважаю, що **дисертація є завершеною науковою працею**, яка містить **нові обґрунтовані результати** проведених здобувачем досліджень. В дисертації виконані поставлені наукові завдання з комплексного дослідження на атомному рівні нано- та пікорозмірних об'єктів, їх виготовлення, встановлення структурно-енергетичних властивостей, формування їх надміцних станів. Проведені в роботі дослідження цілком відповідають паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дисертація задовольняє всім вимогам, що пред'являються до дисертацій, зокрема пунктами 9, 10 і 12 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника" і вимогам департаменту по атестації кадрів Міністерства освіти і науки України, а її автор, Євгеній Вікторович Саданов, безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,

завідувач відділу фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

П.П. Паль-Валь



ЗАСВІДЧУЮ
вчений секретар ФТІНТ
ім. Б.І. Веркіна НАН України
кандидат фізико-математичних наук
Паль-Валь П.П.
Саданов Є.В.