Глава 8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА

Тявловский А.К., Жарин А.Л., Свистун А.И. Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, E-mail: tyavlovsky@bntu.by

Введение

В настоящее время использование методов зондовой электрометрии для разработки и исследования свойств перспективных материалов сдерживается сложностью интерпретации результатов измерений, что связано с многофакторностью измерительного сигнала, зависящего от большого количества параметров физикохимического состояния поверхности: отклонений химического состава, механических напряжений, дислокаций, кристаллографической ориентации поверхности и др. Целью исследования являлось применение методов зондовой электрометрии для исследования гомогенности свойств и анализа дефектов металлических поверхностей, полученных различными видами обработки.

Методика экспериментальных исследований включает в себя построение визуализированного изображения пространственного распределения работы выхода определяемой контактной электрона (PBЭ). по разности потенциалов С использованием метода сканирующего зонда Кельвина. Показано, что анализ визуализированных изображений пространственного распределения РВЭ поверхности металлов позволяет выявлять и характеризовать такие дефекты, как места концентрации остаточных механических напряжений, участки с пониженной микротвердостью поверхности, химические загрязнения, коррозионные дефекты. Сформулированы критерии анализа визуализированных изображений распределения РВЭ поверхности металлов, согласно которым более высоким качеством обладают поверхности, характеризующиеся большей однородностью распределения электрофизических свойств (меньшей полушириной гистограммы распределения РВЭ). Наибольшей механической прочностью и в целом лучшими механическими свойствами, при прочих равных условиях, обладают поверхности с наиболее низкими значениями КРП, что соответствует наибольшим значениям РВЭ и поверхностной энергии. Наличие второй моды в гистограмме распределения РВЭ указывает на наличие значимых по площади дефектных областей на соответствующей поверхности образца.

Методы исследований

Работа выхода электрона является одной из фундаментальных характеристик вещества в конденсированном состоянии. На значение РВЭ оказывают влияние такие факторы, как химический состав поверхности, дефекты кристаллической решетки, адсорбция веществ из окружающей атмосферы и т.д. [1]. Высокая чувствительность данного параметра к состоянию поверхности определяет интерес к использованию РВЭ для характеризации поверхности металла после различных видов обработки.

измерения PBЭ, Большинство методов такие как ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, позволяют получить информацию только о ее наименьшем значении в пределах исследуемой области, что при наличии значительных неоднородностей в распределении РВЭ дает неадекватно заниженную оценку характеристик поверхности. В основу рассматриваемых методик исследования пространственного распределения РВЭ поверхности металлов положен метод измерения контактной разности потенциалов на основе динамического конденсатора (метод Кельвина-Зисмана), основанный на явлении возникновения разности двумя электростатических потенциалов между проводящими пластинами, характеризующимися различными значениями работы выхода электрона (РВЭ) поверхности ϕ_s и ϕ_p . В соответствии с условием термодинамического равновесия, при наличии условий для обмена электронами между пластинами (например, за счет внешней электрической цепи) должно происходить выравнивание уровней Ферми, что

приводит к возникновению разности потенциалов между пластинами. Метод Кельвина-Зисмана предполагает включение в цепь измерительного конденсатора, формируемого пластинами, источника компенсирующей ЭДС *U_{CPD}*, обеспечивающей приведение к нулю протекающих между пластинами токов. Тогда в состоянии равновесия будет соблюдаться условие

$$eU_{CPD} + \varphi_s - \varphi_p = 0, \tag{1}$$

откуда

$$U_{CPD} = \frac{\phi_{\rho} - \phi_{s}}{e}.$$
 (2)

Величина U_{CPD} характеризует разность потенциалов поверхности исследуемого образца и измерительного преобразователя. Работа выхода электрона ϕ_S проводящей поверхности, в том числе наноструктурированной, связана с такими характеристиками материала, как наличие и концентрация дислокаций кристаллической структуры, внутренние механические напряжения, межкристаллитная коррозия, отклонения химического состава поверхности и т.п. Существенно, что при измерениях РВЭ методом Кельвина-Зисмана выходной сигнал зонда пропорционален среднему значению РВЭ в области контроля, а не ее минимальному значению, как при использовании эмиссионных методов [2].Поскольку для наноструктурированных поверхностей типичные размеры дефектов много меньше линейных размеров зонда, такое аппаратное усреднение сигнала обеспечивет интегральную оценку плотности дефектов в области контроля, тогда как эмиссионные методы дают менее диагностически значимую экстремальную оценку. Таким образом, измерения РВЭ поверхности чувствительных элементов из наноструктурированных материалов на основе контроля электростатических потенциалов позволяют выявлять дефекты их поверхности и оценивать их концентрацию. При этом величина ϕ_P , как правило, неизвестна и может изменяться под влиянием факторов окружающей среды, главным образом, вследствие адсорбции различных веществ на поверхности измерительного преобразователя. Такие изменения являются сравнительно медленными, и при измерениях электростатического потенциала поверхности образца в сканирующем режиме значение фрв течение всего времени контроля может считаться константой. В этом случае разность измеренных значений электростатических потенциалов двух участков поверхности составит

$$\Delta U_{CPD} = U_{CPD1} - U_{CPD2} = \frac{\phi_{\rho} - \phi_{s1}}{e} - \frac{\phi_{\rho} - \phi_{s2}}{e} = \frac{\phi_{s2} - \phi_{s1}}{e}.$$
 (3)

Отсюда следует, что измерения КРП поверхности методом Кельвина-Зисмана в сканирующем режиме позволяют выявлять неоднородности распределения РВЭ. отражающие отклонения их значений от среднего для данной поверхности, что может быть использовано для неразрушающего выявления дефектов и определения их локализации. В то же время, значения КРП, получаемые по методу Кельвина-Зисмана, являются относительными (представляют собой разность между РВЭ материалов образца и зонда), что может затруднить их обработку и интерпретацию. В частности, отмечается различие значений КРП, полученных с использованием разных зондов или одним зондом, но в разное время [3]. В качестве объяснения данного факта высказывается предположение о влиянии адсорбции различных веществ (в частности, паров воды) из воздуха на РВЭ поверхности как образца, так и самого зонда. Вследствие разности адсорбционной способности различных поверхностей (в том числе рабочих поверхностей используемых зондов) показания приборов, реализующих метод Кельвина-Зисмана, при измерении РВЭ одних и тех же объектов могут отличаться приблизительно на ±30 мВ [3]. В то же время, авторами указанной работы отмечается, что тренды изменения КРП в процессе воздействия на поверхность образца демонстрируют хорошую корреляцию с электрическими характеристиками

поверхности (в частности, поверхностной проводимостью), тогда как значения РВЭ, полученные методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии такой корреляции не показывают. Это можно объяснить тем, что регистрируемые данным значения РВЭ определяются наличием методом минимальные в области исследования единичных микроскопических дефектов, практически не влияющих на свойства поверхности в целом и возникающих вследствие случайных точечных повреждений поверхности плазменным воздействием. Таким образом, с практической точки зрения измерения КРП по методу Кельвина-Зисмана имеют большую диагностическую ценность, чем прямые измерения РВЭ, однако интерпретация полученных результатов представляет сложную задачу, нерешенность которой до настоящего времени сдерживает применение данного метода.

Согласно существующим теоретическим моделям, локальные отклонения значений РВЭ поверхности связаны главным образом с деформированным состоянием металла и адсорбцией атомов либо молекул на его поверхности. Влияние деформированного состояния металла на РВЭ поверхности определяется изменением длины и угла межатомных связей вследствие изменения объема и плотности атомных кластеров под нагрузкой [4]. Таким образом, РВЭ ϕ_s поверхности металла может рассматриваться как сумма двух слагаемых:

$$\varphi_{S} = -\mu + \Theta \psi_{S} \tag{4}$$

где µ – электрохимический потенциал;

е – элементарный заряд (заряд электрона);

ψ_s – поверхностный потенциал.

Электрохимический потенциал электронов в напряженной зоне понижается, вследствие чего электроны из окрестности перемещаются в данную область под действием градиента потенциалов. Таким образом, для одновалентного металла знак потенциала (изменения РВЭ, регистрируемого по изменению КРП) напряженной зоны должен оказаться отрицательным, а величина изменения КРП может составлять до 0,8 В при относительной деформации 10 % [4]. Данная величина для реальных металлов находится в области пластических деформаций. Для области упругих деформаций кристаллической структуры металла подобные расчеты были выполнены на основе самосогласующегося метода Кона-Шама [5,6]. Согласно приводимым в литературе данным теоретического моделирования, изменение потенциала в области упругих деформаций для чистого алюминия в кристаллографической плоскости (111) достигает минус 0,1 В при растяжении и 0,1 В при сжатии [4]. Изменения электрического потенциала поверхности при упругих деформациях следует отнести на счет изменения второго слагаемого в базовом выражении (1), вызванного изменением длины межатомных связей, тогда как изменение положения уровня Ферми, как показали результаты моделирования, при деформациях незначительно.

В современной научной литературе приводятся также результаты экспериментальных измерений РВЭ поверхности металлов и ее изменений, вызванных механическими напряжениями [6-8]. В частности, показано, что знакопеременное нагружение образцов из алюминия и титана приводит к понижению значений РВЭ в области концентрации напряжений. Минимум значений РВЭ достигается непосредственно перед разрушением образца. Характерно, что уменьшение значений РВЭ наблюдалось также на стороне образца, противоположной той, на которой формировалась первичная трещина. Можно высказать предположение, что наблюдаемые изменения РВЭ связаны как с увеличением количества дислокаций, так и с формированием новых поверхностей в процессе разрушения образца, связанного с развитием трещины. В случае упругих и пластических деформаций доступные экспериментальные данные подтверждают небольшое изменение величины РВЭ с поверхности алюминия при его нагружении, составляющее приблизительно 0,08 эВ при относительном удлинении 6 % (область пластической деформации), что в рамках существующих моделей может быть объяснено формированием дефектов и вакансий внутри зерен металла [7]. Различными исследователями независимо показано, что

упругие деформации растяжения приводят к уменьшению регистрируемых значений РВЭ, тогда как упругие деформации сжатия – напротив, к их росту [8]. С другой стороны, в области пластической деформации имеет место уменьшение значений РВЭ как при растяжении, так и при сжатии, причем величина уменьшения находится в пределах 0.18–0.2 эВ, что соответствует увеличению регистрируемых значений КРП на 180-200 мВ [8].

Изменения КРП могут быть также связаны с переносом вещества на поверхность металла. Адсорбция атомов или молекул на поверхности сопровождается переносом заряда между адсорбатом и субстратом, что приводит к модификации поверхностного двойного слоя. Следствием этого является изменение поверхностного потенциала на некоторую величину $\Delta \psi_s$ и соответствующее изменение внешней РВЭ. В первом приближении модель поверхностного двойного слоя можно представить моделью плоского конденсатора. В этом случае изменение поверхностного потенциала $\Delta \psi_{\mathcal{S}}$ может быть выражено через характеристики поверхностного двойного слоя как [4]

$$\Delta \Psi_{S} = \frac{n_{ad}}{\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}} \cdot p * n$$

где *n_{ad}* – поверхностная плотность адсорбированных молекул;

р – дипольный момент;

n – единичный нормальный вектор, перпендикулярный поверхности;

ε₀ – диэлектрическая постоянная;

ε_r – удельная диэлектрическая проницаемость вакуума, равная 1.

Дипольный момент определяется как

$$\vec{p} = \delta q \cdot \vec{r} \tag{6}$$

где δq – частичный заряд, соответствующий количественной величине переноса заряда между адсорбатом и субстратом;

 $ec{r}$ – вектор, определяющий ориентацию и длину связи между адсорбатом и атомом субстрата.

Из (3) и (4) следует, что изменение КРП при деформации или адсорбции численно равно изменению РВЭ, взятому с обратным знаком:

$$\Delta \varphi = -\Delta \psi_{S} \tag{(1)}$$

Величина и знак Дф зависят от значения электроотрицательности х адсорбируемых молекул и от ориентации поверхностных диполей. Если электроотрицательность адсорбата χ_{ad} выше, чем электроотрицательность субстрата последний будет притягивать электроны, что приведет к понижению Xsub, поверхностного потенциала, и, соответственно, увеличению РВЭ (Дф>0). При обратном соотношении ($\chi_{ad} < \chi_{sub}$) поверхностный потенциал будет возрастать, что приведет к уменьшению РВЭ ($\Delta \phi < 0$). Соотношение значений электроотрицательности χ_{ad} и χ_{sub} определяет величину участвующего в обмене частичного заряда δ*q*.

Обработка поверхности металла электрохимическим или высокоэнергетическим (в частности, плазменным) воздействием также приводит к изменению ее КРП [9,10]. В этом случае имеет место как изменение РВЭ поверхности Дф, так и изменение ее электрохимического потенциала Ди.

Таким образом, изменение физико-химических и механических параметров поверхности металлов отражается в соответствующем изменении РВЭ. Регистрация данных изменений в настоящем исследовании осуществлялась с помощью измерительного преобразователя (зонда Кельвина), реализующего сканирующий режим измерения. В основу работы преобразователя положен метод измерения КРП, известный как метод Кельвина-Зисмана.

Структурная схема измерительного преобразователя, реализующего измерения пространственного измерения РВЭ на основе измерений КРП поверхности в режиме сканирования, показана на рисунке 1 [11]. Электрометрический зонд Кельвина и поверхность исследуемого образца разделены небольшим воздушным зазором,

6)

(5)

формируя две обкладки измерительного конденсатора. Вследствие разности значений РВЭ зонда φ_p и находящегося напротив зонда участка поверхности образца φ_s в условиях термодинамического равновесия, обеспечиваемого обменом электронами через внешнюю электрическую цепь, между обкладками конденсатора установится контактная разность потенциалов U_{CPD} , определяемая выражением (1)



Рисунок 1 – Структурная схема измерительного преобразователя контактной разности потенциалов на основе сканирующего зонда Кельвина [11]

Методика измерений включала сканирование поверхности металла зондом малого размера с регистрацией значений КРП в большом количестве точек и визуализацией пространственного распределения КРП в виде цветной (с представлением значений условными индексными цветами) или трехмерной карты. Дополнительно выполнялась статистическая обработка результатов измерений, включавшая построение гистограммы распределения значений КРП, определения центра распределения (математического ожидания значений КРП) и полуширины гистограммы распределения.

Разрешающая способность сканирующего измерительного преобразователя определяется геометрическими размерами зонда Кельвина и величиной зазора зондобразец [9] и может достигать уровня атомно-силовой микроскопии [10]. При практических измерениях необходимо принимать во внимание сравнительно большое время формирования измерительного сигнала вибрирующего зонда Кельвина (до 1 с при частоте вибрации зонда 300 Гц), что вынуждает ограничивать количество точек взятия отсчетов при сканировании макроскопических поверхностей. Исходя из этих соображений, разрешающая способность (шаг сканирования) сканирующего зонда Кельвина в рамках настоящего исследования устанавливалась в пределах от 0,5 мм до 1 мм, в зависимости от размеров исследуемой поверхности.

Как было отмечено выше, влияние адсорбции затрудняет сопоставление результатов измерения КРП, выполненных через большие промежутки времени, и требует обязательного контроля условий окружающей среды при измерениях. В то же время, при использовании сканирующего зонда за время сканирования поверхности образца условия окружающей среды, как правило, не успевают существенно измениться, что позволяет считать РВЭ зонда Кельвина константой для данного конкретного сканирования, хотя ее истинная величина и неизвестна. Фактически, как показали экспериментальные исследования, результаты измерений КРП, полученные в течение интервала времени не более 8 часов, являются сопоставимыми (смещение центра распределения результатов измерений находится в пределах допускаемой измерений). Таким образом, результаты сканирования погрешности ΜΟΓΥΤ использоваться для анализа топологии распределения РВЭ по поверхности образца и выявления локальных неоднородностей РВЭ, а результаты статистической обработки пространственного распределения значений РВЭ – использоваться для количественного сопоставления характеристик поверхности после различных этапов обработки.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Рассмотрим результаты практического применения методов исследования поверхности материалов на основе анализа пространственного распределения РВЭ для контроля дефектов и исследования электрофизических свойств прецизионных поверхностей металлов. Экспериментальные исследования включали измерения пространственного распределения КРП поверхности образцов из различных металлов и сплавов, включая углеродистые и легированные стали, латунь, алюминий и его сплавы. Поверхность образцов, кроме особо оговоренных случаев, характеризовалась высокой чистотой и малой шероховатостью (элементы оптических, в том числе лазерных, систем, чувствительные элементы сенсорных устройств и исходные подложки для их изготовления) и т.п., позволяющими определить их как объекты с прецизионными поверхностями. Одной из задач исследования являлось определение закономерностей формирования параметра РВЭ и ee пространственного распределения после различных видов обработки поверхности, включая механическую обработку (полировка, алмазное наноточение). электрохимическую (электрохимическая полировка, электроэрозионная обработка) и плазменно-пучковую (плазменное упрочнение) обработку. При наличии технической возможности исследования проводились дважды, до и после обработки.

Ha рисунке 2 показан внешний вид и результаты исследования пространственного распределения КРП поверхности прецизионной сетки ИЗ никелевого сплава, поверхности которой было сформировано на наноструктурированное покрытие. Глубина анализа поверхности с использованием сканирующего зонда Кельвина определяется Дебаевской длиной экранирования [12,13], составляющей для металлов несколько атомных слоев, вследствие чего результаты исследования характеризуют состояние и качество покрытия, а не подложки, на которую оно нанесено.

В данном случае исследование пространственного распределения КРП поверхности прецизионной сетки позволило выявить дефект наноструктурированного покрытия, проявившийся на визуализированном изображении в виде области со значительно (на 200...250 мВ) повышенными относительно основной части сетки значениями КРП, что соответствует понижению РВЭ на 200...250 мэВ и может свидетельствовать о нарушении сплошности покрытия в данной области.

Обработка результатов измерений включала построение гистограммы распределения значений электростатического потенциала поверхности образца с помощью программных средств, определение на ее основе математического ожидания значений электростатического потенциала и полуширины гистограммы распределения. Ширина столбца гистограммы была принята равной 2 мВ, что соответствует погрешности измерения КРП использовавшейся измерительной установки. Из результатов построения следует, что распределение значений электростатического потенциала поверхности образца имеет двухмодальный характер (рис.3), причем первый максимум относится к бездефектной части прецизионной сетки, а второй – к дефектной области.







Рисунок 3 – Гистограмма распределения значений электростатического потенциала поверхности прецизионной сетки с наноструктурированным покрытием и статистические параметры распределения

Согласно этим данным, а также данным рисунка 2, к дефектной области также должна быть отнесена значительная часть поверхности ободка сетки (за пределами рабочей области сетки), что согласуется с результатами визуального осмотра. Количественные результаты определения статистических характеристик распределения значений электростатического потенциала поверхности прецизионной сетки с наноструктурированным покрытием сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Статистические параметры распределения значений электростатического потенциала поверхности

Область	Математическое ожидание значений электростатического потенциала U ₁₍₂₎ , мВ	Полуширина гистограммы распределения ΔU ₁₍₂₎ , мВ
Основная поверхность сетки	221	70
Дефект	319	40

Значительное, на 98 мВ, повышение значений электростатического потенциала в области дефекта указывает на соответствующее (равное 98 мэВ) понижение РВЭ в данной области [14], что, как правило, связано также и со снижением механических характеристик поверхности (микротвердости, предела текучести и др.) [15-17]. Значение полуширины гистограммы распределения значений электростатического потенциала основной поверхности сетки, равное 70 мВ, также является высоким и указывает на существенную неоднородность электрофизических свойств наноструктурировнного покрытия, не связанную, однако, с нарушением его сплошности. Нарушение сплошности покрытия, предположительно, имеет место в районе середины – правой верхней четверти образца, где наблюдается резкое понижение значений РВЭ. При этом область с пониженными значениями РВЭ окружена четко очерченной V-образной областью, в которой значения РВЭ, напротив, повышены, что позволяет сделать предварительный вывод о том, что нарушение сплошности наноструктурированного покрытия связано не с его износом, а с неравномерностью его нанесения, т.е. с особенностями или нарушениями технологического процесса.

Результаты аналогичных экспериментальных исследований показали, что для объектов такого рода визуализированные изображения позволяют локализовать области скопления дефектов с характерными размерами последних вплоть до единиц нанометров, однако точность локализации ограничивается шагом сканирования сканирующей системы. Количественная характеристика однородности электрофизических свойств поверхности может быть получена на основе построения и обработки гистограмм распределения значений КРП исследуемой поверхности.

Так, на рисунке 4 приведено визуализированное изображение и гистограмма распределения значений КРП верхней поверхности другого образца прецизионной сетки с наноструктурированным алмазоподобным покрытием. На визуализированном изображении распределения КРП верхней поверхности и гистограмме четко выделяются 3 региона:

область с центром распределения значений КРП плюс 5 мВ в правой нижней части образца;

 область с центром распределения значений КРП плюс 36 мВ и относительно большой полушириной распределения – центральная часть образца, причем в верхней части этой области значения РВЭ достигают плюс 60 мВ;

 – край образца, центр распределения значений КРП для которого составляет плюс 90 мВ.





Рисунок 4 – Распределение КРП верхней поверхности прецизионной сетки с алмазоподобным покрытием

Закон распределения в каждой из трех областей близок к нормальному. Первая область (с центром распределения плюс 5 мВ), наиболее вероятно, указывает на наличие дефекта поверхности.

Аналогичная гистограмма распределения для нижней поверхности той же сетки приведена на рисунке 5. На распределении имеются два сравнительно слабо выраженных максимума: U_{CPD} =-25 мВ и U_{CPD} =46 мВ. Распределение приближенно может рассматриваться как нормальное с наложением большого количества локальных неоднородностей. Четко выделяются места локализации дефектов в нижней части образца, значения КРП для которых выходят далеко за пределы полуширины гистограммы распределения и составляют приблизительно минус 60...минус 80 мВ.





Обращает на себя внимание наличие значительного количества точек со значениями КРП в диапазоне 30...50 мВ. Эти значения соответствуют КРП металлического держателя, на котором располагался образец. Учитывая несплошность поверхности сетки и свойство электрометрического преобразователя усреднять значения РВЭ под своей торцевой поверхностью, данный факт может быть интерпретирован как наличие вклада в измерительный сигнал от материала держателя – последний как бы «просвечивает» сквозь несплошную поверхность исследуемого образца. Данный эффект следует рассматривать как нежелательный, поскольку он приводит к смешиванию дефектов поверхности образца и держателя в визуализированном изображении при аддитивном сложении сигналов. Вследствие этого при исследовании поверхности несплошных металлических образцов (сеток) на основе анализа пространственного распределения РВЭ поверхность держателя, на размещается образец, должна высокой которой обладать однородностью собственного распределения РВЭ.

Анализ пространственного распределения РВЭ образцов, характеризующихся сплошной поверхностью, предоставляет более широкие возможности по выявлению и классификации дефектов поверхности. В частности, такие исследования были выполнены для исходных подложек из алюминия А99 и алюминиевого сплава АМГ-2, предназначенных для изготовления сенсорных устройств, после различных операций технологической обработки [18]. На рисунках 6,(а) и (б) приведены результаты визуализации пространственного распределения КРП верхней и нижней поверхности исходной пластины из алюминия А99, не подвергавшейся какой-либо обработке. На изображении прослеживаются визуализированном хорошо многочисленные дефектные области, ассоциируемые как со следами загрязнений поверхности (участки с повышенными значениями КРП), так и с неоднородностью механических свойств частности, шероховатости. Качество верхней поверхности, в поверхности исследованного образца значительно ниже, чем качество нижней, что наглядно видно в том числе и по разной ширине гистограмм распределения значений КРП, приведенных на рисунках 6,(в) и (г), соответственно.



г) Гистограмма распределения значений КРП нижней поверхности. Рисунок 6 – Распределение КРП исходной пластины А99 без обработки

Электрохимическая полировка поверхности обеспечила повышение качества обеих (верхней и нижней) поверхностей исходной пластины А99 по параметрам однородности распределения электрофизических свойств поверхности, что наглядно видно из рисунка 7. Вместе с тем, карты распределения КРП показывают определенную неравномерность процесса электрохимической полировки, о чем свидетельствует плавное изменение значений КРП от верхнего к нижнему краю пластины на рисунках 7,(а) и (б). Помимо этого, на картах распределения КРП наблюдаются и отдельные точечные дефекты электрохимической обработки.

На рисунке 8 приведена карта распределения КРП верхней поверхности исходной пластины из сплава АМГ-2. Можно видеть, что поверхность сплава также характеризуются многочисленными дефектами, однако характер их распределения иной, чем у образца из чистого алюминия А99. Обращают на себя внимание резко повышенные (на 100 мВ и более по сравнению с математическим ожиданием для центральных областей пластины) значения КРП кромки образца, что, очевидно, может быть отнесено на счет остаточных механических напряжений от технологических операций, связанных с первичным формообразованием образца.









Рисунок 8 – Распределение КРП исходной пластины АМГ-2 без обработки

Чистовая обработка алмазным наноточением, включающая полное удаление нарушенного предыдущими операциями поверхностного слоя материала, приводит к резкому повышению качества поверхности по параметру однородности распределения электрофизических свойств И уменьшению полуширины гистограммы ee распределения значений КРП. Карта распределения КРП для образца, подвергнутого такой обработке, показана на рисунке 9. Видно, что поверхность в целом не содержит значительных дефектов, в том числе отсутствуют локальные точечные дефекты, характерные для электрохимической полировки. Вместе с тем, краевые области пластины имеют повышенные (на 25-30 мВ для верхней и на 15-25 мВ для нижней поверхности) значения КРП. С наибольшей долей вероятности это может быть объяснено неполным удалением наклепанного слоя, глубина которого превышала

глубину обработки алмазным наноточением, либо небольшим вторичным наклепом, связанным с особенностями закрепления образца при обработке. Независимо от причин формирования, степень дефектности краев пластины оценивается как значительно более низкая, чем для необработанного образца, исходя из сопоставления величин отклонения КРП этих областей поверхности.



После обработки алмазным наноточением на обеих поверхностях пластины АМГ-2 было сформировано покрытие из специфического наноструктурированного оксида алюминия толщиной до 30 мкм, при этом реальная толщина покрытия верхней и нижней поверхностей вследствие отклонения параметров технологического процесса оказалась различной. Результаты визуализации пространственного распределения КРП верхней поверхности пластины АМГ-2 после формирования наноструктурированного покрытия приведены на рисунке 10,(а).

Нанесение покрытия привело к значительному (на 220-320 мВ) понижению значений КРП поверхности пластины АМГ-2, что соответствует росту эффективных значений РВЭ на аналогичную величину (220-320 мэВ). Было отмечено, что КРП верхней и нижней поверхности образца с покрытием отличаются на 125 мВ, при том что разность математического ожидания КРП верхней и нижней поверхности после алмазного наноточения (до нанесения покрытия) составляла только 16 мВ. Очевидно, такая разность связана с различной толщиной покрытия, но может также указывать на различие механических свойств (конкретно, микротвердости) покрытия верхней и нижней стороны пластины, следующего из их разнотолщинности.



Рисунок 10 – Распределение КРП верхней поверхности пластины АМГ-2 после формирования наноструктурированного покрытия

Резкое отклонение значений РВЭ вблизи среза пластины АМГ-2, наблюдаемое на визуализированном изображении рисунка 10, вызвано тем, что небольшой участок у края пластины вследствие особенностей технологии остался свободным от покрытия. Обращают на себя внимание наблюдаемые на визуализированном изображении слабовыраженные параллельные наклонные линии, отражающие периодические отклонения значений КРП на ±1 мВ от математического ожидания для данной поверхности. Данные линии соответствуют направлению линий шероховатости, визуально наблюдаемым на поверхности образца при увеличении. Поскольку расстояние зонд-образец, составлявшее в процессе сканирования 0,3 мм, на несколько порядков превышало высоту профиля шероховатости, наблюдаемые отклонения КРП могут быть отнесены только на счет перераспределения механических напряжений между вершинами и впадинами профиля, что подтверждает исключительно высокую чувствительность методов исследования поверхности материалов на основе анализа пространственного распределения РВЭ к такого рода дефектам. Следует отметить, что наблюдаемые отклонения (±1 мВ) составляют величину меньше нормируемой случайной составляющей погрешности измерения используемого зонда Кельвина (±2 мВ). Выявление столь малых отклонений оказалось возможным за счет реализации сканирующего режима измерений, при котором визуализированное изображение формируется как результат большого количества (в данном случае, около 10⁵ для каждого изображения) единичных измерений, что приводит к соответствующему уменьшению погрешности среднего значения результатов многократных измерений. В остальном, в отличие от исходной поверхности, электрофизические свойства покрытия распределены достаточно равномерно, без повышения КРП у краев; вблизи центра нижней поверхности наблюдается точечный дефект малых (порядка диаметра зонда или менее) размеров.

В рамках экспериментальных исследований методика исследования поверхности материалов на основе анализа пространственного распределения РВЭ была применена для исследования состояния и выявления дефектов прецизионных поверхностей оптических деталей после финишной обработки алмазным точением. Исследуемые образцы представляли собой рабочие зеркала для мощного лазера из алюминиево-магниевого сплава. Всего исследованию были подвергнуты два образца, прошедшие одинаковую обработки, но с разной степенью шероховатости поверхности: у одного образца качество обработки соответствовало зеркальной полировке, а у другого – матированной поверхности. В остальном физические свойства поверхности (микротвердость, коэффициент отражения, отклонение от плоскостности) оценивались как примерно одинаковые.

Результаты контроля образца с зеркальной полировкой приведены на рисунке 11. Математическое ожидание КРП поверхности составляет 296 мВ, а полуширина гистограммы распределения значений КРП равняется 12 мВ (рис.11,(б)). Таким образом, однородность электрофизических свойств поверхности и в целом качество ее обработки можно оценить как исключительно высокое. Искажения визуализированной картины распределения КРП, наблюдаемые в левой части рисунка 11(а), связаны с подводом в этом месте заземляющего контакта к образцу и не отражают наличия в этой области каких-либо дефектов. Необходимость организации заземления в данном случае была обусловлена диэлектрическим покрытием тыльной поверхности исследуемого зеркала, исключавшим электрический контакт образца с держателем (предметным столиком).

162



 а) Визуализация пространственного распределения КРП.
б) Гистограмма распределения значений КРП.
Рисунок 11 – Результаты исследования поверхности образца из алюминиево-магниевого сплава после алмазного точения (зеркальная полировка)

Для образца с матовой поверхностью (рис.12) математическое ожидание КРП поверхности составило 290 мВ, а полуширина гистограммы распределения – 22 мВ. На рисунке 12,(а) четко визуализируются следы дефектов (неоднородностей обработки), имеющие вид вытянутых трасс, возможно – царапин. Несмотря на это, качество обработки поверхности также можно оценить как высокое, поскольку численные значения отклонений величины КРП в области дефектов невелики, что наглядно видно в сравнении с гистограммами рисунков 3-10. Как и предполагалось, различия шероховатости поверхности прямо не сказываются на величине РВЭ. В то же время, более грубая (по показателю шероховатости) обработка дает меньшую однородность электрофизических свойств поверхности, что проявляется в увеличении полуширины гистограммы распределения значений КРП.

Результаты экспериментальных исследований показали, что анализ пространственного распределения РВЭ может служить эффективным методом исследования изменений свойств поверхности после различных видов обработки, в том числе оказывающих воздействие только на тонкий поверхностный слой материала, как алмазное наноточение или ионно-лучевая имплантация.

При исследовании влияния высокоэнергетической плазменной (ионно-лучевой) обработки на РВЭ поверхности легированных сталей использовались образцы с небольшими поперечными размерами (не более 20 мм). Это позволило выполнять измерения пространственного распределения РВЭ для образцов, характеризовавшихся различными режимами воздействия, в одной процедуре сканирования и при неизменном состоянии поверхности зонда Кельвина. Тем самым были обеспечены условия для объективного сопоставления изменений РВЭ с изменением физико-механических свойств поверхности и параметрами вызвавшего эти изменения воздействия.



б) Гистограмма распределения значений КРП.



Глава 8.

На рисунке 13 приведены результаты исследования пространственного распределения КРП поверхности трех образцов из аустенитной стали 12Х18Н10Т, один из которых являлся контрольным, а два других были подвергнуты ионной имплантации ионами азота при плотности ионного тока 2 мА/см² и температуре 400 °С и 500 °C. Математическое ожидание КРП U_{CPD} контрольного (не подвергавшегося воздействию) образца составило 48 мВ. Воздействие потоком плазмы с температурой 400 °С привело к понижению математического ожидания КРП до минус 29 мВ, а воздействие с температурой 500 °С – до минус 32 мВ. С учетом противоположных знаков изменения РВЭ и КРП, можно утверждать, что поверхность стали 12Х18Н10Т после ионно-лучевой имплантации характеризуется повышенными приблизительно на 80 мэВ значениями РВЭ относительно исходного состояния. Многократные повторные эксперименты, выполненные на других образцах из стали той же марки, также продемонстрировали увеличение РВЭ после ионно-лучевой имплантации на 60-75 мэВ независимо от регистрируемых значений КРП исходной поверхности. Увеличение температуры обработки с 400 °C до 500 °C во всех случаях не оказывало существенного влияния на РВЭ.





Визуализация пространственного распределения КРП поверхности образцов из стали X17M40 1К, модифицированных плазменным воздействием с температурой от 350 до 550 °C показана на рисунке 14. Из результатов визуализации видно, что поверхности подвергшихся ионно-лучевой обработки образцов характеризуются невысокой однородностью, проявляющейся в виде отклонения значений КРП их краевых областей. Приведенный на рисунке 15 график изменения значений КРП вдоль вертикальной оси визуализированного изображения дает наглядное представление о зависимости КРП поверхности стали X17M40 1К от температуры ионно-лучевой имплантации. Видно, что в диапазоне температур воздействия 380–450 °C свойства модифицированной поверхности различаются незначительно, тогда как при более низких и более высоких температурах плазмы регистрируемые значения КРП поверхности оказываются на 40-60 мВ ниже, что соответствует увеличению РВЭ на 40-60 мэВ.

164



Рисунок 14 – Визуализированная карта пространственного распределения КРП *U*_{CPD} стали Х17М40 1К после ионно-лучевой имплантации ионами азота

В целом сходные результаты были получены и для стали 55Х20Г9АН4. Температура ионно-лучевой имплантации в этом случае составляла от 350 до 600 °С. Визуализированная карта пространственного распределения КРП восьми образцов, подвергнутых ионно-лучевой имплантации при разной температуре, показана на рисунке 16, а график зависимости КРП от температуры воздействия – на рисунке 17. Видно, что для данной марки стали даже небольшие изменения температуры воздействия приводят к существенному сдвигу значений КРП поверхности. Данный факт может служить объяснением низкой степени однородности электрофизических свойств поверхности образцов из стали 55Х20Г9АН4, наблюдаемой на рисунке 16.

Влияние ионно-лучевой обработки на РВЭ поверхности хромистой стали 40Х13 в целом аналогично таковому для стали 12Х18Н10Т. В этом случае плазменное воздействие при температуре 400 °C и 500 °C приводит к увеличению РВЭ на сходную величину 60-80 мэВ, при этом значения РВЭ при температуре воздействия 500 °C оказываются в среднем на 10 мэВ выше, чем при температуре воздействия 400 °C.

В отличие от рассмотренных сталей с высокой концентрацией легирующих элементов, изменение РВЭ низколегированной стали 40Х при плазменном воздействии составляет значительно меньшую величину и носит иной характер. Ионно-лучевая имплантация азота при температуре 400 °C увеличивает РВЭ в среднем на 30 мэВ, а увеличение температуры воздействия до 500 °C возвращает РВЭ к ее исходным значениям для необработанной поверхности (рис.18).



Рисунок 15 – Зависимость КРП поверхности стали X17М40 1К от температуры плазменного воздействия



Рисунок 16 – Визуализированная карта пространственного распределения КРП *U*_{CPD} стали 55Х20Г9АН4 после ионно-лучевой имплантации ионами азота



Рисунок 17 – Зависимость КРП поверхности стали 55Х20Г9АН4 от температуры плазменного воздействия



Рисунок 18 – Визуализированная карта пространственного распределения КРП *U*_{CPD} стали 40X после ионно-лучевой имплантации ионами азота

Изменение РВЭ поверхности легированных сталей при ионно-лучевой имплантации азота обусловлено главным образом изменением химического состава поверхностного слоя. Согласно существующим представлениям, механизмом, определяющим данное изменение, является увеличение электронной концентрации при размещении имплантируемых атомов азота в междоузлиях кристаллической решетки [19]. При повышенной температуре воздействия возможно химическое связывание азота с хромом с образованием частиц CrN, следствием чего является замедление роста или даже спад значений РВЭ при увеличении температуры воздействия свыше 500 °C [20].

Помимо химического состава, в проведенных экспериментах наблюдалась выраженная корреляция значений РВЭ с механическими и коррозионными свойствами поверхности. Так, образцы с более высокой изностостойкостью и микротвердостью поверхности, как правило, характеризовались низкими значениями КРП и, соответственно, высокими значениями РВЭ [17, 20-21]. В то же время однозначной выражаемой математически зависимости между данными параметрами установить не удалось, очевидно, из-за влияния факторов химического и фазового состава. Одновременно наблюдалась ярко выраженная взаимосвязь мест развития коррозии при испытаниях на коррозионную стойкость с областями, характеризовавшимися градиентами значений KPΠ. На рисунке 19(a) наибольшими приведены визуализированные карты распределения КРП поверхности двух образцов из низколегированной стали, полученные до проведения испытаний на коррозионную стойкость, а на рисунке 19,(б) – микрофотографии поверхности этих же образцов после проведения испытаний [20]. Хорошо видно, что коррозионные пятна тяготеют к местам с наибольшими градиентами КРП, выявленным до проведения испытаний, т.е. на некорродированной поверхности.



а) Визуализация пространственного распределения КРП.
б) Микрофотография корродированной поверхности.
Рисунок 19 – Сопоставление мест коррозии с визуализированной картой распределения КРП поверхности [21]

Результаты проведенного теоретического анализа, экспериментальных исследований и их сопоставление с данными других методов исследования (измерений поверхностной микротвердости, износостойкости, металлографического исследования и др.) [21–23] позволяют сформулировать следующие критерии анализа визуализированных изображений пространственного распределения КРП при исследовании поверхности материалов на основе анализа пространственного распределения работы выхода электрона:

1. Более высоким качеством обладают поверхности, характеризующиеся большей однородностью распределения электрофизических свойств (меньшей полушириной гистограммы распределения). Из приведенных примеров наибольшим качеством характеризуются поверхности пластины АМГ-2 после алмазного наноточения (рис.9) и образца из алюминиево-магниевого сплава с зеркальной полировкой (рис.11) (полуширина гистограммы распределения 5 мВ). В целом операцию алмазного наноточения можно охарактеризовать как дающую наименьшее количество дефектов обработки поверхности среди всех рассмотренных операций технологической обработки.

2. Наибольшей механической прочностью и в целом лучшими механическими свойствами, при прочих равных условиях, обладают поверхности с наиболее низкими значениями контактной разности потенциалов, что соответствует наибольшим значениями работы выхода электрона и поверхностной энергии.

3. Основная мода в гистограмме распределения значений контактной разности потенциалов характеризует математическое ожидание КРП поверхности, а ее положение отражает уровень механических свойств поверхности. Наличие дополнительных мод в гистограмме указывает на наличие значимых по площади дефектных областей на исследуемой поверхности образца.

При классификации выявленных на визуализированной карте распределения КРП дефектов должны учитываться следующие общие принципы:

– Участки с пониженными значениями РВЭ, чему соответствуют повышенные значения КРП, прослеживаемые на обеих (верхней и нижней) поверхностях образца, классифицируются как места концентрации остаточных механических напряжений и/или пластических деформаций в материале образца [16]. Участки с повышенными значениями РВЭ (пониженными КРП), прослеживаемые на обеих (верхней и нижней) поверхностях образца, классифицируются как прочие внутренние дефекты (микротрещины, инородные включения и др.). При классификации следует учитывать, что области концентрации механических напряжений, как правило, характеризуются вытянутой, часто линейной, формой [23-24].

– Участки с пониженными значениями РВЭ, прослеживаемые только на одной поверхности металлического образца, классифицируются как локальные дефекты поверхности, связанные с понижением механических свойств (микротвердости, поверхностной прочности) [20].

– Участки с повышенными значениями РВЭ, прослеживаемые только на одной поверхности металлического образца, классифицируются как места загрязнения поверхности адсорбированными инородными атомами или молекулами.

– Участки металлических поверхностей с наибольшими градиентами КРП классифицируются как коррозионные дефекты либо области с пониженной коррозионной стойкостью. К настоящему времени подтверждена возможность выявления по локальным градиентам КРП мест будущей коррозии на самых ранних стадиях ее развития [20].

Заключение

Анализ пространственного распределения работы выхода электрона является эффективным методом контроля состояния и свойств металлических поверхностей, в том числе после различных видов обработки, включая финишную механическую обработку (алмазное точение), электрохимическую, высокоэнергетическую (ионнолучевую) и другие. Метод является бесконтактным и неразрушающим, а его чувствительность позволяет выявлять неразличимые другими методами дефекты на

оптически чистых (зеркальных) поверхностях, а также дефекты в пределах наноструктурированного поверхностного слоя или покрытия. При этом обнаруживаются и выявляются такие дефекты, как места концентрации остаточных механических напряжений, участки с пониженной микротвердостью поверхности, загрязнения, коррозионные дефекты. Тем самым обеспечивается возможность неразрушающего контроля диагностики оперативного и функциональных характеристик прецизионных поверхностей металлов, в частности, элементов лазерной оптики, исходных подложек для изготовления чувствительных элементов устройств сенсорики, изделий микромеханики.

Сформулированы критерии анализа визуализированных изображений пространственного распределения КРП при исследовании поверхности материалов на основе анализа пространственного распределения работы выхода электрона, позволяющие сопоставлять уровень физических свойств и качество поверхности различных материалов на основе сопоставления математического ожидания и полуширины гистограммы распределения значений КРП ИΧ поверхностей. Установлены основные закономерности формирования параметров распределения работы выхода электрона металлических поверхностей, положенные в основу разработанных принципов классификации выявленных на визуализированной карте распределения КРП дефектов.

Авторы выражают благодарность Мухурову Н.И., Шаронову Г.В. и Белому А.В. за предоставленные образцы для исследований.

Список литературы:

1. Henrich, V.E. The surface science of metal oxides / V.E. Henrich, P.A. Cox. – Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1994. – 464 p.

2. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 526 с.

3. Kim, J. S. Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison / J.S. Kim [et al.] // Synthetic Metals. – 2000. – № 111-112. – P. 311-314.

4. Nazarov, A. Application of EIS and SKP methods for the study of the zinc/polymer interface / A. Nazarov, T. Prosek, D. Thierry // Electrochimica Acta. – 2008. – V. 53, N. 25. – P. 7531–7538.

5. Kiejna, A. Simple theory of elastically deformed metals: Surface energy, stress, and work function / A. Kiejna, V.V. Pogosov // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. 10445-10450.

6. Pogosov, V.V. Effect of Deformation on Surface Characteristics of Finite Metallic Crystals / V.V. Pogosov, O.M. Shtepa // Ukr. J. Phys. – 2002. – V. 47, N. 11. – P. 1065-1070.

7. Levitin, V.V. Influence of Cyclic Stresses upon the Electronic Work Function for the Metal Surface / V.V. Levitin, S.V. Loskutov, M.I. Pravda, B.A. Serpetzky // Solid State Communications. – 1994. – V. 92, № 12. – P. 973 – 976.

8. Лоскутов, С.В. Формирование энергетического рельефа металлических поверхностей в процессах трения и изнашивания / С.В. Лоскутов, В.В. Левитин, В.Н. Гордиенко. // Трение и износ. – 2002. – Т.23, №2. – С. 176-180.

9. Тявловский, А.К. Математическое моделирование дистанционной зависимости разрешающей способности сканирующего зонда Кельвина // Приборы и методы измерений. – 2012. –№ 1(4). – С. 30-36.

10. DeVecchio, D. Use of a Nanoscale Kelvin Probe for Detecting Wear Precursors / D. DeVecchio, B. Bhushan. // Rev. Sci. Instrum. – 1998, V. 69. – P. 3618-3624.

11. Пантелеев, К.В. Построение измерителей контактной разности потенциалов / К.В. Пантелеев, В.А. Микитевич, А.Л. Жарин // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 7-15.

12. Zharin, A.L. Contact Potential Difference Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping // Applied Scanning Probe Methods. – 2010. – V. 14. – P. 687-720.

13. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 526 с.

14. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

15. Жарин, А.Л. Влияние контактных деформаций на величину работы выхода электрона поверхностей / А.Л. Жарин, Е.И. Фишбейн, Н.А. Шипица // Трение и износ. – 1995. – Т. 16. – № 3. – С. 488–504.

16. Пантелеев, К.В. Экспериментальные исследования локализации деформации в металлах по топологии работы выхода электрона / К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.Л. Жарин // Перспективные материалы и технологии: Материалы 4-го междунар. симпозиума. – Витебск, ВГТУ. 2015. – С. 270-273.

17. Киселев, М.Г. Влияние режимов и условий электроконтактной обработки поверхности образцов металлических имплантатов на работу выхода электрона / М.Г. Киселев, А.В. Дроздов, А.К. Тявловский, С.Г. Монич // Метрология и приборостроение. – 2014, № 1 (64). – С. 28-32.

18. Тявловский, А.К. Анализ дефектов поверхности исходных подложек алюминия и его сплавов методом сканирующего зонда Кельвина / А.К. Тявловский, А.Л. Жарин, О.К. Гусев, Р.И. Воробей, Н.И. Мухуров, Г.В. Шаронов, К.В. Пантелеев // Приборы и методы измерений. 2017. – № 8(1). – С. 61-72. DOI:10.21122/2220-9506-2017-8-1-61-72.

19. Григорович, В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа / В.К. Григорович. – М.: Наука, 1970.

20. Белый, А.В. Работа выхода электрона и физико-механические свойства хромсодержащих ионно-легированных сталей / А.В. Белый, А.Л. Жарин, А.Н. Карпович, А.К. Тявловский // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2016. – № 1. – С. 21-27.

21. Пантелеев, К.В. Диагностика локальных изменений пластической деформации по работе выхода электрона / К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.Л. Жарин // Приборы и методы измерений. – 2015. – № 1 (10). – С. 56-63.

22. Шаронов, Г.В. Контроль металлических поверхностей, обработанных алмазным наноточением, по работе выхода электрона / Г.В. Шаронов, А.Л. Жарин, Н.И. Мухуров, К.В. Пантелеев // Приборы и методы измерений. – 2015. – № 2 (10). – С. 196-203.

23. Zhong, K. Effects of strain on effective work function for Ni/HfO₂ interfaces / K. Zhong, G. Xu, J.-M. Zhang, Z. Huang // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 063707.

24. Li, W. In situ measurements of simultaneous electronic behavior of Cu and Al induced by mechanical deformation / W. Li, D. Y. Li //J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99. – P. 073502.