

14,09

Скачки деформации при наноиндентировании кристаллов CrSBr

© Д.Л. Гусенков^{1,2}, Э.О. Чиглинцев³, А.И. Тюрин⁴, В.В. Коренков⁴, Е.И. Куницына^{1,2,5},
Ю.Е. Калинин⁶, А.В. Костюченко⁶, А.И. Чернов³,
В.В. Савин⁵, Р.Б. Моргунов^{1,2,5,¶}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² ФГАОУ ВО 1-й МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), Москва, Россия

³ Центр фотоники и двумерных материалов, МФТИ, Долгопрудный, Россия

⁴ Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

⁵ Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

⁶ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

¶ E-mail: spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 марта 2026 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2026 г.

Принята к публикации 24 апреля 2026 г.

Выполнен анализ межслоевых взаимодействий в формировании механических свойств двумерных материалов. Контролируемое внедрение индентора на несколько атомных слоев лимитируется боковым отслоением двумерного материала, что позволяет оценить энергию эксфолиации слоев CrSBr. Предложен экспресс-метод определения энергии эксфолиации по данным наноиндентирования. Полученные результаты важны для проектирования и создания нанослоистых структур на основе двумерных полупроводников.

Ключевые слова: двумерные полупроводники, стехиометрия, модуль Юнга, нанотвердость.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63330.9276

1. Введение

Двумерные (2D) материалы представляют собой уникальный класс соединений, демонстрирующих необычное поведение носителей заряда и экзотические магнитные состояния, что востребовано в спинтронике [1–3]. Интерес к атомарно тонким структурам, возникший после открытия графена, стимулировал развитие методов их получения — в частности, механической эксфолиации. Этот процесс основан на превышении адгезии к подложке над межслоевыми силами ван дер Ваальса, что позволяет разделять кристалл на отдельные слои. Возможность выделения монослоев критична для создания функциональных элементов. Однако если электронные, оптические и магнитные характеристики большинства 2D-полупроводников изучены подробно, то данные об их механическом отклике в литературе фрагментарны. Этот пробел существенен, поскольку прочностные свойства определяют саму возможность эксфолиации и последующей интеграции нанослоев в устройства. Более того, механические воздействия могут напрямую влиять на электронные и спиновые процессы. Например, сравнительно невысокое гидростатическое давление ~ 1.4 GPa сдвигает температуру Кюри в кристаллах CrSBr на 13–15% [4].

Одним из перспективных двумерных полупроводников является CrSBr, обладающий относительно высокой температурой Кюри (132 K), метамагнитным упорядочением спинов и сильной связью между динамикой носителей заряда и магнетизмом [5–7]. Для практического применения этого материала критически важно понимать его механические характеристики, поскольку именно они определяют возможность контролируемого разделения слоев при механической эксфолиации. В настоящей работе мы предлагаем подход для определения энергии межслоевого сцепления в объемных кристаллах CrSBr на основе экспериментов по наноиндентированию.

Хотя механические свойства отдельных ультратонких пленок других 2D-материалов уже изучались [8–11], данные о механике объемных слоистых кристаллов в контексте их последующей эксфолиации остаются фрагментарными. В частности, не до конца ясно, как межслоевые взаимодействия ван дер Ваальса конкурируют с внутрислоевыми ковалентными связями в объемном образце и как структурные дефекты влияют на локальную пластичность.

Для исследования механических свойств приповерхностных областей объемных кристаллов эффективно применяется метод наноиндентирования, основанный на регистрации динамики погружения алмазной пирамиды

Таблица 1. Результаты EDX-анализа образца 1

Химический элемент	Интенсивность	Массовая концентрация, %	Атомная концентрация, %
S	1.0718	43.1 ± 0.8	56.6 ± 1.1
Cr	0.9146	46.9 ± 0.9	38.1 ± 0.7
Br	0.8105	10.0 ± 0.5	5.3 ± 0.3

Таблица 2. Результаты EDX-анализа образца 2

Химический элемент	Интенсивность	Массовая концентрация, %	Атомная концентрация, %
S	0.9001	18.1 ± 0.3	31.1 ± 0.5
Cr	0.9544	33.7 ± 0.4	35.7 ± 0.4
Br	0.8715	48.2 ± 0.5	33.2 ± 0.3

в поверхность материала [12,13]. Метод позволяет одновременно извлекать информацию об упругих константах и пластических характеристиках. Благодаря высокой точности измерения глубины (сопоставимой с атомно-силовой микроскопией) можно, варьируя малую глубину погружения, селективно зондировать механический отклик нескольких верхних атомных слоев, тогда как остальная часть кристалла служит механически стабильной подложкой.

Современное развитие метода наноиндентирования позволяет детально анализировать события, начиная с момента первого контакта зонда с поверхностью. При начальной площади контакта порядка 100 nm^2 даже небольшая нагрузка создает чрезвычайно высокие локальные давления, формируя условия, далекие от равновесия. Последующая динамика погружения претерпевает значительные изменения физической природы процесса: от начальных пикосекундных высокоэнергетических событий до более поздних длительных стадий погружения, характеризующихся медленным ползучим течением в квазистатических условиях.

Настоящее исследование сосредоточено на локальном разделении приповерхностных слоев объемного кристалла CrSBr с помощью алмазного зонда. Мы регистрируем процесс погружения с разрешением, достаточным для выделения отдельных актов межслоевого разрушения, и предлагаем новый подход для количественной оценки энергии межслоевого сцепления через анализ кривых нагрузка–разгрузка. Кроме того, сравниваются зависимости твердости и модуля Юнга от глубины погружения в чистых кристаллах CrSBr и в образцах с дефицитом брома, что позволяет оценить влияние стехиометрии на механическую стабильность объемного материала.

2. Методика и образцы

В настоящей работе сравниваются наномеханические свойства приповерхностных слоев и объема двух кристаллов CrSBr, различающихся стехиометрией. Как ранее показано [14], состав коммерческих кристаллов CrSBr может варьироваться: концентрация брома способна спонтанно снижаться при синтезе или в процессе хранения. Дефицит брома сопровождается формированием вторичной фазы слоистого полупроводника Cr_2S_3 , что также подтверждено в недавних работах [15].

Мы сопоставляем поведение при наноиндентировании микрокристаллитов Cr_2S_3 , локализованных на поверхности или в объеме кристалла (образец 1), с механическим откликом неискаженных областей чистого CrSBr, лишенных вторичных включений (образец 2). Подобный подход позволяет корректно оценить роль межслоевых взаимодействий в формировании механических свойств слоистых материалов.

Перед механическими испытаниями проводилось механическое отщепление окисленных на воздухе приповерхностных слоев. Толщина исследуемых образцов превышала $4 \mu\text{m}$, что обеспечивает проявление объемных свойств и позволяет пренебречь влиянием подложки, а также эффектами, характерными для тонких пленок (несколько молекулярных слоев).

Данные элементного анализа для бромдефицитного кристалла (образец 1) и стехиометрического образца (образец 2) приведены в таблицах 1 и 2. Подробный химико-структурный анализ (рентгеновская дифрактометрия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия — EDX, сканирующая электронная микроскопия — SEM, рамановская спектроскопия, магнитные измерения) и предварительные механические тесты образца 1 описаны в нашей предыдущей работе [16].

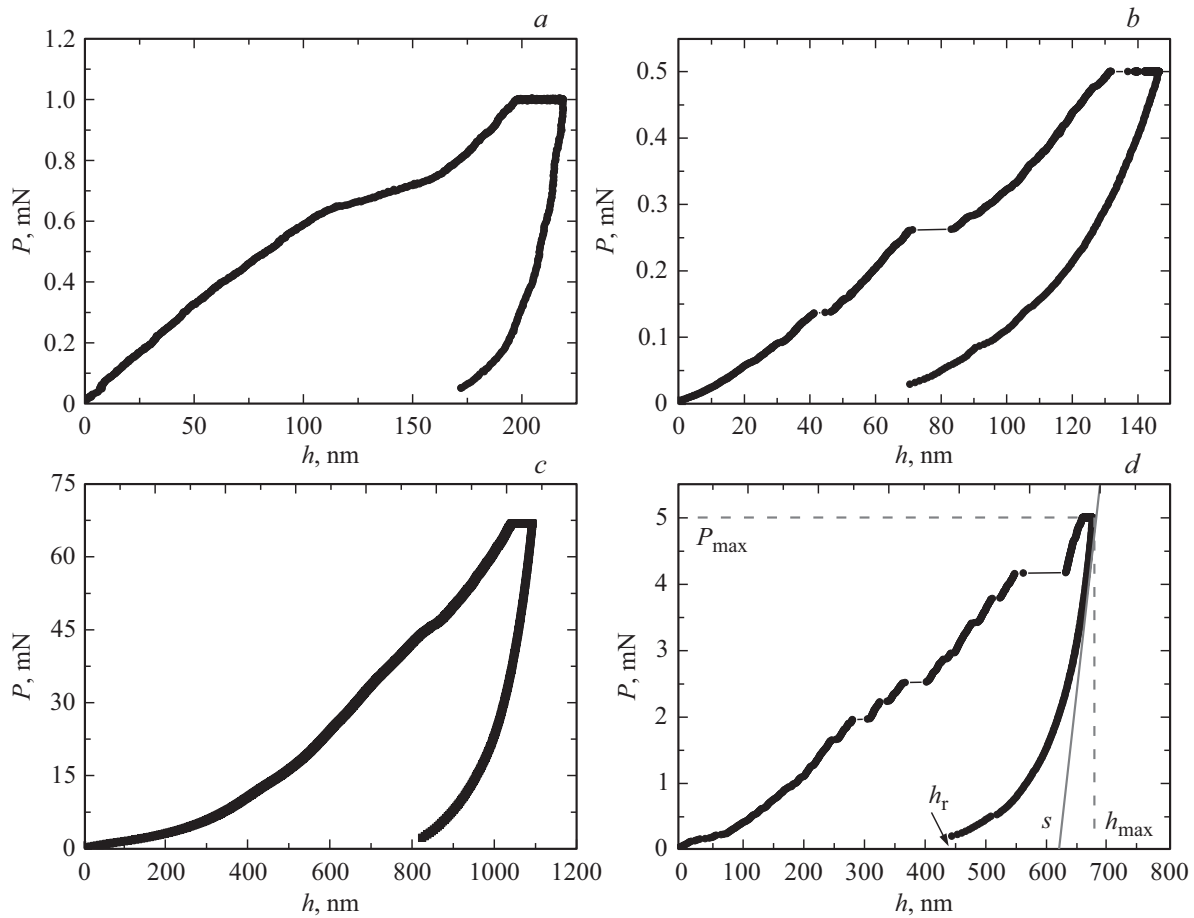


Рис. 1. Типичные зависимости нагрузки P от глубины внедрения h , зарегистрированные в экспериментах по наноиндентированию кристаллов CrSbBr. Малая нагрузка для а) образца 1 и б) образца 2. Большая нагрузка для с) образца 1 и д) образца 2. Указаны максимальная нагрузка P_{\max} , максимальная глубина внедрения h_{\max} , остаточная глубина h_r и контактная жесткость S .

Эксперименты по наноиндентированию выполняли на инструментальном комплексе Agilent G200 (США) в режиме непрерывного измерения жесткости (CSM). В качестве зонда использовали алмазную пирамиду Берковича с радиусом закругления вершины $R \approx 20$ nm. Параметры нагружения: амплитуда гармонического смещения — 2 nm, частота модуляции — 45 Hz, максимальная глубина погружения для объемных кристаллов — 1500–2000 nm. Калибровку системы проводили по эталону из плавленого кварца.

Морфологию поверхности и микроструктуру образцов CrSbBr исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN. Изображения получали в режиме вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении 15.0 kV. Рабочее увеличение варьировали в диапазоне $\times 1000$ –50000 в зависимости от требуемого масштаба наблюдаемых структур.

3. Экспериментальные результаты

Механические свойства объемных образцов были рассчитаны с использованием метода Оливера–

Фарра [12,13,17]. Типичные зависимости нагрузки P от глубины внедрения индентора h (диаграммы $P-h$), полученные в соответствии со стандартами ISO [18] для образцов 1 и 2 при различных значениях максимальной нагрузки P_{\max} и максимальной глубины внедрения h_{\max} , представлены на рис. 1, а и б.

Твердость рассчитывалась по формуле

$$H_r = P_{\max}/A_p(h).$$

$A_p(h)$ — площадь отпечатка индентора.

Приведенный модуль Юнга вычислялся по формуле

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p(h)}}.$$

$C = dh/dP$ — податливость в точке контакта, определяемая по кривой разгрузки. Площадь отпечатка индентора $A_p(h)$ аппроксимируется полиномиальной функцией глубины пластического отпечатка h_p при максимальной нагрузке P_{\max} :

$$A_p = C_0 h_p^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_p^{1/m},$$

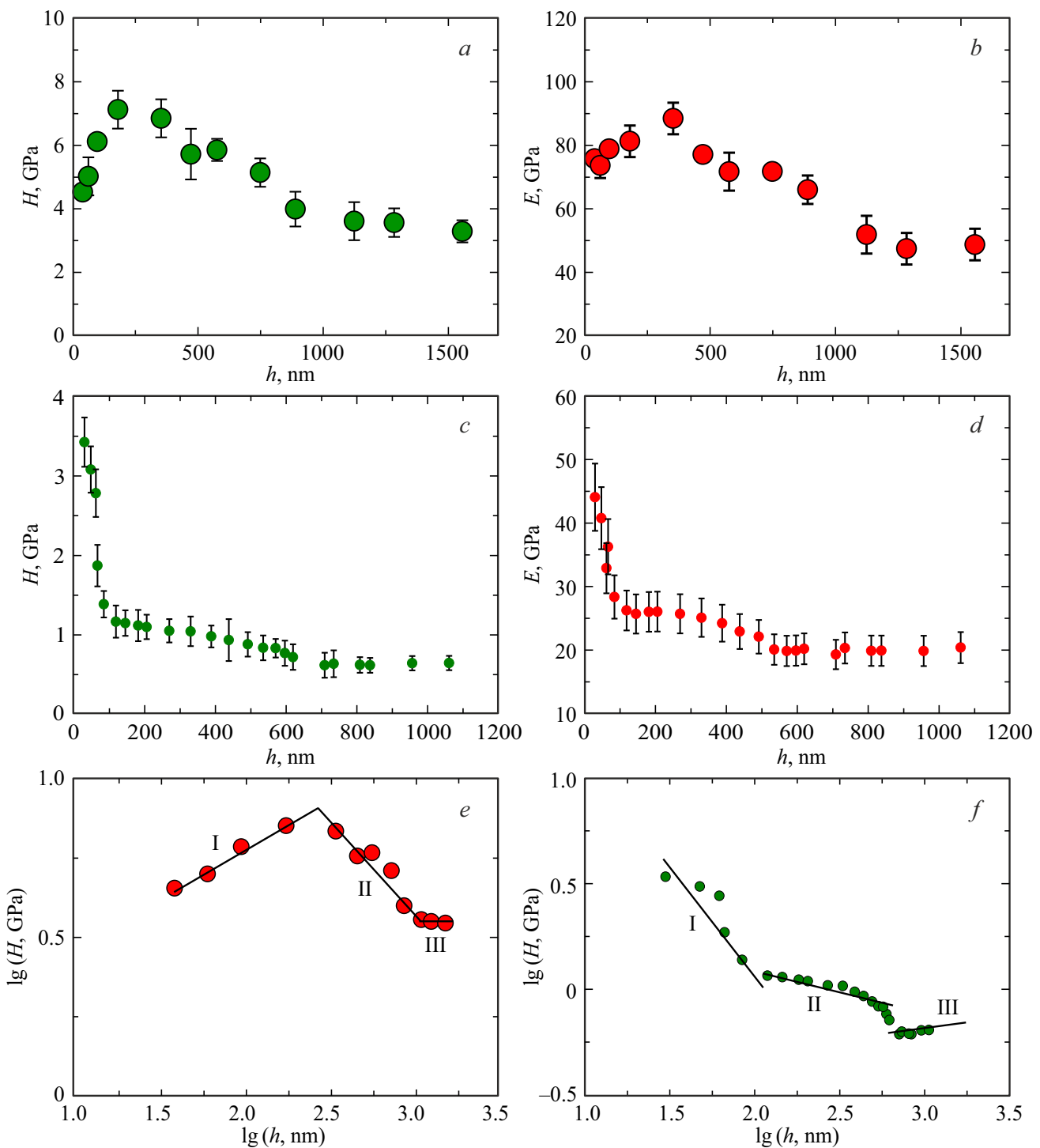


Рис. 2. *a* и *b*) Механические свойства объемных кристаллов CrSBr в зависимости от глубины индентирования. Зависимости твердости H и модуля Юнга E от глубины погружения h , *c*) бромдефицитного образца 1, содержащего фазу Cr_2S_3 и *d*) стехиометрического образца 2. Зависимости твердости от глубины в двойных логарифмических координатах $\lg H(\lg h)$, демонстрирующие три стадии внедрения (I, II, III): *e*) образца 1 и *f*) образца 2.

Здесь m пробегает значения 1, 2, 4, 8, 16, 32, ...; C_i — коэффициенты формы индентора; C_0 — коэффициент, зависящий от типа индентора. В наших экспериментах использовался индентор Берковича с $C_0 = 24.5$. Остальные коэффициенты C_i были равны нулю. Это

соответствует выражению

$$A_p = 24.56h_c^2 \tag{1}$$

Сравнение значений твердости H и модуля Юнга E в зависимости от глубины погружения для двух

типов 1 и 2 объемных кристаллов представлено на рис. 2. Поскольку максимальная глубина индентирования (1500–2000 nm) существенно превышает толщину приповерхностного слоя, а общая толщина образцов $> 4 \mu\text{m}$ гарантирует проявление объемных свойств, полученные зависимости $H(h)$ и $E(h)$ в среднем характеризуют именно свойства исследуемого материала без учета свойств подложки.

Для бромдефицитного образца 1 на больших глубинах ($h > 1000 \text{ nm}$), соответствующих объемным свойствам, получены значения твердости $H = 3.0 \pm 0.2 \text{ GPa}$ и модуля Юнга $E = 45 \pm 3 \text{ GPa}$ (рис. 2, *a* и *b*). Максимальные значения этих параметров, характеризующие приповерхностные слои толщиной 750 nm, обогащенные CrhSh ($h < 200 \text{ nm}$), составляют $H = 7.0 \pm 0.5 \text{ GPa}$ и $E = 90 \pm 5 \text{ GPa}$.

Для стехиометрического образца 2 объемные характеристики существенно ниже: $H = 0.65 \pm 0.05 \text{ GPa}$ и $E = 20 \pm 2 \text{ GPa}$ (рис. 2, *c* и *d*), при этом толщина упрочненных приповерхностных слоев сокращается до $\sim 550 \text{ nm}$. Максимальные значения твердости и модуля Юнга для приповерхностных слоев ($h < 550 \text{ nm}$) составляют $H = 3.4 \pm 0.3 \text{ GPa}$ и $E = 44 \pm 4 \text{ GPa}$, соответственно. В диапазоне $h = 0\text{--}250 \text{ nm}$ наблюдается резкое снижение обоих параметров, затем до глубины $\sim 550 \text{ nm}$ происходит постепенное уменьшение H и E , а при $h > 550 \text{ nm}$ значения выходят на плато.

Примечательно, что микротвердость образца 1 остается значительно выше, чем у образца 2, даже на глубинах свыше 1000 nm. Это свидетельствует о глубокой трансформации фазы CrSBr в CrhSh , распространяющейся в объем кристалла. Немонотонное поведение механических характеристик может быть интерпретировано как проявление модифицированных свойств приповерхностного слоя толщиной до $0.5 \mu\text{m}$ по сравнению с объемом кристалла. Резкое возрастание E и H при малых глубинах объясняется тем, что механический отклик приближается к режиму, в котором деформации подвергаются лишь несколько верхних атомных слоев, тогда как подлежащие объемные слои играют роль механически стабильной подложки.

Представление зависимости твердости от глубины в двойных логарифмических координатах позволяет выделить три стадии внедрения (рис. 2, *e* и *f*), каждая из которых описывается эмпирическим соотношением $\lg H = n \lg h + \text{const}$ с различными коэффициентами наклона n . Рассмотрим стадии погружения образца 1 (рис. 2, *e*):

Стадия I ($h < 200 \text{ nm}$, $n_1 \approx 0.31$): На малых глубинах дислокационные механизмы подавлены, и доминируют недислокационные процессы пластической деформации, связанные с образованием и миграцией неравновесных точечных дефектов [19,20]. В этом режиме твердость возрастает с глубиной, поскольку диффузионно-контролируемые механизмы по мере погружения индентора дают все меньший вклад в деформацию.

Стадия II ($200 \text{ nm} < h < 1000 \text{ nm}$, $n_2 \approx -0.55$). С ростом размера отпечатка увеличивается роль дислокаци-

онных механизмов, и твердость начинает убывать. Абсолютное значение $|n_2| \approx 0.55$ близко к теоретическому предсказанию ($n = 0.5$) из соотношения Холла–Петча:

$$\sigma_c = \sigma_0 + c d_c^{-n},$$

где d_c — характерный размер микроструктуры (например, средний диаметр зерна), а σ_0 , n и c — константы материала. Это указывает на то, что размерный эффект в данном диапазоне определяется характерными размерами внутренней структуры: границами зерен или ячейками дислокационной структуры, выступающими в качестве барьеров для подвижных дислокаций.

Стадия III ($h \geq 1000 \text{ nm}$, $n_3 = 0$). В режиме макроскопического индентирования размерный эффект отсутствует, и твердость достигает постоянного значения ($H = \text{const}$). Такое поведение обусловлено тем, что на масштабах, значительно превышающих характерные размеры самосогласованно формирующихся и движущихся дислокационных ансамблей, границы локально деформированной области перестают влиять на механизмы пластического течения.

Для образца 2 (стехиометрический CrSBr) коэффициенты имеют иные значения, а границы стадий смещены в область меньших глубин (рис. 2, *f*):

Стадия I ($h < 250 \text{ nm}$, $n_1 = -0.868$). Отрицательное значение коэффициента указывает на то, что твердость убывает с глубиной уже на начальной стадии. Экстраполяция зависимости к малым глубинам показывает резкий рост H , что теоретически соответствует стремлению твердости к очень высоким значениям при деформации одного или нескольких атомных слоев. Это согласуется с представлением о том, что механический отклик приповерхностного слоя чистого CrSBr приближается к поведению ультратонких пленок, где твердость существенно возрастает из-за ограничения дислокационной активности. Подобное поведение с резким возрастанием твердости при малых глубинах индентирования ранее наблюдалось в кремнии [20] и других полупроводниковых материалах, что подтверждает универсальный характер данного явления для материалов со слоистой и ковалентной структурой.

Стадия II ($250 \text{ nm} < h < 600 \text{ nm}$, $n_2 = -0.274$). Модуль коэффициента $|nh| \approx 0.274$ существенно меньше, чем для образца 1, что свидетельствует о более слабом проявлении размерного эффекта Холла–Петча. Согласно соотношению Холла–Петча, меньшее значение показателя степени n может указывать на то, что в чистом CrSBr характерный размер микроструктуры d_c (зерна, дислокационные ячейки) меньше, чем в бромдефицитном образце. Это приводит к тому, что границы зерен и другие дефекты структуры оказывают меньшее барьерное влияние на движение дислокаций, и размерный эффект проявляется слабее.

Стадия III ($h \geq 600 \text{ nm}$, $n_3 = 0.096$). Выход на режим макроскопического индентирования происходит на меньшей глубине по сравнению с образцом 1. Коэффициент близок к нулю, что подтверждает отсутствие размерного

эффекта. Небольшое положительное значение может быть связано с остаточным влиянием приповерхностного слоя. Более ранний выход на плато свидетельствует о том, что объемные свойства чистого CrSBr восстанавливаются уже на меньших глубинах, что согласуется с меньшей толщиной упрочненного приповерхностного слоя (~ 550 nm для образца 2 против > 750 nm для образца 1).

Таким образом, сравнение коэффициентов n и границ стадий для двух образцов демонстрирует, что химический состав и наличие вторичной фазы Cr₂S₃ существенно влияют не только на абсолютные значения твердости и модуля Юнга, но и на характер размерных эффектов, глубину проявления приповерхностных свойств и механизмы пластической деформации на разных масштабах.

Кривые нагрузки образца 2 содержали скачки различной величины, при которых глубина погружения резко возрастала, в то время как нагрузка оставалась практически постоянной. Такие скачки не наблюдались в бромдефицитном образце 1 (рис. 1, *a*). Обычно прерывистое проникновение индентора в кристаллах связывают с эффектом Портевена–Ле Шателье, возникновение которого объясняют повышенной диффузионной подвижностью примесей вследствие деформационно-индуцированных вакансий и увеличения плотности подвижных дислокаций. Поскольку эффект Портевена–Ле Шателье является автоколебательным режимом, он затрагивает весь объем образца, и скачки не являются независимыми друг от друга событиями. Поэтому распределение скачков подчиняется степенному закону. Кроме того, скачки деформации в эффекте Портевена–Ле Шателье, как правило, превышают микрометр по амплитуде, для них наблюдается периодичность и имеет место крупный первый скачок.

В отличие от описанных выше закономерностей эффекта Портевена–Ле Шателье, в наших экспериментах наблюдались непериодические скачки нанометрового масштаба. Распределение амплитуд малых скачков было близко к гауссовому распределению. В отличие от [21], где описаны крупные первые скачки с амплитудой, распределенной по Гауссу, в наших данных отсутствовал первый крупный скачок, а распределение амплитуд всех последующих событий не подчинялось степенному закону, характерному для эффекта Портевена–Ле Шателье [21]. Полученное распределение не было сходным и с тем, которое наблюдается в металлических стеклах и других нерегулярных структурах [22]. По этой причине мы предполагаем, что природа наблюдаемых скачков деформации связана с независимыми элементарными событиями, распределенными по гауссовскому закону и затрагивающими лишь несколько атомных слоев. Скачкообразное внедрение индентора в материал, очевидно, обусловлено его слоистой структурой. В наших опытах наблюдается два типа нерегулярных непериодических скачков:

- малые скачки глубиной несколько nm,
- крупные скачки глубиной в сотни nm (рис. 3, *a*).

Распределение длин скачков деформации представлено на рис. 3, *b* и *c*. Форма гистограмм зависит от приложенной нагрузки и соответствующей максимальной глубины погружения. Проанализированы результаты 16 экспериментов по наноиндентированию, проведенных на четырех кристаллах из серии 2. При высокой максимальной нагрузке (рис. 3, *b*) на P – h -диаграммах фиксируются как единичные крупные, так и множественные мелкие скачки, тогда как при минимальной нагрузке (рис. 3, *c*) преобладают события малой амплитуды. Суммарно было собранно и проанализировано более 100 скачков.

Таким образом, можно выделить два типа дискретных событий деформации. Первый тип, вероятно, связан с образованием трещин: их амплитуда коррелирует с приложенной нагрузкой — при больших нагрузках и глубинах погружения регистрируются более крупные и глубокие скачки. Второй тип — наноразмерные события (амплитудой 2–10 nm), которые наблюдаются как при высоких, так и при низких нагрузках.

Перед каждым скачком происходит накопление механических напряжений, что проявляется в росте нагрузки между соседними событиями. Распределение этих значений показано на рис. 3, *d*. Во всех представленных гистограммах (рис. 3, *b–d*) экспериментальные данные аппроксимируются суммой двух гауссовых распределений, что подтверждает бимодальный характер наблюдаемых процессов.

На рис. 3, *b* выделяются два пика со средними значениями: $\mu_1 = 8.3 \pm 4.1$ nm, соответствующий скачкам в условиях преимущественно упругой деформации, и $\mu_2 = 68.5 \pm 38.2$ nm, отражающий события, связанные с развитием микротрещин и характеризующийся значительным разбросом. Это указывает на активацию двух различных механизмов деформации при высоких нагрузках.

На рис. 3, *c* (распределение амплитуд скачков при низких нагрузках) наблюдается один доминирующий пик со средним значением $\mu = 8.8 \pm 5.7$ nm, что согласуется с данными рис. 3, *b* и свидетельствует о том, что скачки в этом режиме обусловлены внутренним механическим откликом материала.

Рис. 3, *d* также демонстрирует бимодальность распределения силы: $\mu_1 = 0.08 \pm 0.06$ mN соответствует накоплению небольшой энергии перед единичным скачком при низких нагрузках, тогда как $\mu_2 = 0.52 \pm 0.22$ mN связано с режимом высокоэнергетического множественного разрыва связей или зарождения трещин. Таким образом, распределение нагрузки также отражает два физических режима: формирование дискретных актов деформации и развитие микротрещин.

Полученные данные позволяют заключить, что дискретная наноразмерная деформация является внутренним свойством CrSBr. Данное явление не характерно для включений Cr₂S₃ и не является артефактом или следствием инструментальной погрешности.

Таким образом, наблюдаемый размерный эффект имеет различное происхождение на разных стадиях внед-

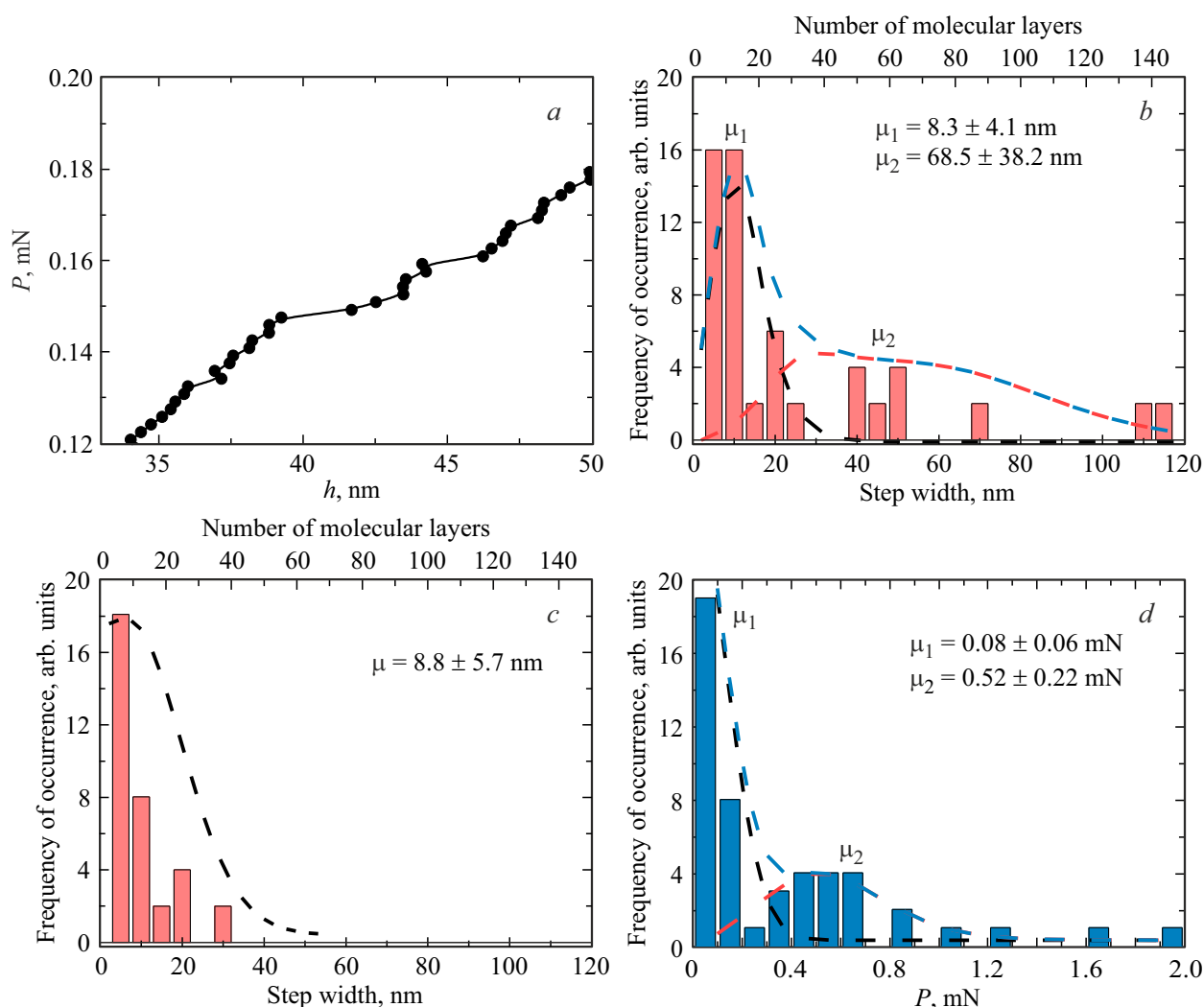


Рис. 3. *a)* Типичный фрагмент диаграммы зависимости нагрузки P от глубины внедрения h для объемных образцов, содержащий скачки. *b)* Распределение длин скачков, зарегистрированных на стадии нагрузки в образце 2, и *c)* соответствующие распределения в образце 2 при минимальной нагрузке. *d)* Распределение приращений накопленной нагрузки между соседними скачками. Толщина одного молекулярного слоя составляет 0.8 nm [19].

рения, что отражает конкуренцию между недислокационными и дислокационными механизмами пластичности в слоистых полупроводниках, а наличие дискретных скачков деформации подтверждает сложную иерархию механизмов пластического течения в объемных кристаллах CrSBr.

4. Обсуждение

Рост твердости при малых глубинах внедрения (рис. 1, *c*) можно объяснить тем, что при низких нагрузках и малой глубине деформации подвергаются лишь несколько поверхностных слоев (рис. 4, *a*). В этом случае наблюдаются повышенные значения E и H , поскольку ситуация приближается к испытанию идеального однослойного образца, прочность которого стремится

к теоретическому пределу, рассчитанному по энергиям химических связей внутри слоев CrSBr.

Мы проанализировали происхождение мелких наноразмерных скачков деформации. Обычно появление таких скачков в кристаллах связывают с движением дислокаций [23]. Их поведение сильно зависит от ориентации кристалла, что описывается фактором Шмида. В нашем случае скачки наблюдаются при всех исследованных ориентациях (при любом угле поворота индентора в плоскости ab образца), и никакой анизотропии их появления не выявлено. Более того, подобные скачки наблюдаются не только в приповерхностных слоях, но и при больших глубинах погружения индентора в объеме образца. В связи с этим мы связываем эти скачки с двумерной слоистой структурой CrSBr.

Каждый слой представляет собой двумерную кристаллическую решетку с сильными ковалентными связями между атомами, тогда как соседние слои удерживаются

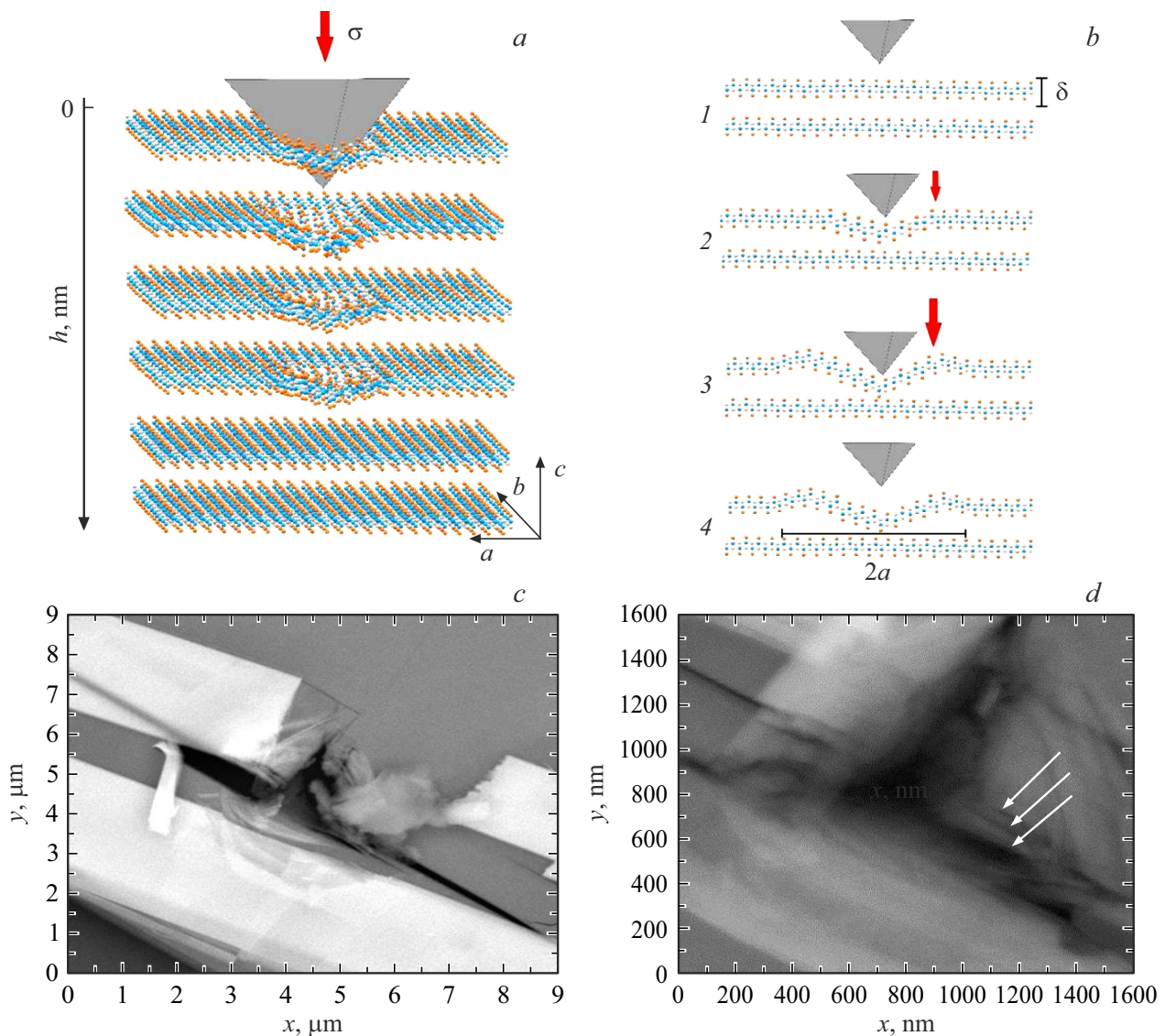


Рис. 4. Природа скачков внедрения, обусловленных: *a*) разрушением нескольких поверхностных слоев и *b*) отслаиванием поверхностных слоев; показаны стадии до индентирования (1), упругая деформация (2), режим отслаивания (3), остаточные изменения поверхности после разгрузки (4). *c* и *d*) SEM-изображение поверхности образца 2 после наноиндентирования. Стрелками указаны характерные полосы отслоения, расстояние между которыми составляет менее 100 нм.

более слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. При нагружении такая структура допускает не только проникновение индентора в новый слой, но и отслаивание верхних слоев от кристалла. Поэтому мы провели расчет энергии, необходимой, как для разрыва ковалентных связей внутри слоя, так и для разделения слоев, связанных ван-дер-ваальсовыми силами.

Мы оценили энергию разрыва ковалентных связей Cr–S и S–Br при проникновении через один молекулярный слой толщиной 0.8 нм — типичную величину для скачков, наблюдаемых в тонких хлопьях. На основе параметров кристаллической решетки [20] была получена плотность ковалентных связей $\rho \approx 60 \text{ nm}^{-2}$ в горизонтальной плоскости. Поскольку острие индентора Берковича закруглено, при малых глубинах контакт

можно считать шаром. Радиус контакта определяется по формуле

$$r = \sqrt{R^2 - (R - h)^2},$$

где R — радиус закругления индентора, h — глубина внедрения. При этом площадь контакта составляет $\sim 98.5 \text{ nm}^2$, что соответствует примерно 5900 связям. Средняя энергия связи — 2.4 eV [24], следовательно, для их разрыва требуется $\sim 14160 \text{ eV}$, или $22.69 \cdot 10^{-16} \text{ J}$. Пересчитав на единицу площади, получаем энергию разрыва $\sim 23 \text{ J/m}^2$. Эта величина значительно превышает механическую работу, затраченную на скачок внедрения на один молекулярный слой: $A = 0.64 \cdot 10^{-16} \text{ J}$, или 0.64 J/m^2 (площадь под участком кривой $P(h)$, соответствующим скачку).

Поэтому потребовалось искать другое возможное объяснение скачков. Они могут объясняться поперечными напряжениями, параллельными слоям, которые вызывают отслаивание (рис. 4, *b*). При вдавливании индентора происходит пластическая деформация верхнего слоя CrSBr, сопровождающаяся образованием навала [25,26] и локальной зоны отслоения верхнего слоя от нижележащих (область $2a$ на рис. 4, *b*). Это происходит при разрыве межслоевых ван-дер-ваальсовых связей, энергия которых значительно ниже энергии ковалентных связей. В литературе приводится значение энергии отслаивания CrSBr $\approx 0.21 \text{ J/m}^2$ [27]. Такое отслаивание может затрагивать сразу несколько молекулярных слоев, что приведет к более крупным скачкам на диаграмме $P(h)$.

Для проверки этого предположения мы использовали SEM. Результаты представлены на рис. 4, *c*: вокруг места наноиндентирования наблюдаются зоны локального отслаивания, значительно превышающие размер отпечатка индентора.

Для оценки нагрузки, направленной вдоль слоев материала, мы использовали модель, предложенную в работе [28], позволяющую рассчитать энергию, приходящуюся на единицу площади поперечного сечения трещины. Для моделирования использовались параметры, полученные на объемном образце для наиболее вероятного скачка глубиной 5 nm.

Величина энергии деформации рассчитывалась по формуле [28]

$$G_c = \frac{0.627H^2\delta(1 - \nu_f^2)}{E[1 + \nu_f + 2(1 - \nu_f)Ha^2/P_{\max}]^2},$$

где G_c — энергия, доступная для образования двух новых поверхностей при отслаивании, ν_f — коэффициент Пуассона, δ — толщина эксфолиированного слоя (принята равной высоте скачка на кривой деформации), a — радиус зоны отслоения (минимальное значение оценено как радиус контакта при внедрении на глубину δ).

Подставляя параметры для образца 2 на глубине 5 nm (см. рис. 3, *b-d*) — $E = 34 \text{ GPa}$, $H = 2.5 \text{ GPa}$, $P_{\max} = 0.0025 \text{ mN}$, $\delta = 5 \text{ nm}$, получаем радиус контакта:

$$a = \sqrt{\frac{S}{\pi}} = \sqrt{\frac{24.56h^2}{\pi}} = 13.98 \text{ nm}.$$

Коэффициент Пуассона CrSBr был рассчитан на основе данных DFT-моделирования [24] и составляет в среднем $\nu_f \approx 0.21$. Подстановка в формулу (2) дает $G_c = 0.24 \text{ J/m}^2$.

Хорошее совпадение рассчитанной энергии деформации в скачке ($G_c = 0.24 \text{ J/m}^2$) в экспериментах с литературными данными по энергии межслоевого сцепления CrSBr ($\sim 0.21 \text{ J/m}^2$ [27]) указывает на то, что доминирующим механизмом дискретного внедрения является не проникновение через слой, а латеральное отслаивание. Разрыв слабых ван-дер-ваальсовых связей требует на порядок меньшей энергии, чем разрушение ковалентной сети внутри слоя, что делает послойное разделение

термодинамически предпочтительным при локальном нагружении.

Стоит отметить, что полученные значения энергии отслаивания CrSBr находятся в ожидаемом диапазоне для слоистых материалов, хотя и несколько ниже, чем для графита ($0.37-0.39 \text{ J/m}^2$ [29]), что может отражать различия в природе межслоевого взаимодействия и степени анизотропии кристаллической решетки.

5. Заключение

Наноиндентирование кристаллов CrSBr сопровождается скачками деформации величиной $\sim 5-10 \text{ nm}$ при погружении алмазного индентора. Это соответствует 5–7 параметрам кристаллической решетки. Дискретные скачки характерны для чистого CrSBr без вторичных фаз и наблюдаются при низких механических нагрузках. Полученные результаты показывают, что кристаллы CrSBr демонстрируют появление деформации скачков величиной 1–10 nm при низких нагрузках на индентор, что соответствует событиям, происходящим в нескольких ($\sim 1-10$) атомных поверхностных слоях. Полученное значение энергии скачка — 0.64 J/m^2 — значительно меньше энергии разрушения слоя (24 J/m^2) и близко к литературным данным по энергии отслаивания (0.21 J/m^2). Внедрение индентора приводит к локальной эксфолиации нескольких слоев и их частичному разрыву.

При больших глубинах внедрения наблюдаются крупные скачки ($\sim 100 \text{ nm}$), связанные с образованием микротрещин. Этот процесс сопровождается разрывом ковалентных связей и требует значительно большей энергии по сравнению с боковым смещением слоев, приводящим к отслаиванию за счет разрыва относительно слабых ван-дер-ваальсовых связей.

Мы также выявили различие между кривыми нагружения исходных кристаллов CrSBr и кристаллов с дефицитом брома. Это отличие может быть использовано как быстрый метод оценки чистоты и качества кристаллов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 25-72-31032, <https://rscf.ru/project/25-72-31032/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Zhang, T.-F. Chung, Q. Li, S. Wang, Q. Wang, W.L.B. Huey, S. Yang, J.E. Goldberger, J. Yao, X. Zhang. *Nature Mater.* **21**, 12, 1373 (2022).
- [2] A. Kudlis, M. Kazemi, Y. Zhumagulov, H. Schrautzer, A.I. Chernov, P.F. Bessarab, I.V. Iorsh, I.A. Shelykh. *Phys. Rev. B* **108**, 9, 094421 (2023).

- [3] V. Semkin, A. Shabanov, K. Kapralov, M. Kashchenko, A. Sobolev, I. Mazurenko, V. Myltsev, E. Nikulin, A. Chernov, E. Kameneva, A. Bocharov, D. Svintsov. *Adv. Opt. Mater.* **13**, 12, 2403189 (2025).
- [4] E.J. Telford, D.G. Chica, M.E. Ziebel, K. Xie, N.S. Manganaro, C.-Y. Huang, J. Cox, A.H. Dismukes, X. Zhu, J.P.S. Walsh, T. Cao, C.R. Dean, X. Roy. *Adv. Phys. Res.* **2**, 11, 2300036 (2023).
- [5] C. Wang, X. Zhou, L. Zhou, N.-H. Tong, Z.-Y. Lu, W. Ji. *Sci. Bull.* **64**, 5, 293 (2019).
- [6] R. de Moraes Telles Araujo, J. Zarpellon, D.H. Mosca. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 28, 283003 (2022).
- [7] S.N. Kajale, J. Hanna, K. Jang, D. Sarkar. *Nano Res.* **17**, 2, 743 (2024).
- [8] A. Kumar, K. Sharma, A.R. Dixit. *J. Mater. Sci.* **54**, 3, 5992 (2019).
- [9] I. Petrushenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **5** (2013).
- [10] Y.Y. Sun, W.Y. Ruan, X. Gao, J. Bang, Y.-H. Kim, K. Lee, D. West, X. Liu, T.-L. Chan, M.Y. Chou, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B* **85**, 19, 195464 (2012).
- [11] A.A. Bayramov, A.G. Gasanov. *Tech. Phys.* **66**, 3, 416 (2021).
- [12] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 6, 1564 (1992).
- [13] Z.H. Mahmoud, H.N.K. Al-Salman, E. Kianfar. *Nano TransMed* **3**, 100057 (2024).
- [14] Д.Л. Гусенков, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, А.И. Чернов, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **67**, 2, 295 (2025).
- [15] S.W. Song, J. Klein, K. Mosina, Z. Sofer, D. Sedmidubský, J. Dong, K. Chen, F.M. Ross, R. Jaramillo. *J. Phys. Chem. C* **129**, 42, 19002 (2025).
- [16] D.L. Gusenkov, A.I. Tiurin, M.V. Bakhmetiev, E.I. Kunitsyna, E.O. Chiglintsev, M.K. Tatmyshevskiy, A.I. Chernov, R.B. Morgunov. *J. Phys. Chem. Solids* **199**, 112589 (2025).
- [17] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **19**, 1, 3 (2004).
- [18] ISO 14577-1 to 3 (2002), ISO 14577-4 (2007): Metallic materials — instrumented indentation test for hardness and materials parameters, Parts 1-4.
- [19] O. Göser, W. Paul, H.G. Kahle. *J. Magn. Magn. Mater.* **92**, 1, 129 (1990).
- [20] T.Y. Zhang, W.-H. Xu. *J. Mater. Res.* **17**, 7, 1715 (2002).
- [21] Y. Chen, Z.-X. Bo, H.B. Zhou, B.-A. Sun, Y.H. Sun, R. Maaß, W.H. Wang. *Scripta Materialia* **259**, 116549 (2025).
- [22] Y. Sato, S. Shinzato, T. Ohmura, T. Hatano, S. Ogata. *Nature Commun.* **11**, 1, 4177 (2020).
- [23] T.L. Li, Y.F. Gao, H. Bei, E.P. George. *J. Mech. Phys. Solids* **59**, 6, 1147 (2011).
- [24] H. Li, Y. Yang, Z. Xia, Y. Wang, J. Wei, J. He, R. Wang. *arXiv:2502.03739* (2025).
- [25] P. Zhu, Y. Zhao, S. Agarwal, J. Henry, S.J. Zinkle. *Mater. Des.* **213**, 110317 (2022).
- [26] T.Y. Tsui, W.C. Oliver, G.M. Pharr. *MRS Online Proc. Libr.* **436**, 207 (1996).
- [27] S. Dey, D.L. Esteras, J.J. Baldoví. *J. Phys.: Mater.* **8**, 2, 025013 (2025).
- [28] L.G. Rosenfeld, J.E. Ritter, T.J. Lardner, M.R. Lin. *J. Appl. Phys.* **67**, 7, 3291 (1990).
- [29] W. Wang, S. Dai, X. Li, J. Yang, D.J. Srolovitz, Q. Zheng. *Nature Commun.* **6**, 1, 7853 (2015).

Редактор Е.В. Толстякова