УДК 539.216.2:539.24/.27

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТАНТАЛА

И. А. Попова, А. Е. Гриднев, В. И. Кукуев, Е. А. Тутов, М. С. Мельникова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 14.11.2011 г.

Аннотация. Методами растровой электронной микроскопии и мультифрактальной параметризации исследовано влияние деформации кручения танталовой подложки на микроструктуру поверхности анодных оксидных пленок. Получены канонические мультифрактальные спектры при различных величинах деформации подложки, показана эффективность применения мультифрактального описания микроструктуры поверхности.
Ключевые слова: фрактал, микроструктура поверхности, мультифрактальная параметризация, анодные оксидные пленки

Annotation. The effect of torsional deformation of tantalum substrate on surface microstructure of anodic oxide films was analyzed by scanning electron microscopy and multifractal parameterization methods. Canonical multifractal spectra at different values of the deformation of the substrate were obtained, the effectiveness of the multifractal description for the surface microstructure has been shown.
Key words: fractal, surface microstructure, multifractal parametrization, the anodic oxide films

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики анодных оксидных пленок во многом зависят от их микроструктуры, параметры которой определяются как условиями формирования покрытий (электрическим режимом, температурой, составом и концентрацией электролита), так и состоянием анодируемой поверхности.

Для оксидных пленок в процессе их роста характерно зарождение и развитие протяженных мезодефектов различной природы, наличие которых определяет кинетику поведения неравновесной системы [1].

В настоящей работе исследовалось влияние предварительной деформации анодируемой подложки на параметры микроструктуры поверхности получаемых оксидных покрытий.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ), традиционно используемая для наблюдения поверхности покрытий, не позволяет дать точное количественное описание возникающих структур, особенно в случае их нерегулярности, равно как и установить количественную взаимосвязь микроструктуры с факторами, влияющими на ее формирование. Совместно с использованием стандартных структурных методов исследования чрезвычайной эффективности описания и предсказания поведения сложных неравновесных объектов удается достичь с помощью методов фрактальной геометрии [2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложки использовали танталовую проволоку (Ta 99,95 %) диаметром 0,6 мм и длиной 20 мм. Предварительно образцы электрохимически полировали в растворе: H_2SO_4 — 60 %(об.), HF — 20 %(об.), $C_3H_5(OH)$ — 10 %(об.) в течение 30 с при напряжении в 30 В, после чего многократно промывали в дистиллированной воде и высушивали. Деформацию кручения производили с помощью специального поворотного устройства, фиксирующего один конец проволоки, другой конец которой подвергался деформации на углы 4.5, 9, 13.5 и 18 градусов/мм. Оксидные пленки тантала толщиной 340 нм получали непосредственно после деформации проволоки методом электрохимического анодирования в 4 % водном растворе H_3BO_3 в гальваностатическом режиме при комнатной температуре.

Рельеф поверхности полученных пленок исследовался методом РЭМ на электронном микроскопе JSM-6510LV.

© Попова И. А., Гриднев А. Е., Кукуев В. И., Тутов Е. А., Мельникова М. С., 2011

При описании микроструктуры поверхности покрытий использовали метод мультифрактальной параметризации (МФП). Опыт численного мультифрактального анализа изображений структур самой различной природы показывает его эффективность при анализе скрытых процессов в материалах, т.е. таких процессов, которые нельзя наблюдать непосредственно, но при этом они существенно влияют на характеристики изучаемых систем. Почти всегда выявлялись устойчивые корреляции ряда мультифрактальных характеристик с измеряемыми свойствами или параметрами, характеризующими технологические условия получения структур. В этом смысле мультифрактальный формализм (МФ) можно понимать как способ количественной параметризации структур. Алгоритмы МФП были реализованы Г. В. Встовским [3] в виде компьютерной программы MFRDrom.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии поверхности пленок до и после деформации кручения подложки и их аппроксимированные варианты, соответственно.

В результате обработки аппроксимированных изображений были получены канонические спектры сингулярностей $f(\alpha)$ и спектры статистических обобщенных энтропий (размерностей) Реньи D_q , представленные соответственно на рис. 3 и 4. Здесь индекс q означает набор вещественных чисел, причем $-\infty < q < \infty$. Этот интервал может быть заменен на конечный с границами, отвечающими вырождению мультифрактального множества (например, [–200; 200] в нашем конкретном случае). В конечном итоге для каждого q из интервала [–200; 200] вычисляются обобщенные корреляционные функции. Величину α можно трактовать как статистическую термодинамическую величину по каноническому ансамблю, связанную производной с величиной q. Спектры сингулярностей $f(\alpha)$ и спектры размерностей Реньи D_q строятся по канонической схеме с помощью преобразований Лежандра [3].

Расчет мультифрактальных характеристик проводился с проверкой спектров на корректность для всех поддиапазонов разбиения при параметре q[–100; 200]. Анализ полученных кривых свидетельствует о корректности применения методики МФП к исследованию реальной физической структуры данного объекта, что вытекает из выполнения следующих критериев [4]:

$$D_{q1} \geq D_{q2},\ q_1 \leq q_2;$$

$$f(\alpha(q=0)) = \text{maximum} = D_0;$$

$$f(\alpha(q=1)) = \alpha(q=1) = D_1;$$

$$f(\alpha(q_1)) \leq f(\alpha(q_2)),\ q_1 \geq q_2 \geq 0.$$

Мультифрактальные характеристики вычислялись как средние величины по всем корректным спектрам.

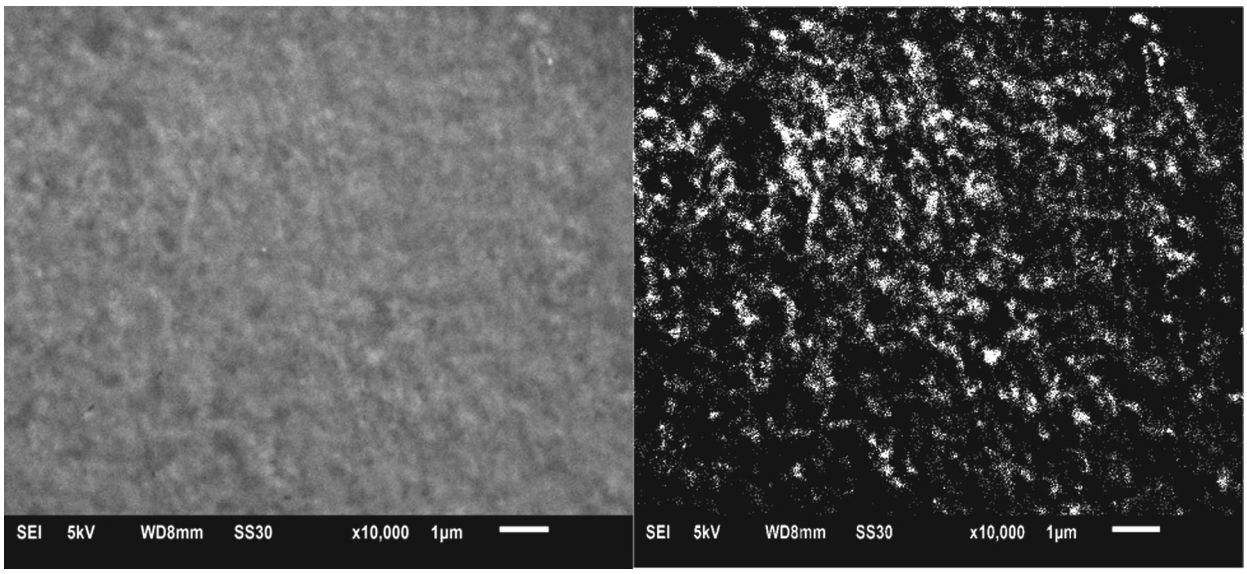

Рис. 1. Микрофотография поверхности анодной оксидной пленки тантала, полученной на недеформированной подложке: РЭМ-изображение (слева); РЭМ-изображение, аппроксимированное для мультифрактальной параметризации (справа)

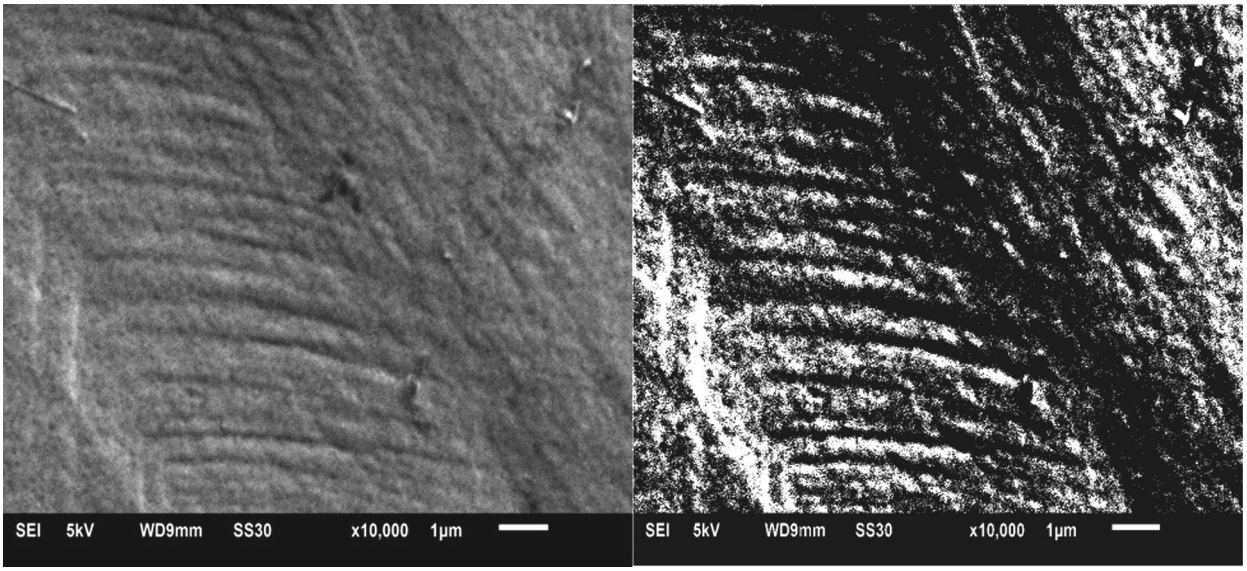

Рис. 2. Микрофотография поверхности анодной оксидной пленки тантала, полученной на подложке, деформированной на 18 градусов/мм: РЭМ-изображение (слева); РЭМ-изображение, аппроксимированное для мультифрактальной параметризации (справа)

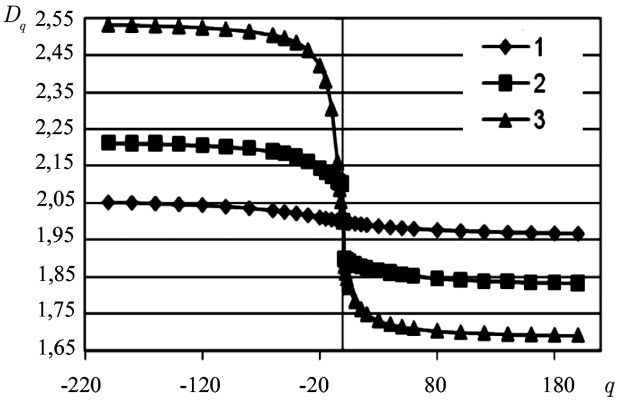

Рис. 3. Спектр размерностей Реньи D_q для микроструктуры поверхности анодных оксидных пленок тантала, сформированных: 1 — на недеформированной подложке; 2 — на подложке, деформированной на 9 градусов/мм; 3 — на подложке, деформированной на 18 градусов/мм

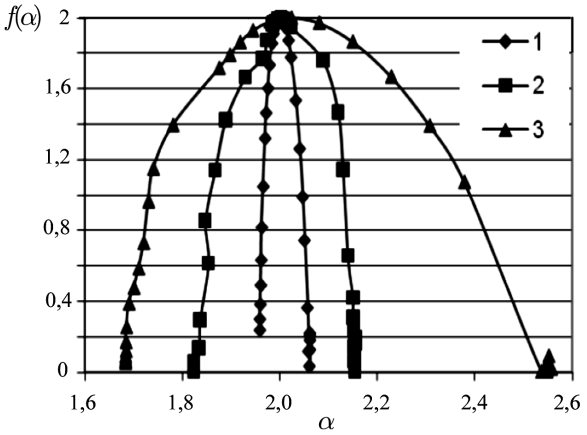

Рис. 4. Спектр сингулярностей $f(\alpha)$ для микроструктуры поверхности анодных оксидных пленок тантала, сформированных: 1 — на недеформированной подложке; 2 — на подложке, деформированной на 9 градусов/мм; 3 — на подложке, деформированной на 18 градусов/мм

Полученные спектры позволили определить при заданных $q_{\max} = 200$ обобщенные энтропии (размерности) D_q, эффективные количественные характеристики упорядоченности и однородности структуры, а также параметры меры беспорядка и разреженности фрактального пространства.

Анализ спектров сингулярностей позволил наблюдать их смещение от первоначального положения с увеличением деформации. На наш взгляд это связано с тем, что структура покрытия становится менее упорядоченной и устойчивой.

Сдвиг (уширение) спектров (рис. 3 и 4) свидетельствует о перестройке фрактальной структуры в процессе деформации. Кроме того, вид полученных спектров (наличие резкого перегиба) показывает их неоднозначное поведение с деформацией подложки. Для объяснения этого эффекта необходимо обратиться к поведению МФ-параметров.

Как видно, зависимость мультифрактального параметра однородности структуры f_q от угла кручения проволоки (рис. 5) ведет себя неоднозначно. Этот факт хорошо коррелирует с поведением подобного мультифрактального

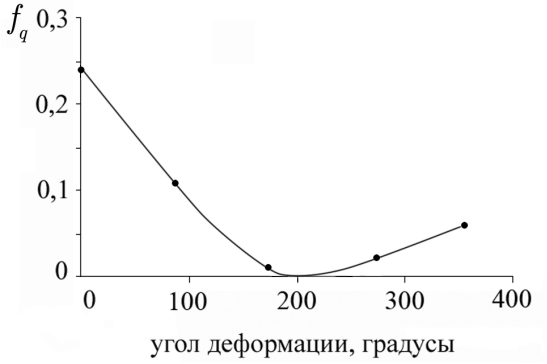

Рис. 5. Зависимость мультифрактального параметра однородности структуры f_q для анодной оксидной пленки на тантале от угла деформации подложки

параметра при изменении микротвердости стали в работе [5], авторы которой исследовали классическую деформацию сдвига и обнаружили, что величина f_q возрастает перед разрушением образца. Это положение позволяет предсказать поведение образца при дальнейшей деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемый перегиб на всех спектральных кривых свидетельствует об имеющем место «условном» геометрическом неравновесном фазовом переходе [5], что связано со сменой механизма процессов образования анодного оксидного покрытия. В точке фазового перехода поведение системы металл-оксид-электролит отличается повышенной нестабильностью, что и отражается на поведении обобщенных энтропий (размерностей) Реньи D_q.

Таким образом, использование метода мультифрактального анализа при исследовании структуры поверхности анодных оксидных покрытий на Та позволяет по-новому взглянуть на процесс их формирования и извлекать информацию о прошедших изменениях структуры при тех или иных внешних воздействиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванова В. С.* Мультифрактальный метод тестирования устойчивости структур материала / В. С. Иванова [и др.]. — Москва: Интерконтакт наука, 2000. — 54 с.

2. *Федер Е.* Фракталы / Е. Федер. — Пер. с англ. — Москва: Мир, 1991. — 256 с.

3. *Встовский Г. В.* Методология мультифрактальной параметризации структур материалов / Г. В. Встовский, А. Г. Колмаков, В. Ф. Терентьев // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. — 1999. —№ 1.6. — С. 46—52.

4. *Vstovsky G. V.* Transform Information: A Symmetry Breaking Measure / G.V. Vstovsky // Foundation of Physics / 1997. — V. 27, № 10. — P. 1413—1444.

5. *Встовский Г. В.* Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г. В. Встовский [и др.]. — Москва—Ижевск: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 116 с.

Попова И. А., кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет
E-mail: gorozhanka@yandex.ru
Тел.: (473) 2-208-281

Гриднев А. Е., ассистент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет
E-mail: aegridnev@mail.ru
Тел.: (473) 2-208-281

Кукуев В. И., доктор химических наук, профессор кафедры общей физики, Воронежский государственный университет
E-mail: cormed@mail.ru
Тел.: (473) 2-208-281

Тутов В. И., доктор химических наук, доцент кафедры физики твердого тела и на-

Popova I. A., Candidate of Physics and Mathematics, Associated Professor, Department of General Physics, Voronezh State University
E-mail: gorozhanka@yandex.ru
Тел.: (473) 2-208-281

Cridnev A.E., assistant, Department of General Physics, Voronezh State University
E-mail: aegridnev@mail.ru
Тел.: (473) 2-208-281

Kukuev V. I., doctor of chemical sciences, Professor, Department of General Physics, Voronezh State University
E-mail: cormed@mail.ru
Тел.: (473) 2-208-281

Tutov E. A., doctor of chemical sciences, Associated Professor, Department of Solid State

ноструктур, Воронежский государственный университет
E-mail: tutov_ea@mail.ru
Тел.: (473) 2-208-363

Мельникова М. С., студент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет
E-mail: kof134@phys.vsu.ru
Тел.: (473)2- 208-281

and Nanostructures, Voronezh State University
E-mail: tutov_ea@mail.ru
Тел.: (473) 2-208-363

Melnikova M. S., student, Department of General Physics, Voronezh State University
E-mail: kof134@phys.vsu.ru
Тел.: (473)2- 208-281