

01,07

## Мультифрактальные свойства поверхности тонких фольг молибдена при механическом нагружении

© Б.А. Обидов, В.Е. Корсуков, В.Л. Гиляров, А.В. Анкудинов, П.Н. Бутенко, С.А. Князев, М.М. Корсукова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Barzu.Obidov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2022 г.

Принята к публикации 2 мая 2022 г.

Исследовано влияние одноосного растяжения на атомную структуру и рельеф приповерхностного слоя фольг молибдена. Вблизи очага разрушения выявлена деструкция грани Mo (100) с образованием мелких кристаллитов. При этом обнаружен разворот блочных структур, как в латеральной плоскости, так и направлении перпендикулярном ей. Вместе с тем, происходит фрагментация структуры поверхностного слоя в латеральной плоскости фольги на участки, что связано с изменениями рельефа поверхности на различных масштабах. С помощью концепции мультифрактального формализма рассчитаны спектры сингулярностей исходной, нагруженной и разрушенной поверхности. Установлено, что ширина спектра сингулярностей, может служить признаком предстоящего разрыва.

**Ключевые слова:** механическая нагрузка, разрушения материалов, поверхность, отжиг, мультифрактальный формализм.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52685.364

### 1. Введение

В настоящее время наблюдается интенсивный рост исследований в области создания наноматериалов и разработки нанотехнологий. Обуславливается это тем, что наноматериалы обладают качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками, существенно отличающимися от таковых у макроскопических объектов [1–3]. Функциональные свойства таких материалов представляет интерес с точки зрения гетерокатализа, сенсорики, микроэлектроники и многого другого [4–7]. Одним из способов получения наноматериалов является диспергирование макроскопических твердых тел, при котором происходит их механическое, температурное, химическое (или совместное) разрушение. Разрушаясь, образец, в частности его поверхность, может содержать наноразмерные кластеры, соответственно, частично или полностью, может являться наноматериалом, свойства которого будут отличаться от изначального макроскопического объекта. Процесс диспергирования может сопровождаться трансформацией атомной структуры и рельефа поверхности материалов.

В работах [8,9] изучались изменения атомной структуры и поверхностного рельефа тонкой платиновой фольги в процессе рекристаллизации и одноосного растяжения в условиях сверхвысокого вакуума (Ultra High Vacuum (UHV)). Полученные результаты использовались для детализации механизмов пластической деформации и зарождения разрушения металлов с ГЦК-решеткой, а также целенаправленной модификации поверхностной

морфологии для решения конкретных задач нанoeлектроники и оптической спектроскопии.

Металлы с ОЦК-решеткой, например молибден, имеют другой тип дислокационных структур, набор плоскостей скольжения и, соответственно, другие механизмы рекристаллизации, деформации и разрушения. Мо и его соединения в виде тонкопленочных структур широко используются в нанoeлектронике при создании гетероэпитаксиальных планарных структур, солнечных батарей и т.д. [10,11]. Поэтому, несомненный интерес представляют изучение структуры приповерхностных слоев металлов с ОЦК-решеткой — таких, как молибден при температурных и механических воздействиях. Определенные результаты исследований структуры молибденовых лент при внешних воздействиях были представлены в [12–14], однако, поведение приповерхностных слоев при предразрывной нагрузке изучено слабо.

Для анализа экспериментальных данных в последнее время широко используются статистические методики, основанные на коллективном поведении неоднородностей рельефа поверхности, обладающего свойством самоподобия. Одним из таких методов является концепция мультифрактального формализма (Multifractal Formalism Conception (MFFC)) [15]. Располагая геометрическими параметрами рельефа поверхности, полученными, например, методами сканирующей зондовой микроскопии (Scanning Probe Microscopy (SPM)), применяя эту концепцию, можно описать текущее состояние поверхности материала и тенденции ее поведения при внешних воздействиях [16,17]. В работе [18] наноструктуры, сформированные в виде мультимасштабных Pt дифракцион-

ных решёток путем термомеханического воздействия, рассматривались как фрактальный объект. Была количественно оценена анизотропия рельефа и возможность функционирования данных объектов на различных масштабах путем расчета компонент фрактальной размерности ( $D_f$ ) относительно положения гофр. По величине  $D_f$  можно судить о мере характеристиках рельефа поверхности, в т.ч. ее гладкости, однако, поверхности реальных материалов неоднородны и анизотропны, следовательно, должны учитываться детали локального скейлинга. В этом случае такой характеристикой является спектр сингулярностей, который может быть найден в результате применения концепции MFFC, что и было использовано в работе [19] при изучении Pt фольги. Подобного рассмотрения в отношении Mo, насколько нам известно, до сих пор не сделано.

Целью настоящей работы является интерпретация с помощью метода MFFC влияния растяжения на атомную структуру и рельеф поверхности металла с ОЦК-решеткой — молибдена при одноосном растяжении и установление признаков предстоящего разрыва.

## 2. Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала была выбрана молибденовая лента толщиной  $20 \mu\text{m}$ , из которой были вырезаны образцы длиной 30 и шириной 3 mm. На больших сторонах образцов создавались радиальные концентраторы напряжений (в виде полукруглых вырезов), радиус которых составлял  $r = 1 \text{ mm}$ . На следующем этапе поверхность образцов очищалась обработкой в ацетоне и изопропиловом спирте с последующей сушкой в сухом азоте. После этого образцы крепились в устройство для одноосного растяжения, которое помещались в вакуумную камеру дифрактометра дифракции медленных электронов (Low Energy Electron Diffraction (LEED)), где производилась их дальнейшая обработка и рекристаллизация путем высокотемпературного прогрева в вакууме и кислородной атмосфере. Процедура подготовки поверхности образцов в UHV описана в [14].

Метод LEED с использованием установки VARIAN применялся для *in situ* мониторинга трансформации атомной структуры поверхности образцов, включая интегральные картины (Integral (Int-LEED)) [20], в процессе рекристаллизации и одноосного растяжения (вплоть до разрыва) в UHV.

Исследования рельефа поверхности Мо-лент осуществляли с помощью метода атомно-силовой микроскопии (Atomic Force Microscopy (AFM)) на установке Integra Aura в полуконтактном режиме (tapping mode) до и после одноосного растяжения (вплоть до момента разрыва образцов). Изучали уже рекристаллизованные ранее в камере дифрактометра LEED, но не подвергавшиеся растяжению образцы. Для изучения *in situ* рельефа образцов, пребывающих под нагрузкой, устройство для растяжения образцов, устанавливалось

непосредственно в рабочем пространстве AFM. Получаемые AFM-изображения имели латеральное разрешение  $512 \times 512$  точек (на площадку сканирования), дополнительно были конвертированы в трехмерные численные массивы, которые использовались для статистического анализа.

## 3. Результаты и их обсуждение

Согласно измерениям картин LEED (рис. 1), большую часть поверхности фольги Мо в исходном состоянии занимает доминирующая грань (100). Поверхность состоит из отдельных блоков, имеющих размеры порядка сечения анализирующего электронного пучка (сотни  $\mu\text{m}$ ). Для анализа морфологических изменений нагруженной поверхности фольги молибдена в UHV дополнительно использовался метод Int-LEED [20]. Образцы подвергались одноосному растяжению вплоть до нагрузки  $\sim 400 \text{ MPa}$ , при которой происходило разрушение образца. На рис. 1 представлены картины LEED и Int-LEED полученные в исходном и нагруженном состояниях. Наибольшее изменение картин LEED наблюдалось в местах предстоящего разрыва образца. Рис. 1, *a* и 1, *c* соответствует картине LEED и Int-LEED, полученной при  $\sigma = 0$ . На рис. 1, *b* и 1, *d* показана картина LEED и Int-LEED полученной при  $\sigma \sim 360 \text{ MPa}$ . Видно, что механическая нагрузка приводит к появлению мелких „лишних“ рефлексов, свидетельствуя об образовании мелких блоков [14]. Наблюдается деструкция грани (100) и образование мелких кристаллитов

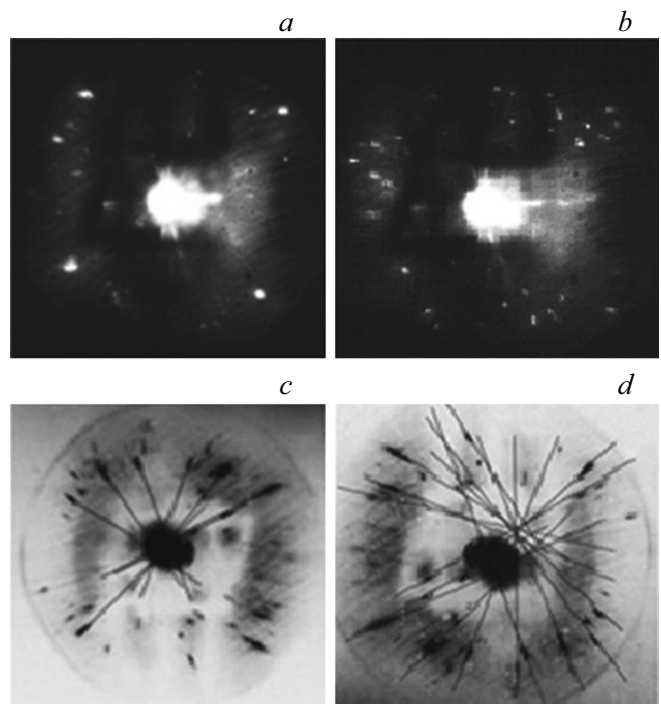
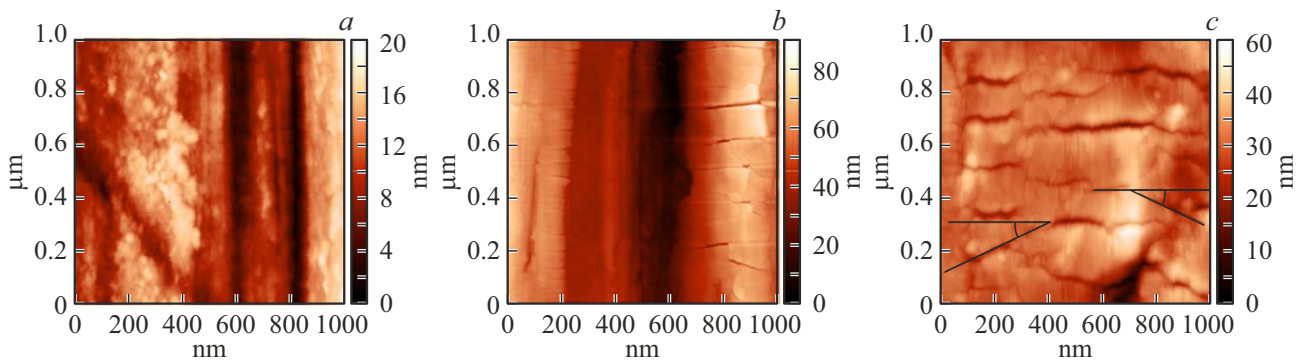


Рис. 1. Картины LEED и Int-LEED от поверхности фольги Мо: *a* и *c* —  $\sigma = 0$ , *b* и *d* —  $\sigma \sim 360 \text{ MPa}$ .



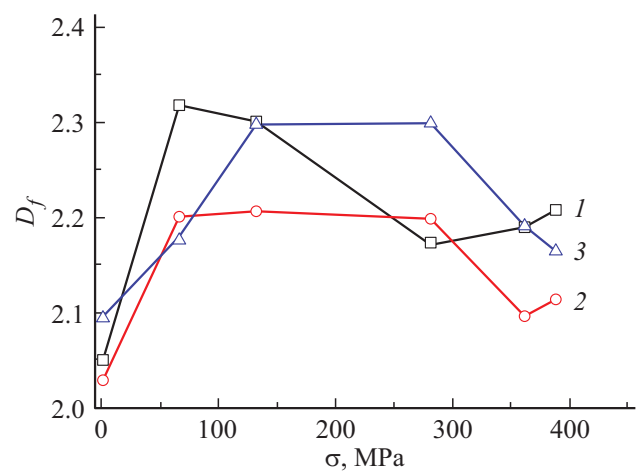
**Рис. 2.** AFM-топограммы поверхности фольги Мо. Образец до нагружения (а), под нагрузкой  $\sigma \sim 360$  МПа (b) и после разрыва (с).

(дифракционно неупорядоченное состояние). Подобное явление на поверхности перед разрушением тонких образцов W описано в [17], и связывается с аморфизацией поверхности и разбиением ее на нанокристаллы. Int-LEED (рис. 1, d) показывают, что пересечение продолжения вытянутых рефлексов отстоит от центра зеркально отраженного пучка примерно на  $10^\circ$ , а разворот сходящихся рефлексов относительно рефлексов, изображенных на рис. 1, a составляет величину от 5 до  $15^\circ$ . Это означает, что помимо деструкции грани на мелкие блоки происходит и их разворот относительно друг друга, как в плоскости, перпендикулярной поверхности фольги, так и в латеральном направлении.

Исследование рельефа поверхности молибденовых лент осуществлялось при помощи метода AFM. Были сняты топограммы поверхностей образцов в исходном состоянии, под нагрузкой и после разрыва. На рис. 2 показаны три фрагмента ( $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ ) этих площадок в виде двумерных изображений. Рис. 2, a — соответствует не нагруженной поверхности, рис. 2, b — поверхности при  $\sim 360$  МПа, рис. 2, c — поверхность после разрыва в области, близкой к месту разрыва. Видно, что под нагрузкой (рис. 2, b) меняется рельеф поверхности. Образуются прямоугольные блоки размерами порядка  $100 \text{ nm}$ , причем часть из них имеет разориентацию в латеральной плоскости. На рис. 2, c поверхность более фрагментирована, также наблюдается более выраженный разворот блоков в латеральной плоскости.

Вероятно, что изменения поверхностного рельефа нагруженной и разрушенной ленты Мо связаны с процессами структурных перестроек, проходящих на поверхности материала под нагрузкой.

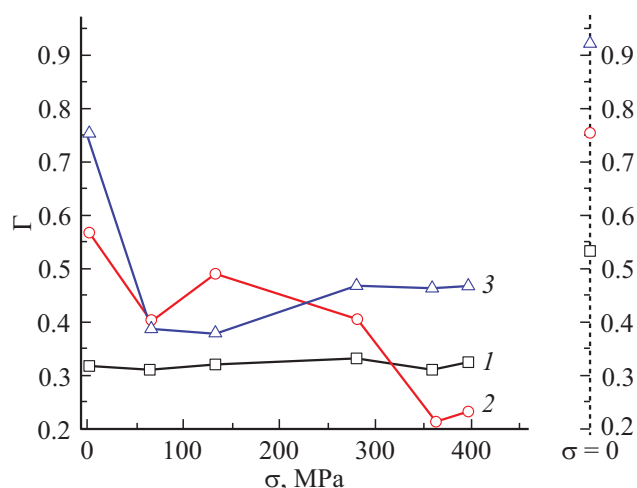
Для статистического анализа AFM-топограмм поверхности были рассчитаны фрактальные размерности и применен метод MFFC [15], с использованием алгоритма, изложенного в [16]. Зависимости значений фрактальных размерностей ( $D_f$ ) от приложенного к образцу напряжения ( $\sigma$ ) для разных площадок (1, 2, 3), приведены на рис. 3. Видно, что при увеличении растягивающей нагрузки, фрактальная размерность ведет себя немонотонно. Согласно [19], по мере увеличения нагрузки, мак-



**Рис. 3.** Зависимость фрактальной размерности ( $D_f$ ) от приложенного к образцу напряжения ( $\sigma$ ) для различных площадок поверхности: 1 —  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , 2 —  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , 3 —  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

симальные значения фрактальной размерности смещаются от малых к большим латеральным масштабам. Так, в образцах, находящихся в предразрывном состоянии ( $\sigma = 220$  МПа), на самых крупных масштабах ( $100 \mu\text{m}^2$ ), значения  $D_f$  достигают максимума, в то время как на меньшем (предыдущем по уровню) увеличении ( $9 \mu\text{m}^2$ ) значение  $D_f$  уже успело понизиться по сравнению с предыдущей нагрузкой (150 МПа). В свою очередь на еще меньшем увеличении ( $1 \mu\text{m}^2$ ), значение  $D_f$  испытывало максимум при начальной нагрузке ( $\sigma = 25$  МПа). Таким образом, при приложении растягивающего напряжения, очевидно, что структурирование поверхности начинается на малых латеральных масштабах и по мере увеличения нагрузки, затрагивает все большие.

Эти же участки поверхности в том же диапазоне нагрузок были проанализированы с помощью метода MFFC. В результате чего, для каждого участка были получены спектры сингулярностей  $f(\alpha)$  и определены их ширины. Для этого были выявлены детали локального скейлинга анализируемых топограмм, что



**Рис. 4.** Зависимость ширины спектров сингулярностей ( $\Gamma$ ) от приложенного напряжения ( $\sigma$ ) для различных площадок поверхности: 1 —  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , 2 —  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , 3 —  $30 \times 30 \mu\text{m}$ .

производилось по следующему алгоритму. Поверхность покрывалась квадратной решеткой размера  $l$ . В качестве мультифрактальной меры на этой решетке выбиралась высота поверхностного профиля. Вероятность заполнения квадратной ячейки определялась средней высотой профиля (сумма высот точек принадлежащих данной ячейке, нормированная на общую сумму высот рассматриваемого участка поверхностного профиля). Статистическая сумма вычислялась стандартным способом. Далее из нее определялись скейлинговые экспоненты  $\tau(q)$ , из которых и рассчитывался искомый спектр  $f(\alpha)$ . Подробно алгоритм расчета описан в [11].

На рис. 4 приведены значения ширины спектров сингулярностей ( $\Gamma$ ) в зависимости от приложенной растягивающей нагрузки ( $\sigma$ ).

Видно, что при приближении к разрыву образца  $\Gamma$  начинает уменьшаться. Зависимость показывает стремление поверхности к монофрактальности, что может служить признаком предстоящего разрыва образца [17]. Важно отметить, что после разрыва образца  $\Gamma$  увеличивается в 2–3 раза для разных площадок. Это показано на том же рисунке на оси ординат, помещенной справа от рис. 4. Результаты, помещенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что поверхность переходит в мультифрактальное состояние.

#### 4. Заключение

Под действием внешнего напряжения происходит деформация атомной решетки доминирующей грани (100) и разворот блоков поверхностных слоев (100) ленты Mo с образованием мелких кристаллитов. Выявлена фрагментация структуры поверхности в латеральной плоскости ленты на участки  $\sim 100 \text{ nm}$ , что связано

с изменениями рельефа поверхности и на других масштабах. Показано, что внешнее напряжение влияет на фрактальную размерность и формирование скейлинга поверхности образца перед разрывом. По нашему мнению, наиболее информативным признаком предстоящего разрыва является сужение ширины спектра сингулярности, т.е. тенденция к монофрактализации поверхности. В рамках нелинейной динамики, такое поведение обусловлено изменением характера процесса от более сложного — мультифрактального к более простому — монофрактальному, т.е. к фрактальной самоорганизации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] T.E. Smolyarova, A.V. Lukyanenko, A.S. Tarasov, L.V. Shanidze, F.A. Baron, F.V. Zelenov, I.A. Yakovlev, N.V. Volkov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1410**, (2019). doi:10.1088/1742-6596/1410/1/012013.
- [2] T.E. Smolyarova, L.V. Shanidze, A.V. Lukyanenko, F.A. Baron, V.V. Krasitskaya, A.S. Kichkailo, A.S. Tarasov, N.V. Volkov. *Talanta* **239**, 123092, (2022).
- [3] Anil K. Battu, Nanthakishore Makeswaran, C.V. Ramana. *J. Mater. Sci. Technol.* **35**, 11, 2734 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.023>.
- [4] K. Prajwal, G.L. Priyanka, M.A. Hasan, A.C.M. Esther, N. Sridhara, A. Rajendra, S.B. Arya, A. Dey. *Surf. Eng.* **37**, 3, 400 (2021).
- [5] K. Radican, S.I. Bozhko, S.-R. Vadapoo, S. Ulucan, H.-C. Wu, A. McCoy, I.V. Shvets. *Surf. Sci.* **604**, 19–20, 1548 (2010).
- [6] U. Berner, K.D. Schierbaum. *Phys. Rev. B* **65**, 23, 235404-1-10 (2002).
- [7] Xinyi Dai, Aijun Zhou, Lidong Feng, Ying Wang, Jin Xu, Jingze Li. *Thin Solid Films* **567**, 64 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.043>.
- [8] В.Е. Корсуков, С.А. Князев, А.Л. Буйнов, М.М. Корсукова, С.А. Немов, Б.А. Обидов. *Письма в ЖТФ* **39**, 8, 55 (2013).
- [9] С.А. Князев, В.Е. Корсуков. *ФТТ* **47**, 5, 876 (2005).
- [10] R. Kaindi, B.C. Bayer, R. Resel, T. Muller, V. Skakalova, G. Habler, R. Abart, A.S. Cherevan, D. Eder, M. Blatter, F. Fischer, J.C. Meyer, D.K. Polyushkin, W. Waldhauser. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 1115 (2017). <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.113>
- [11] С.А. Смагулова, П.В. Винокуров, А.А. Семенова, Е.И. Попова, Ф.Д. Васильева, Е.Д. Образцова, П.В. Федотов, И.В. Антонова. *ФТП* **54**, 4, 376 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52685.364
- [12] Xiaoying Fu, Zenglin Zhou, Yan Li, Zhilin Hui, Xueliang He, Wenshuai Chen. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* **93**, 105341 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105341>.
- [13] Atanu Chaudhuri, Apu Sarkar, Satyan Suwas. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* **73**, 168 (2018).

- [14] В.Е. Корсуков, С.А. Князев, А.В. Анкудинов, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов. Письма в ЖТФ **40**, 6, 35 (2014).
- [15] T. Tel. Z. Naturforsch. **43**, 12, 1154 (1988).
- [16] M. Nasehnejad, M. Cholipour Shahraki, G. Nabiyouni. Appl. Surf. Sci. **389**, 735 (2016).
- [17] В.Е. Корсуков, А.В. Анкудинов, В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Н. Вербицкий, В.Л. Гиляров, И.В. Гиляров, С.А. Князев, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов. ФТТ **62**, 12 2003 (2020).
- [18] В.Е. Корсуков, А.В. Анкудинов, П.Н. Бутенко, С.А. Князев, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов, И.П. Щербаков. Письма в ЖТФ, **40**, 18, 1 (2014).
- [19] П.Н. Бутенко, В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, А.В. Анкудинов, С.А. Князев, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов. ФТТ **63**, 10, 1451 (2021).
- [20] Г.К. Зырянов, С.А. Князев, В.П. Махнюк. ЖТФ **45**, 5, 666 (1975).

*Редактор Т.Н. Василевская*