

МЕТОДОЛОГІЯ ОЖЕ-СПЕКТРАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВОЇ СТРУКТУРИ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ

УкрНДІНП «МАСМА», Київ

Показано, що форма невалентної оже-спектральної лінії заліза містить інформацію про кристалічну структуру поверхневих шарів металу, що створює підґрунтя нової методології дослідження кристалоаморфних тонкоплівкових вторинних структур поверхонь тертя. Запропоновано метод оцінювання концентрацій атомів на дефектах та у вузлах структури.

Вступ. Інтенсивна пружно-пластична деформація в контактній зоні тертя спричинює виникнення кристалоаморфної тонкоплівкової структури поверхневих шарів металу. Науковий напрям у трибології, що отримав розвиток під керівництвом професора Бориса Івановича Костецького, розглядає зародження та стабілізацію цієї структури під впливом домішок, які проникають у метал унаслідок механохімічних перетворень з найближчих мікрооб'ємів мастильного середовища [1]. Виявлені в 70–90 роки минулого століття закономірності цих процесів, зокрема утворення вторинних структур у поверхневих шарах, зони тертя набувають дедалі більшої значущості у зв'язку з розвитком технологій нанокристалічних (субмікрокристалічних) матеріалів та поверхневих структур [2; 3].

Постановка проблеми. Одним з поширених методів дослідження вторинних структур на поверхнях тертя став метод електронної оже-спектроскопії (ЕОС) [4]. Як відомо, цей метод використовують для вивчення розподілу хімічних елементів як на площині поверхні (хімічні карти поверхні), так і вглиб металу (глибинні профілі концентрацій елементів). Просторова роздільна здатність цього методу обмежена зворотною залежністю між інтенсивністю та діаметром електронного променя. Однак, як свідчать тенденції розвитку методології ЕОС [5–8], локальний аналіз поверхні металів може бути зроблений із застосуванням

принципово інших підходів до використання цього методу. Перспективним напрямом залишається аналіз форми спектральних ліній для поверхневих сегментів та шарів різної природи [8–16]. В цьому разі важливим є сильний (до 30 % серед інших чинників) вплив йонного стану елементів, що в першу чергу залежить від типу хімічних сполук.

Водночас сучасні дослідження свідчать, що характеристики оже-спектральних ліній вміщують також інформацію про локальну структуру твердого тіла. Наприклад, автори [9] повідомляють про сильну зміну коефіцієнтів відносної спектральної чутливості деяких металів у квазікристалічному стані порівняно зі звичайним полікристалічним. Вплив структури на спектральні характеристики повинен особливо проявлятися під час порівняння кристалічної, нанокристалічної та аморфної будов твердого тіла, особливо враховуючи, що в діапазон дії первинного пучка електронів потрапляють до кількох десятків і більше нанозерен та значний переріз аморфного міжзеренного простору.

Отже, хімічні та структурні чинники впливають на форму та інтенсивність оже-ліній водночас. Розділення цих впливів загалом доволі проблематичне. Однак для сполук перехідних металів з електронегативними елементами (киснем, азотом, фосфором тощо) в деяких випадках вплив хімічного чинника може бути в першому наближенні враховано, внаслідок чого існування аморфної та нанокристалічної структур можна визначити та вивчати [8–16].

На відміну від проблем вивчення латерального просторового розподілу елементів можливість дослідження тонкоплівкових та градієнтних структур вздовж нормалі вглиб від поверхні металу забезпечується методом розпорошення поверхневих шарів йонами інертних газів. У електронній спектроскопії поширеним є режим розпорошення поверхні твердого тіла йонами аргону зі швидкістю 1–3 нм/хв за енергії йонного променя 1–2 кеВ [4]. Подібний діапазон енергій є характерним також й для одного з найбільш чутливих методів визначення структури та складу першого атомного шару поверхні – низькоенергетичної йонної спектроскопії. В останньому для розсіяння на поверхні металу (зокрема, сплавів заліза [17]) використовують йони гелію та неону. Тобто за вказаних енергій йонного променя радіаційних пошкоджень

немає і за умови використання вже тяжчих йонів аргону можна очікувати кінетичне перемішування поверхневого шару не глибшим за 2–3 атомні прошарки, що значно менше порівняно з глибиною оже-спектрального аналізу (2 нм).

Отже, метод ЕОС у поєднанні з вказаними режимами йонного розпорошення поверхні є оптимальним для дослідження тонкоплівкової структури поверхонь тертя металів, починаючи від нанорозмірних поверхневих структур [8; 15].

У цій роботі набуває подальшого розвитку методичний підхід до дослідження поверхонь тертя перехідних металів, що ґрунтується на аналізі форми та співвідношення інтенсивностей мультиплетних оже-спектральних ліній.

Мета роботи. Метою роботи було виявлення нових структурно-чутливих оже-спектральних критеріїв аналізу поверхневих шарів та розроблення методології оже-спектрального дослідження тонкоплівкової аморфно-кристалічної вторинної структури поверхонь тертя металу.

Об’єкти та методи досліджень. Об’єктами дослідження були поверхні тертя сталі ШХ-15 HRC 62±2 (чотирикулькова схема тертя) після випробувань літійових мастил згідно з ГОСТ 9490 та ASTM D 2266 за різних навантажень і температур.

Поверхневі шари сталі досліджували методами РЕМ та ЕОС на оже-спектральному мікросонді JEOL JAMP-10S за таких умов: енергія первинних електронів 5 кеВ, амплітуда модуляції 2–4 В, $\Delta E/E = 0,5\text{--}0,7\%$, кут між первинним пучком та площиною поверхні 90° , куту реєстрації оже-електронів 45° . Оже-спектри реєстрували як в інтегральному $N(E)$, так і диференціальному $EdN(E)/dE$ вигляді.

Для вивчення глибинних профілів розподілу елементів поверхневі шари розпорошували йонами аргону зі швидкістю 1–3 нм/хв з використанням йонної гармати з диференціальним відкачуванням вакууму, покрокового режиму розпорошення та реєстрацією спектру поверхні після кожного кроку за однакових умов. Енергія та діаметр йонного променя складали 1–2 кеВ та 2 мм відповідно.

Методика аналізу оже-спектрів. Деталізація просторової конфігурації відносно тонких кристалоаморфних прошарків вторинних структур поверхонь тертя потребує нових досліджень,

що сприятимуть удосконаленню їх методології. Стандартний розрахунок концентрацій елементів C_i виконують з використанням коефіцієнтів їх відносної спектральної чутливості g_i [4]:

$$C_i = \frac{I_i / g_i}{\sum_i I_i / g_i}, \quad (1)$$

де I_i – інтенсивність спектральної лінії i -го елемента.

Сума в формулі (1) береться за всіма елементами, виявленими на спектрі, та являє собою, по суті, необмежену формально сумарну концентрацію всіх елементів оцінюваного поверхневого прошарку. Однак у випадку дослідження поверхонь тертя металу, сформованих внаслідок тривалих градієнтних деформацій в контактній зоні, щільність поверхневих прошарків може суттєво змінюватись у напрямку від поверхні до об'єму металу. Отже, буде змінюватись також і величина знаменника формули (1). Це призводить до ефекту згладжування профілів розподілу концентрацій C_i .

Тому, для вивчення структурних особливостей поверхонь тертя пропонується характеристика щільності поверхневих шарів:

$$\text{Характеристика} = (S_n - S_{\text{vol}}) / S_{\text{vol}}, \quad (2)$$

де $S_n = \sum_i I_i / g_i$ – сума інтенсивностей спектральних ліній всіх елементів, нормованих на відповідні коефіцієнти їх відносної чутливості (дорівнює знаменнику формули (1)), в n -й точці глибинного профілю; S_{vol} – значення S_n в об'ємі металу.

З попередніх досліджень виявлено, що методологію оже-спектрального дослідження тонкоплівкової вторинної структури найкраще базувати на реєстрації та аналізі першої похідної оже-спектрів поверхонь тертя (рис. 1). Вважається загальноприйнятим [4] у розрахунках концентрацій (1) використовувати інтенсивність лінії заліза $\text{Fe}L_{23}M_{45}M_{45}$ (рис. 1, лінія 1). Але в цьому оже-переході задіяні валентні електронні рівні, тому на величину I_1 впливають ефекти хімічного середовища [6; 7; 10–12; 14–16]. Логічним є використання в розрахунках лінії $\text{Fe}L_{23}M_{23}M_{23}$ (лінія 3), незалежної від валентного йонного стану атома. Наслідком стало дослідження

всіх частин спектру (рис. 1), особливо тонкої структури лінії 3. Практично ж ефективним є паралельний аналіз інтенсивностей позитивних (I_1^+ , I_2^+ , I_3^+) та негативних (I_1^- , I_2^- , I_3^-) частин диференціальних ліній металу без врахування фону непружно розсіяних електронів (рис. 1). Такий підхід має фізичний сенс, оскільки позитивна частина похідної характеризує амплітуду інтегрального спектру $N(E)$ з боку низьких енергій, а негативна – з боку високих.

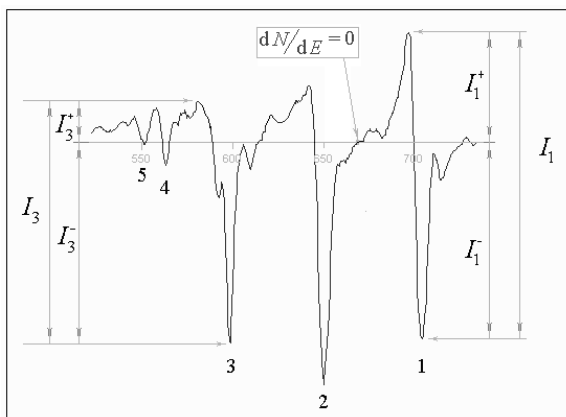


Рис. 1. Диференціальні оже-лінії заліза у високоенергетичній частині спектру

Відштовхуючись від спектру чистого заліза (або стехіометричних оксидів) та відомого коефіцієнта відносної чутливості для випадку лінії I (рис. 1), легко зробити порівняльний аналіз та розрахувати відповідні коефіцієнти відносної чутливості (g_1^+ , g_2^+ , g_3^+ , g_1^- , g_2^- , g_3^-) для різних частин диференціальних ліній і, таким чином, проаналізувати зміни концентрації одного й того ж металу, враховуючи особливості форми його спектральних ліній.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати проведених нами [8] досліджень проілюструємо на прикладі профілю розподілу елементів у тонкому поверхневому шарі товщиною 40 нм, що був вивчений для характерної ділянки поверхні тертя сталі.

Типовий концентраційний профіль елементів за формулою (1) показано на рис. 2. Він характеризує окиснений стан поверхневого шару сталі після тертя, ступінь якого змінюється з відстанню від поверхні вглиб металу. Аналізуючи цей профіль, важко оцінити структурні відмінності сусідніх прошарків з різним ступенем окиснення (умовні позначення Ох та Ме розкриваються пізніше).

Для цього рис. 3 додатково ілюструє профіль характеристики щільності (2) досліджуваного поверхневого шару, що свідчить про наявність тонкого прошарку (близько 20 нм) з «ущільненою» структурою, в якому загальна концентрація елементів збільшується до 25 % відносно об'ємного значення.

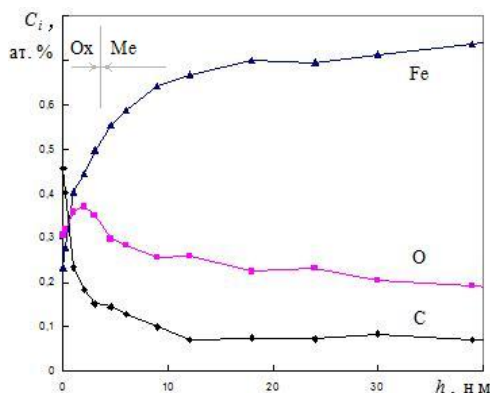


Рис. 2. Профіль відносних концентрацій елементів поверхневого шару сталі після тертя в літійовому мастилi: h – глибина

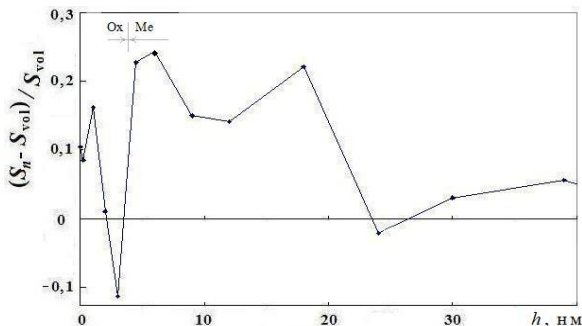


Рис. 3. Профіль характеристики щільності (2)

Другим кроком оже-спектрального аналізу є побудова кореляційної залежності між інтенсивностями спектральних ліній кисню та заліза (рис. 4), що відіграє роль своєрідної фазової діаграми поверхневого шару. Точки цієї залежності чітко відповідають точкам на рис. 2 та 3.

Належність відповідних точок (ділянок) кореляційної залежності (рис. 4) до оксидної фази контролювали наявністю розщеплення низькоенергетичної лінії заліза FeM_{VV} (на рис. 1 не показано). Аналіз рис. 4 свідчить, що в напрямку від поверхні до об'єму – від останньої точки оксиду до першої точки металу – стрибком збільшуються концентрації як заліза, так і кисню. Цей ефект не можливо побачити на профілях рис. 2.

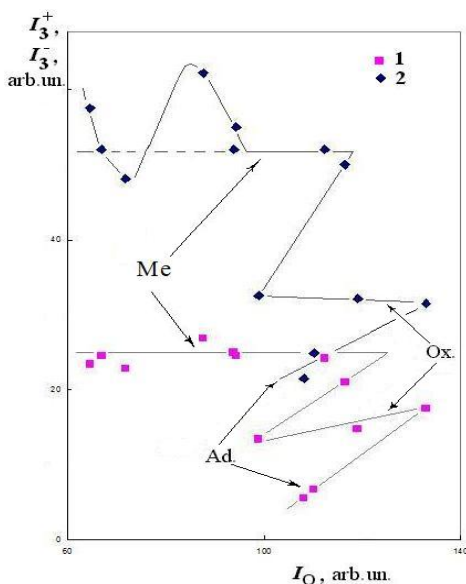


Рис. 4. Кореляційна залежність між інтенсивностями спектральних ліній кисню I_O та заліза I_3^+ (1) та I_3^- (2). Позначення лінійних ділянок: Ad – адсорбційний шар на поверхні оксиду; Ox – оксид металу з йонним типом зв'язку; Me – металевий поверхневий шар

Найбільш неочікуваним результатом виявляється непропорційно слабка залежність інтенсивності I_3^+ від

концентрації кисню в околі «ущільненого» поверхневого прошарку. Аналіз же кореляційної залежності (рис. 4) для інтенсивності I_3^- свідчить, навпаки, про суттєві коливання її значень у зоні ущільнення металевої фази (рис. 3). Відповідні цьому суттєві коливання значень зафіксовані й для всіх інших спектральних характеристик I_1^+ , I_2^+ , I_1^- та I_2^- (не наводяться). Подібна «інертність» величини I_3^+ до явної структурної неоднорідності поверхневого шару була підтверджена також у інших випадках. У зв'язку з цим зауважимо, що скрупульозний аналіз тонкої структури спектральної лінії 3 заліза (див. рис. 1) засвідчив, що величини I_3^+ та I_3^- належать різним спектральним лініям. Величина I_3^- відповідає повній амплітуді лінії $\text{Fe}L_3M_{23}M_{23}$, а величина I_3^+ – амплітуді позитивної частини, значно меншої від диференціальної лінії-сателіта, яка в своїй негативній частині перекривається з лінією I_3^- (див. рис. 1).

Ефект непропорційно слабкої зміни I_3^+ в зоні структурної неоднорідності поверхневого шару типу проілюстрованої рис. 3 потребує подальших досліджень. Але на сьогодні можна гіпотетично стверджувати, що величина I_3^+ пов'язана з концентрацією вузлових атомів кристалічної ґратки, в той час, як I_3^- пропорційна концентрації всіх атомів металу, включаючи зони дефектів. Це дозволило розрахувати концентрацію атомів заліза на дефектах структури $n_{(\text{ns})}$ як формальну різницю між концентраціями всіх n_{Fe} та тільки вузлових $n_{(\text{st})}$ атомів металу:

$$n_{(\text{ns})} = n_{\text{Fe}} - n_{(\text{st})} = \frac{I_3^-}{g_3^-} - \frac{I_3^+}{g_3^+}. \quad (3)$$

Концентрації в формулі (3) відповідають поняттю не нормованих за величиною умовних (тобто в умовних одиницях) просторових концентрацій відповідних категорій атомів металу.

Отже, на цьому кроці аналізу, прирівнюючи методом уточнення коефіцієнтів g_3^- та g_3^+ концентрації n_{Fe} та $n_{(\text{ns})}$ в

об'ємі сталі, розраховуємо їх у межах всього досліджуваного поверхневого шару та отримуємо нові профілі (рис. 5).

Порівнюючи профілі, проілюстровані рис. 2 та 5, що стосуються одного як об'єкта, так і методу досліджень, бачимо наявну різницю в їх інформативності. Причому, перерахувавши умовні концентрації (рис. 5) у відносні (1) та врахувавши сумарну концентрацію атомів заліза, знову отримаємо початковий профіль (див. рис. 2).

Співвідношення концентрацій кисню та вузлових атомів заліза в оксидному шарі (рис. 5) стехіометрії вюститу FeO . З іншого боку, аналіз профілю свідчить про певну кореляцію між концентраціями атомів заліза на структурних дефектах та вуглецю.

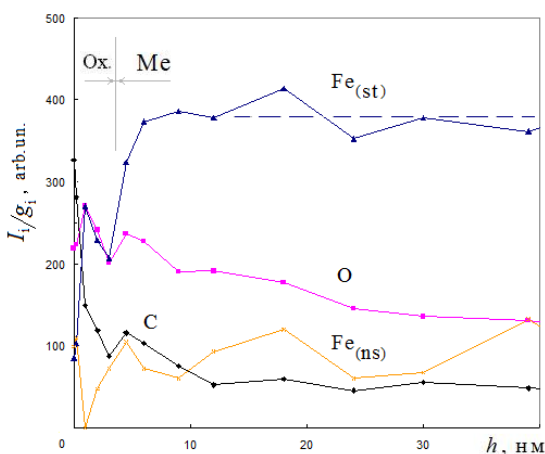


Рис. 5. Профіль умовних просторових концентрацій елементів у поверхневому шарі сталі після тертя в літійовому мастилі:
 $\text{Fe}_{(\text{st})}$ – атоми заліза у вузлах кристалічної ґратки; $\text{Fe}_{(\text{ns})}$ – атоми заліза на дефектах структури металу

Отаннім кроком оже-спектрального аналізу властивостей досліджуваного (рис. 2 та 5) поверхневого шару має бути оцінювання зарядового стану його атомів з урахуванням величин інтенсивності та форми валентних ліній 1 і 2 (див. рис. 1) металу. На сьогодні маємо деякі спроби подібного аналізу та розрахунку [6–16]. Але нові результати, наведені в цій роботі, потребують продовження досліджень у вказаному напрямі.

Висновки:

У роботі розглянуто результати дослідження особливостей оже-спектральних ліній заліза для випадку поверхонь сталі після тертя в літійовому мастилі. З аналізу спектрів виявлено існування особливих ділянок оже-ліній заліза, інтенсивність яких непропорційно «слабко» порівняно з іншими частинами спектру заліза змінюється в межах сильно дефектної структури поверхневого шару.

З урахуванням виявленої особливості оже-спектральних ліній заліза запропоновано метод розрахунку концентрацій вузлових атомів та атомів на дефектах структури металу.

Результати досліджень створюють підґрунтя для нової методології оже-спектрального дослідження тонкоплівкової аморфно-кристалічної вторинної структури поверхонь тертя металу.

Список літератури

1. *Костецкий Б.И.* Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техніка, 1970. – 396 с.
2. *Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux-Gaffet N.* Formation of nanostructural materials induced by mechanical processing: Overview // *Material transactions.* – JIM. – 1995. – V. 36, No. 2. – P. 198-209.
3. *Umemoto M.* Nanocrystallization of steels by severe plastic deformation // *Materials Transactions.* – 2003. – V. 44, No. 10. – P. 1900-1911.
4. *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии:* Пер. с англ. / Под ред Д. Бриггса, М.П. Сиха. – Москва: Мир, 1987. – 600 с.
5. *Fine structure* in electron energy-loss and Auger spectra: Application to the local geometry determination of surfaces and interfaces / J. Derrien, E. Chainet, M. de Crescenzi, C. Noguera // *Surf. Sci.* – 1987. – V. 189/190. – P. 590.
6. *Weightman P.* The development of Auger spectroscopy as a probe of local electronic structure // *Microsc. Microanal. Microstruct.* – 1995. – V. 6 – P. 263.
7. *Correlation* and disorder effects in photoelectron and Auger spectra: The late transition metals and their alloys / C. Verdozzi, P.J. Durham, R.J. Cole, P. Weightman // *Physical Review. B.* – 1997. – V. 55. – P. 16143.
8. *Mishchuk O.A.* Auger electron spectroscopy for the study of nanocrystalline structure of metals: New development and capability. – In: *Abst. EMAS 8th Europ. Workshop Mod. Dev. Appl. Microbeam Anal.* – Cadiz, 2003. – P. 318.

9. *Determination of Auger sensitivity factor for Al-rich quasicrystals* / C.J. Jenks, T.E. Bloomer, M.J. Kramer et.al. // *Applied Surface Science*. – 2001. – V. 180. – P. 57.

10. *Metal Auger intensity ratios in transition metals and their compounds* / S. Jashonath, P. Sen, M.S. Hegde, C.N.R. Rao // *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*. – 1983. – V. 79, No. 5. – P. 1229-1236.

11. *Распределение примесей внедрения в поверхностных слоях ниобия по данным Оже-спектроскопии: толщина окисленного слоя и типы оксидов* / Л.П. Чупятова, И.А. Комаровский, Л.И. Вороненко и др. // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1989. – № 12. – С. 157-163.

12. *Горский В.В.* Особенности межатомной связи кислород-металл в быстрозакаленных сплавах Ме-Ме-О // *Доклады АН СССР*. – 1989. – Т. 305, № 5. – С. 1112-1116.

13. *Wirth Th.* Quantitative Auger electron spectroscopy of silicides by extended matrix correction using dN(E)/dE spectra // *Surf. Interf. Anal.* – 1992. – V. 18. – P. 3.

14. *Мицук О.А., Годун Б.А.* Влияние углерода на изменение структуры поверхностного слоя металлов при трении // *Трение и износ*. – 1993. – Т. 14, № 2. – С. 407-411.

15. *Мицук О.О., Телемко О.В., Горпинко Ю.Г.* Тонкоплівкові властивості приповерхневих мікрооб'ємів металу, сформованих тертям // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 491-497.

16. *Mishchuk O.A., Telemko O.V.* The nanocrystalline structure of metal surface formed by friction. - In: *Abst. 9th Int. Conf. Mechan. Behav. Mater.* – Geneva, 2003. – P. 23. (Abstract № 262).

17. *Composition of the (110) surface of the Fe-Ni 34 at. % alloy: a study by low-energy ion scattering* / Atrei A., Bardi U., Rovida G., Blashchuk A., Mishchuk O., Vasylyev M. // *Surf. Sci.* – 2001. – V. 478, No. 1-2. – P. 18-24.

Мицук О.А. Методология оже-спектрального исследования тонкопленочной структуры поверхностей трения // *Проблемы тертя та зношування: Наук.-техн. зб.* – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 53. – С. 59–70.

Показано, что форма невалентной оже-спектральной линии железа несет информацию о кристаллической структуре поверхностных слоев металла, что создает основу для новой методологии оже-спектрального анализа кристаллоаморфных тонкопленочных вторичных структур поверхностей трения. Предложен метод оценки концентраций атомов на дефектах и в узлах структуры.

Рис. 5, список лит.: 17 наим.

Methodology of Auger electron study of thin-film structure of friction surfaces

It is shown that a shape profile of a non-valence (core-core-core type) Auger spectral line of iron implies the information on crystal structure of metal surface layers. It creates a basis for the new methodology of Auger spectral analysis of crystal-amorphous thin-layer secondary structures of friction surfaces. The evaluative method for the concentrations of atoms in defects and nodules of the structure is proposed.

Стаття надійшла до редакції 27.05.10