

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» (НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»)



На правах рукописи

Лукьянчук Антон Алексеевич

**РАЗРАБОТКА АТОМНО-ЗОНДОВОГО ТОМОГРАФА
С ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТРЕХМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ**

Специальность 1.3.2. —

«Приборы и методы экспериментальной физики»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Рогожкин Сергей Васильевич

Москва — 2026

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Методика атомно-зондовой томографии	10
1.1 Полевое испарение в атомно-зондовой томографии	10
1.2 Времяпролетная масс-спектрометрия в атомно-зондовой томографии	14
1.3 Проекционный принцип восстановления координат атомов	17
1.4 Общие принципы работы атомно-зондового томографа	20
1.5 Влияние условий испарения на томографические атомно-зондовые данные	28
1.6 Основные результаты по главе 1	36
Глава 2. Разработка прототипа атомно-зондового томографа с лазерным испарением	37
2.1 Общая схема установки	37
2.2 Вакуумная и криогенная системы	41
2.3 Система испарения	43
2.4 Детектирующая система	45
2.5 Программное обеспечение для управления сбором томографических атомно-зондовых данных	47
2.6 Разработка системы автоматизации управления атомно-зондовым томографом ПАЗЛ-3D	50
2.7 Основные результаты по главе 2	53
Глава 3. Калибровка атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D	55
3.1 Верификация точности восстановления координат	55
3.2 Первичная оценка оптимальных значений параметров лазерного испарения	58
3.3 Определение оптимальной метрики качества испарения	65
3.4 Методика коррекции восстановления томографических атомно-зондовых данных с учетом атомной плотности	73
3.5 Сравнение ПАЗЛ-3D с аналогичными установками	86
3.6 Основные результаты по главе 3	88

Глава 4. Экспериментальные результаты	89
4.1 Апробация ПАЗЛ-3D для исследования алюминиевого сплава системы Al-Mg-Si	89
4.2 АЗТ исследование на установке ПАЗЛ-3D алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Sn	93
4.3 АЗТ исследование на установке ПАЗЛ-3D среднеуглеродистой стали	98
4.4 Исследование на АЗТ установке ПАЗЛ-3D высокопрочной экономнолегированной стали	104
4.5 Основные результаты по главе 4	109
Заключение	110
Список литературы	113
Приложение А. Расчет разрешения по массе для различных длин пролета ионов для атомно-зондового томографа	122
Приложение Б. Параметры исследования сплава Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S	125
Приложение В. Технические характеристики установок атомно-зондовой томографии	128

Введение

Современные материаловедческие разработки в различных областях (ядерная техника, авиационно-космическая техника, микроэлектроника и другие высокотехнологичные направления) требуют учета не только микроструктурных особенностей материалов, но и деталей их нано-масштабного или даже атомно-масштабного состояния.

Одним из наиболее продвинутых методов контроля морфологии и химического состава наноразмерных объектов в многокомпонентных материалах является атомно-зондовая томография (АЗТ) (в англоязычной литературе atom probe tomography - АРТ). Многие ведущие зарубежные материаловедческие центры и университеты оснащены такими приборами (например, Окриджская национальная лаборатория (США), Оксфордский университет (Англия), Руанский университет (Франция), Институт технологий Карлсруэ (Германия), Университет Тохоку (Япония), Пекинский технологический университет (Китай) и др. [1]). Необходимо отметить, что атомно-зондовая томография – единственная методика, позволяющая получить трехмерное изображение химической структуры материала с атомарным разрешением. На сегодняшний день для аналогичных целей используются другие методики анализа, например, электронная микроскопия (просвечивающая, сканирующая), малоугловое рассеяние нейтронов, позитронная аннигиляционная спектроскопия, Мёссбауэровская спектроскопия. При определенных условиях указанные методики могут обеспечивать практически атомарное разрешение (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) или иметь высокое разрешение по массе (вторично-ионная масс-спектрометрия). Но ни одна из этих методик не позволяет получить истинно трехмерное отображение структуры материала с разрешением, близким к атомарному, одновременно с определением химической природы каждого зарегистрированного атома [2]. С помощью атомно-зондовой томографии можно исследовать широкий спектр материалов, например: материалы ядерных энергетических установок, материалы для газотурбинных двигателей, материалы и изделия полупроводниковой промышленности [3], различные биологические материалы [4]. Методика атомно-зондовой томографии часто используется

как комплементарный метод анализа наномасштабных объектов в сложно структурированных материалах, имеющих различные особенности на различных пространственных масштабах (зеренную структуру на микромасштабах, вторичные фазы на масштабах от десятков до сотен нанометров, и нанокластеры/предвыделения фаз с размерами единиц нанометров (см, например [5]).

В России, до недавних пор, инструментальная база для атомно-зондовых исследований была представлена всего двумя установками. Первая установка ЕСОТАР была запущена в 2003 году в Институте Теоретической и Экспериментальной физики (сейчас является частью НИЦ "Курчатовский институт"). Это одна из первых коммерческих установок АЗТ, она имела электрическое импульсное испарение и рефлектрон для повышения разрешения по массе. Вторая - LEAP 400 HR запущена в 2015 г. в НИЦ "Курчатовский институт". Она имеет более совершенную электрическую систему испарения типа "локальный электрод". Этих установок явно не достаточно для современных отечественных разработок в области материаловедения. Более того, они не отвечают широкому кругу современных материаловедческих задач, выходящих за пределы металлических систем, для которых подходят АЗТ установки с электрическим испарением. Современные исследования в этой области демонстрируют высокую эффективность приборов с лазерной системой испарения. Учитывая имеющиеся ограничения поставок такого рода установок, создание современной Российской установки АЗТ с лазерным испарением и разработка методик работы на такой установке является актуальным.

Целью данной диссертационной работы является разработка комплекса атомно-зондовой томографии с фемтосекундным лазерным испарением с программными средствами автоматизации управления и контроля установки, а также развитие методик проведения исследований материалов на атомно-зондовом томографе с лазерным испарением.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработать установку атомно-зондовой томографии с фемтосекундным лазерным испарением;
2. Разработать комплекс программ для контроля и управления установкой АЗТ;
3. Провести первичный подбор мощности лазерной системы и поляризации лазерного пучка для корректного испарения;

4. Разработать метод коррекции базового метода восстановления атомно-зондовых данных;
5. Разработать методику контроля условий испарения материала в процессе сбора данных по соотношению зарядностей ионов основного элемента материала;
6. Демонстрация возможностей разработанной установки по исследованию различных материалов (среднеуглеродистой стали, высокопрочной экономнолегированной стали и алюминиевых сплавах).

Научная новизна. Впервые в России спроектирована и создана установка атомно-зондовой томографии для изучения состава и структуры материалов с особенностями, характерный размер которых лежит в диапазоне от 1 до 500 нм. Разработаны методики контроля и воспроизводимости условий испарения. Предложена оригинальная методика коррекции 3D восстановления АЗТ данных. На созданной установке впервые в России проведены исследования алюминиевых сплавов, среднеуглеродистых, экономнолегированных сталей и других сплавов с целью получения уникальной информации о структуре и составе материалов. Показаны возможности установки по исследованию различных наномасштабных особенностей материалов, в том числе продемонстрирована возможность прецизионной характеристики таких объектов как: зоны Гинье-Перстона, радиационно-индуцированные кластеры, карбиды.

Научная и практическая значимость. Созданная установка АЗТ позволила провести ряд уникальных исследований структуры и состава материалов в рамках анализа радиационной стойкости материалов ядерной техники. Полученный опыт при разработке установки позволит модернизировать имеющиеся атомно-зондовые томографы и разрабатывать новые томографы в интересах научных институтов России, занимающихся науками о материалах. Разработанный томограф прошел апробацию на широком классе материалов: ферритно-мартенситных сталях, дисперсно-упрочненных оксидами сталях, различных сплавах, никелевых суперсплавах для турбин авиационных двигателей и др. Данные работы могут иметь практическое значение для научных организаций: ВНИИНМ им. Бочвара, ЦНИИКМ «Прометей», НИТУ МИСиС, НИЯУ МИФИ, Белгородский национальный исследовательский университет и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Первая в России установка атомно-зондовой томографии с фемтосекундным лазерным испарением, отвечающая основным требованиям, предъявляемым к конфигурации и работе оборудования, позволяющая проводить атомно-зондовые исследования широкого спектра материалов и получать информацию о трехмерном распределении элементов в объеме образца с разрешением, близким к атомному.
2. Оригинальная методика коррекции атомно-зондовых данных по атомной плотности материала для компенсации ошибки восстановления трехмерных координат, обеспечивающая восстановление 3D координат атомов точнее, чем стандартные алгоритмы обработки.
3. Методика контроля условий испарения материала в процессе сбора данных по соотношению зарядностей ионов основного элемента материала.
4. Результаты исследования состава и структуры материалов с помощью атомно-зондовой томографии:
 - Получены атомные карты химических элементов для сплава Al-Mg-Si. Измерены плотность и характерные размеры включений Mg-Si. Получен состав нано-размерных включений;
 - Исследованы сегрегации атомов углерода (кластеры) и крупные карбидные частицы в образцах среднеуглеродистой стали после различных температур отпуска;
 - Подтверждено наличие нано-размерных кластеров углерода в экономнолегированной стали после высокотемпературного отпуска;
 - Показана возможность анализа профилей концентраций на когерентной и полу-когерентной границах θ' -фазы сплава алюминия Al-Si-Cu-Sn.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы обусловлена: применением общепринятых подходов к разработке и проектированию научных установок; использованием современных узлов и приборов в составе установки; соответствием качественно и количественно результатов, полученных с помощью АЗТ в сравнении с другими методиками.

Полученные характеристики установки (пространственное разрешение и разрешение по массе) соответствуют результатам других разработчиков атомно-зондовых томографов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях:

- Международная конференция «APT&M» (Германия, Штутгарт, 2014);
- Международная конференция «European Atom Probe Workshop» (Швеция, Гётеборг, 2017; Германия, Дюссельдорф, 2018; Франция, Руан, 2019);
- Международный Уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (Россия, Кыштым, 2015, 2017, 2019);
- Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, НИЯУ МИФИ 2016 год);
- Курчатовская молодежная школа (Россия, Москва, 2014, 2016, 2017);
- Всероссийская научно-практическая конференция «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития» (Россия, Казань, 2018);
- Международная конференция «Деформация материалов и разрушение материалов и наноматериалов» (Россия, Москва, 2019);
- Научная конференция «ИТЭФ – научные итоги года» (Россия, Москва, 2019);
- Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике (НИЦ КИ – ИТЭФ, Москва, Россия, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021);
- Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Россия, Москва, 2018);
- Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, Москва, 2018);
- Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Научное приборостроение – перспективы разработки, создания, развития и использования» (Россия, Ростов-на-Дону, 2024);

Основное содержание работы и её результаты опубликованы в 9 работах, из них 6 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 5 статей, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, и 3 тезисов в сборниках трудов российских и международных научных конференций.

Личный вклад. Диссертант Лукьянчук А.А. внес существенный вклад в создание, эксплуатацию и проведение экспериментов на первом в России атомно-зондовом томографе с лазерным испарением – ПАЗЛ-3D. Диссертант внес определяющий вклад в разработку схему установки и компоновку узлов; системы загрузки/выгрузки образцов, системы охлаждения образца в аналитическом объеме. Он участвовал в пуско-наладочных работах, непосредственно проводил эксперименты по исследованию различных материалов и обрабатывал полученные данные. Лукьянчук А.А. также участвовал в разработке ПО обработки АЗТ данных (KVANTM-3D). ПО контроля и управления установкой ПАЗЛ-3D было разработано и использовано в исследованиях непосредственно диссертантом. В процессе работы на установке диссертантом была создана оригинальная методика коррекции восстановления 3D данных. Диссертант непосредственно участвовал в подготовке всех публикаций по теме квалификационной работы.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 2 приложения. Полный объём диссертации составляет 128 страниц, включая 64 рисунка и 13 таблиц. Список литературы содержит 82 наименования.

Глава 1. Методика атомно-зондовой томографии

1.1 Полевое испарение в атомно-зондовой томографии

В основе атомно-зондовой томографии (АЗТ) лежат три основных принципа. Первый принцип - испарение материала с помощью постоянного электрического поля (в некоторых случаях с импульсной составляющей). Второй – определение отношения массы к заряду для испаренных ионов материала с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Третий – проекционный принцип восстановления трехмерного взаиморасположения атомов в исследуемом образце на основе места их детектирования позиционно-чувствительным детектором после поатомного испарения. Полевое испарение, реализуемое путем приложения постоянной разности потенциалов и импульсного воздействия используется для последовательного контролируемого испарения атомов с поверхности образца. Испарение происходит путем ионизации атомов на поверхности образца с последующим их ускорением в электрическом поле. Как отмечалось выше, ионизация происходит из-за комбинации воздействий постоянного напряжения и высоковольтного или лазерного импульса. Первой методикой, использовавшей указанные механизмы, была полевая ионная микроскопия [6]. Впоследствии атомно-зондовая томография заимствовала часть принципов из автоионной микроскопии. Одно из первых описаний испарения с помощью электрического поля представил Миллер [7]. Контролируемое испарение атома представлялось как прохождение атомом энергетического барьера на поверхности образца. В модели Миллера считается, что испаренный атом имеет такую же энергию, как атом, абсорбированный на поверхности образца. В случае отсутствия приложенного к образцу поля, энергия Q_0 , необходимая для удаления атома от поверхности и его n -кратной ионизации, может быть оценена с помощью цикла Борна-Габер:

$$Q_0 = \Lambda + \sum_1^n I_i - n\varphi_e, \quad (1.1)$$

где Λ - энергия сублимации, I_i - энергия ионизации, Φ_e - работа выхода электрона, n - количество электронов, i - кратность ионизации. Значения энергий ионизации, сублимации и работа выхода электрона известны для атомов большинства сортов. Ниже представлены диаграммы энергии атома на поверхности образца.

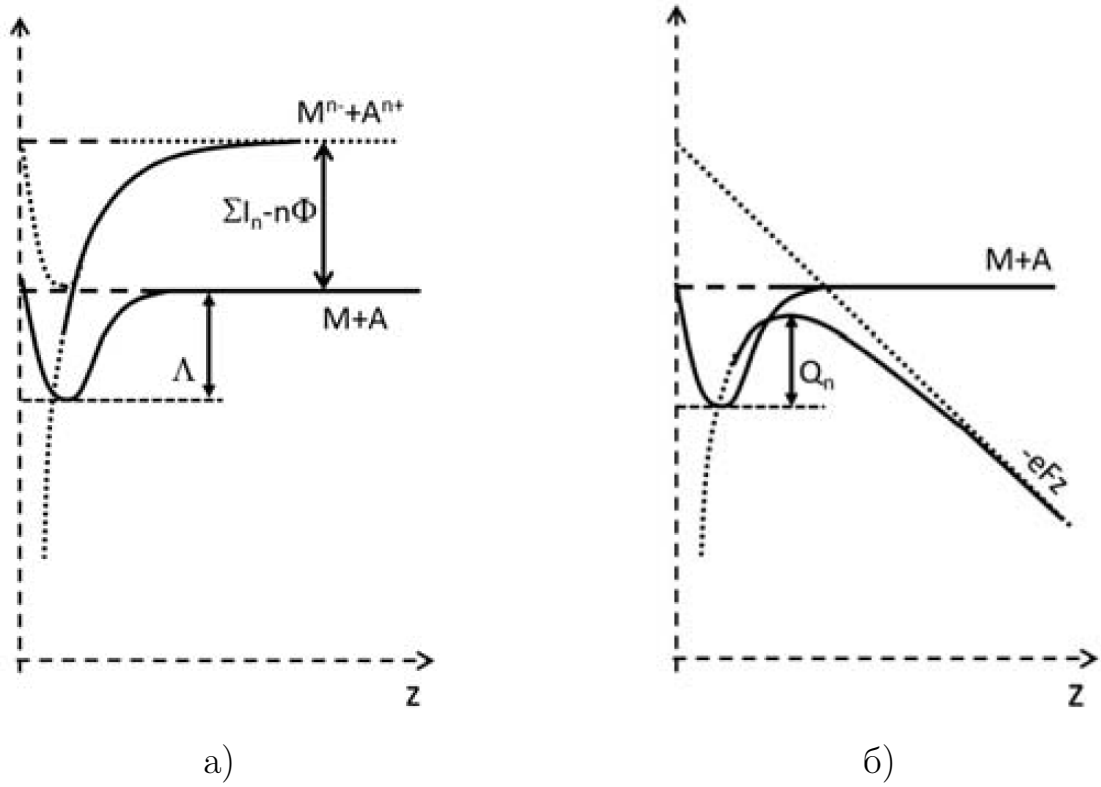


Рисунок 1.1 — Диаграмма потенциальной энергии атома [8] без приложенного электрического поля (а), с приложенным электрическим полем (б)

Приложив внешнее электрическое поле к образцу, можно снизить потенциальный барьер, необходимый для испарения атома. Высота барьера $Q(F)$ может быть описана следующей формулой [7]:

$$Q(F) = Q_0 - \sqrt{\frac{n^3 e^3}{4\pi \epsilon_0}} F, \quad (1.2)$$

где ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость в вакууме, F - напряженность электрического поля. Слагаемыми второго порядка, отвечающими поляризации атомов поверхности, как правило, пренебрегают. Поскольку задачей АЗТ является контролируемое по-атомное испарение, то необходимо контролировать скорость испарения атомов. Вероятность испарения может считаться термически активируемым процессом, соответственно она может быть описана законом Аррениуса:

$$P_{evap} \propto \exp\left(-\frac{Q(F)}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

где $Q(F)$ - высота энергетического барьера (1.2), k_B - постоянная Больцмана, T - температура образца в Кельвинах. Скорость испарения определяется как:

$$\Phi_{evap} = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q(F)}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

где ν_0 - характерная частота колебаний атомов в направлении по нормали к поверхности образца. Данная зависимость подтверждена экспериментально [9; 10]. На Рисунке 1.2 представлены экспериментальные зависимости скорости испарения от приложенного электрического поля. Наблюдаемые отклонения от данной зависимости [11; 12], характерны лишь для температур менее 40 К и для ионов малой массы.

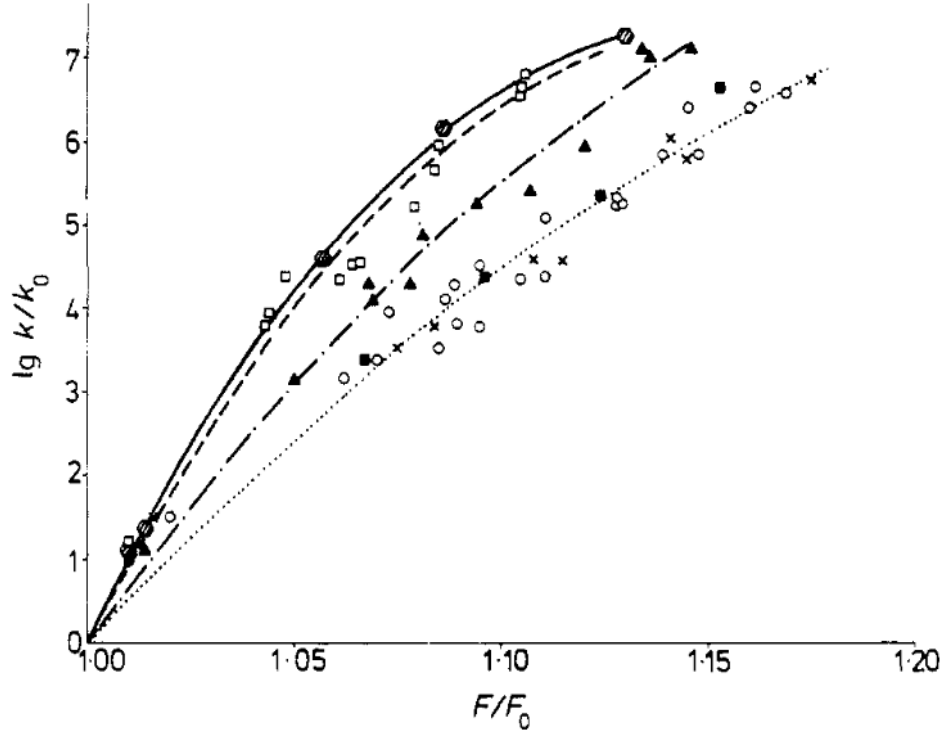


Рисунок 1.2 — Зависимость скорости испарения от приложенного электрического поля для различных металлов в относительных единицах [13]

Значение поля, при котором величина энергетического барьера снижается до нуля, как правило, называется полем испарения F_{evap} . Учитывая (1.1) и (1.2), это поле может быть вычислено для различных зарядовых состояний с помощью следующей формулы:

$$\Phi_{evap} = \frac{4\pi\epsilon_0}{n^3 e^3} \left(\Lambda + \sum_{1}^n I_n - n\varphi_e \right)^2. \quad (1.5)$$

Поля испарения для различных зарядностей ионов могут значительно различаться. Например, поле испарения для вольфрама принимает значения 102, 57, 52 и 62 В/нм для зарядностей +1, +2, +3 и +4, соответственно. Значения поля испарения для большинства элементов с наиболее распространенными зарядностями можно найти в справочной литературе. В работе Брандона [14] было предложено определять поле испарения по наименьшему из значений полей испарения для разных зарядностей иона. Данное предположение нашло хорошее подтверждение в проведенных экспериментах [15]. Для большинства металлов поле испарения лежит в диапазон от 10 до 60 В/нм.

Поскольку на полевое испарение оказывает влияние температура и приложенное поле, то одна и та же скорость испарения может быть реализована различным сочетанием значений поля и температуры. В первом приближении высоту энергетического барьера рассматривают как величину, линейно меняющуюся вместе с линейным изменением поля:

$$Q(F) = Q_0(1 - \sqrt{1 - \sqrt{\frac{F}{F_{evap}}}}) \approx Q_0(1 - \frac{F}{F_{evap}}). \quad (1.6)$$

Используя данное упрощенное выражение вместе с формулой (1.4), можно получить зависимость электрического поля, необходимого для поддержания определенной скорости испарения как функции температуры:

$$\frac{F}{F_{evap}} \approx 1 + \ln \frac{\Phi_{evap} k_B T}{\nu_0 Q_0}. \quad (1.7)$$

Это выражение хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями различных авторов [9; 10; 12; 16; 17]. Оно проиллюстрировано на Рисунке 1.3, где поле, необходимое для испарения образца из чистого вольфрама, регистрировалось как функция температуры. Соответствующее фактическое значение поля для заданной температуры обычно называют эффективным полем испарения.

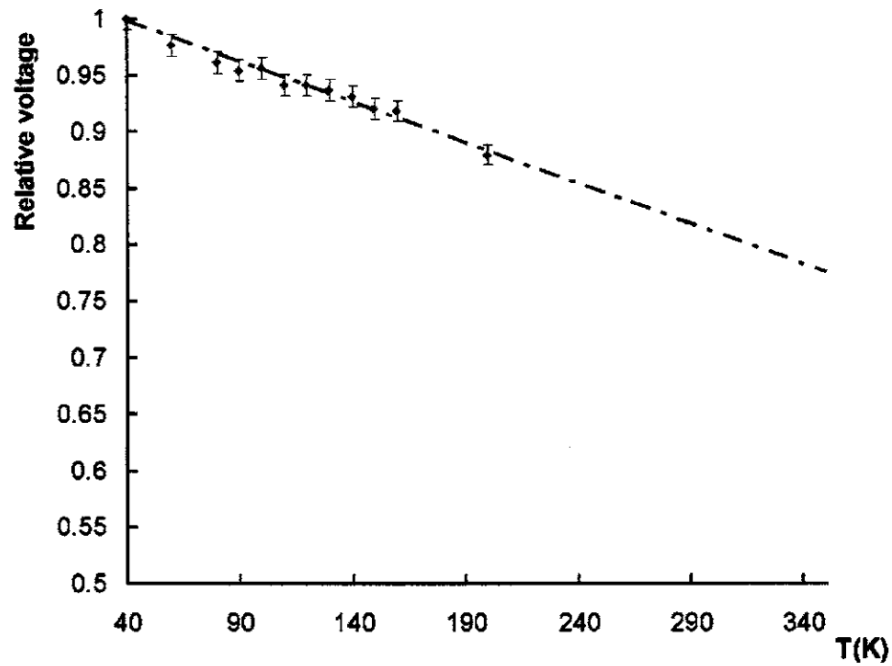


Рисунок 1.3 — Зависимость поля испарения от температуры при постоянной скорости детектирования испаренных ионов [17]

Как правило, такие кривые (как на Рисунке 1.3) используются для калибровки параметров сбора данных, то есть определения оптимальной температуры, скорости испарения и т.д. Вада [12], измеряя такие калибровочные кривые для чистых металлов, подчеркнул, что разные элементы будут иметь разный угол наклона аппроксимирующих прямых. При этом в сплавах сложно теоретически предсказать наклон прямой данной зависимости, так как будет иметь место сложная комбинация полей испарения каждого элемента.

1.2 Времяпролетная масс-спектрометрия в атомно-зондовой томографии

Начиная с 1967 года, когда был собран первый атомно-зондовый томограф Мюллером, Паницем и МакЛайном в Государственном университете Пенсильвании [18], времяпролетная масс-спектрометрия была неотъемлемой частью атомно-зондовых томографов. Простые предположения и уравнения, предложенные в то время, до сих пор используются в современных установках

АЗТ для определения химической природы испаряемых ионов. Конечные результаты, такие как состав и трехмерные координаты атомов, зависят от качества обработки масс-спектра. Качество масс-спектра зависит не только от физики полевого испарения, но и от конструкции АЗТ, условий сбора данных, характера обработки данных. В АЗТ атомы испаряются с помощью электрического поля (или с помощью электрического поля и лазерного импульса), они ионизируются и ускоряются в электрическом поле, окружающем поверхность образца (см. общие принципы работы в разделе 1.4). Для атомов, попавших на детектор, определяется время их пролета и место попадания на детектор. Время пролета иона – это время, необходимое для полета иона от поверхности образца до детектора, расстояние, которое пролетел ион, называется длиной пролета L (см. Рисунок 1.4).

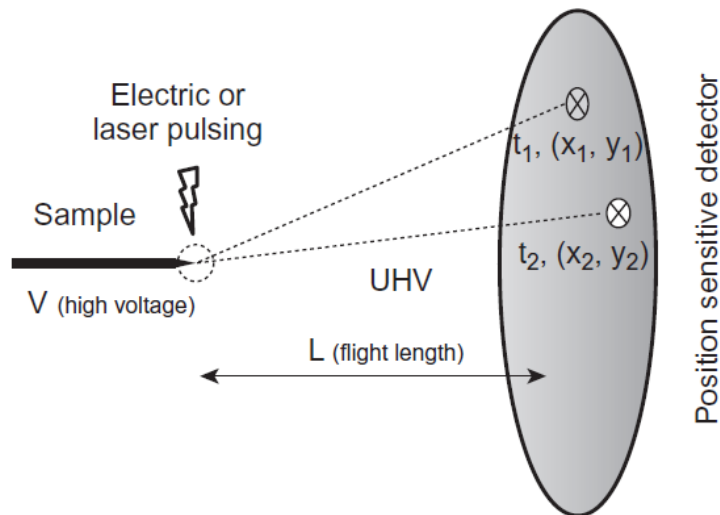


Рисунок 1.4 — Схема измерения времени пролета иона в АЗТ [8]

Время пролета измеряется только в том случае, если испарение инициируется напряжением или лазерным импульсом. Затем они ускоряются на расстояниях от образца, сравнимых с радиусом кончика образца (десятки нанометров) и затем летят с постоянной скоростью. Поскольку вся потенциальная энергия иона на поверхности образца превращается в кинетическую энергию при его полете на детектор, то отношение массы к заряду M ионов записывается как:

$$M = \frac{m}{n} = 2eV\left(\frac{t_f}{L}\right)^2 = kV\left(\frac{t_f}{L}\right)^2, \quad (1.8)$$

где m — масса иона, n — заряд, V — полное напряжение, приложенное к образцу, e — элементарный заряд электрона, L — длина полета и t_f — время полета.

Масса иона обычно выражается в относительных единицах массы (а.е.м.). В современных установках АЗТ типичная длина полета составляет от 10 до 50 см, что дает характерное время полета в диапазоне около 1–5 мкс при напряжении в диапазоне 1–10 кВ.

Масс-спектр представляет собой гистограмму, высота каждого столбца равна числу ионов, задетектированных в соответствующем диапазоне масс. Как показано на Рисунке 1.5, на масс-спектре возможно присутствие пиков, соответствующим ионам разной зарядности.

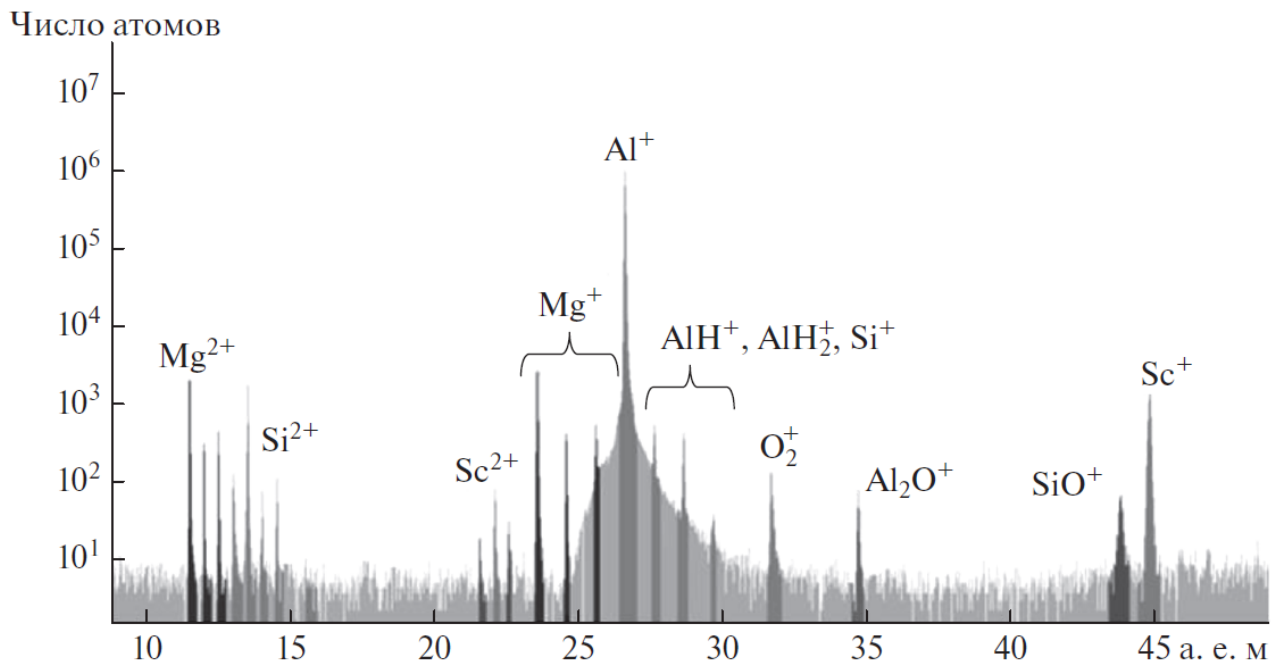


Рисунок 1.5 — Пример масс-спектра атомно-зондовых данных [19]

Для идентификации пиков в масс-спектрах используется предварительное знание о химическом составе анализируемого материала и естественное соотношение изотопов (кроме ряда случаев исследования облученных материалов или материалов с содержанием искусственных изотопов). Например, на Рисунке 1.5 идентифицированы различные изотопы Mg^{2+} (выделены в левой части спектра черным цветом). Стоит отметить, что одной из особенностей метода АЗТ является определение параметров восстановления масс-спектра для каждого эксперимента. Качество масс-спектра оценивают на основе разрешения по массе $\frac{M}{\Delta M_x}$, где ΔM_x — ширина пика масс-спектра на определенной высоте в сравнении с максимальной высотой пика. Разрешение по массе обычно измеряется на уровне 50 % (полная ширина на половине высоты, FWHM - full width at half maximum), также возможны оценки на 10 %

и 1 % от максимума пика. Разрешение по массе зависит от геометрических факторов (длины и траектории полета) и точности измерений (времени пролета и напряжения). Оптимизация разрешения по массе может осуществляться с помощью аппаратного обеспечения (например, рефлектронов) или применения специальных алгоритмов оптимизации при обработке данных [20].

1.3 Проекционный принцип восстановления координат атомов

Как уже отмечалось, атомно-зондовая томография заимствовала принцип проекционного увеличения у автоионной микроскопии. Испаренные атомы, не имея начальной скорости, движутся практически прямолинейно, вдоль силовых линий электрического поля. Расходящиеся силовые линии от кончика образца обеспечивают впечатляющее увеличение на детекторе, расположенном от образца на некотором расстоянии. Область на образце порядка 100 нм легко проецируется на детектор с радиусом в 80-120 мм, гарантируя разрешение, близкое к атомарному [21]. Используемый принцип накладывает некоторые требования к условиям испарения. Для того, чтобы «зафиксировать» атомы около их равновесных положений необходимо охлаждать изучаемый образец до криогенных температур. На практике используется диапазон от 15 до 80 К. Также необходимость детектировать, по возможности каждый атом, требует поддержания сверхвысокого вакуума не менее 10^{-9} Торр.

Для того чтобы иметь возможность восстанавливать положение атома в образце, необходимо измерять его координаты прилета на детектор. На сегодняшний момент наиболее приемлемым являются детекторы на основе линий задержки, также использующие микроканальные пластины (МКП) для увеличения сигнала от прилетевшего иона [22; 23]. Одним из важнейших параметров МКП является коэффициент открытой поверхности, который характеризует процент площади отверстий каналов к общей площади пластины. В настоящий момент наилучшим коэффициентом является 90% у японского производителя МКП «Hamamatsu Photonics» [24]. Этот параметр напрямую влияет на полноту и качество получаемой информации об образце.

Базовый метод восстановления X , Y и Z координат атомов в образце использует получаемые значениям X_d и Y_d – координат атомов

зарегистрированных на детекторе, и N – номер события детектирования атома [25]. Первым этапом рассматриваемого алгоритма 3D реконструкции является восстановление латеральных координат атомов в образце, то есть в плоскости детектора (X, Y) . Этого можно достичь путем проецирования координат, полученных с детектора, на область на поверхности иглы по формуле:

$$X = \frac{X_d}{\eta}; Y = \frac{Y_d}{\eta}, \quad (1.9)$$

где X_d и Y_d – координаты зарегистрированного иона на детекторе, а η рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{L}{\xi r_i}, \quad (1.10)$$

$$r_i = \frac{U}{k_f E}, \quad (1.11)$$

где ξ – фактор сжатия изображения (ICF), r_i – радиус поверхности, с которой был испарен атом, k_f – полевой фактор. Для вычисления координаты Z предполагается, что процесс испарения происходит постепенно, атом за атомом, слой за слоем. Таким образом, зная о приблизительном числе атомов, находящихся в одном слое, можно восстановить глубину, с которой испарился атом. Наиболее простой и широко распространенный метод расчета был предложен в работе Баса [25]. Он предлагает это делать в несколько этапов. Сначала рассчитывается элементарный сдвиг z_i по формуле (1.12), а затем проводится суммирование по i , для получения полного смещения i -ого атома по Z координате.

$$z_i = \frac{\Omega_i}{(V_i)^2} \left(\frac{(\delta k F)^2}{\zeta X_d Y_d \xi^2} \right), \quad (1.12)$$

где Ω_i – объем, приходящийся на i -й ион, F – напряженность поля, необходимая для испарения, V_i – потенциал в момент испарения, ζ – эффективность детектора, X_d, Y_d – координаты частицы на детекторе.

Алгоритм Баса удобен для учета изменения формы образца и его радиуса. Другой алгоритм, предложенный группой Блаветте и Вирпиллотом [26; 27], использует допущение, что во время испарения атомов детектор собирает данные с постоянного телесного угла. Данный алгоритм может применяться

при исследовании материалов с разными фазами. При этом важно отметить, что в случае существенных различий в значения полей испарений фаз оба алгоритма могут вносить значимые искажения в результат восстановления 3D координат атомов. К более ресурсоемким (требующим предварительных данных о форме образца) алгоритмам можно отнести способ, предложенный в работе Ларсона [28]. В данном алгоритме дополнительно используется изображение формы образца, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа перед началом АЗТ исследования.

Важно отметить, что представленная выше методика восстановления координат атомов является наиболее общей и достаточно простой. Ряд параметров в ней не являются константами и зависят как от условий проведения исследования, а также от параметров сбора данных, например, напряжения на образце. При этом в современных программных продуктах такие величины, как k_f или F (поле испарения материала образца), считаются константами в рамках одного анализа данных, хотя строго говоря не являются константами и могут меняться в зависимости от состава и структуры образца. В ряде работ было проведено определение характера зависимостей этих параметров от условий исследования или от материалов образцов.

Научная группа из университета г. Руан (Франция) показала [29], что полевой фактор необходимо рассматривать как переменную величину. Фиксация k_f приводит к существенным ошибкам в определении координат атомов. С помощью программного обеспечения LORENTZ 2D v9.0 [30] в работе Лои [31] проводилось моделирование влияния параметров восстановления на реконструкцию 3D объема АЗТ данных. Лои показал, что для атомно-зондового томографа с системой испарения типа «локальный электрод», геометрия вершины образца должна напрямую влиять на параметры восстановления данных.

Гаульт [29] и Хатцоглоу [32] проводили сравнение результатов восстановления координат, используя модельные данные и данные реальных исследований. В работе Хатцоглоу [32] получен характер зависимости k_f и ICF от напряжения U на образце. В ней было проведено моделирование испарения на модели, ранее предложенной Вирпиллотом в своей работе [33]. Было показано, что зависимость k_f от напряжения на образце носит экспоненциальный характер. А фактор сжатия изображения, в свою очередь, пропорционален кубическому корню из полевого фактор.

Полученные данные моделирования Вирпиллотом, показали хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными на установке типа LAWATAP [33].

Таким образом, можно заключить, что не смотря на заметные достижения и результативность, методика восстановления координат атомов в АЗТ постоянно совершенствуется и не является законченной.

1.4 Общие принципы работы атомно-зондового томографа

Исходя из широкого спектра задач по исследованию материалов существует несколько различных подходов к созданию установок атомно-зондовой томографии. Далее будут рассмотрены некоторые установки атомно-зондовой томографии в хронологическом порядке их создания, отражающие передовые разработки. Этот анализ позволит составить общую картину развития подобных приборов и определить современные тенденции развития разработок. В 1993 году во Франции был разработан один из первых приборов атомно-зондовой томографии (POSAP), позволяющий получать информацию о химической природе атомов исследуемого материала в совокупности с данными об их распределении [34]. Общая схема установки представлена на Рисунке 1.6. В данной установке использовался единственный на тот момент реально применяемый способ испарения - испарение с помощью высоковольтных импульсов. Была реализована прямопролетная геометрия, где образец находился прямо напротив детектора.

Позиционно-чувствительная детектирующая система состояла из следующих элементов: сетки нулевого потенциала, сборки из МКП, системы из 10 анодов и CCD камеры. По сравнению с современными детектирующими системами на основе линий задержки, данная система отличалась низким быстродействием из-за использования CCD камеры. Большое мертвое время являлось причиной низкой скорости работы CCD камер. Импульсное напряжение подавалось напрямую на образец вместе с постоянной его составляющей. На данной установке было получено разрешение по массе на полувысоте 300 атн. ед. Скорость сбора данных составляла примерно 2 иона/с. Площадь поперечного сечения исследуемого объема данных составляла примерно 5×5 нм.

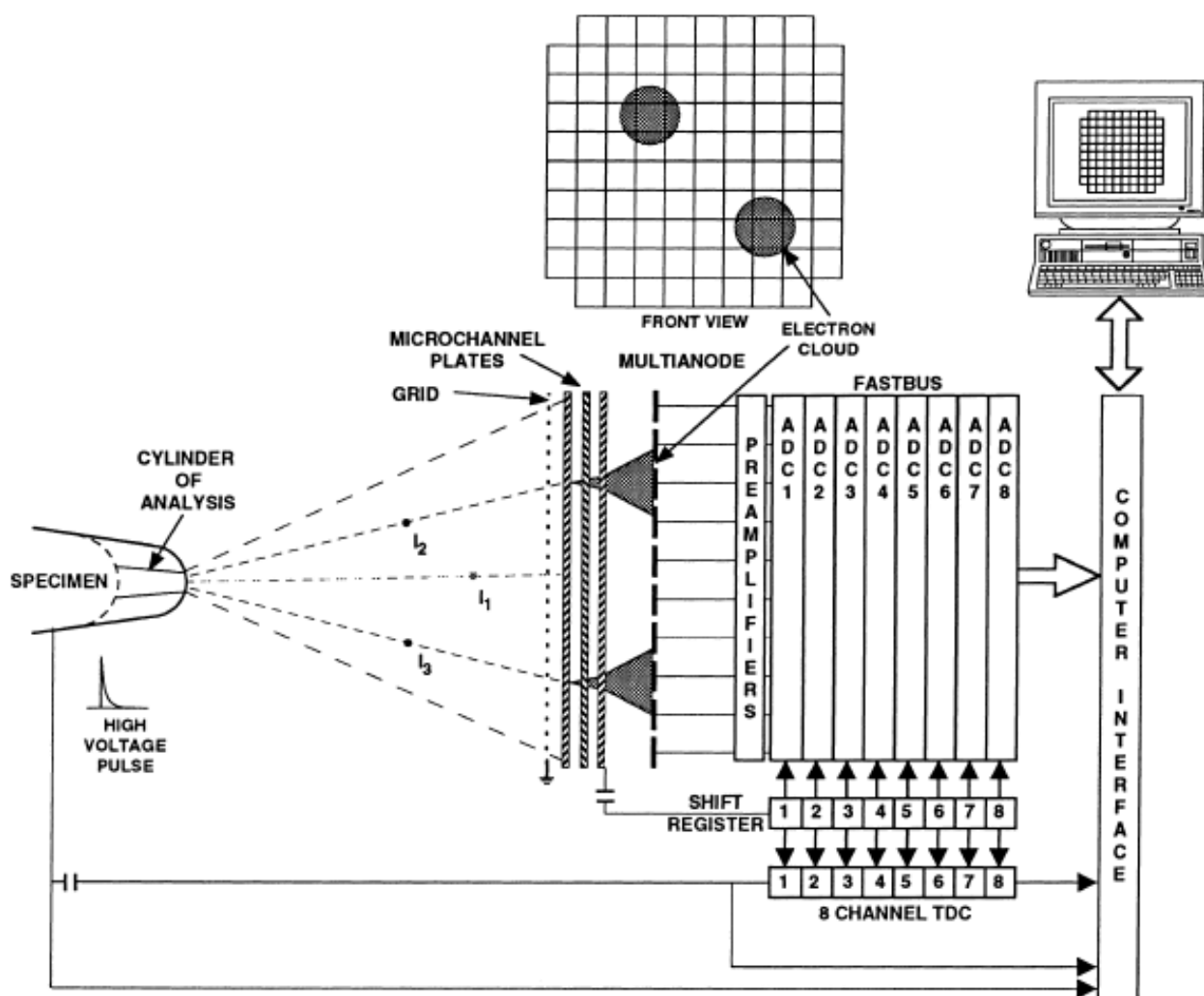


Рисунок 1.6 — Схема установки POSAP [34], Specimen - образец, Microchannel plates - микроканальные пластины, Grid - сетка, Multianode - мультианод, ADC - АЦП (аналого-цифровой преобразователь), High Voltage pulse - импульс высокого напряжения, Channel TDC - канал счета времени, Computer interface - интерфейс подключения к компьютеру

Одной из первых широко распространенных и успешно используемых установок был так называемый ECOTAP (Energy compensated optical tomographic atom probe) - томографический атомный зонд с компенсацией энергий и оптической системой детектирования. Его представила научному сообществу в 1998 году группа под руководством Серезо в Оксфорде [35] (Англия). В данной установке используется импульсный высоковольтный способ испарения. Основным преимуществом этого прибора являлась реализация системы компенсации разбросов энергий ионов (рефлектрона). Одним из основных факторов, влияющих на разрешение по массе при импульсном полевом испарении, является разброс энергий ионов,

возникающий из-за статистического разброса момента испарения ионов. Соответственно, для решения этой проблемы группа Серезо установила систему компенсации энергий типа «рефлектрон», известную в методе времяпролетной масс-спектрометрии. Импульсная добавка напряжения для осуществления контролируемого испарения подавалась на образец с помощью контр-электрода. Контр-электрод - кольцо, расположенное напротив образца на расстоянии примерно 4 мм.



Рисунок 1.7 — Внешний вид установки атомно-зондовой томографии ЕСОТАР (CAMECA).

Данная установка позволяла получать данные следующего качества:

- разрешение по массе на 50 % высоты ~ 500 ;
- разрешение по массе на 10 % высоты ~ 250 ;
- угол сбора данных 4-12 град;
- сечение объема данных $20 \times 20 \text{ нм}^2$.

Помимо реализации рефлектрона, данная установка имела стандартные для того времени технические характеристики:

- температура образцов 40-80 К;
- вакуум $< 1 \times 10^{-9}$ Торр;

- частота испаряющих импульсов 2 кГц;
- позиционно-чувствительный детектор с ССD камерой;
- напряжение на образце до 20 кВ;
- газо-инжекционная система;
- камеры хранения и загрузки образцов.

Установка типа ЕСОТАР производилась промышленно компанией САМЕСА. В ЕСОТАР была предусмотрена возможность получения автоионных изображений. Один из таких приборов был поставлен в ИТЭФ (Россия) в 2002 г. (Рисунок 1.7) [36].

В 2000-2010 годах появилась возможность использовать компактные лазерные системы испарения, обладающие необходимой стабильностью характеристик в течение длительного времени работы. С этого момента стало возможным развивать метод лазерного испарения в атомно-зондовых томографах. Например, в 2007 году группа под руководством Шмитца [37] представила установку атомно-зондовой томографии с 2-мя типами испарения (лазерное и высоковольтное импульсное) и с 3-мя различными относительными расположениями образца и детектора (для варьирования длины пролета, угла сбора данных, возможности использовать рефлектрон). На Рисунке 1.8 представлена схема расположения детекторов и вакуумных объемов данной установки.

В установке, собранной научной группой Шмитца, лазерный луч находится под острым углом к оси образца. При этом в случае лазерного испарения используется прямопролетная геометрия (положение детектора №1 и №2 на Рисунке 1.8), два различных расстояния от детектора до образца позволяют менять угол сбора данных и длину пролета, что определяет объем собираемых данных и величину разрешения по массе. В случае полевого испарения образец вместе с криосистемой поворачивается в сторону рефлектрона, который используется для компенсации энергий ионов при импульсно-полевым испарении. Также, помимо основного вакуумного объема с образцом и детекторами, в состав установки входят загрузочная камера и камера хранения образцов с соответствующими штоками для перемещения образцов. Для поддержания вакуума $1-2 \times 10^{-10}$ мбар используются турбомолекулярные насосы со скоростями откачки 500/250/70 л/с. Как уже выше было указано, в данной установке имеется возможность поворачивать образец на 360° вокруг вертикальной оси и $\pm 45^\circ$ относительно горизонтальной

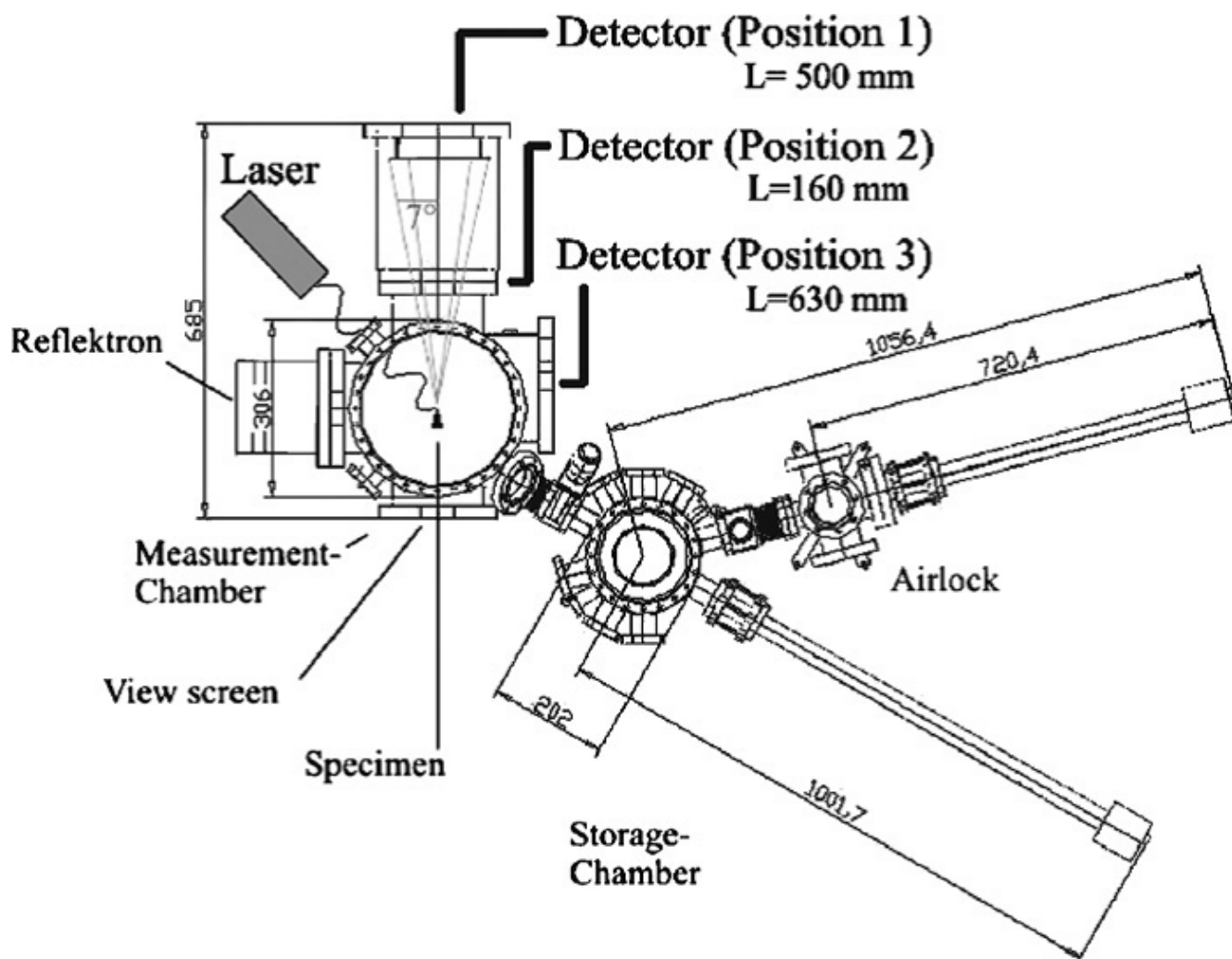


Рисунок 1.8 — Схема вакуумных объемов и положения детектирующих систем АЗТ установки, разработанной группой Шмитца (вид сверху установки) [37]. Laser - лазер, Specimen - образец, Storage chamber – камера хранения образцов, View screen - смотровое окно, Airlock - камера загрузки, Measurement chamber - анализационный объем, Reflektron - рефлектрон, Detector - детектор. Все размеры на схеме указаны в миллиметрах

оси. Охлаждение образца обеспечивается с помощью двухступенчатой криосистемы Rigon с минимальной температурой 25 К. В ходе проведения исследований различных образцов на данной установке было показано, что она имеет следующие характеристики:

- угол сбора данных до 39 °;
- разрешение по массе на 50 % высоты ~ 300 ;
- сечение объема данных $50 \times 50 \text{ нм}^2$;
- среднее количество собранных данных ~ 5 млн.

В 2002-2003 годах была представлена первая установка с так называемым локальным электродом LEAP (см. Рисунок 1.9). Наличие локального электрода

обеспечивало преимущество по качеству данных над большинством остальных установок и определяло дальнейшее развитие именно данного семейства установок [38]. Локальный электрод позволяет кратно уменьшить напряжение, требуемое для испарения, за счет уменьшения диаметра электрода до 10 - 100 мкм. Это позволяет увеличить время пролета ионов, что увеличивает разрешение по массе. Также более низкое напряжение создает меньше внутренних напряжений в образце, что уменьшает вероятность слома образца в ходе исследования. Позднее, в 2006 г., в LEAP появилась возможность устанавливать и лазерную испаряющую систему. В таком случае постоянное напряжение по-прежнему подавалось на локальный электрод, что обеспечивало высокое разрешение по массе и более «мягкие» условия испарения.

Помимо системы испарения, данные установки отличаются наличием улучшенной версии позиционно-чувствительного детектора на основе линий задержки. Вопрос детектирования как можно большего процента испарённых ионов, а также мультисобытий, является одним из ключевых, так как он влияет на чувствительность прибора и на точность определения концентраций. С целью улучшения точности детектирования в установках LEAP используется дополнительный анод к уже двум имеющимся на детекторе. Таким образом, данная детектирующая система позволяет различать наибольшее число мультисобытий из существующих позиционно-чувствительных детекторов, применяющихся в АЗТ.

Вакуумная система на LEAP построена по наиболее распространенной схеме двух вакуумных камер (загрузочная и анализационная). Но если камера проведения анализа или камера хранения по функционалу практически не отличаются от аналогичных установок, то камера загрузки может быть оборудована специальной системой плазменной очистки локальных электродов для продления срока их службы. Вакуум 2×10^{-10} мбар в анализационном объеме обеспечивают как турбомолекулярные насосы, так и ионный насос с опцией титаново-сублимационного насоса. Все вакуумные объемы приспособлены для отжига при температуре ~ 150 °С.

Как уже упоминалось, на LEAP может быть установлена как импульсно-полевая, так и лазерная системы испарения. Также существует возможность заказать установку с 2-мя типами систем испарения. Соответственно, во всех случаях, когда присутствует полевая система испарения, установка дополняется системой компенсации энергий ионов.

Процент детектируемых ионов составляет 50 % для установки с энергокомпенсирующей системой и 80 % для системы с прямопролетной геометрией. Порог чувствительности к детектированию элементов малых концентраций в анализируемом образце находится на уровне 3-7 ppm (частиц на миллион). Импульсный источник напряжения может генерировать импульсы с амплитудой до 1400 В. Частота следования импульсов может составлять до 500 кГц. Постоянное напряжение на образце может варьироваться до 15 кВ. Лазерная испаряющая система может работать на частотах вплоть до 2 МГц. Длительность лазерного импульса - менее 1 пс. Диаметр пучка лазера принимает значения от 3 до 10 мкм, в зависимости от настройки фокусировки. В силу малости диаметра пучка, а также для повышения стабильности условий испарения в процессе эксперимента, программа управления установкой в ходе сбора данных периодически проводит автоматическую проверку наведения пучка.



Рисунок 1.9 — Внешний вид установки атомно-зондовой томографии LEAP 3000X [39]

Получаемое разрешение по массе на установках сильно зависит от исследуемого материала и типа испарения. Как правило, разрешение по массе на полувысоте для лазерного испарения не опускается ниже 500. Для вариантов с импульсным высоковольтным испарением разрешение по массе на полувысоте

составляет примерно 400-1000. Угол сбора данных также сильно зависит от материала и условий исследования, но максимальное заявленное сечение получаемого объема составляет 250×250 нм.

В настоящий момент коммерчески доступны только две конфигурации установки атомно-зондовой томографии CAMECA LEAP 6000 (Invisio 6000) и CAMECA EIKOS. LEAP позиционируется как наиболее полный и многофункциональный инструмент для широкого круга самых передовых научных задач. Он может быть оснащен лазерным, либо полевым испарением, а также одновременным испарением с помощью и лазера и импульсного напряжения. Данная установка может быть дополнена криогенной съемной загрузочной камерой [40], которая позволяет исследовать жидкие объекты в замороженном состоянии [41]. Длина волны лазерной системы составляет 257,5 нм. EIKOS позиционируется как простая и менее требовательная к квалификации персонала и к пробоподготовке установка. Одним из основных её применений предполагается промышленность. Ниже на Рисунках 1.10 и 1.11 представлен внешний вид EIKOS и LEAP 6000 соответственно.



Рисунок 1.10 — Внешний вид установки атомно-зондовой томографии EIKOS [42].



Рисунок 1.11 — Внешний вид установки атомно-зондовой томографии LEAP 6000 [43]

Среди современных разработок также стоит отметить попытки создания комплексных устройств, включающих в себя комбинацию атомно-зондового томографа и другой аналитической установки или методики. В качестве второй установки может выступать СЭМ с ФИП, как в концепции группы Штендера [44], или сканирующий туннельный микроскоп, как в концепции группы Умемуры [45]. Также для ряда задач, например, для изучения динамики каталитических процессов, атомно-зондовые томографы могут оснащаться дополнительными газовыми реакторами [46].

1.5 Влияние условий испарения на томографические атомно-зондовые данные

Контролируемое лазерное испарение атомов в АЗТ обеспечивается рядом факторов, в том числе: высоким подпороговым электростатическим полем на образце, периодическим воздействием лазерного излучения, формой образца, низкой температурой образца и вероятностным характером процесса десорбции и ионизации атомов. Каждый из приведенных факторов может

влиять на качество получаемых АЗТ данных. Очевидным требованием к сбору и обработке АЗТ данных является получение максимально корректных и достоверных результатов АЗТ анализа. Ввиду того, что АЗТ является разрушающим методом исследования, то качеством данных можно считать наилучшие значения разрешения по массе, точность восстановления 3D координат и наименьшее количество артефактов. Соответственно, это требует изучения зависимости качества данных от условий исследования. Далее будут рассмотрены основные используемые подходы к получению характерных зависимостей качества АЗТ данных от параметров и условий испарения.

Исходя из описанных в разделе 1.1 выражений для вероятности испарения и для высоты энергетического барьера для десорбции и ионизации атома (см. формулы (1.5) и (1.6)) можно сделать вывод, что температура образца, приложенное электрическое поле и свойства материала образца являются основными факторами, влияющими на процесс испарения.

Для описания способности материала к испарению используется понятие поля испарения [8] (см. формула (1.5)). Очевидно, что в случае многокомпонентного материала с наноразмерными особенностями (кластеры или фазы) поле испарения для образца в целом является некоторой комбинацией локальных полей испарения для матрицы и частицы, и полей испарения для каждого элемента из состава материала. Поэтому сложно оценить необходимое точное значение поля для испарения. Обычно в этом случае исследователям необходимо провести предварительные калибровочные исследования. В процессе такой работы проводится сбор АЗТ данных при различных параметрах испарения, с последующим определением наиболее оптимальных.

Как выше было сказано, условия испарения можно менять, варьируя некоторые параметры исследования, например, температуру образца и мощность лазерного излучения (в случае использования лазерного испарения). В работе группы Ту [47] приведен достаточно информативный и подробный пример подбора параметров исследования модельного сплава Ni-Al-Mo. Изучены зависимости детектируемых концентраций элементов от мощности лазера и температуры образца. Все исследования проведены при постоянной скорости испарения. Продемонстрировано, что в случае повышения мощности лазерного излучения, разрешение по массе увеличивается. Это можно объяснить тем, что в случае низкой мощности лазера, из-за медленного

остывания АЗТ образца после нагрева лазерным излучением, сохраняется высокая вероятность испарения атома на большем промежутке времени, чем при высокой мощности лазера. К негативным эффектам большой мощности можно отнести большую вероятность появления молекулярных ионов и гидридов (подробное объяснение можно найти в [2]). На Рисунке 1.12 показан пример сравнения масс-спектров при различных условиях испарения.

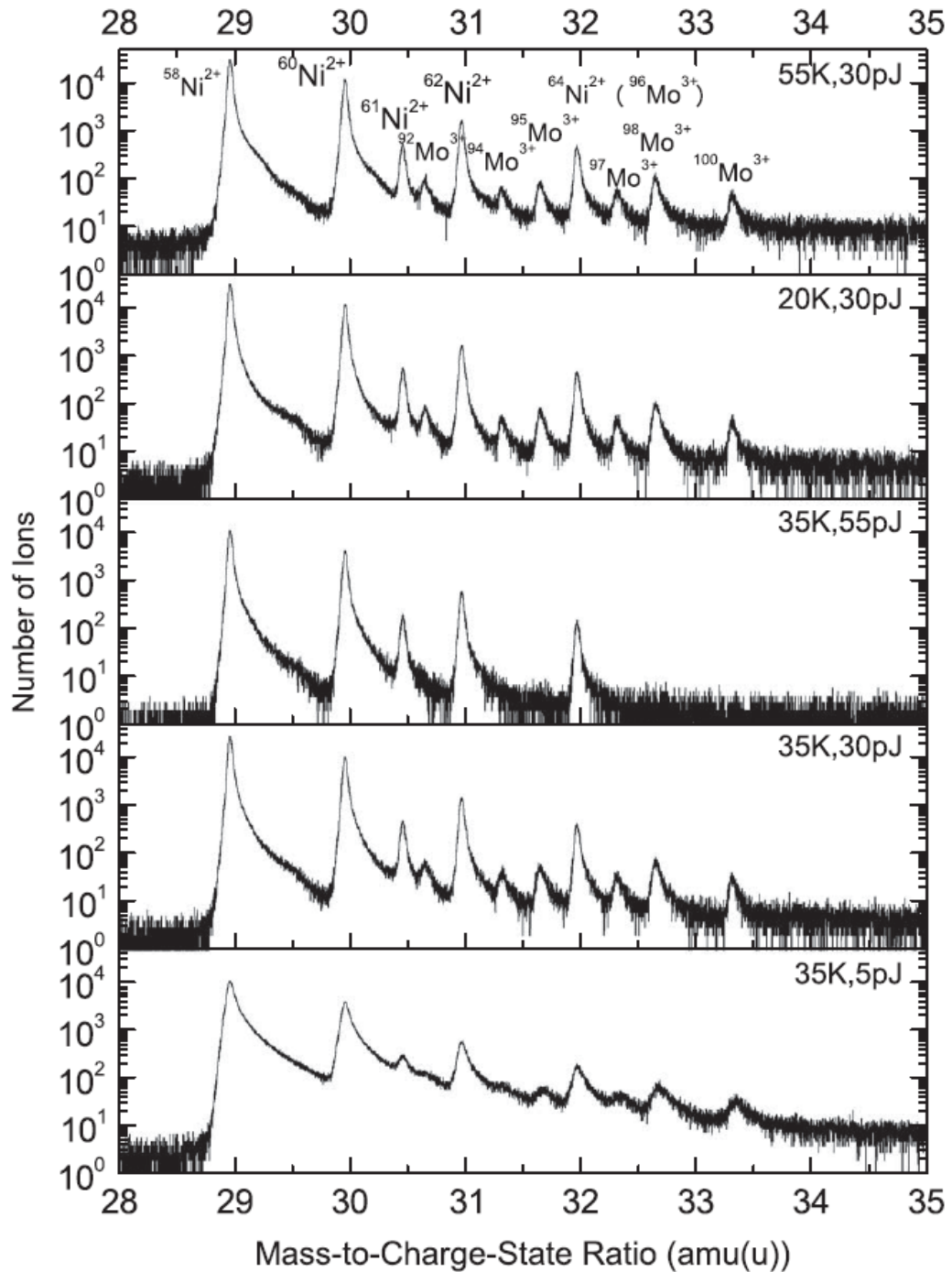


Рисунок 1.12 — Сравнение масс-спектров при различной мощности лазера (сверху-вниз 30, 30, 55, 30, 5 пДж) и температуре (55, 20, 35, 35, 35 К) образца сплава Ni-Al-Mo [47]

В работе Ту [47] показано, что изменение базовой температуры образца приводит изменению соотношения зарядностей элементов при изменении мощности лазерного излучения, что будет важно для контроля условий испарения. При этом базовая температура образца практически не вносит искажений в измеряемые концентрации элементов.

Стоит отметить, что слишком высокая мощность лазерного излучения может приводить к ухудшению точности восстановления 3D координат. В работе [48] показано, что при избыточной мощности лазера происходит падение пространственного разрешения вследствие перегрева образца (см. Рисунок 1.13).

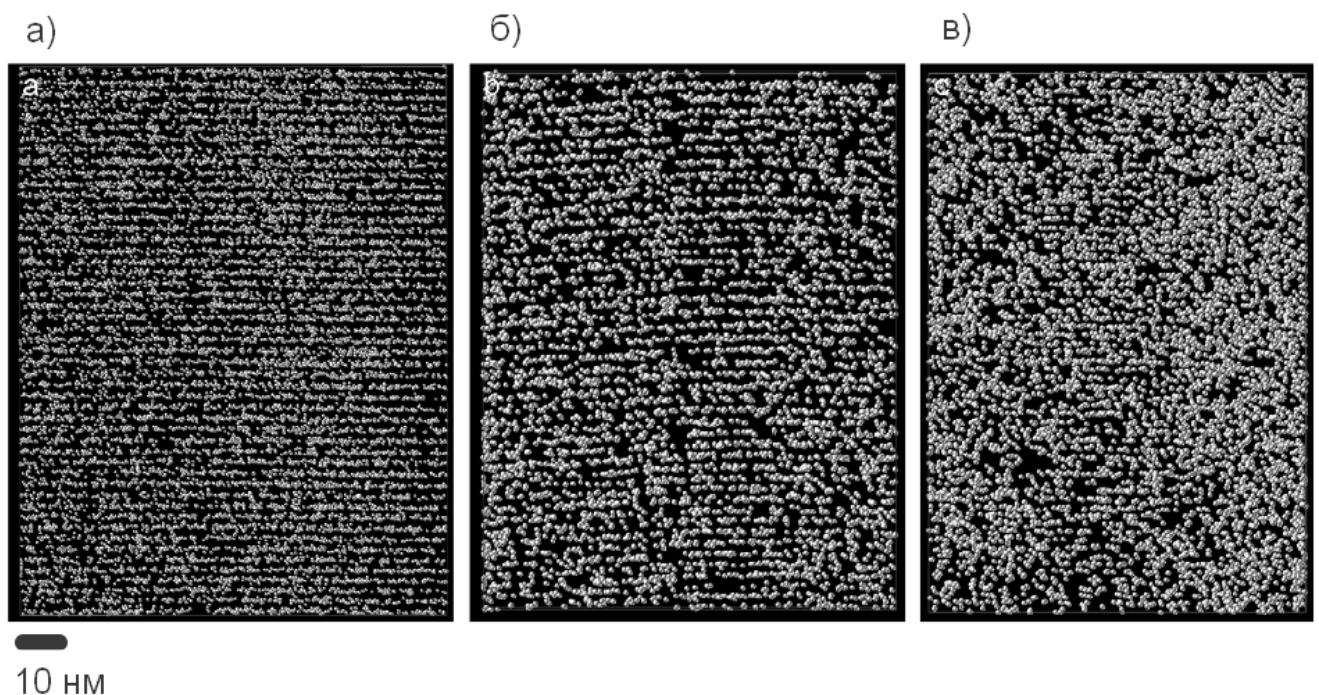


Рисунок 1.13 — Срез 3D изображений образца из W, полученных при трех энергиях импульса лазера – 0.4 (а), 1.6 (б) и 2.0 (в) нДж, соответственно [48]

Как отмечалось ранее, необходимое поле испарения может изменяться также с помощью температуры. Поэтому при лазерном испарении важнейшую роль для получения более качественных данных играет скорость охлаждения образца после воздействия лазерного импульса и эффективность адсорбции энергии лазера образцом. В работе группы Веллы [49] для кремниевого образца с помощью моделирования показана зависимость плотности адсорбируемой энергии на поверхности образца в зависимости от расстояния до кончика образца для двух разных углов раствора АЗТ образца-иглы.

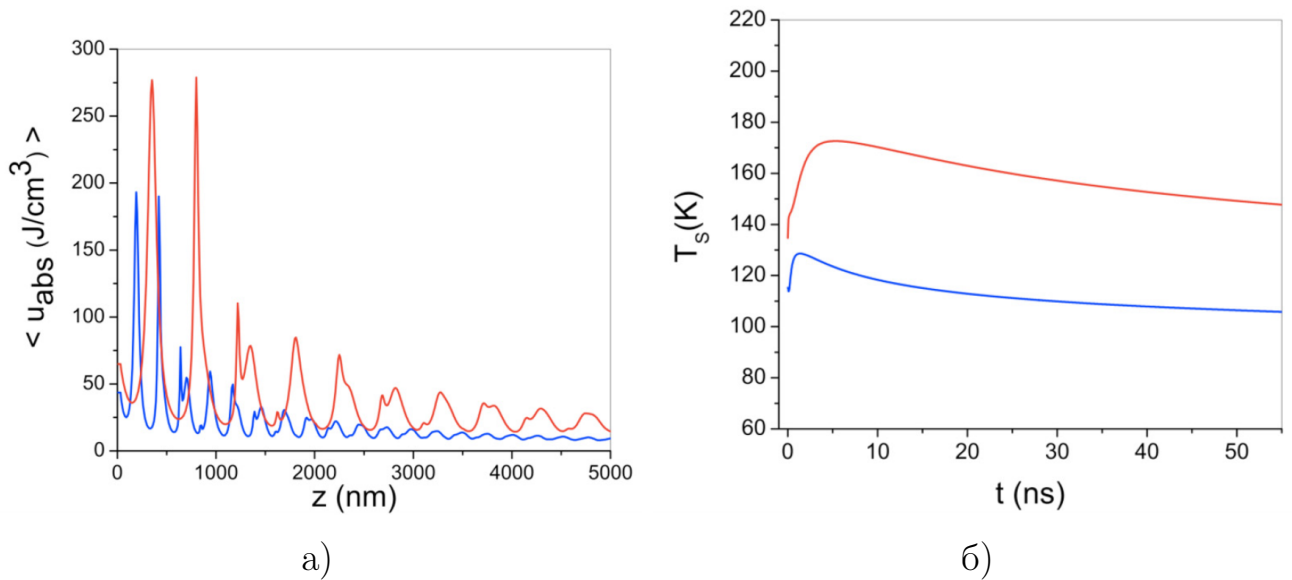


Рисунок 1.14 — а) - Зависимость плотности адсорбированной энергии на поверхности образца от расстояния до кончика образца для двух иголок с разным углом раствора (ноль - кончик образца): красная линия - 6°, синяя - 13.6°. б) - Зависимость температуры поверхности образца от времени для тех же двух образцов [49]

На Рисунке 1.14 видно два основных момента, которые играют важную роль в скорости охлаждения образца. Во-первых, максимум интенсивности расположен на некотором расстоянии от кончика образца, соответственно для более тонкого образца (красная линия) тепло «дойдет» до кончика медленнее, чем для образца с большей конусностью (синяя линия). Во-вторых, максимумы для более "тонкого" образца (красная линия) имеют большую интенсивность. Оба этих фактора приводят к тому, что образец с меньшим углом раствора (синяя линия) будет медленнее нагреваться и дольше остывать, что приведет к ухудшению масс-спектра. Данный эффект наглядно показан на Рисунке 1.15.

Также стоит отметить, что на качество масс-спектра влияют: скорость испарения [50], длина волны лазерного излучения и радиус закругления кончика образца [51], а также и некоторые другие факторы (частота лазера, ионно-фокусирующие системы, конструкция держателя образцов, локальный электрод, диаметр пучка лазерного излучения и т.д.). При этом в процессе исследования может изменяться состав исследуемой области образца, например, при испарении разных фаз или многослойных материалов. Большое число параметров исследования, влияющих на получаемые данные, делает задачу контроля условия испарения сложной и уникальной для каждой

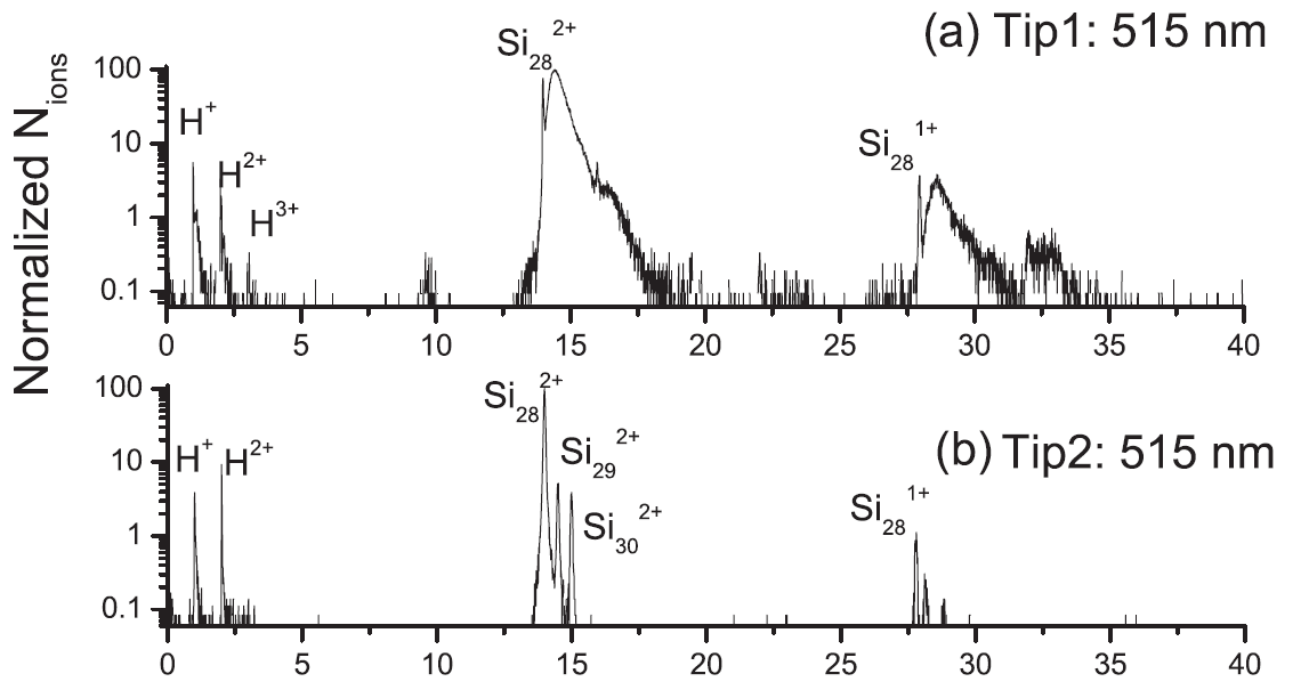


Рисунок 1.15 — Сравнение масс-спектров при различном угле раствора образца из кремния. (a) - образец с углом раствора 6° , (b) - 13.6° [49]

из конструкций атомно-зондовых установок, а в некоторых случаях и для каждого исследуемого материала.

Для оценки качества данных АЗТ исследователи зачастую пользуются одной, двумя или тремя метриками. Какого-либо общего подхода к сравнению и оценке качества атомно-зондовых данных не выработано. Наиболее распространенная оценка «хороших» или «плохих» условий испарения основывается на получении ожидаемых концентраций химических элементов и приемлемого разрешения по массе. Например, в вышеупомянутой работе группы Ту [47] приводятся графики зависимостей концентрации от мощности лазерного излучения и от температуры образца (Рисунок 1.16). Получение таких зависимостей является наиболее часто встречающейся методикой подбора параметров исследования.

Как видно, отклонение детектируемых концентраций элементов от истинных значений велико при малой энергии импульса, и уменьшается при ее возрастании. В рассмотренных случаях оптимальная мощность для оценки концентраций выбрана примерно в середине диапазона мощности лазерной системы, где ошибка одновременно по трем элементам сплава наименьшая. Тем не менее утверждается, что с возрастанием мощности лазера разница в полях испарения элементов, составляющих материал, уменьшается, что

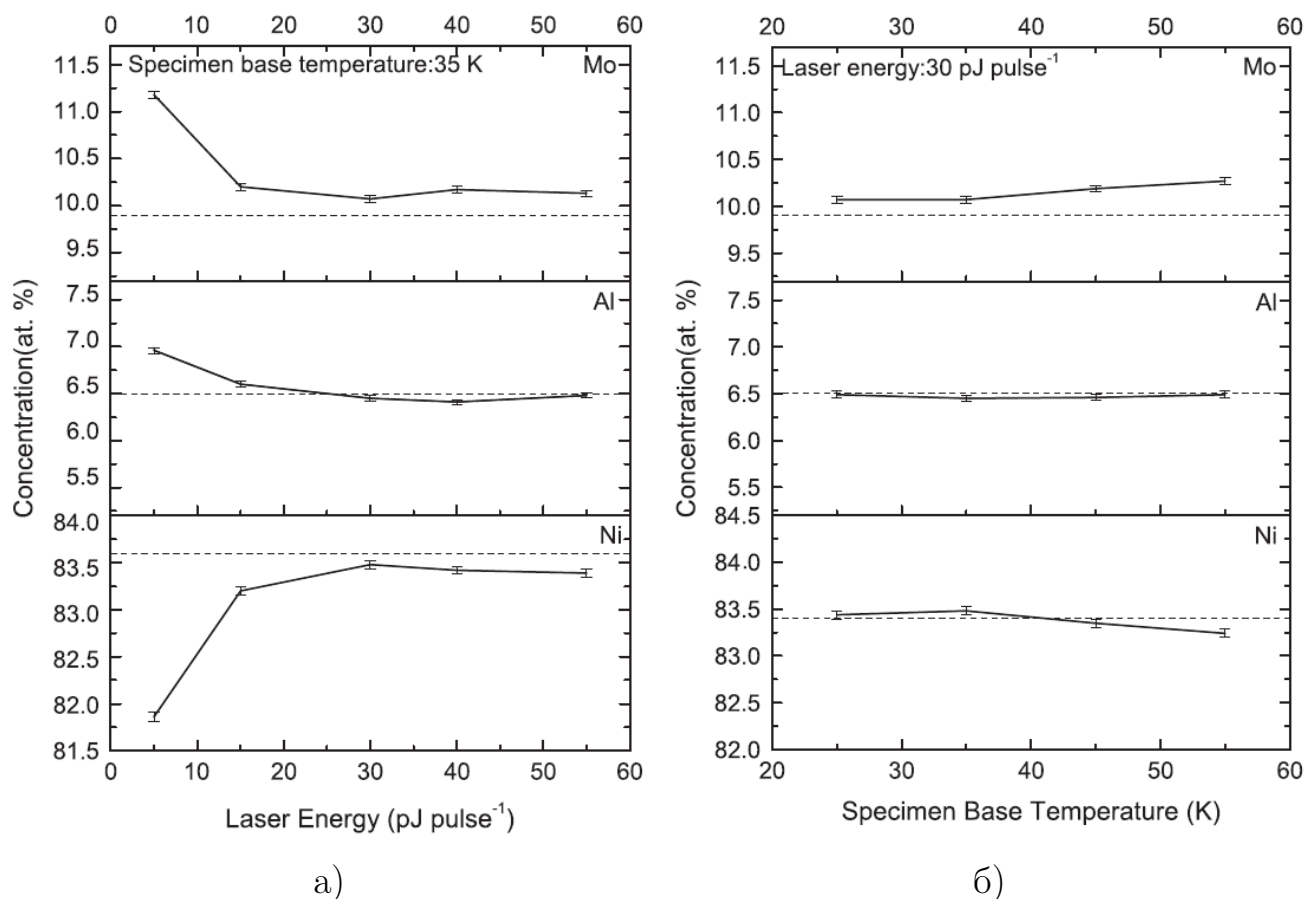


Рисунок 1.16 — а) Зависимость детектируемой концентрации от мощности лазерного излучения. б) Зависимость детектируемой концентраций от базовой температуры образца [47]

благоприятно сказывается на точности определения концентраций. Но, как уже было отмечено, мощность ограничена сверху эффектами поверхностной миграции, а также артефактами испарения, влияющими на детектируемые концентрации (например, за счет испарения молекулярных ионов [47]). Поэтому энергия импульса, с целью улучшения разрешения по массе и точности определения концентраций, должна выбираться максимально возможной в пределах, ограниченных эффектами перегрева образца [47]. Также следует отметить, что, в случае исследования диэлектрических включений в металлах, для достижения точного стехиометрического состава, необходимо несколько снижать энергию импульса, по сравнению со случаем исследования металла без таких включений [52].

Важно отметить, что напрямую контролировать детектируемые концентрации элементов в материале довольно сложно, так как перед получением точных значений концентраций необходимо провести многоэтапную обработку данных. Такую обработку практически невозможно проводить во

время исследования. Соответственно, необходим подбор других метрик или косвенных зависимостей качества данных от параметров исследования. Также стоит отметить, что для повторяемости результатов важно оперировать теми параметрами и характеристиками, которые могут быть рассчитаны независимо от конструкции и типа установки (единственное ограничение - сравнение желательно проводить при одинаковом типе испарения).

В свою очередь разрешение по массе очень легко рассчитывать, поскольку всегда можно оценить ширину тех или иных пиков на масс-спектре, вне зависимости от качества обработки данных. Очень часто в работах данная метрика используется как показатель качества данных при сравнении установок [53]. При этом данная метрика может не учитывать значения концентраций или качество 3D восстановления координат.

В недавних исследованиях наиболее удобным выбором метрики для сравнения условий испарений предлагается соотношение зарядностей для одного или нескольких элементов [8; 47; 54; 55]. В некоторых работах данную метрику можно увидеть под аббревиатурой CSR (charge state ratio - соотношение зарядностей), в которой вычисляется как отношение E^{n+}/E^{m+} , где - химический элемент, n и m - величины заряда ионов. К преимуществам метрики CSR можно отнести следующие особенности:

- CSR связан с полем на поверхности образца. Эта связь была впервые оценена в работе [56].
- В рамках одного исследования может быть оценена скорость изменения радиуса кончика образца.
- Можно проводить сравнение условий испарения для разных образцов одного материала, что довольно сложно сделать другим способом, поскольку необходимо учитывать напряженность поля, энергию лазерного импульса или величину импульса напряжения.
- CSR можно рассчитывать как для всего образца, так и локально для небольшой области образца (например, вокселя), что позволяет в ряде случаев устанавливать взаимосвязи между локальным полем и локальным изменением состава.
- Соотношение зарядностей позволяет сравнивать исследования, проведенные на разных установках и разными пользователями.

Помимо соотношения зарядностей в исследованиях могут использоваться другие параметры для оценки качества данных. Один из наиболее важных

параметров - доля мультисобытий [57]. Число мультисобытий опосредованно дает возможность оценить качество испарения. Формально, чем больше доля мультисобытий - тем менее оптимальны условия испарения. К минусам такой метрики можно отнести высокую зависимость от качества восстановления данных [58]. Высокая доля мультисобытий не обязательно свидетельствует о плохих условиях испарения, например, для материалов с большой долей Бора в составе характерны всегда большие значения доли мультисобытий.

В качестве дополнительных метрик оценки качества данных могут использоваться следующие: количество шума в определенном промежутке масс-спектра [57], точность 3D восстановления [53], скорость испарения [50].

1.6 Основные результаты по главе 1

В главе были изложены теоретические основы метода атомно-зондовой томографии. Описана общая схема проведения эксперимента и подробно описаны узлы типичной установки атомно-зондовой томографии. Показана важность выбора условий проведения исследований, в том числе описаны основные используемые метрики качества АЗТ данных. Сведения, описанные в рамках данной главы, легли в основу разработки атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D, конструкция и принцип работы которого описывается далее.

Глава 2. Разработка прототипа атомно-зондового томографа с лазерным испарением

2.1 Общая схема установки

Как уже было сказано в первой главе наиболее значимым различием между конфигурациями установок АЗТ является выбранный тип испарения. Если используется сугубо полевой тип испарения, то появляется необходимость использовать различного рода системы компенсации энергий ионов. Это значительно усложняет разработку установки, а также требует наличия дополнительного узла (рефлектрона - системы компенсации разброса энергий ионов) и сложного расчета взаиморасположения образца, испаряющего контр-электрода, рефлектрона и детектирующей системы. Для разработки ПАЗЛ-3D [59] было выбрано испарение с помощью лазерной системы, для которого достаточно прямопролетной геометрии. Лазерное испарение обладает дополнительным преимуществом в возможности испарять полупроводящие и часть непроводящих материалов. Также прямопролетная геометрия обеспечивает в общем случае больший угол сбора данных, чем системы с рефлектроном (за исключением систем типа «сферическое зеркало»). Надо отметить, что выбор испарения с помощью лазера накладывает дополнительные требования по вводу лазерного излучения внутрь анализационного объема и взаиморасположения окна для лазера и образца, так как необходимо прямое попадание лазерного излучения на кончик образца.

Выбранная прямопролетная геометрия позволяет довольно легко оценить при разработке разрешение по массе, используя формулу (1.8). Исходя из литературных данных (см. Глава 1.4), диапазон возможных длин пролета ионов составляет от 11 до 25 см. В Приложении А были рассчитаны разрешения по массе для различных длин пролета. Ниже в Таблице 2.1 для выбранного расстояния пролета 180-185 мм приведены значения разрешения по массе для иона массой с 30 а.е.м., с разбросом измерения времени пролета в 0,5 нс и в 1 нс. Оценка диапазона возможных разрешений по массе для разрабатываемого прибора была проведена при наименьшем и наибольшем из возможных разбросов времен пролета ионов. С учетом стандартных

комплектующих вакуумной системы установки, расстояние между кончиком образца и детектором в ПАЗЛ-3D было выбрано 183 мм.

Таблица 2.1 — Сравнение разрешения по массе для иона при различных ускоряющих напряжениях на образце

Длина пролета, мм	Разброс времени пролета, нс	Напряжение, кВ	Разрешение по массе, отн. ед.
180-185	1	1	570
180-185	1	3	329
180-185	1	5	255
180-185	1	10	180
180-185	0,5	1	1140
180-185	0,5	3	658
180-185	0,5	5	510
180-185	0,5	10	360

Как видно из Таблицы 2.1 установка АЗТ ПАЗЛ-3D в идеальных условия будет способна различать пики на масс-спектре, отстоящие друг от друга на расстоянии от 0,01 а.е.м до 0,08 а.е.м. (оценка разрешающей способности сделана на основе значений разрешения по массе). Такое качество масс-спектра более чем достаточно для распознавания практически любых элементов и их изотопов. Полученное разрешение по массе соответствует разрешению по массе зарубежных установок аналогичной конфигурации. На Рисунке 2.1 представлена схема расположения образца, детектирующей системы, криогенной системы и лазерной системы в ПАЗЛ-3D.

Другим преимуществом прямопролетной схемы установки является использование простых алгоритмов восстановления данных. Поскольку в приборе отсутствуют системы отклонения ионов, то траектории пролета можно рассчитывать, не прибегая к сложным вычислениям электрических полей на пути пролета иона.

Для проектирования компоновки вакуумных объемов и деталей держателя образцов использовалась система автоматизированного проектирования (САПР) CATIA (Dassault Systemes). К преимуществам данной системы можно отнести: одно из лучших ядер 3D проектирования, возможность быстро и удобно оперировать сборками в сотни деталей. Ниже на Рисунке 2.2 показан изометрический вид установки в САПР.

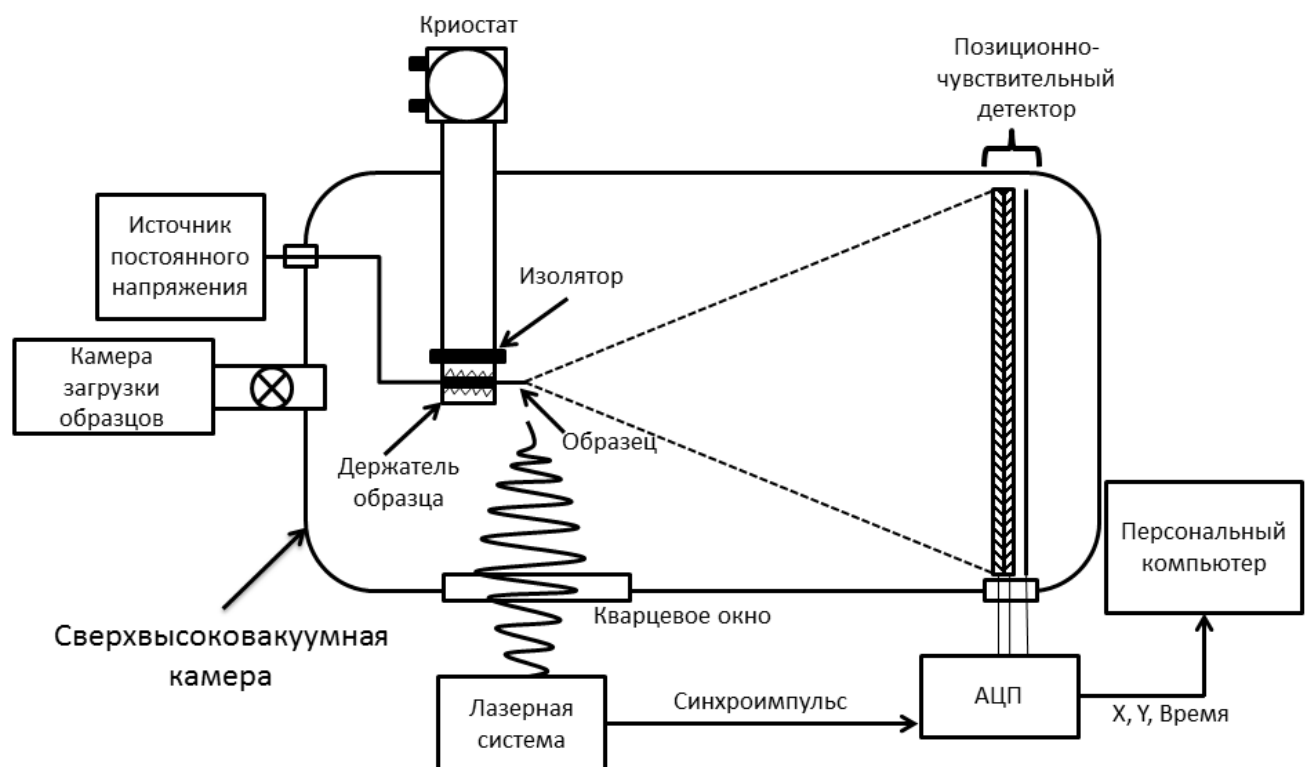


Рисунок 2.1 — Схема прототипа атомного зонда ПАЗЛ-3D с лазерным испарением и детектором на линиях задержки

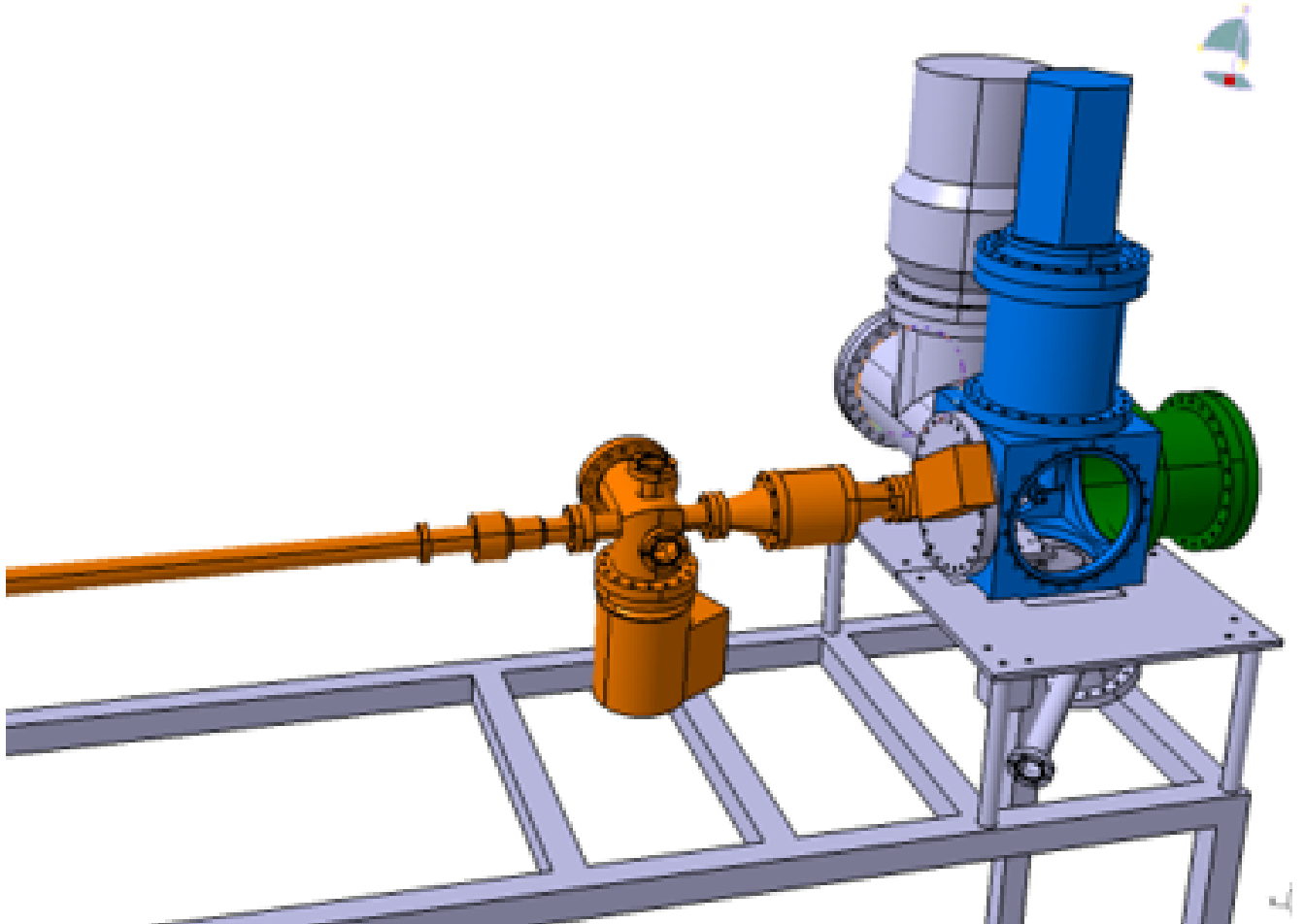


Рисунок 2.2 — Внешний вид установки ПАЗЛ-3D в системе САПР CATIA на одном из этапов разработки. Оранжевым цветом выделена камера загрузки с транспортным штоком и шибером, синим - криосистема и часть анализационного объема, зеленым - фланец с расположенной внутри вакуумной частью детектирующей системы

Как и любой современный микроскоп, установка АЗТ нуждается в специальном программном обеспечении. Причем необходима разработка собственного ПО управления установкой и сбора на ней данных. Также требуется разработка собственного ПО для восстановления данных.

2.2 Вакуумная и криогенная системы

Одна из основных и важнейших систем в атомно-зондовом томографе - вакуумная система. В АЗТ необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум для работы детектора и для того, чтобы отсутствовали эффекты взаимодействия испаренных ионов с остаточным газом. В общем случае, чем выше вакуум создает система, тем лучше. Минимально необходимый уровень вакуума считается равным 10^{-7} Торр. Но обычно стараются поддерживать от 10^{-9} Торр для уменьшения уровня детектируемого шума. Для некоторых материалов уровень вакуума критически важен, например, для исследования образцов, в составе которых есть водород или титан.

Ввиду необходимости высокого вакуума система имеет 2 камеры: загрузочную и анализационную. Анализационная камера находится всегда в откаченном состоянии. Откачка вакуумных объемов производится с помощью двух- и трех-ступенчатых систем насосов. В установке ПАЗЛ-3Д форвакуумная часть системы представлена двумя спиральными сухими насосами Edwards XS35, которые обеспечивают разрежение порядка 10^{-3} Торр. Далее на загрузочной камере высокий вакуум обеспечивается турбомолекулярным насосом Pfeiffer Vacuum HiPace 300. Уровень вакуума в загрузочной камере находится в пределах от 10^{-7} до 10^{-9} Торр. Откачку анализационного объема обеспечивают два последовательно установленных турбомолекулярных насоса Pfeiffer Vacuum HiPace 80 и Pfeiffer Vacuum HiPace 1200, которые позволяют поддерживать вакуум до 10^{-11} Торр (при включенной криогенной системе). На Рисунке 2.3 представлен внешний вид установки ПАЗЛ-3Д. Измерение уровня вакуума производится с помощью вакуумметров Thyracont VSH.

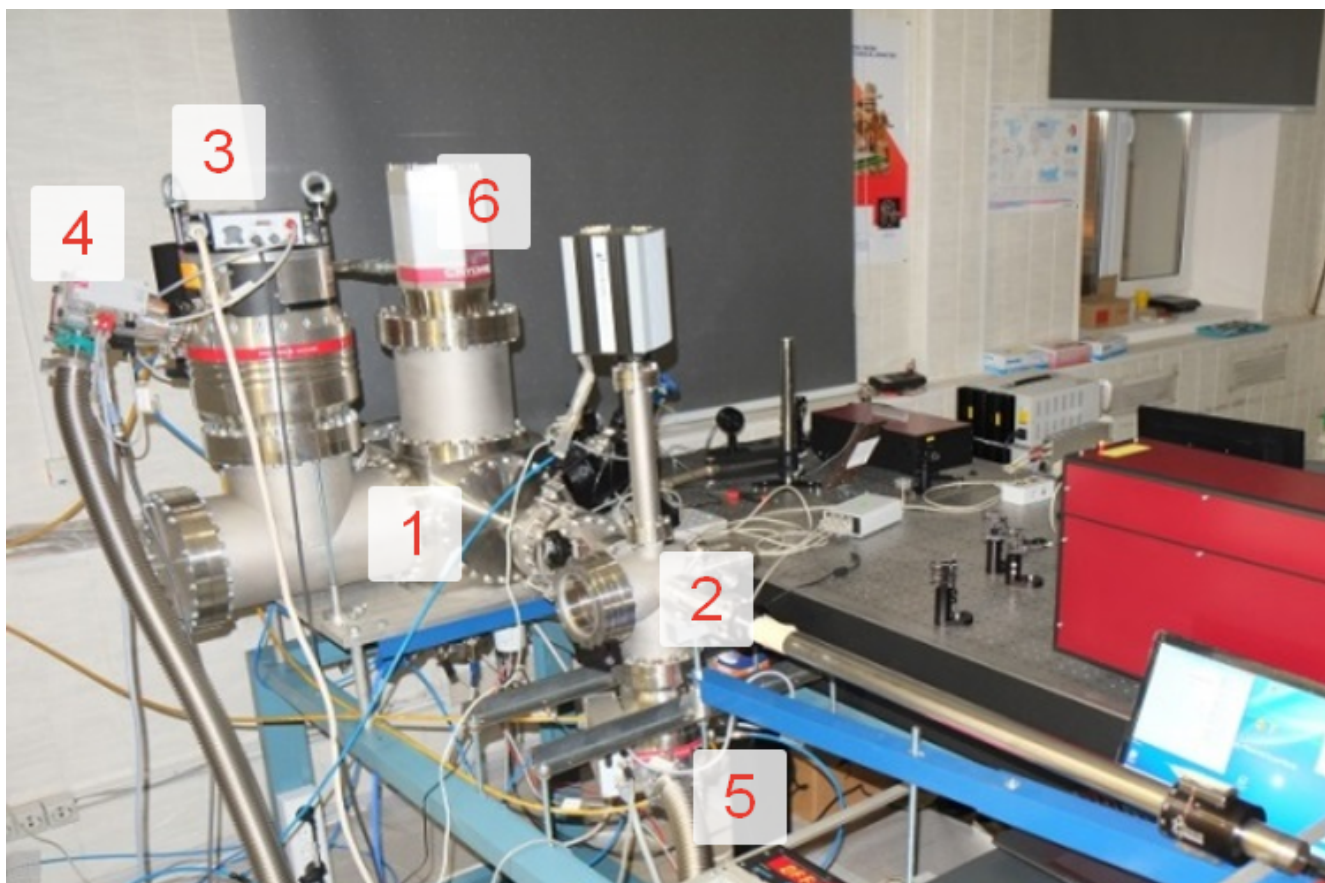


Рисунок 2.3 — Внешний вид установки ПАЗЛ-3D. 1 - анализационный объем, 2 - загрузочная камера, 3 - турбомолекулярный насос Pfeiffer Vacuum HiPace 1200, 4 - турбомолекулярный насос Pfeiffer Vacuum HiPace 80, 5 - турбомолекулярный насос Pfeiffer Vacuum HiPace 300, 6 - криогенная система CryoMech PT805

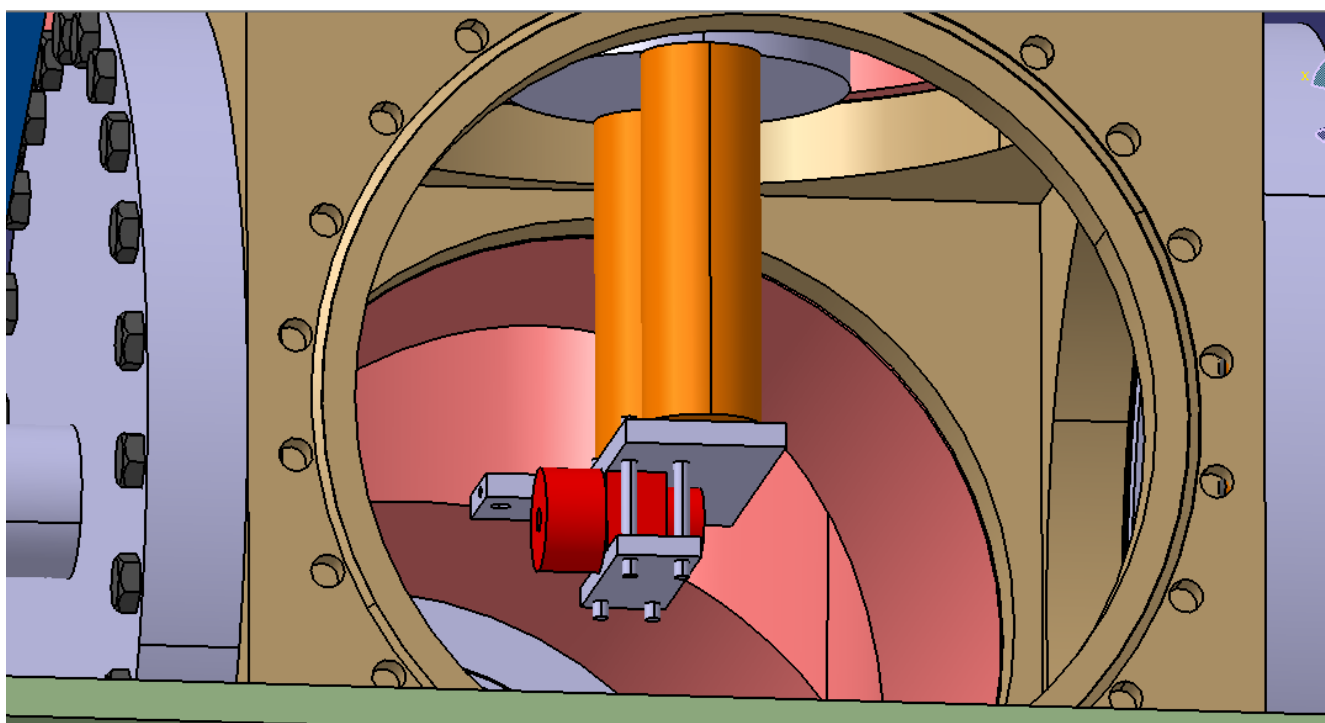


Рисунок 2.4 — Изображение криоголовы и держателя образца в САПР

В качестве криогенной системы выбрана двухступенчатая криоголова CryoMech PT805 типа «пульсационная труба». Мощность первой ступени составляет 8 Вт при 20 К, мощность второй ступени - 40 Вт при 80 К. Криосистема способна обеспечить минимальную температур 8 К. Но ввиду того, что между криосистемой и образцом находятся держатель патрона образца и монтажные медные проставки, то минимальная температура на образце составляет 20 К. На Рисунке 2.4 показана криосистема вместе с держателем образца и криоголовой.

2.3 Система испарения

Как было выше сказано, для ПАЗЛ-3D было выбрано лазерное испарение. Соответственно, была изготовлена специальная лазерная система TETA 25ST производства ООО «Авеста-Проект», состоящая из нескольких модулей. Основной блок лазера генерирует излучение с длиной волны 1030 нм и длительностью импульса 300 фс. Полная мощность лазерной системы составляет 3 Вт. Энергия импульса составляет от 0,1 до 250 мкДж. Частота работы системы составляет 50 кГц. На Рисунке 2.5 показана схема лазерной системы.

В системе используется капиллярный компрессор лазерных импульсов. Его принцип работы заключается в уширении спектра входящего лазерного импульса при его распространении в кварцевом капилляре, заполненном инертным газом ксеноном. В дальнейшем спектрально-уширенный импульс сжимается по времени при многократном отражении от chirпированных зеркал. Chirпированное зеркало представляет собой зеркало с многослойным диэлектрическим покрытием, при отражении от которого возникает задержка во времени для импульса с различными длинами волн. После компрессора длительность импульса может составлять от 30 до 60 фс в зависимости от настройки. Далее лазерное излучение попадает в сепаратор гармоник, где происходит генерация второй (515 нм), третьей (343 нм) или четвертой (257 нм) гармоник. Вторая гармоника имеет наибольшую мощность, что позволяет исследовать материалы при более широком диапазоне возможных энергий импульса. Третья и четвертая гармоники используются для получения более

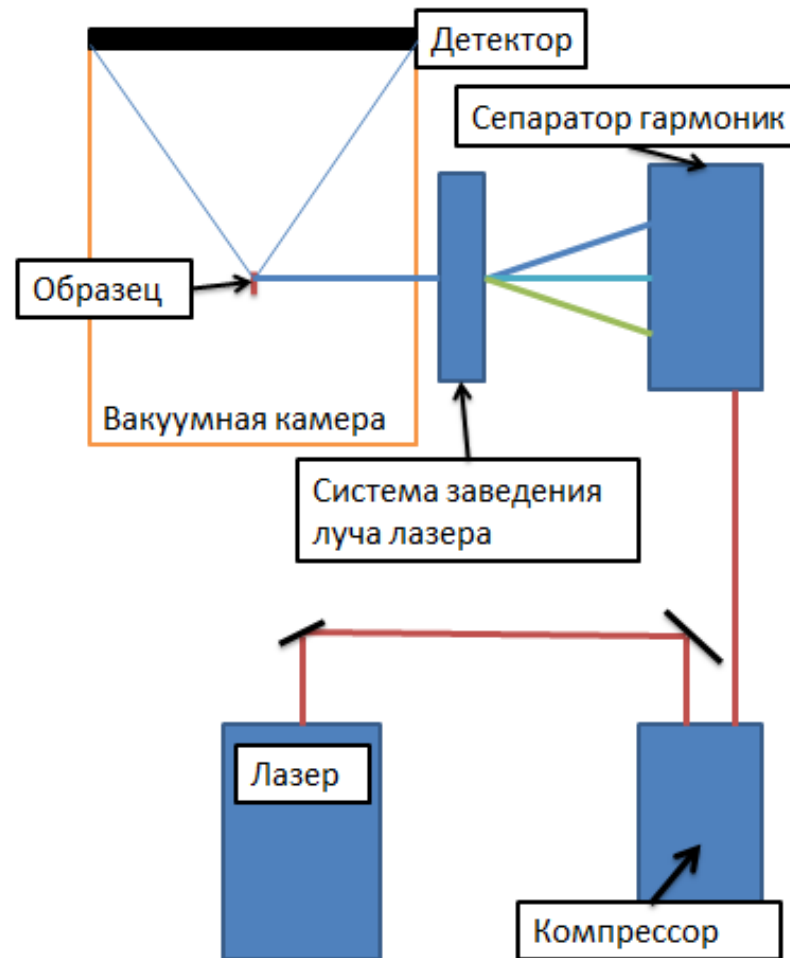


Рисунок 2.5 — Схема лазерной системы ПАЗЛ-3D

качественных данных при исследовании диэлектриков и полупроводников [60]. Для того, чтобы получить необходимую плотность энергии на кончике образца, лазерное излучение фокусируется в пятно диаметром от 20 до 100 мкм с помощью дефокусирующей и фокусирующей линз. Позиционирование лазерного луча и точки фокуса на кончике образца в ПАЗЛ-3D осуществляется с помощью двух зеркал и шаговых двигателей. Поскольку диаметр лазерного пучка в точке фокуса равен десяткам микрометров, то в установке используются шаговые двигатели с точностью позиционирования менее 2 мкм. Для минимизации потерь мощности лазерного излучения в ПАЗЛ-3D лазерное излучение заводится в вакуумную камеру через специальное окно из кварца с покрытием, обеспечивающим 90-99 % пропускания основных гармоник лазера. Для измерения времени пролета ионов после испарения лазерная система оснащена выходом синхроимпульса для подачи синхронизирующего сигнала на систему детектирования.

Для испарения образца также необходимо постоянное высокое напряжение. В ПАЗЛ-3D используется высоковольтный источник постоянного напряжения марки НСР 20-20000 FuG Elektronik GmbH. Отличительными особенностями данного источника считаются: низкая остаточная пульсация, высокая стабильность напряжения, неограниченный срок работы с номинальным током в условиях короткого замыкания, неограниченный срок работы с номинальной мощностью, низкое время восстановления напряжения и регулирование тока менее 10 мс.

2.4 Детектирующая система

Детектор на основе линий задержки обычно используются в современных атомно-зондовых томографах [22; 37]. Такой детектор состоит из следующих элементов: сборка микроканальных пластин (МКП), система из двух или трех анодов, усилитель сигналов, аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и специальное программное обеспечение на персональном компьютере (ПК). Внешний вид вакуумной части системы (МКП и анодов) показан на Рисунке 2.6.

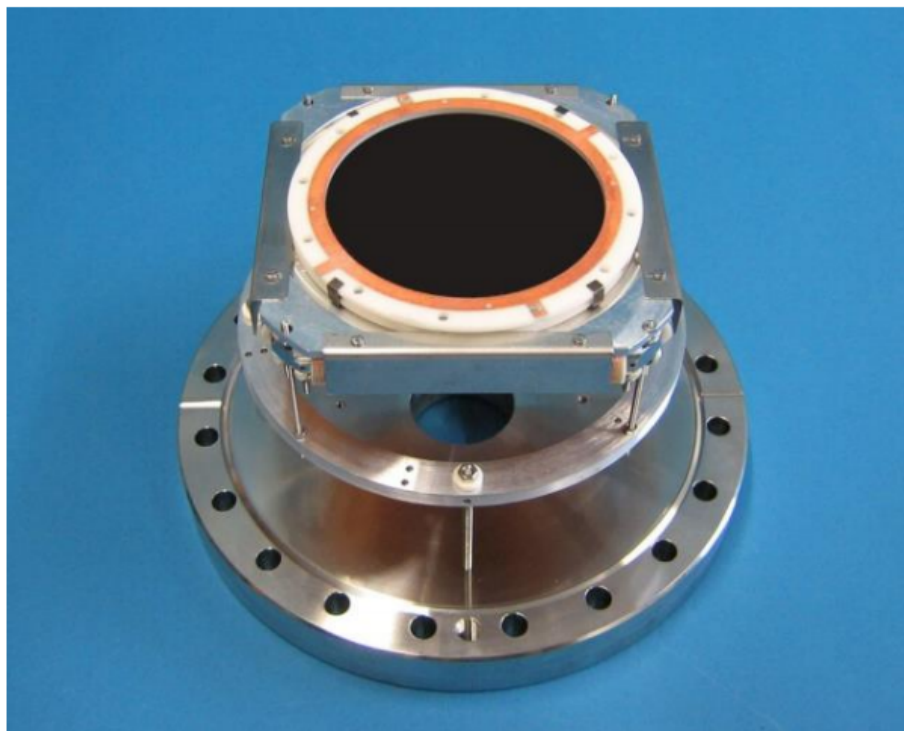


Рисунок 2.6 — Внешний вид вакуумной части детектирующей системы ПАЗЛ-3D

Детектор на основе линий задержки способен детектировать заряженные частицы [61]. Поскольку в состав детектора входят микроканальные пластины, то любые частицы или излучения, способные вызывать ударную электронную эмиссию, могут детектироваться на данном типе детектора. МКП в основе своей структуры имеют множество каналов, каждый из которых представляет собой небольшой электронный умножитель. Стенки каналов состоят из специального материала, имеющего высокий коэффициент электрон-электронной эмиссии. При попадании частицы, например иона, в стенку канала выбиваются один или несколько электронов. Для ускорения электронов в канале на сторонах МКП создается разность потенциалов. Ускоренные электроны соударяются со стенкой канала и выбивают ещё больше электронов. Таким образом на выходе из канала МКП формируется облако электронов. Диаметр каналов составляет от 50 до 100 мкм, что обеспечивает точность восстановления координаты прилета частицы в 50-100 мкм. Далее на пути облака электронов находится система из 2 или 3 анодов, называемых линиями задержки. Аноды имеют форму «змейки», примерная их форма показана на Рисунке 2.7. Облако электронов, проходя около анода, создает в нем электродвижущую силу (ЭДС). Концы анодов подключены к АЦП через усилитель. Измеряя с помощью АЦП разность времен прохождения сигналов для каждого из анодов можно определить координату прилета частицы на детектор.

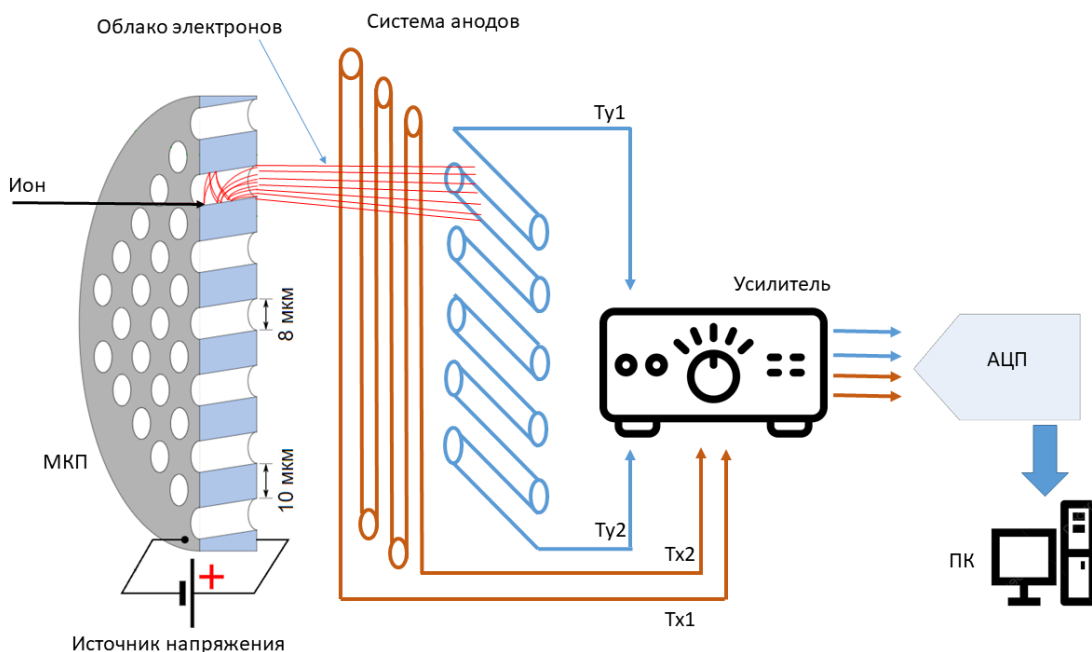


Рисунок 2.7 — Схема работы детектирующей системы

Для ПАЗЛ-3D была выбрана детектирующая система DLD120, производства RoentDek GmbH. Номинальный диаметр используемых МКП 120 мм. Эффективность детектирования определяется по доли площади открытой поверхности к общей площади. Для DLD120 эффективность детектирования составляет 60 %. Усилитель сигнала имеет коэффициент усиления от 20 до 100. Аналого-цифровой преобразователь способен работать с частотой оцифровки 1 Гига Выборок в секунду для 4 каналов (по 2 на каждый анод) и с частотой 5 Гига Выборок в секунду на пятый канал. Пятый канал АЦП может использоваться для определения времени пролета частиц от лазерного импульса до момента детектирования. Угол сбора данных для ПАЗЛ-3D составляет 32° , что позволяет получать область зрения в образце от 30×30 до $100 \times 100 \text{ нм}^2$ в зависимости от материала и условий исследования.

2.5 Программное обеспечение для управления сбором томографических атомно-зондовых данных

Для сбора данных с детектирующей системы разработано и создано специализированное программное обеспечение «ПАЗЛ-3D-Сбор V 1.0» [62]. Данное ПО решает задачи по сбору данных от АЦП детектирующей системы по USB соединению, управляет напряжением на образце по последовательному интерфейсу RS-232. Данные сохраняются в специализированном формате данных *.pos. На графическом интерфейсе ПО пользователь может наблюдать в реальном времени графики напряжения, потока событий на детекторе, предварительный масс-спектр исследуемого образца. Данное ПО работает на персональном компьютере под управлением операционной системы Windows. ПО разработано в среде разработки Visual Studio с использованием библиотек Qt5 и других библиотек, необходимых для взаимодействия с АЦП и с источником напряжения ПАЗЛ-3D. Внешний вид окна программы сбора данных представлен на Рисунке 2.8.

Восстановление и обработка данных проводится в специально разработанном ПО «КВАНТМ-3D» [63]. Из отличительных особенностей данной программы стоит отметить возможность многопоточных вычислений, сопряжение с базой данных исследований, возможность проведения

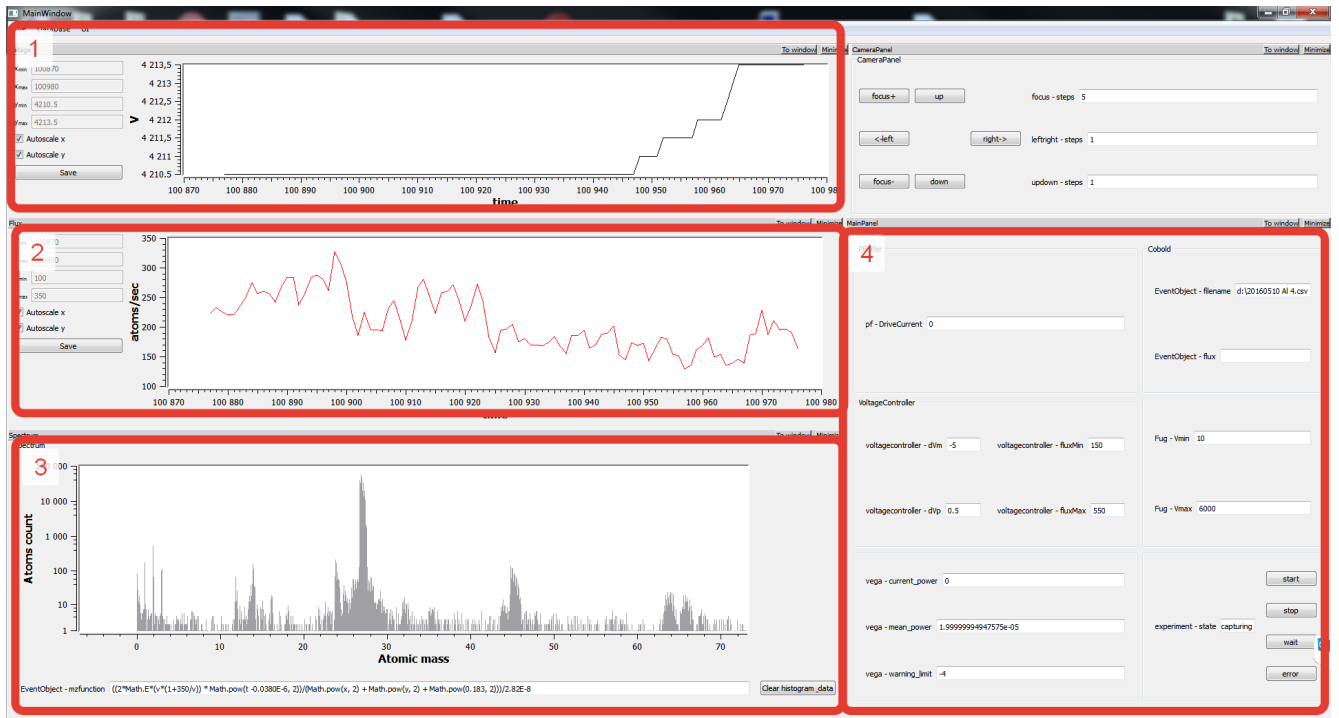


Рисунок 2.8 — Внешний вид пользовательского интерфейса программы сбора данных «ПАЗЛ-3D-Сбор V 1.0». 1 - график напряжения на образце, 2 - график потока событий на детектирующей системе, 3 - предварительный масс-спектр, 4 - настройки и управление

части расчетов на графических процессорах (GPU) и возможность пакетной обработки данных. Графический интерфейс программы позволяет визуализировать трехмерные карты распределения атомов в образце, строить масс-спектры, графики (линейные концентрации, различные распределения в методах анализа неоднородностей материалов), строить двумерные карты распределения концентраций или плотностей элементов, управлять параметрами восстановления и анализа данных. На рисунке 2.9 показан внешний вид интерфейса программы обработки данных.

Восстановление масс-спектра проводится по формуле (1.8), с дополнительной оптимизацией Шутова [20]. Трехмерные координаты восстанавливаются по специальному алгоритму, основанному на алгоритме, предложенном группой под руководством Баса [25]. В «КВАНТМ-3D» реализованы основные инструменты анализа томографических атомно-зондовых данных:

- Состав образца,
- Линейные концентрации,

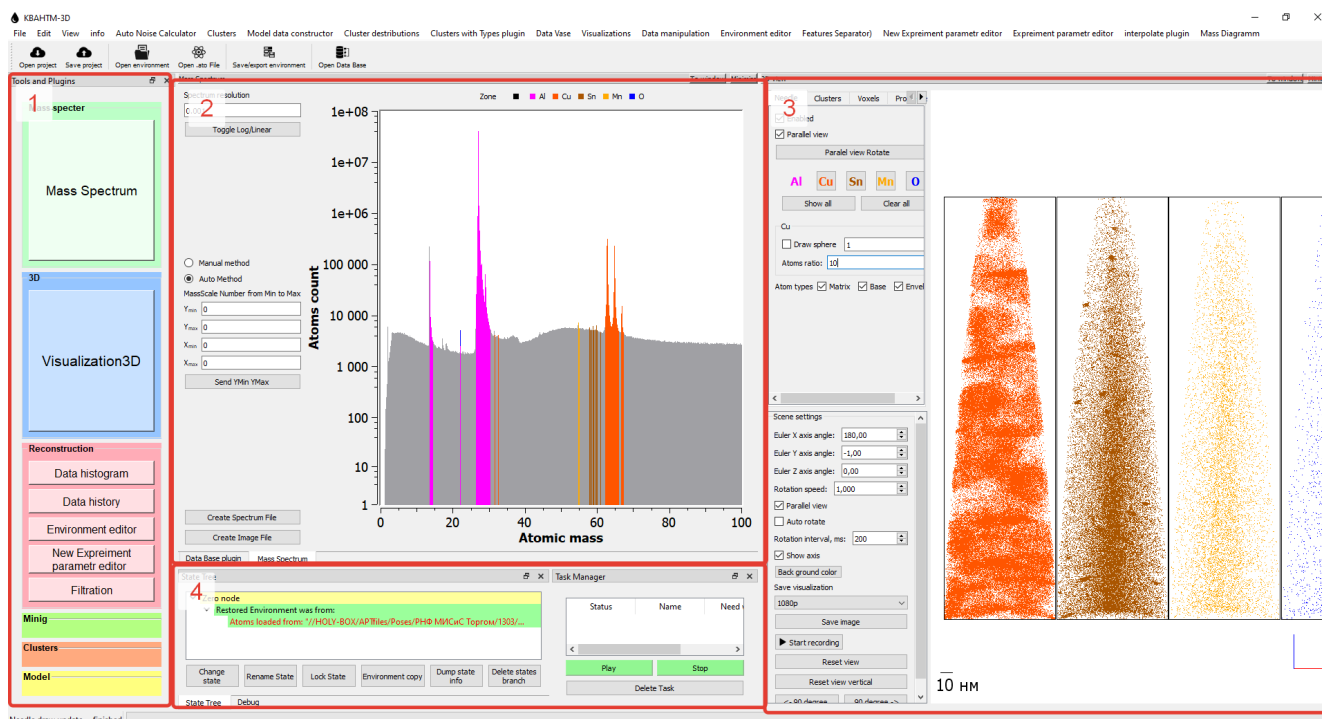


Рисунок 2.9 — Внешний вид пользовательского интерфейса программы обработки данных «КВАНТМ-3D». 1 - панель инструментов восстановления и анализа данных, 2 - масс-спектр образца, 3 - трехмерные атомные карты распределения химических элементов, 4 - управление состояниями и очередью процессов в программе

- Поиск кластеров методом максимального разделения (Maximum separation method MSM),
- Поиск кластеров по ближайшим соседям (KNN),
- Парно-корреляционный анализ (парно-корреляционная функция pair-correlation function PCF),
- Анализ распределения ближайших соседей (KNN),
- Построение поверхностней одинаковой концентрации (изоконцентрационные поверхности - изоповерхности),
- Построение гистограмм близости (proximity histograms - proxigrams),
- Построение двумерных карт плотности.

2.6 Разработка системы автоматизации управления атомно-зондовым томографом ПАЗЛ-3D

Рабочими узлами атомно-зондового томографа являются довольно сложные, с точки зрения управления, системы: лазерная, вакуумная, высоковольтного питания, перемещения образца, бесперебойного питания и охлаждения образца. Некорректное управление ими может привести к повреждению и дорогостоящему ремонту. Для решения задач по минимизации возможных ошибок оператора, ведения детального журнала о состоянии установки и для автоматизации части процедур исследования и протоколов безопасности были разработаны средства контроля и автоматизации.

К инструментам реализации системы автоматизации и контроля предъявлялись следующие требования: модульность, открытость исходного кода, масштабируемость и удобство разработки. В качестве языка программирования выбран объектно-ориентированный язык C#, относящийся к семье языков с C-подобным синтаксисом. В качестве платформы для разработки была выбрана модульная платформа .NET, как одна из самых современных платформ для разработки с открытым исходным кодом. В качестве базы данных используется свободная реляционная система управления базами данных (СУБД) MySQL. Резервное копирование (репликация базы данных) проводится постоянно средствами СУБД MySQL. На Рисунке 2.10 показана схема взаимодействия пользователей и программных модулей между собой и АЗТ ПАЗЛ-3D.

Для управления узлами установки атомно-зондовой томографии ПАЗЛ-3D разработано программное обеспечение JabberWocky. Данное ПО способно взаимодействовать с блоками управления турбомолекулярных насосов, источником напряжения, лазерной системой, клапанами, шибером, источником бесперебойного питания. Используется логика машины состояний, когда установка находится в одном из нескольких состояний, которые всё время сменяют друг друга. В используемой логике набор состояний и переходов предопределен («Детерминированный конечный автомат»). Опрос узлов установки проводится непрерывно, с записью данных в локальные файлы журналов и с отсылкой данных в программу мониторинга. Программа управления установкой АЗТ имеет API (application programming interface,

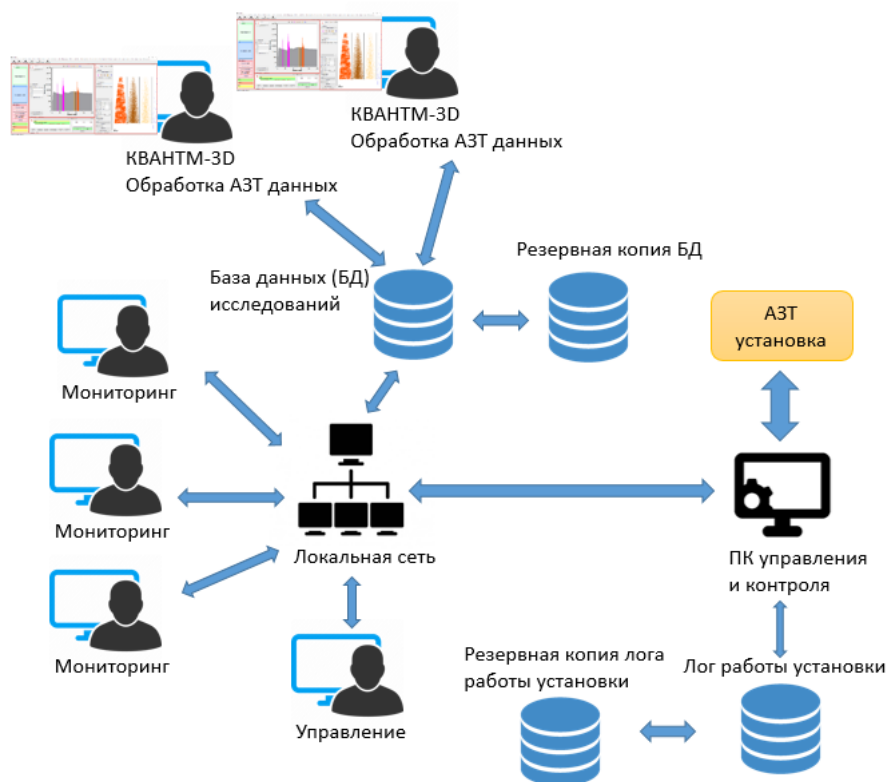


Рисунок 2.10 — Схема управления и мониторинга работы атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D

интерфейс программирования приложения) для взаимодействия с программой сбора данных «КВАНТМ-3D». Для мониторинга работы СУБД и ПО управления установкой АЗТ используется набор программ для хранения и индексации журналов Loki и программная среда визуализации данных Grafana, ориентированная на данные систем мониторинга. На Рисунке 2.11 показана схема взаимодействия узлов ПАЗЛ-3D для автоматизации управления.

Внешний вид интерфейса ПО управления атомно-зондовым томографом показан на Рисунке 2.12. В разработанной системе мониторинга и управления установкой АЗТ ПАЗЛ-3D можно отметить следующие технологии и особенности архитектуры:

- C# (.NET), MySQL,
- Все списки команд и все настройки таймеров в файлах настроек JSON,
- Все переходы между состояниями заданы программно и зависят только от настоящего состояния системы и не могут быть изменены обычным пользователем,
- Подключение большинства узлов по RS-485/232,

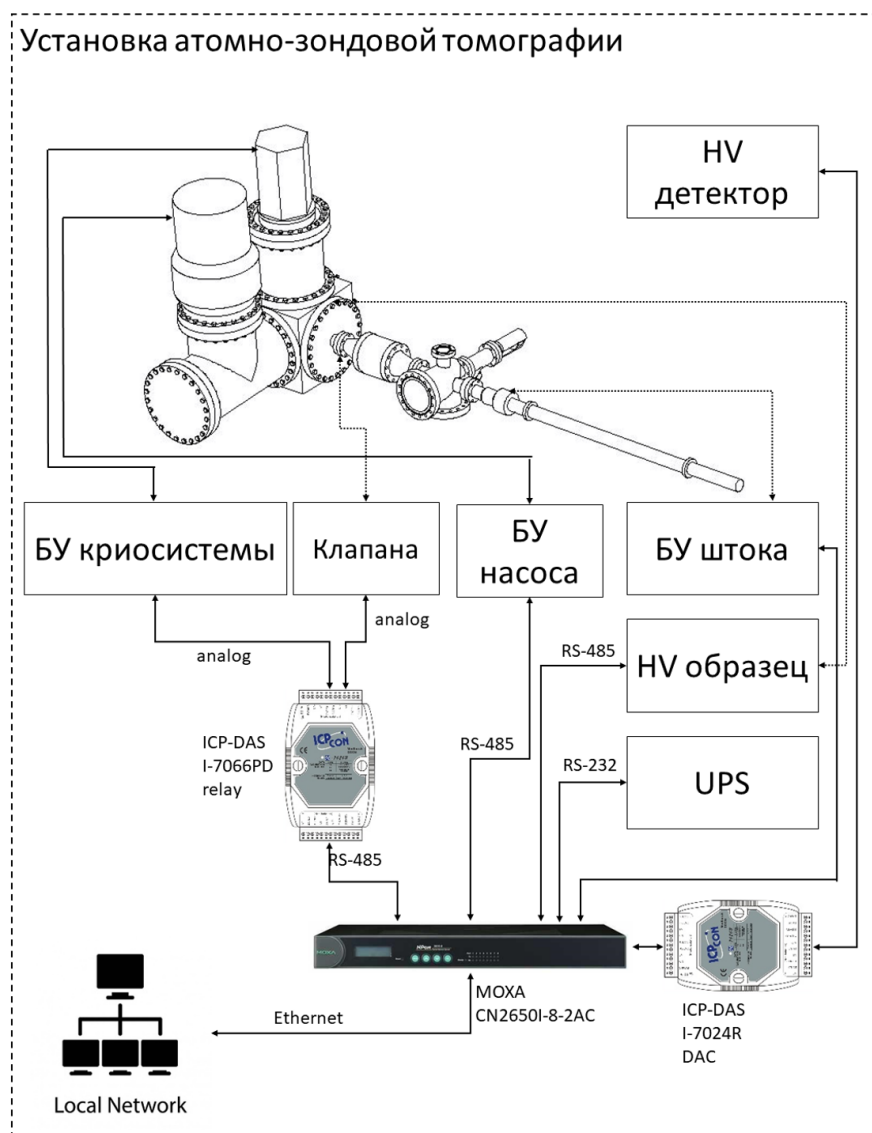


Рисунок 2.11 — Схема взаимодействия узлов ПАЗЛ-3D в рамках автоматизированной работы. HV детектор - источник напряжения для детектирующей системы, UPS - источник бесперебойного питания, HV образец - источник напряжения для образца, БУ - блок управления, Local Network - локальная сеть, MOXA CN2650I-8-2AC -конвертов интерфейсов RS-232-422/485 в Enthernet

- Удаленный доступ для мониторинга по локальной сети для нескольких пользователей (клиент-серверное приложение),
- Сохранение записей всех команд/изменений на стороне сервера и клиента,
- Данные исследований сохраняются в локальную базу данных с поддержкой резервного копирования.

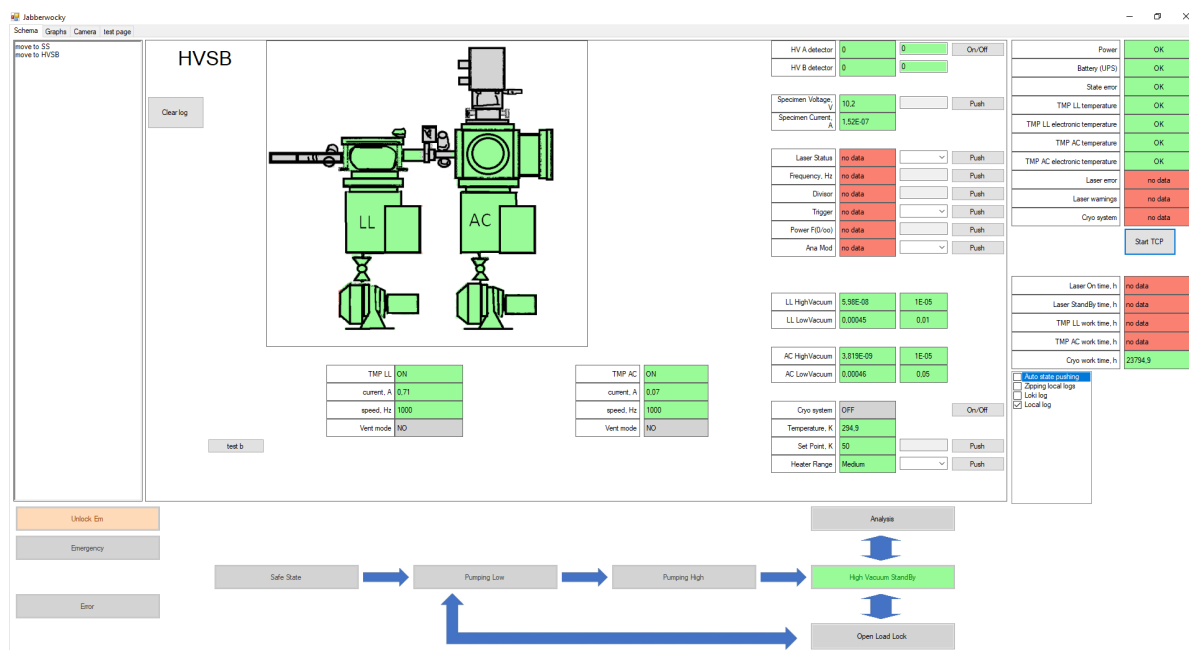


Рисунок 2.12 — Внешний вид интерфейса ПО управления атомно-зондовым томографом

2.7 Основные результаты по главе 2

В главе описана общая схема и концепция разработанного атомно-зондового томографа с лазерным испарением ПАЗЛ-3Д. Благодаря использованию современного фемтосекундного лазера в России появилась возможность исследовать широкий спектр материалов, в том числе алюминиевые, титановые, циркониевые и другие сплавы, образующие прочные оксиды на поверхности образцов. Основные технические характеристики показаны в Таблице 2.2.

Успешная разработка АЗТ ПАЗЛ-3Д позволила решить ряд задач:

- Подтверждена работоспособность концепции атомно-зондового томографа с фемтосекундным лазерным испарением с прямопролетной геометрией детектирования частиц,
- Разработанная установка позволяет существенно расширить круг исследуемых материалов в сравнении с установками с электрическим испарением.

Проделанная работа делает возможным развитие таких направлений как:

Таблица 2.2 — Технические и эксплуатационные характеристики установки ПАЗЛ-3D

Наименование параметра	Значение
Температура образца	22 - 70 К
Напряжение на образце	1 - 10,5 кВ
Скорость сбора данных	1 - 5 тыс. событий/сек
Вакуум	$< 2 \cdot 10^{-10}$ Торр
Длины волн лазера	515, 343, 257 нм
Длительность импульса лазера	30 - 300 фс
Частота воздействий лазера	25 - 50 кГц
Габариты установки	3 х 4 м
Эффективность детектирования	60 %
Временное разрешение детектора	50 пс
Точность определения координат на детекторе	50 мкм

- Модернизация имеющихся АЗТ и разработка новых установок АЗТ в интересах отечественных материаловедческих институтов (ВНИИНМ им. Бочвара, МИСИС, МИФИ и др.),
- Развитие программного обеспечения для анализа микро- и наноструктуры материалов,
- Развитие направления создания цифровых карт материалов, основанных на атомном распределении компонентов материала, полученном экспериментальным образом.

Глава 3. Калибровка атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D

3.1 Верификация точности восстановления координат

Определение пространственного разрешения атомно-зондового томографа обычно проводится при исследовании чистого металла с последующим анализом наличия/отсутствия атомных плоскостей. В случае, если на атомных картах удастся разрешить атомные плоскости, отвечающие тому или иному кристаллографическому направлению, то пространственное разрешение установки считается равным или меньшим этого расстояния [2; 64]. Для верификации точности восстановления 3D координат в работе был выбран поликристаллический вольфрам [59]. Данный материал имеет ряд преимуществ для калибровочных процедур, таких как: отсутствие оксидного слоя, высокая температура плавления, простота изготовления образцов и кубическая объемно-центрированная решетка с параметром решетки 0.316 нм. Для подтверждения характеристик использовалось не менее 3 успешных исследований материала. Условия проведения исследования: температура образцов 22 К, частота работы лазера 25 кГц, мощность лазерного излучения не более 20 мВт, длина волны лазерного излучения 515 нм, скорость сбора данных от 60 до 250 событий/секунду. Пример полученного масс-спектра показан на Рисунке 3.1. На масс-спектре отчетливо различимы пики всех стабильных изотопов вольфрама. Наблюдаемая зарядность ионов составила $3+$.

Для оценки расстояния между атомными плоскостями были взяты отдельные части 3D объема в местах выхода кристаллографических направлений. Области выхода кристаллографических направлений определялись по двумерной гистограмме распределения событий на детектирующей системе, собранных за некоторый промежуток времени (Рисунок 3.2).

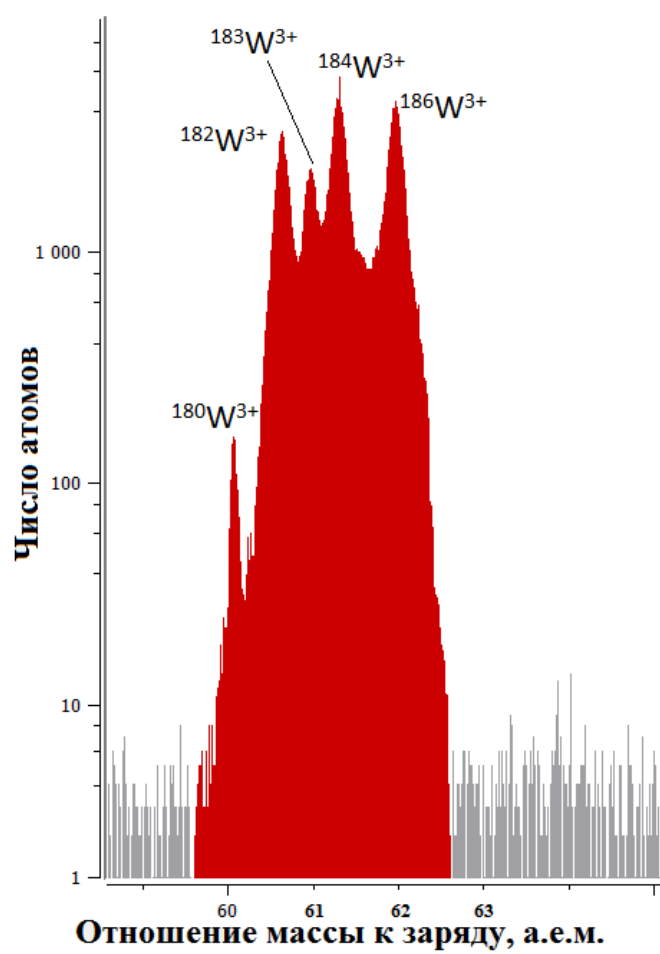


Рисунок 3.1 — Масс-спектр образца из вольфрама

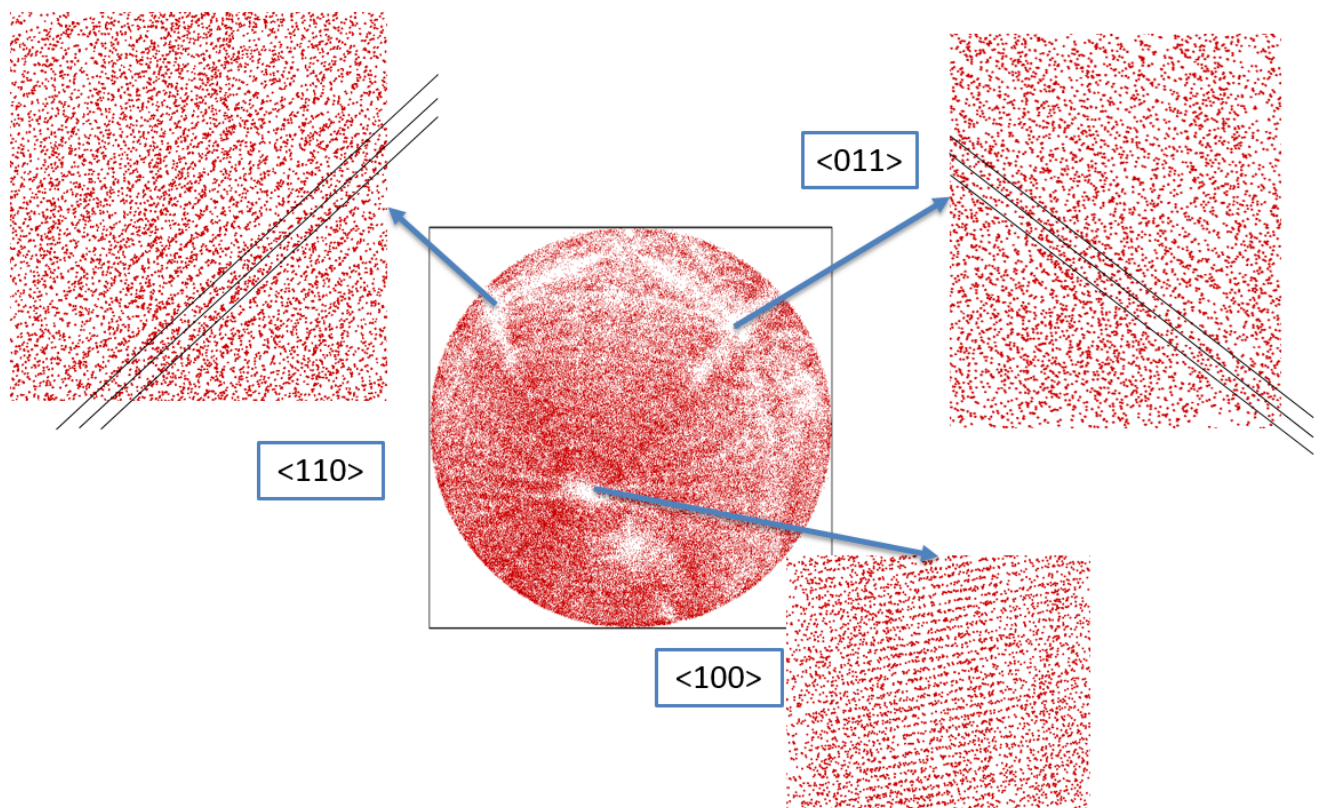


Рисунок 3.2 — 2D гистограмма распределения задетектированных детектором событий. Отдельно вынесены проекции областей с различными наборами плоскостей атомов, соответствующих разным кристаллографическим выходам

Для каждого набора атомных плоскостей было определено среднее межплоскостное расстояние. Для выхода направления (100) измеренное расстояние составило $1.58 \pm 0.03 \text{ \AA}$, что совпадает с табличным значением для вольфрама $1.58 \text{ \AA}$ в пределах погрешности. Поскольку в данных исследованиях выход (100) ориентирован вдоль оси образца, то способность установки наблюдать атомные плоскости позволяет оценить разрешающую способность прибора вдоль оси образца (Z) в не более чем $1\text{-}2 \text{ \AA}$. Для выходов (011) также было измерено межплоскостное расстояние: $1.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$, что также согласуется с табличным значением в $2.2 \text{ \AA}$. Наборы плоскостей (011) и (110) расположены под углом к оси образца, это позволяет оценить латеральное разрешение установки: $2\text{-}4 \text{ \AA}$. Полученные оценки разрешающей способности ПАЗЛ-3D характерны для большинства атомно-зондовых томографов.

3.2 Первичная оценка оптимальных значений параметров лазерного испарения

Для проведения исследований на разработанной АЗТ установке необходимо определить перечень параметров исследования, которые необходимо подбирать для получения качественных данных. К наиболее простым и показательным параметрам точности восстановления данных можно отнести разрешение по массе и пространственное разрешение. На основе литературного обзора можно заключить, что разрешение по массе, в случае применения аналогичной длины волны лазера, главным образом будет зависеть от длины пролетного промежутка. Исходя из данных, приведенных в Таблице 2.1, можно заключить, что ожидаемое разрешение по массе на используемой установке лежит в пределах от 360 до 1140 на полувысоте основного пика в зависимости от массы иона и ускоряющего напряжения. Пространственное разрешение у аналогичных приборов составляет примерно $3 \text{ \AA}$ в плоскости, параллельной детектору, и менее $1 \text{ \AA}$ в перпендикулярной плоскости и будет характеризоваться видимостью атомных плоскостей. Лучше всего наблюдать наборы атомных плоскостей в выходах кристаллографических направлений. Успешность в достижении этих параметров будет проверена на примере сплава Fe-13.5Cr-0.3Ti.

Достижение вышеперечисленных параметров является первоначальной целью проводимой работы. Для получения этих «целевых» показателей, необходимо получить зависимости качества данных от более широкого ряда параметров. К варьируемым параметрам эксперимента относятся температура образца, мощность лазера и скорость сбора данных (поток событий). Также на качество данных будут влиять: форма образца, поляризация лазерного излучения на образце, длина волны лазера и частота работы лазера. Для первичного подбора выбраны следующие параметры исследования: мощность лазера и поляризация лазерного излучения.

В случае АЗТ с лазерным испарением, практически все параметры эксперимента с хорошей точностью могут быть непосредственно взяты по аналогии с описанными в литературе экспериментами [17; 65; 66]. Исключение составляет мощность лазера, которая необходима для активации процесса полевого испарения. Каждая модель прибора АЗТ имеет уникальную лазерную систему, систему заведения пучка в анализационный объем, вследствие чего различен сам диаметр пучка [47]. Для проведения первых экспериментов, необходимо приблизительно оценить мощность лазера, чтобы иметь представление о диапазоне, в котором проводить первые исследования.

Универсальной величиной, учитывающей мощность лазера в импульсе, подводимую к образцу, и фокусировку пучка, является плотность потока энергии ρ_e - энергия, приходящаяся на единицу площади за импульс. Именно эта величина указывается в большинстве статей как основная характеристика пучка, подводимого к исследуемому образцу. В случаях, когда указывается энергия пучка за импульс и диаметр пучка у образца, можно выполнить пересчет до плотности потока энергии:

$$\rho_e = \frac{E}{s}, \quad (3.1)$$

где ρ_e - плотность энергии, E - энергия пучка за импульс, s - площадь поперечного сечения пучка.

Набор необходимых значений ρ_e можно получить из ряда работ, посвященных разработке подобных установок. В расчет будут приняты данные работ, в которых длительность импульса и длина волны примерно совпадают с теми, которые предполагается использовать в настоящей работе. В Таблице 3.1 приведены используемые на аналогичных установках плотности энергии с указанием используемой длины волны, длительности импульса и материала.

Таблица 3.1 — Технические характеристики АЗТ установок с лазерным испарением. Исследуемый материал - вольфрам

Плотность энергии, мкДж/мм ²	Длина волны лазера, нм	Длительность импульса, фс	Источник
150	780	120	[65]
160	780	120	[17]
160	525	100	[66]

Таким образом, необходимая плотность энергии составляет примерно 160 мкДж/мм². Однако непосредственное измерение плотности энергии на рассматриваемом стенде невозможно. Имеющимися средствами возможно измерение только средней мощности пучка перед системой его заведения в анализационный объем (Рисунок 3.3).

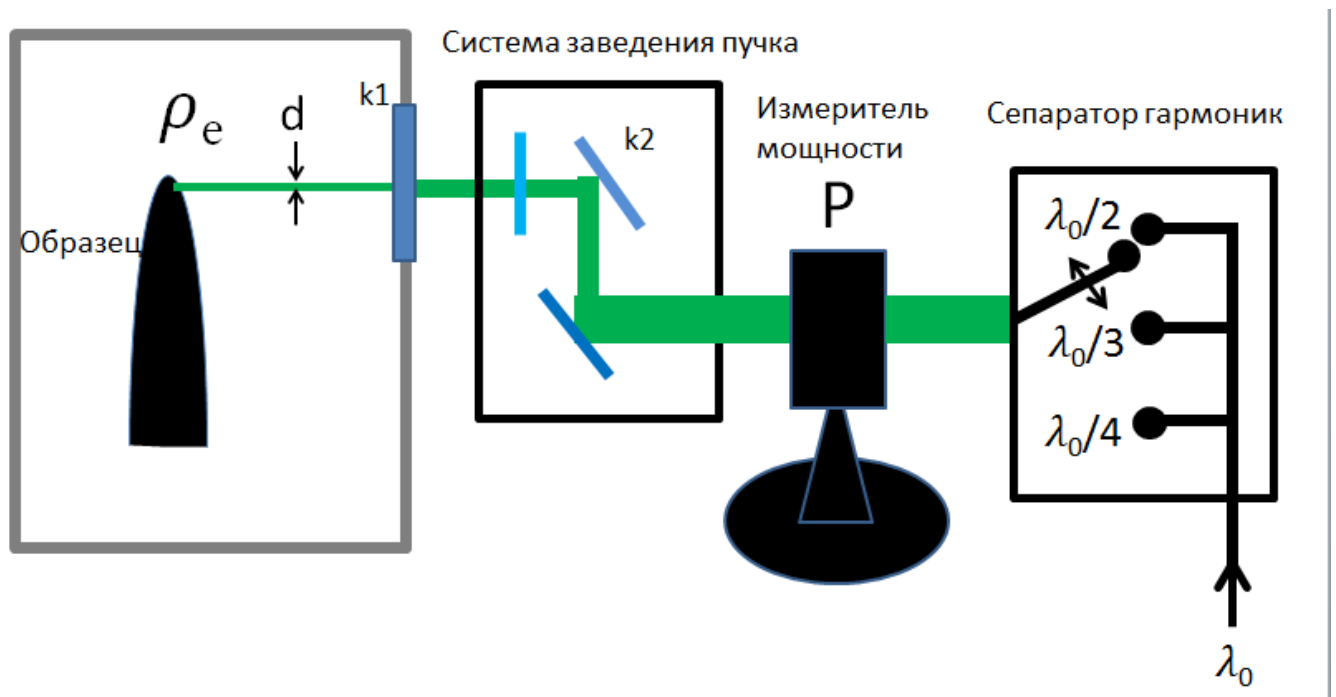


Рисунок 3.3 — Схема контроля мощности лазера в используемой установке

Зная необходимую плотность энергии ρ_e , диаметр пучка d , до которого проведена фокусировка, и частоту работы лазера f можно найти мощность P (Формула (3.3)), непосредственно измеряемую измерителем мощности перед системой заведения пучка, учитывая коэффициент потерь k (см. формула (3.2)):

$$k = k_1 * k_2, \quad (3.2)$$

где k_1 - коэффициент потери мощности лазерного излучения при прохождении через окно аналитического объема, k_2 - коэффициент потери мощности лазерного излучения на зеркалах системы заведения.

$$P = \rho_e * \pi * \frac{d^2 * f}{4 * k}. \quad (3.3)$$

Таким образом, исходя из параметров установки ПАЗЛ 3D ($f = 50$ кГц, $k = 0.4$, $d = 30$ мкм), получаем:

$$P = 13 \pm 6. \quad (3.4)$$

Следующим шагом является экспериментальный подбор мощности лазера. Мощность лазера (энергия импульса) является параметром, влияющим на ряд характеристик качества данных. Было проведено несколько экспериментов с различной мощностью на примере сплава Fe-13.5Cr-0.3Ti. Рассмотрим эксперименты с мощностями 2 мВт, 10 мВт и 20 мВт. Масс-спектры приведены на Рисунках 3.4 — 3.6. Во всех исследованиях температура образца составляла 50 К, частота работы лазера не менялась.

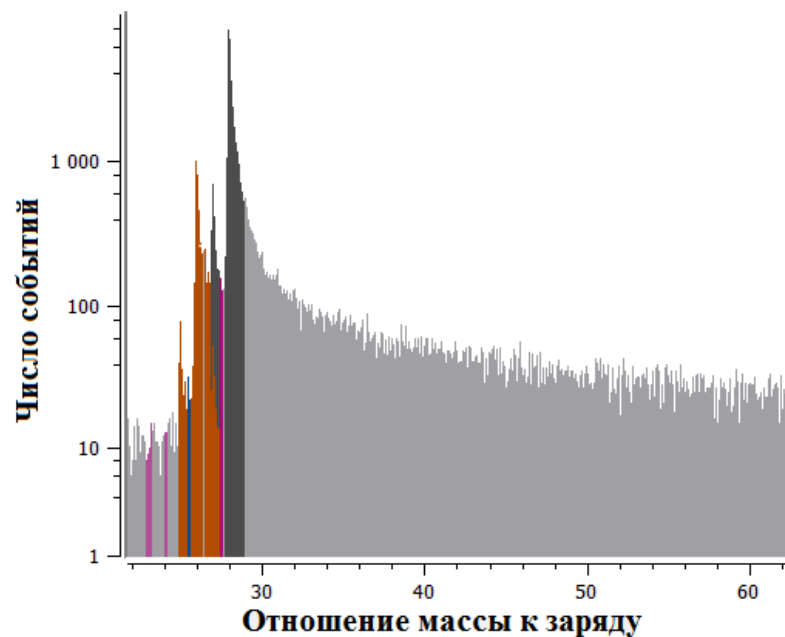


Рисунок 3.4 — Масс-спектр образца сплава Fe-13.5Cr-0.3Ti при мощности 2 мВт

Как видно из Рисунка 3.4, при столь низкой мощности (2 мВт) для достижения необходимого потока событий напряжение на образце было поднято до значений, при которых высока вероятность неконтролируемой ионизации атомов исследуемого образца. Это приводит к тому, что шум перекрывает все пики, стоящие правее железа ($M/z \sim 28$). Высокий шум приводит к существенно

большей сложности в определении малых значений концентраций элементов в образце.

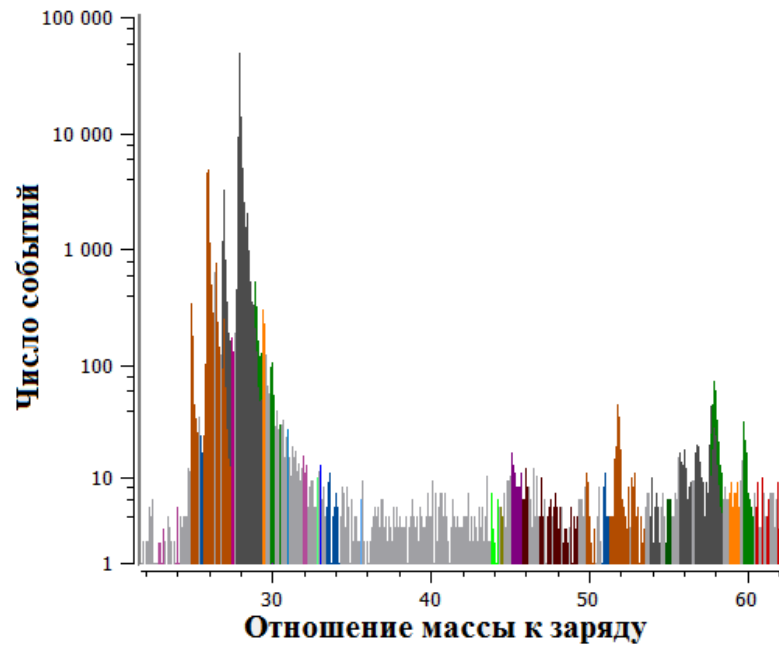


Рисунок 3.5 — Масс-спектр образца сплава Fe-13.5Cr-0.3Ti при мощности 20 мВт

При мощности 20 мВт шум на масс-спектре минимален, но происходит испарение атомов с менее выгодной степенью ионизации (а также молекулярных ионов), что может приводить к нарушениям определения химического состава, а также затруднять расшифровку масс-спектра.

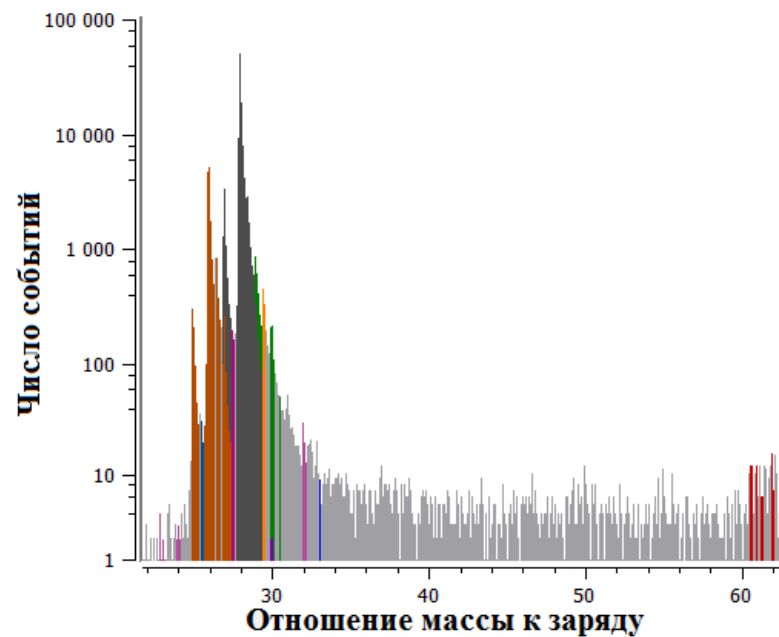


Рисунок 3.6 — Масс-спектр образца сплава Fe-13.5Cr-0.3Ti при мощности 10 мВт

При мощности 10 мВт проведение исследований выглядит наиболее оптимальным: значение шума на несколько порядков ниже пиков основных элементов, составляющих материал (примерно на 5 порядков), в то время как при мощности 2 мВт – на 3 порядка. Испарение атомов с менее выгодными зарядностями практически не происходит. При данных параметрах разрешение по массе составляет примерно 600 на полувысоте. Отчетливо видны плоскости в областях, содержащих выходы кристаллографических направлений (Рисунок 3.7).

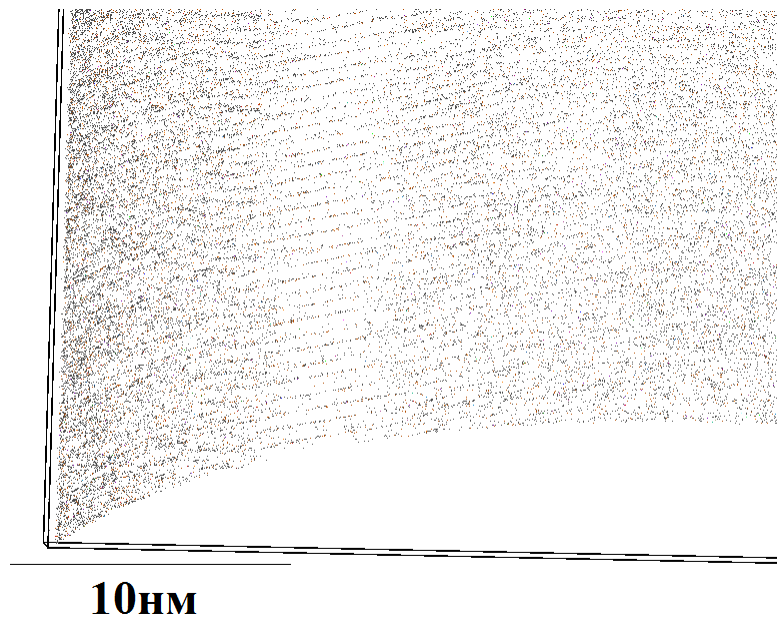


Рисунок 3.7 — Пример атомной карты, на которой видны атомные плоскости в сплава Fe-13.5Cr-0.3Ti

Таким образом, показано, что с помощью перебора диапазона мощностей лазера можно получить лучшее качество АЗТ данных. При этом признаками выхода из оптимального диапазона мощности можно считать появление много-зарядных ионов, зарядностей ионов с большим полем испарения и увеличением амплитуды «тепловых хвостов».

После того, как была предварительно оценена мощность лазера, необходимо убедиться, что мощность достаточна для осуществления эксперимента и проверить выставлена ли правильная поляризация. Как было отмечено в литературном обзоре, требуется поляризация – вдоль оси образца. Для проверки этого факта были произведены эксперименты с изначальной конфигурацией системы, где после сепаратора гармоник был установлен поляризатор, меняющий вертикальную поляризацию на горизонтальную, и без поляризатора, вследствие чего поляризация менялась на противоположную.

Полученные масс-спектры в двух режимах приведены на Рисунках 3.8 и 3.9. Используемый материал - сплав Fe-13.5Cr-0.3Ti. Мощность лазера – 10 мВт, температура образца – 50 К, нижняя граница потока событий – 200 атомов/с.

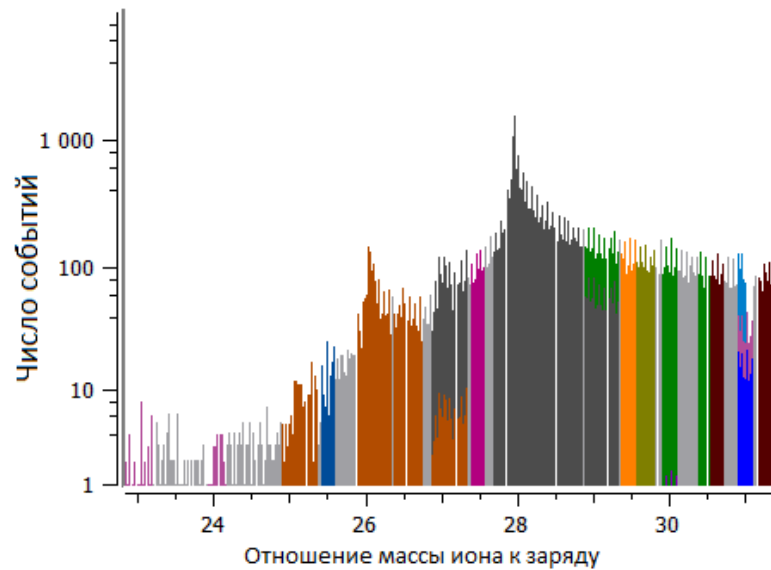


Рисунок 3.8 — Масс-спектр при предустановленной поляризации (300 тыс. событий)

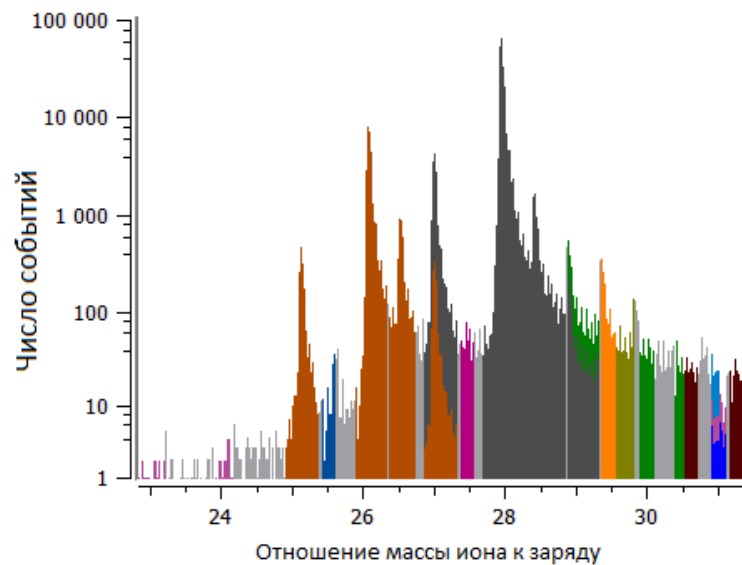


Рисунок 3.9 — Масс-спектр с поляризацией, повернутой на 90 градусов (300 тыс. событий)

Очевидно, что поляризация на Рисунке 3.8 не является оптимальной. При смене поляризации разрешение по массе на 10% высоты выросло с 2 до 237.

3.3 Определение оптимальной метрики качества испарения

В ходе сбора данных с одного образца ряд факторов может приводить к изменению условий испарения атомов материала. Например, за счет изменения формы кончика образца (так как он постепенно испаряется), может происходить медленный «дрейф» мощности лазера или фокусировка лазерного излучения может выйти из оптимального положения. Данные изменения приводят к различным отклонениям в испарении, которые будут влиять на результат анализа данных. Следовательно, для проведения количественных исследований необходимо разработать методику поддержания постоянных и воспроизводимых условий испарения в рамках исследования одного образца. В разделе 1.5 описаны основные используемые метрики для сравнения АЗТ данных. Поскольку ПАЗЛ-3D это новая разработанная установка, то требовалось разработать методику сравнения результатов исследований для обеспечения воспроизводимости получаемых данных.

Для отработки данной методики был выбран сплав $\text{Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S}$ масс.%. Это однородный материал на масштабах нескольких сотен нанометров. Также стоит отметить, что это 4-компонентный сплав, что дает возможность проследить изменения концентраций нескольких элементов при различных условиях испарения. Исследования проводились при постоянной температуре образца 50 К. Остальные параметры менялись в ходе сбора данных. В начале работы были выбраны несколько различных метрик-кандидатов для оценки пригодности для контроля условий испарения. Ниже приведен список возможных метрик:

- концентрации элементов,
- мощность лазерного излучения,
- доля однократных событий (или общая доля мультисобытий),
- доля мультисобытий одного из элементов,
- соотношение зарядностей основного элемента,
- доля шум до пика основного элемента (10-11 а.е.м.),
- доля шум после пика основного элемента (40-41 а.е.м.).

К метрикам предъявлялось несколько требований. Первое и основное - корректность получаемых концентраций элементов. Второе, не менее важное требование, это возможность вычислять значение выбранной

метрики «in-situ» в процессе сбора данных. Также требовалась минимальная повторяемость результатов, хотя бы в рамках одного исследования. Для оценки повторяемости значений метрик данные собирались в определенном порядке. Основным варьируемым параметром являлась мощность лазерного излучения. Соответственно, в ходе исследований мощность сначала поэтапно уменьшали, потом увеличивали, затем опять уменьшали. Это позволило оценить возможность воспроизводить условия испарения на протяжении всего сбора данных. В таблицах Приложения Б приведены все параметры проведения исследований и результаты расчета значений выбранных метрик. Далее в работе показаны основные зависимости, которые были обнаружены или наличие которых было подтверждено (ранее, некоторые из них, демонстрировались на других атомно-зондовых томографах).

Наиболее очевидной и ожидаемой являлась зависимость детектируемой концентрации от мощности лазерного излучения. Полученные данные приведены на Рисунках 3.10, где точки соединены в порядке сбора данных. Детектируемая концентрация Cu в сплаве Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S практически прямо пропорциональна мощности лазерного излучения. Но в случае другой фокусировки лазера, а следовательно и другой мощности излучения лазера, уже наблюдается нелинейная зависимость (рисунок 3.10 б). Скорее всего есть область оптимума точности сбора данных между слишком малой и слишком большой мощностями лазерного излучения. Данное предположение коррелирует с наблюдаемыми зависимостями качества данных в работе [67] (подробно описывалось в Разделе 1.5).

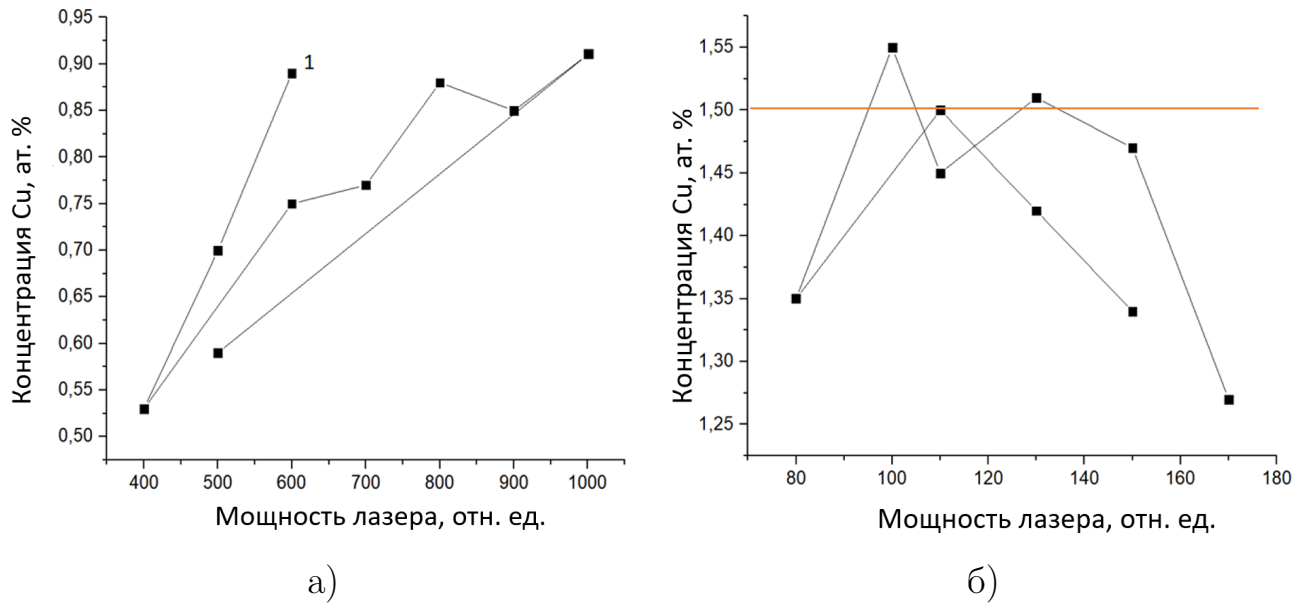


Рисунок 3.10 — а) Детектируемые значения концентрации Cu в сплаве Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S масс.% при различной мощности лазерного излучения для двух наборов исследований. Точки соединены в порядке сбора данных. Оранжевой горизонтальной линией отмечено табличное значение концентрации меди для исследуемого материала. а) первый набор данных, б) второй набор данных

Важно отметить, что данные для Рисунка 3.10 были обработаны уже после проведения исследований. Как выше было неоднократно отмечено, что концентрации элементов в процессе сбора данных затруднительно вычислять точно, с учетом шума/коррекций/оптимизаций.

Далее изучим другую, более перспективную метрику, основанную на соотношении зарядностей. Поскольку основным элементом в данном материале является алюминий, то была оценена зависимость концентрации меди от отношения Al^+/Al^{++} (Рисунок 3.11).

На Рисунке 3.11 наглядно видно, что для первого набора данных в области значений Al^+/Al^{++} от 75 до 400 концентрация меди не достигает требуемого значения в 1.52 ат. %, но при этом явно наблюдается воспроизводимость значения концентрации при похожих значениях соотношения зарядностей. Наблюдаемую зависимость можно аппроксимировать линейной функцией ($y = ax + b$) с параметрами $a = (11.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$, $b = 0.53 \pm 0.06$ ($R^2 = 0.67$). При этом для второго набора данных наблюдается противоположный характер зависимости. В этом случае можно также провести аппроксимацию линейной зависимостью с параметрами $a = (-2.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$, $b = 1.53 \pm 0.02$

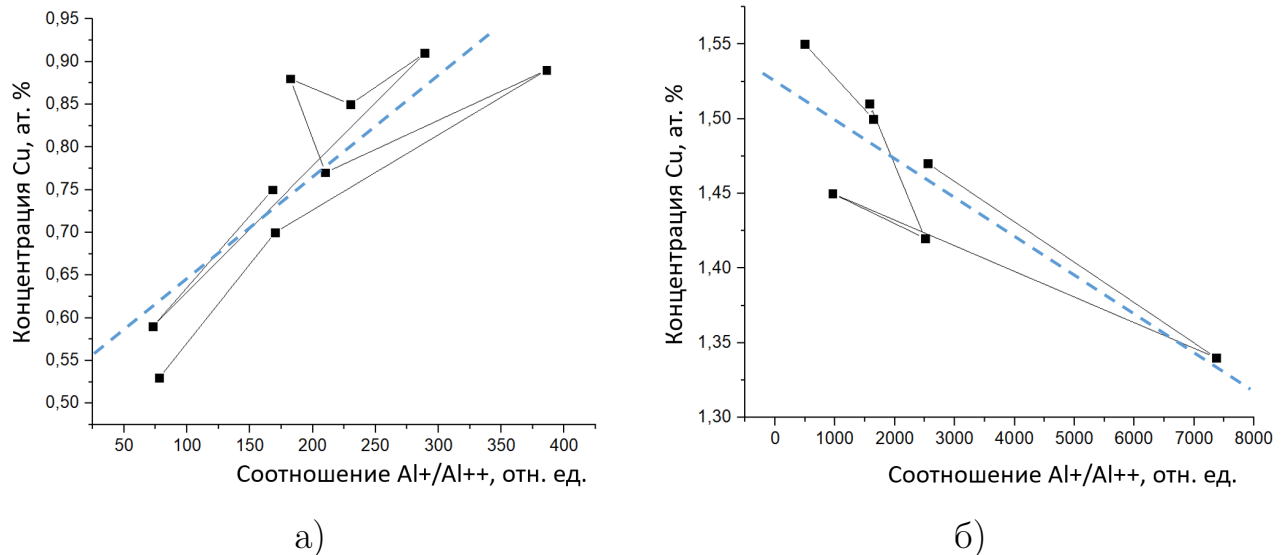


Рисунок 3.11 — Детектируемые значения концентрации Cu в сплаве Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S масс.% при различном соотношении зарядностей алюминия для двух наборов исследований. Точки соединены в порядке сбора данных. Пунктирная синяя линия - линейная аппроксимация полученных данных. а) первый набор данных, б) второй набор данных

($R^2 = 0.72$). Стоит отметить, что во втором наборе данных 2 промежуточные точки практически с идеальной точностью соответствуют табличному значению концентрации меди в данном материале. Аналогичный характер зависимостей наблюдался в работе [55], что подтверждает корректность предложенной методики. Для второго набора данных также построены значения концентраций других элементов в зависимости от соотношения зарядностей алюминия (Рисунок 3.12).

Анализируя результаты, показанные на Рисунках 3.11 и 3.12 можно заключить, что для установки ПАЗЛ-3D для алюминиевого сплава Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S масс.% оптимальным диапазоном значений соотношения зарядностей Al⁺/Al⁺⁺ является промежуток от 300 до 2000 отн. ед. В данном промежутке концентрации меди и олова наиболее близки к табличным значениям. При этом наблюдается малое количество кислорода, наличие которого является артефактом лазерного испарения. Таким образом, что соотношение зарядностей основного элемента может служить метрикой качества данных. Показана воспроизводимость результатов исследований с использованием контроля условий испарения по соотношению зарядностей основного элемента.

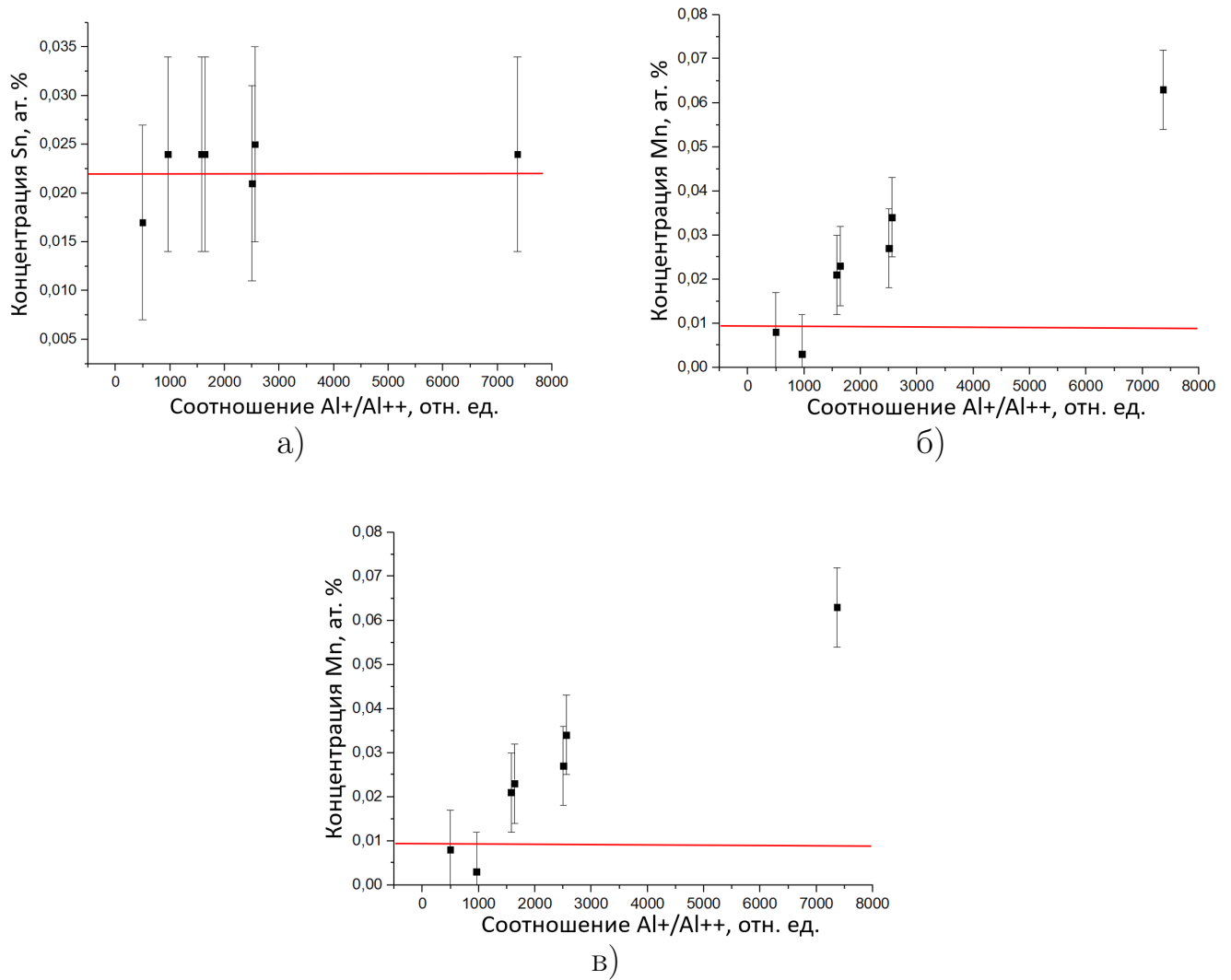


Рисунок 3.12 — Детектируемые значения концентраций Sn (а), Mn (б), O (в) в сплаве Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S масс.‰ в зависимости от соотношения зарядностей алюминия. Красной линией указаны ожидаемые значения концентрации для исследуемого материала

При оценке зависимости качества АЗТ данных от других метрик было продемонстрировано несколько второстепенных зависимостей (или показано их отсутствие) для сплава Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S масс.‰:

- Мощность лазерного излучения пропорциональна соотношению зарядностей, но имеет плохую воспроизводимость на разных наборах данных, а следовательно точно не подходит для разных установок (Рисунок 3.13 в)),
- Доля мультисобытий меди имеет тенденцию к снижению с ростом напряжения на образце,
- Доля шума до пика основного элемента (10-11 а.е.м.) и доля шума после пика основного элемента (40-41 а.е.м.) падают с увеличением мощности

лазерного излучения и увеличиваются с ростом напряжения на образце (Рисунок 3.13 а и б),

- Доля мультисобытий меди не является воспроизводимой метрикой для АЗТ данных.

Полученные второстепенные зависимости могут быть важны для более оптимального выбора условий испарения в дальнейших работах по развитию методик исследования алюминиевых сплавов. Также полученные корреляции могут использоваться для лучшей интерпретации данных. Все указанные метрики собраны в Таблице 3.2, в которой также приведены их основные особенности как кандидатов для основной метрики качества и воспроизводимости данных.

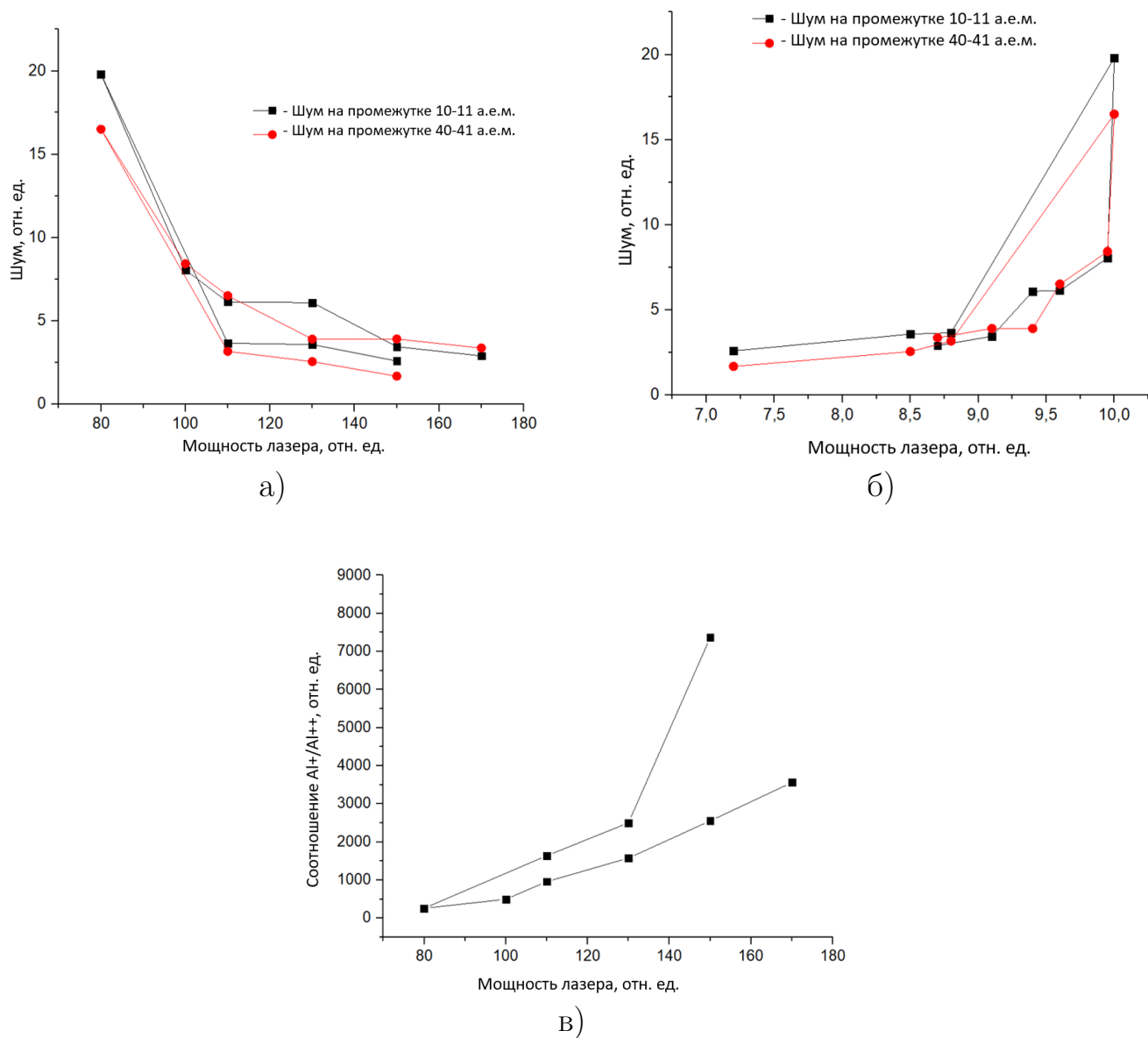


Рисунок 3.13 — а) Значения шума до и после пика основного элемента от мощности лазерного излучения. б) Значения шума до и после пика основного элемента от напряжения на образце. в) Значения соотношения зарядностей в зависимости от мощности лазерного излучения. На всех рисунках точки соединены в порядке сбора данных

Таблица 3.2 — Метрики качества томографических атомно-зондовых данных

Наименование	Описание/ комментарии	Возможная интерпретация	Минусы
Однократные события	Доля однократных событий ко всем событиям	Чем больше, тем проще расшифровывать данные	Нет прямой корреляции с концентрациями
Мощность лазера	Легко измеряется/ меняется в процессе исследования	-	Нет повторяемости от образца к образцу
Доля мультисобытий Cu	Возможная метрика точности определения концентрации	Чем меньше, тем лучше	Нет прямой корреляции с концентрациями
Шум до пиков основного элемента сплава	Доля атомов с массами от 10 до 11 а.е.м. (для сплавов алюминия)	Чем больше мощность лазера, тем меньше шума, чем выше напряжение, тем больше шума	Нет прямой корреляции с концентрациями
Шум после пиков основного элемента сплава	Доля атомов с массами от 40 до 41 а.е.м. (для сплавов алюминия)	Чем больше мощность лазера, тем меньше шума, чем выше напряжение, тем больше шума	Нет прямой корреляции с концентрациями
Концентрации	-	-	Расчет невозможен в реальном времени
Соотношение зарядностей основного элемента, отн. ед.	Возможна оценка по предварительному масс-спектру, без оптимизации	Есть значимая зависимость и повторяемость концентраций от соотношения зарядностей	Может отличаться для разных материалов

Таким образом, в данном разделе продемонстрирована методика выбора метрики качества и воспроизводимости АЗТ данных на примере алюминиевого сплава. Показано, что предпочтительна метрика, основанная на соотношении зарядностей для основного химического элемента материала. Основываясь на том, что сохранение соотношения зарядностей основного химического элемента обеспечивают воспроизводимость результатов АЗТ исследований (концентрации близки к ожидаемым), можно заключить, что методика поиска оптимальных параметров испарения должна включать следующее:

- сбор набора АЗТ данных при различных соотношения зарядностей основного химического элемента,
- расчет концентрации всех элементов,
- (дополнительно) проверка данных на отсутствие артефактов испарения (например, наличия кислорода, не входящего в состав материала),
- в случае неполучения целевых значений концентраций или наличия большого числа артефактов проводится проверка более широкого диапазона значений соотношений зарядностей,
- выбор диапазона значений соотношений зарядностей, при котором концентрации наиболее близки к целевым значениям и при этом наблюдается минимальное количество артефактов испарения.

В дальнейших исследованиях сплавов данного типа можно придерживаться выбранного диапазона значений соотношений зарядностей.

3.4 Методика коррекции восстановления томографических атомно-зондовых данных с учетом атомной плотности

В атомно-зондовой томографии на качество данных влияет множество факторов на каждом из этапов работы с данными. В ходе сбора данных на установке необходимо следовать определенным методикам сбора данных (например, см. Раздел 3.3). Восстановление АЗТ данных также является сложной процедурой, которая может существенно повлиять на количественные характеристики результатов исследования. Точность восстановления 3D координат атомов в АЗТ анализе зависит от параметров и конфигурации АЗТ установки и от алгоритма восстановления координат. Для реконструкции 3D

координат можно использовать несколько алгоритмов. Наиболее значимым различием между ними является выбор способа учета изменения радиуса кончика образца. В ПО «КВАНТМ-3D» используется алгоритм восстановления 3D данных, предложенный Басом. Как было указано в Разделе 1.3, его отличительной особенностью является то, что радиус кончика образца считается пропорциональным напряжению на образце. Исходя из формул (1.11) и (1.12) можно выделить следующие параметры, зависящие от материала, формы образца или установки АЗТ, которые будут влиять на 3D восстановление:

- фактор сжатия изображения (далее ICF или ξ);
- длина пролета иона;
- полевой фактор (далее k_f);
- атомный объем (Ω);
- эффективность детектирования.

Длина пролета учитывается в оптимизационных алгоритмах «КВАНТМ-3D» [20; 68]. Атомный объем указывается индивидуально для каждого сорта атомов. Два эти параметра практически в автоматическом режиме учитываются при восстановлении 3D координат. Эффективность детектирования принимается постоянной в рамках исследований на одной и той же установке. Оставшиеся параметры ICF и k_f могут изменяться в ходе сбора данных. Например, в работах [69; 70] изучалась зависимость ICF от формы образца или электростатической системы установки. При этом проводились калибровочные исследования для измерения зависимостей ICF и k_f для разных типов установок: ECOTAP [69], LAWATAP [71], LEAP 3000 [72]. Естественно, в дополнение к экспериментальным данным проводились исследования по моделированию зависимостей параметров восстановления данных от условий испарения [26; 32; 73]. Данный факт показывает необходимость в определении указанных зависимостей для ПАЗЛ-3D.

Для определения зависимостей полевого фактора и фактора сжатия изображения на первом этапе рассмотрим возможное влияние параметров ICF и k_f на характер восстановления 3D координат. В рамках методики реконструкции координат атомов, предложенной в работе Баса [25], можно дополнительно использовать стереографическую проекцию координат атомов на поверхность образца. Тогда латеральные координаты X и Y будут определяться по следующим выражениям:

$$X = R \sin \varphi \sin \theta, \quad (3.5)$$

$$Y = R \cos \varphi \sin \theta, \quad (3.6)$$

где θ - полярный угол, φ - азимутальный угол, R - радиус кончика образца. Радиус вершины образца определяется по выражению (1.11). Определение угла θ показано на Рисунке 3.14.

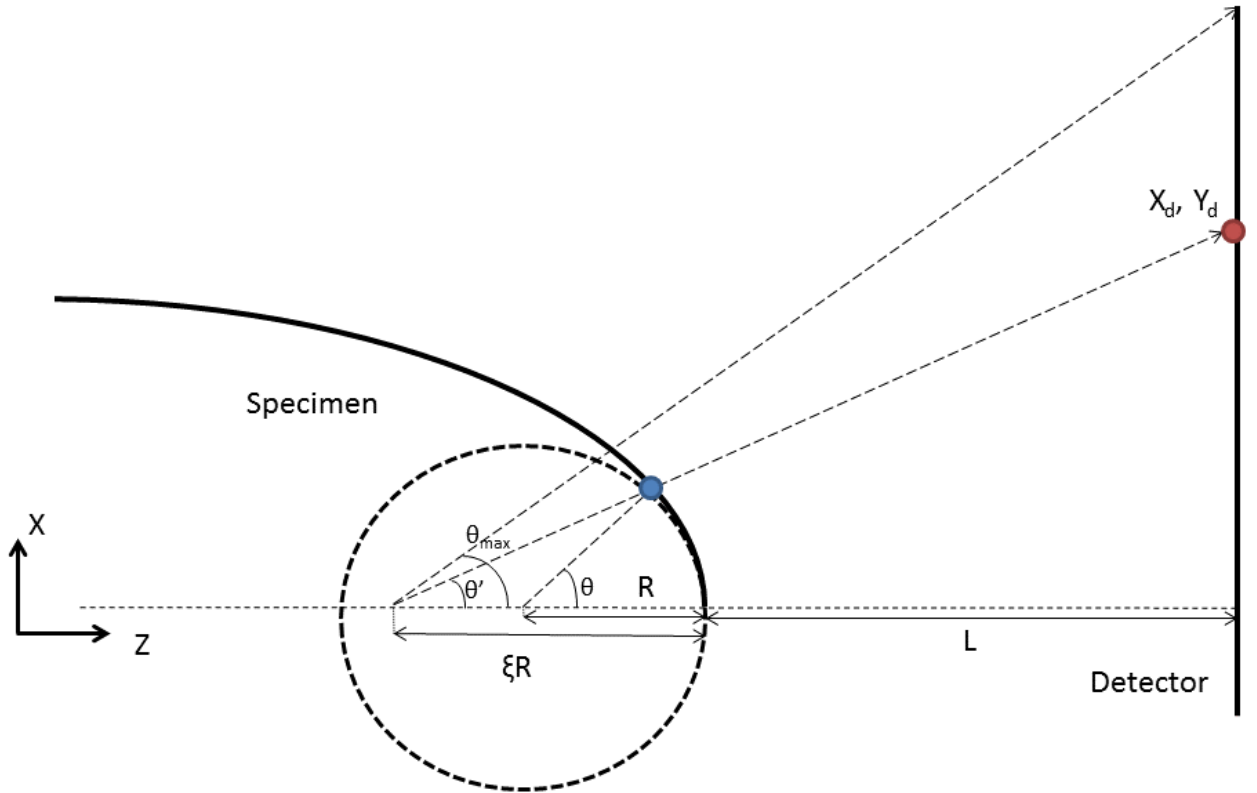


Рисунок 3.14 — Схема стереографической проекции координат атома на детекторе на вершину образца [74]. Показано определение реального угла испарения иона θ и наблюдаемого угла испарения иона θ'

Угол θ' рассчитывается по известным значениям расстояния между образцом и детектором и значениями координат иона на детекторе X_p, Y_p . Связь между двумя углами θ и θ' и координатой Z может быть получена как:

$$\theta = \theta' + \arcsin(\xi - 1) \sin \theta', \quad (3.7)$$

$$z_i = \frac{\Omega N_i}{QR^2\pi 2\sin^2(\theta_{max})} + R(1 - \cos \theta), \quad (3.8)$$

где θ - исходный угол вылета иона, который представляет собой реальный угол проекции, θ' - угол, наблюдаемый после сжатия траекторий иона, ξ - фактор сжатия изображения ICF, Q - эффективность обнаружения, N_i - номер обнаруженного атома. Угол θ_{max} - это максимальный угол обнаружения атомов. Важно отметить, что углы θ и θ' могут изменяться в пределах от 0 до $\pi/2$.

Далее рассмотрим влияние k_f и ICF на восстановление координат X , Y и Z более детально. Из выражений (3.5) — (3.7) видно, что координаты X и Y пропорциональны величине ICF в пределах допустимых значений угла θ от 0 до $\pi/2$. В выражении (3.8) Z координата равна сумме двух слагаемых. Первое отвечает за смещение по оси Z вдоль всего образца в зависимости от номера испаренного атома. Второе слагаемое определяется степенью кривизны поверхности, с которой был испарен атом. Фактор сжатия изображения фигурирует только в части определения кривизны поверхности образца. Соответственно смещение атома по координате Z практически не зависит от ICF. Полевой фактор, в свою очередь, влияет как на координаты X , Y , так на координату Z , поскольку k_f присутствует в формуле определения радиуса (1.11).

Для наглядной демонстрации характера зависимостей координат атомов от k_f и ICF был восстановлен один и тот же объем атомов при различных значениях k_f и ICF. На Рисунке 3.15 показаны атомные карты образца, восстановленные при разных параметрах восстановления.

На Рисунке 3.15 видно, что при неизменном k_f , ICF влияет только на X , Y координаты и на кривизну поверхности образца. Общая высота образца остается практически неизменной. В свою очередь, при постоянном ICF полевой фактор значительно изменяет все линейные размеры реконструируемого объема. В работе [74] было высказано предположение, что изменение полевого фактора не меняет плотность атомов при восстановлении данных. Для проверки данного предположения можно рассчитать значения плотности атомов при различных значениях полевого фактора и фактора сжатия изображения (см. Рисунок 3.16).

Исходя из допущения, что исследуемый материал имеет постоянную плотность вещества, то есть не имеет включений или объемная доля включений невелика, то плотность атомов можно принять как постоянную величину для

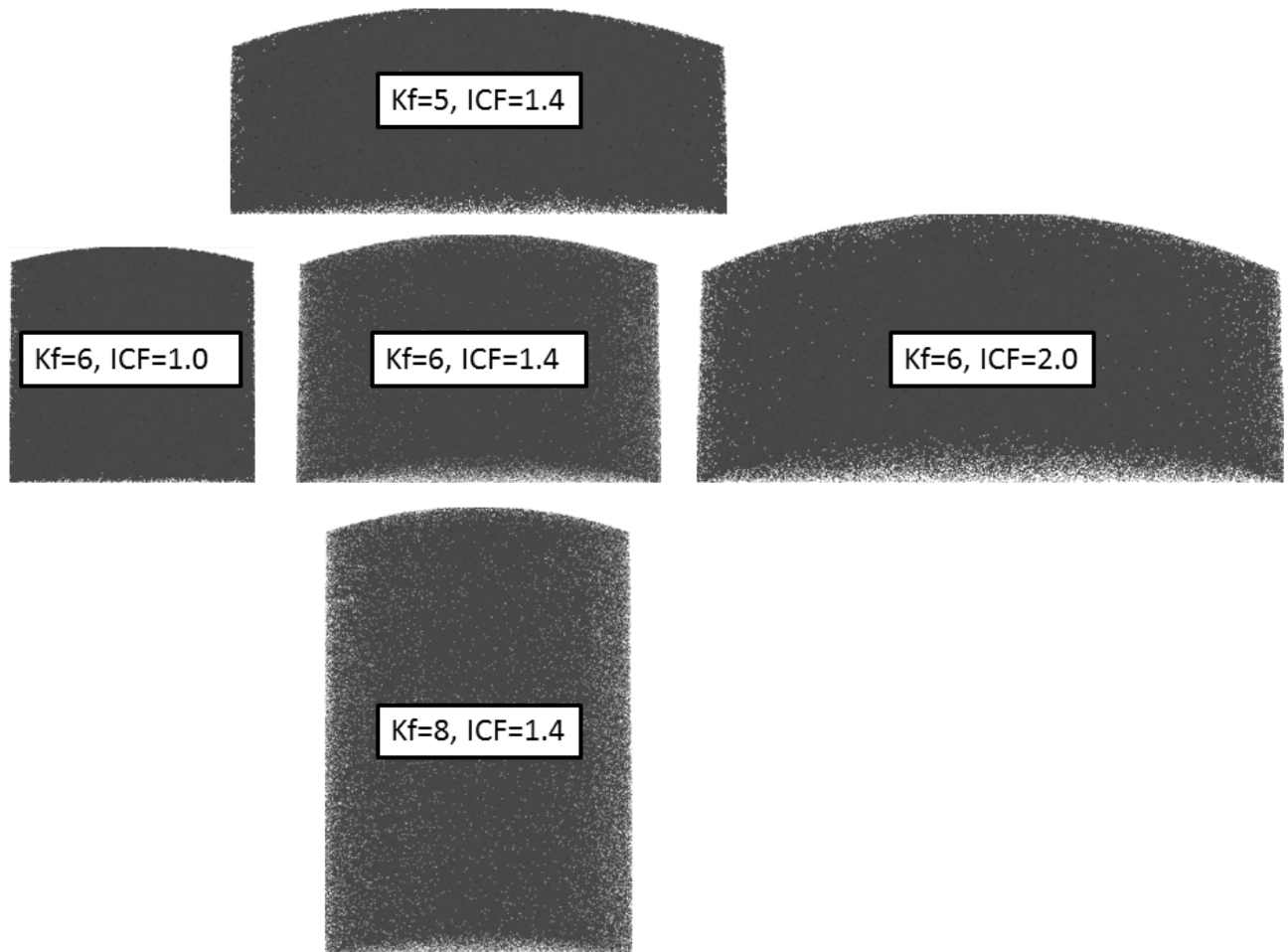


Рисунок 3.15 — Атомные карты реконструируемого образца с различными значениях полевого фактора (k_f) и фактора сжатия изображения (ICF) [74]

всего исследуемого объема. Далее, опираясь на методику определения точности восстановления координат из Раздела 3.1, можно рассмотреть следующую методику поиска зависимостей ICF и k_f :

1. Считаем плотность атомов постоянной и известной заранее для исследуемого материала, также считаем, что расстояния между атомными плоскостями, соответствующие одному кристаллографическому выходу, постоянны и известны;
2. Зная плотность атомов подбираем такое значение ICF, чтобы плотность реконструируемого объема совпадала с известной величиной;
3. Полевой фактор определяем исходя из трех возможных вариантов:
 - Если в исследуемом объеме присутствуют включения, и форма этих включений известна (например, выделение вторичных фаз, зоны Гинье-Престона и др.), то k_f выбирается, так, чтобы форма включений соответствовала ожидаемой

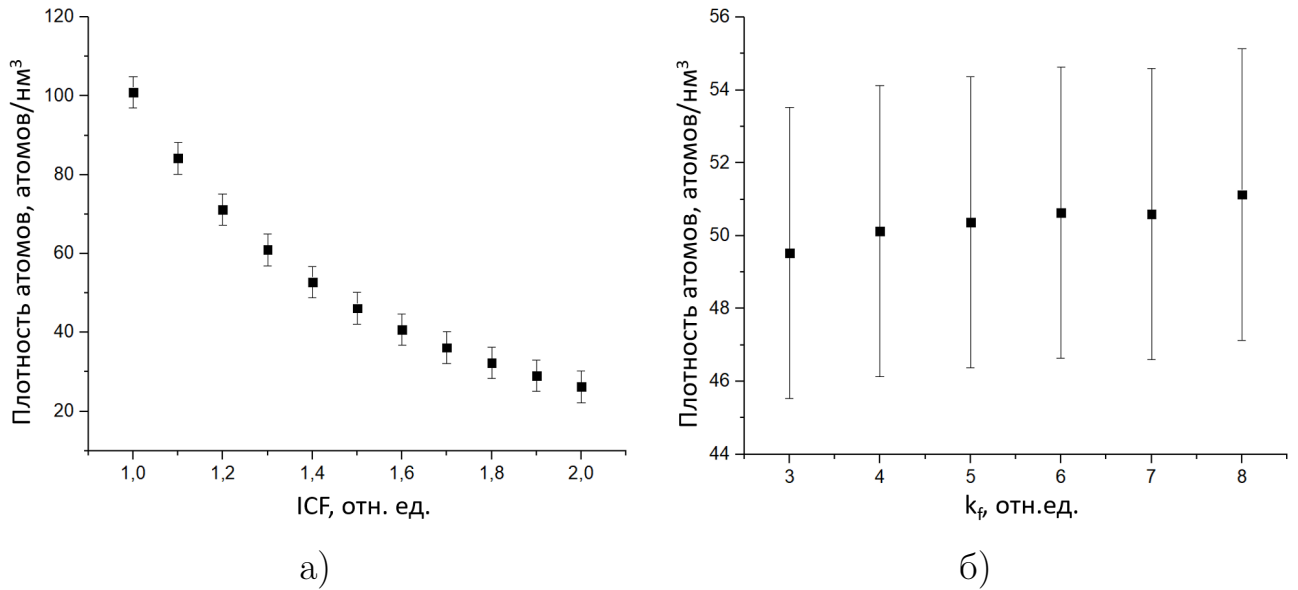


Рисунок 3.16 — Значения плотности при различных значениях ICF (а). Значения плотности атомов при различных значениях k_f (б) [74]

(форма включений также может определяться независимыми методами, например, с помощью ПЭМ);

- Если в исследуемом объеме нет включений, то k_f выбирается близким к значениям полевого фактора, выбранных для аналогичных материалов;
- Если в исследуемом объеме можно различить атомные плоскости, то k_f выбирается таким образом, чтобы расстояния между атомными плоскостями были одинаковыми во всем объеме полученных АЗТ данных и наиболее близки к табличному значению.

Стоит отметить, что согласно работам групп Гаульта [29], Лои [31] и Да Коста [32], можно предположить, что ICF и k_f , найденные для чистых материалов (в которых возможна калибровка по межплоскостным расстояниям), будут одинаковыми для соответствующих сплавов.

Для экспериментального определения значений полевого фактора и фактора сжатия изображений были проведены калибровочные исследования. АЗТ анализ проводился на установке ПАЗЛ-3D. В качестве материалов для исследования выбраны алюминий и вольфрам с объемно-центрированной и гранецентрированной кубической кристаллической структурой соответственно. Исследования проводились при следующих условиях:

- температура образца 22 К;

- скорость сбора данных от 2 до 6 атомов на 1000 лазерных импульсов;
- энергия лазерного импульса от 5 до 10 мВт;
- частота лазерных импульсов 25 кГц;
- длина волны лазера 515 нм.

Режим испарения поддерживался согласно методике, описанной в работе Разницына [67]. Реконструкция данных проводилась с помощью программы «КВАНТМ-3D» версии 1.5.7. При восстановлении масс-спектра использовалась процедура автоматической калибровки и оптимизации [20]. Исследования и проверка работоспособности методики проводились на 12 образцах вольфрама и алюминия. Для удобства оценки расстояния между плоскостями атомов был разработан специальный инструмент в программном обеспечении «KNN-cryst». Работа данного инструмента базируется на построении распределения ближайших соседей K -ого порядка [2], где K принимает значения от 10 до 30 в зависимости от выбора пользователя. «KNN-cryst» считает расстояния до ближайших соседей только по Z координате. Ось Z выбрана, поскольку вдоль неё чаще всего наблюдаются атомные плоскости. Если в анализируемом объеме есть атомные плоскости, разработанный инструмент «увидит» некоторую периодическую функцию расстояний между ближайшими соседями. Пример показан на Рисунке 3.21. Для визуализации линейной плотности в программе «КВАНТМ-3D» модифицирован модуль линейных концентраций. В новой версии (1.12.9) возможна визуализация линейной плотности вдоль оси Z , по аналогии с концентрациями, с возможностью выбора шага усреднения и параметров сглаживания.

Для оценки изотропности плотности атомов в объеме рассчитаны значения плотности вдоль оси Z образца (см. Рисунок 3.20, расчет плотности по стандартному протоколу).

На Рисунке 3.20 видно, что с изменением глубины меняется значение плотности. Это позволяет предположить, что для корректного восстановления АЗТ данных необходимо внести поправки, связанные с координатой Z , в протокол реконструкции 3D данных. Далее будет описана разработка Протокола динамической реконструкции по плотности материала (ПДРП). Как было показано выше, ICF практически не оказывает влияния на Z координату, следовательно, в данном протоколе будет динамически изменяться значение фактора поля.

Исходя из выражений (1.11) и (3.8) и вышеописанных допущений о постоянной плотности, можно заключить, что необходимо найти зависимость полевого фактора от напряжения на образце. Для поиска данной зависимости необходимо разбить объем данных на небольшие части. Для каждой части подобрать такое значение k_f , чтобы значение межплоскостных расстояний было наиболее близко к теоретическому. Естественно для калибровки необходимо использовать материал, в котором можно наблюдать атомные плоскости с помощью АЗТ методики. Теоретические значения межплоскостных расстояний можно найти в книге Гаульта [2]. Из той же книги были использованы карты выходов кристаллографических направлений для определения типа выходов по картам полевого испарения.

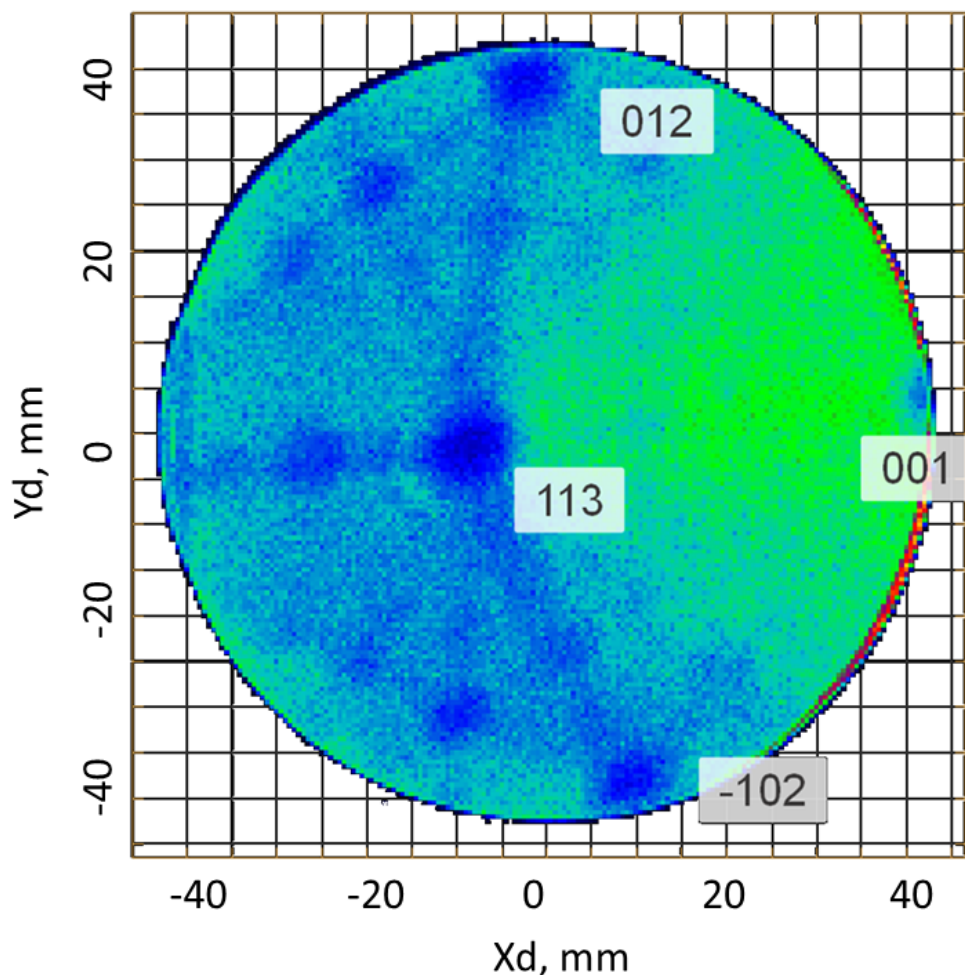


Рисунок 3.17 — Карты полевого десорбции алюминиевого образца. Указаны основные кристаллографические направления [74]

На Рисунке 3.17 показана карта полевого испарения с детектора ПАЗЛ-3D при исследовании алюминиевого образца. Для расчета межплоскостных расстояний был использован выход 113, поскольку он находится практически

в центре детектора, а это значит, что координаты атомов в нем имеют наименьшие искажения. Согласно книге Гаульта для кристаллографического выхода алюминия 113 расстояние между плоскостями атомов примерно равно $1.2 \text{ \AA}$. Выбор разбиения объема на части основывался на требовании получить в каждой части набор из 10-30 плоскостей атомов для достаточно точного определения межплоскостного расстояния. Напряжение для каждой части считалось практически постоянным и равным напряжению в начале сегмента. Полученные значения k_f при различных напряжениях для алюминиевого образца показаны на Рисунке 3.18.

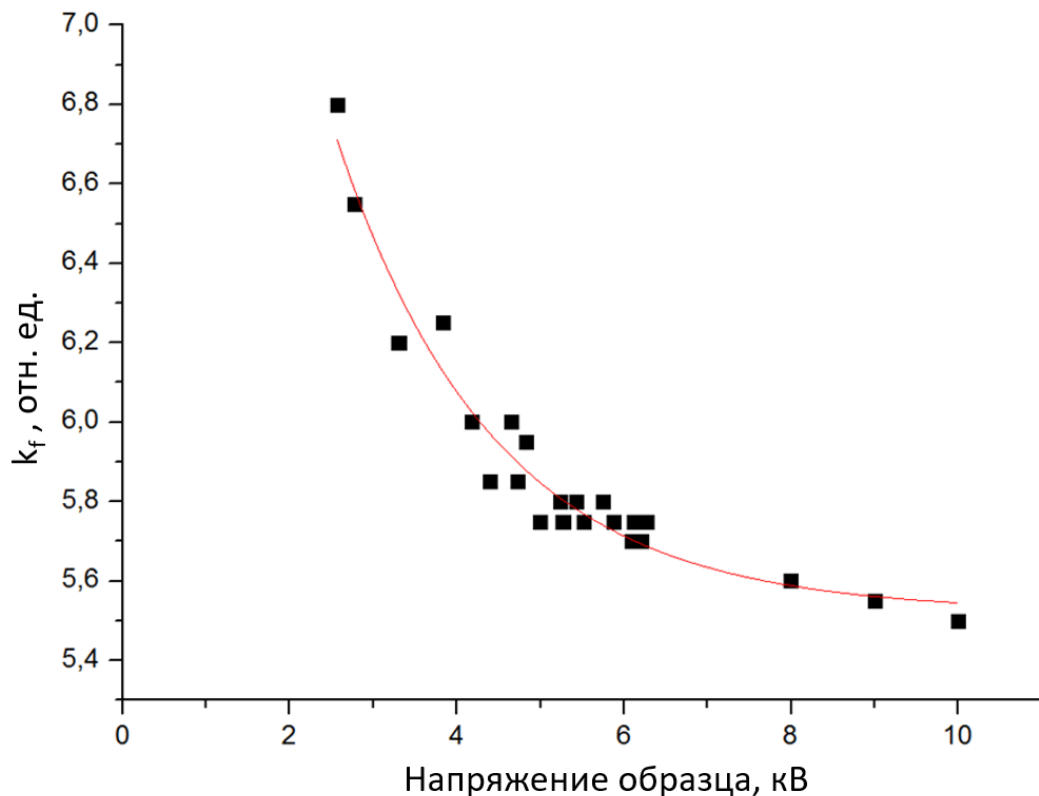


Рисунок 3.18 — Экспериментальные данные k_f [74], полученные для алюминиевого образца (черные точки) и наилучшая аппроксимирующая кривая (красная линия)

Для полученного массива значений k_f и напряжений была проведена аппроксимация экспоненциальной функцией:

$$k_f = (10 - C) + Ce^{-5.3U10^{-4}}, \quad (3.9)$$

где C - константа подгонки, U - напряжение на образце. Похожая функция использовалась в работах [32] и [31]. Различия в зависимостях возможно обусловлено различным электростатическим окружением образца в разных

установках атомно-зондовой томографии. Значение подгоночной константы для алюминия равно 5.5, а для вольфрама - 4.5. Значимых зависимостей полевого фактора от угла раствора образца или начального радиуса вершины образца не обнаружено. На Рисунке 3.19 показаны значения межплоскостных расстояний, рассчитанные при использовании разных протоколов реконструкции данных для образца из алюминия. Видно, что расстояния между плоскостями атомов, полученные с помощью предлагаемого динамического протокола восстановления, довольно точно совпадают с теоретическим значением.

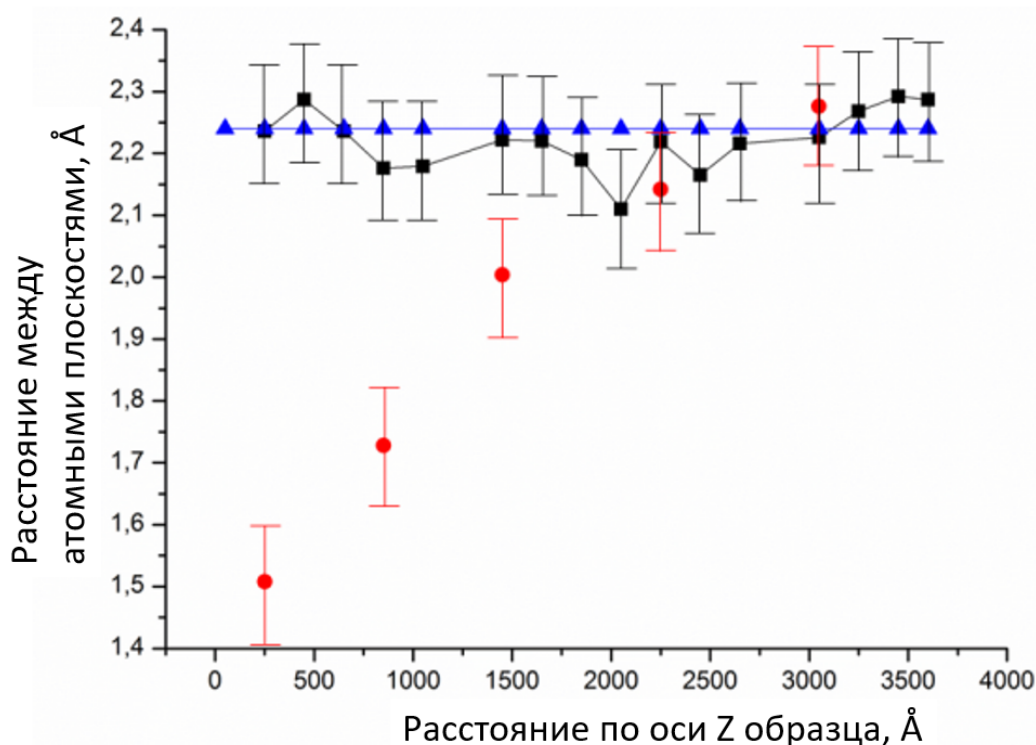


Рисунок 3.19 — Значения расстояний между атомными плоскостями в зависимости от глубины по оси Z образца из алюминия [74], полученное стандартным протоколом реконструкции (красный), динамическим протоколом k_f (черный). Синим отмечено теоретическое значение межплоскостного расстояния алюминия

Как выше было указано, значение ICF влияет на плотность атомов в реконструируемом объеме. Следовательно, определить значение фактора сжатия изображения можно с помощью простого перебора диапазона допустимых значений ICF, с последующим выбором наиболее близкого значения к теоретическому. Допустимые значения ICF находятся в диапазоне от 1 до 2 отн. ед. Для более точного определения значений ICF, в зависимости от напряжения на образце, необходимо проделать ту же процедуру, что и для

поиска k_f . Объем данных делится по оси Z на небольшие части, для каждой из них методом перебора находится оптимальное значение ICF. В результате получается набор значений фактора сжатия изображений и напряжений, который аппроксимируется линейной зависимостью. Полученный характер зависимости отличается аналогичных зависимостей, полученных в работах [29; 32]. Данное отличие связано с использованием разных типов испарения в установках атомно-зондовой томографии. В ПАЗЛ-3D используется лазерное испарение, а в аналогичных работах используются установки с лазерным испарением и/или локальным электродом.

На Рисунке 3.20 показаны значения плотности каждой части объема в зависимости от положения по оси Z образца из алюминия. Видно, что с помощью Протокола динамической реконструкции по плотности материала (ПДРП) удалось нивелировать снижение плотности при реконструкции АЗТ данных. При этом сохраняется отклонение плотности атомов от целевого значения на значимые величины, что предположительно связано с неидеальной формой кончика образца.

Для оценки качества работы ПДРП построено распределение расстояний между атомами вдоль оси Z с помощью инструмента «KNN-cryst». На Рисунке 3.21 видно, что ошибка определения координаты Z для атомов накапливается с увеличением расстояния вдоль оси Z . В случае среднестатистического размера исследуемой области в образце от 100 до 1000 нм в АЗТ ошибка значения координаты Z может достигать 50%. Предложенный протокол позволит точнее определять размеры исследуемой области и размеры больших фаз и включений.

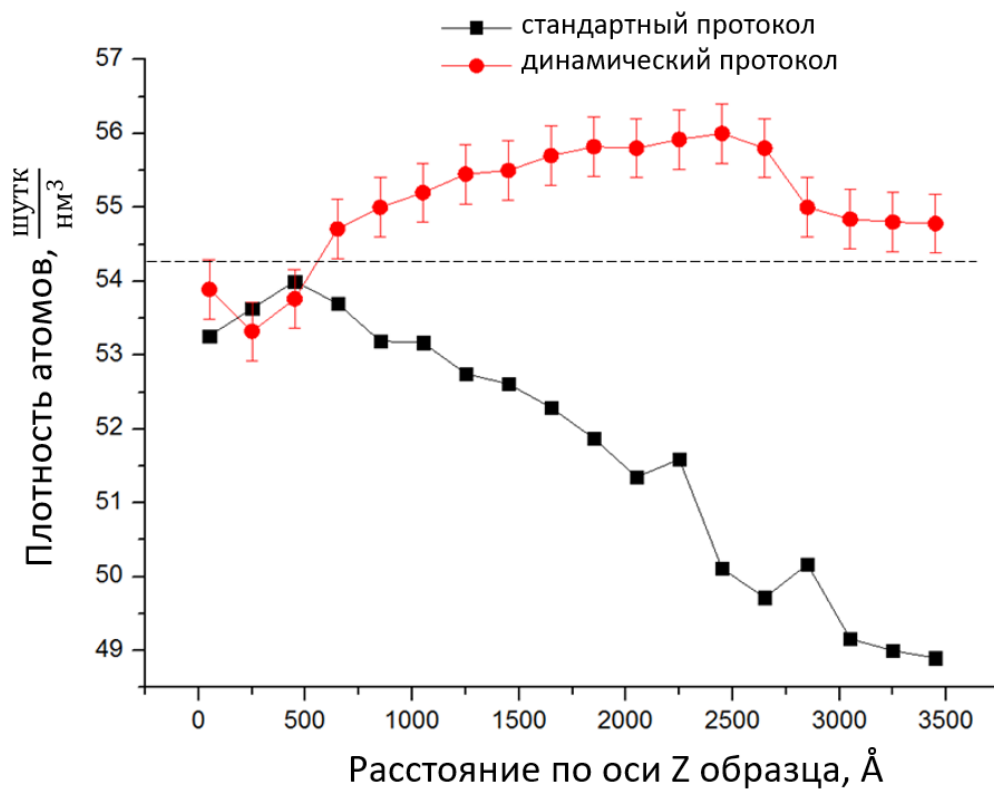


Рисунок 3.20 — Значения линейной плотности атомов в образце из алюминия вдоль оси Z образца [74], полученные по стандартному протоколу (черные точки) и по Протоколу динамической реконструкции по плотности материала (ПДРП) (красные точки). Пунктирная линия показывает ожидаемую плотность алюминия

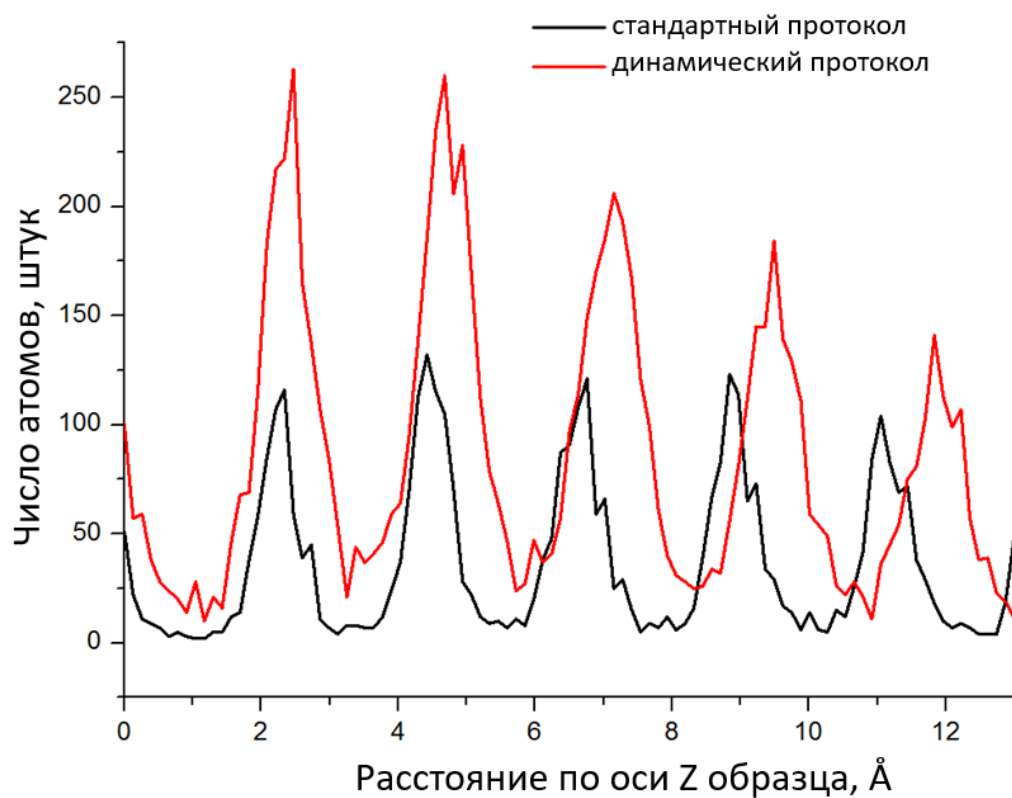


Рисунок 3.21 — Распределения расстояний между атомами [74] в образце из алюминия, полученные с помощью «KNN-cryst». Красная линия - восстановление координат с помощью ПДРП, черная линия - обычное восстановление

3.5 Сравнение ПАЗЛ-3D с аналогичными установками

Для оценки результатов разработки установки ПАЗЛ-3D и соответствующих методик исследования и обработки данных было проведено сравнение её характеристик с аналогами. Анализ охватывает как некоммерческие исследовательские установки, так и современные коммерческие системы. Параметры некоммерческих установок были взяты из публикаций, рассмотренных в литературном обзоре. Данные для коммерческих приборов CAMECA LEAP 5000XR и CAMECA Invizo 6000 были получены из недавней работы, посвящённой их сравнительному анализу на широком перечне материалов [75].

Важно подчеркнуть, что прямая сравнимость технических характеристик установок атомного зонда зачастую ограничена. Это связано с фундаментальными различиями в конструктивных решениях, прежде всего, в используемых лазерных системах, что вносит значительную неопределённость при сопоставлении. Кроме того, на ключевые параметры, такие как область зрения, существенно влияют длина пролета ионов и наличие дополнительных систем коррекции их траекторий (например, «сжатие» траекторий для увеличения угла сбора или применение сферических зеркал). Длина пролета, в свою очередь, является критическим фактором для достижения высокого разрешения по массе.

В сравнительный анализ были включены установки, перечисленные в таблице 3.3. Их основные технические характеристики также приведены в приложении В. Несмотря на указанные методологические сложности, такое сравнение позволяет оценить место разработанной установки ПАЗЛ-3D в ряду существующих решений.

Как следует из таблицы 3.3, представленные данные носят приблизительный характер, поскольку в различных источниках приводятся разные значения. В частности, для разрешения по массе зачастую указываются не типичные, а предельные значения диапазонов. Однако сравнение демонстрирует явный прогресс в увеличении области зрения при переходе к новейшим коммерческим установкам. Показатели же пространственного 3D разрешения остаются на сопоставимом уровне для всех рассмотренных приборов, что гарантирует возможность исследования наноразмерных

Таблица 3.3 — Сравнение качества атомно-зондовых данных для установок CAMECA ECOTAR, установки Шмитца, ПАЗЛ-3D, LAWATAP, CAMECA LEAP 5000XR, CAMECA Invizo 6000

Наименование	Разрешение по массе, отн. ед.	3D разрешение, Å	Область зрения, нм	Год разработки
CAMECA ECOTAR	~ 500	1-4	20x20	~ 1995
ТАР Шмитц	> 500	1-4	50x50	2007-2010
ПАЗЛ-3D	300-800	1-4	60x60	2013-2016
LAWATAP	< 1000	1-4	< 100x100	2009
CAMECA LEAP 5000XR	> 700	1-4	100x100	2014-2017
CAMECA Invizo 6000	~ 1000	1-4	> 200x200	2021

объектов. Несмотря на более скромные абсолютные характеристики по сравнению с современными коммерческими аналогами, установка ПАЗЛ-3D демонстрирует разрешающую способность по массе, достаточную для надежной идентификации большинства изотопов химических элементов.

3.6 Основные результаты по главе 3

В настоящей главе продемонстрировано пространственное разрешение и разрешение по массе созданной АЗТ установки ПАЗЛ-3D. Представленные результаты демонстрируют характеристики ПАЗЛ-3D: пространственное разрешение 1-4 Å и разрешение по массе > 600 ат. ед. Проведен первичный подбор таких параметров исследования, как мощность лазерного излучения и поляризация пучка лазерного излучения. Обоснован выбор метрики контроля условий проведения исследований. В качестве основной такой метрики выбрано соотношение зарядностей основного химического элемента материала. Это обеспечивает высокое качество данных и воспроизводимость результатов исследований.

Определены зависимости параметров восстановления данных от испаряющего напряжения для образцов из алюминия и вольфрама. На основе полученных зависимостей предложен оригинальный протокол динамической реконструкции по плотности материала. Данная методика позволяет существенно сократить ошибку определения 3D координат атомов.

Глава 4. Экспериментальные результаты

В настоящее время установка ПАЗЛ-3D прошла широкую апробацию на различных материалах. Исследовались исходные состояния ферритно-мартенситных сталей ЭК-181, ЧС-139 [76], дисперсно-упрочненных оксидами сталей ODS Eurofer, KP-(1-4), 10Cr ODS, 13.5Cr ODS, Austenitic ODS, ЭП-450 ДУО, ЭП-823 ДУО [77; 78], высокоэнтропийные сплавы [79], и др. К настоящему моменту опубликовано более 30 работ, в которых был использован томограф ПАЗЛ-3D. В настоящей главе представлены результаты апробации АЗТ установки ПАЗЛ-3D для сплавов алюминия и сталей. Погрешности рассчитывались способами, соответствующими типам объектов (концентрации или кластеры) и количеству объектов. Концентрации химических элементов для значений матриц или единичных кластеров рассчитывались в соответствии с методиками описанными в работах [80; 81]. Погрешности для размеров кластеров или состава нескольких кластеров рассчитывались статистические.

4.1 Апробация ПАЗЛ-3D для исследования алюминиевого сплава системы Al-Mg-Si

Исследование многокомпонентных алюминиевых сплавов, в частности системы Al-Mg-Si, представляет собой актуальную научно-прикладную задачу. Данные сплавы, известные как *авиали* или сплавы серии бxxx, являются основой для создания современных конструкционных материалов, сочетающих малую плотность с высокими механическими характеристиками. Их широкое применение в аэрокосмической, автомобильной и строительной отраслях обусловлено уникальным комплексом свойств: высокой удельной прочностью, хорошей коррозионной стойкостью, отличной технологичностью при литье, обработке давлением и сварке. Ключевым механизмом упрочнения этих сплавов является дисперсионное твердение, при котором в результате термической обработки (искусственного старения) в алюминиевой матрице формируются наноразмерные выделения метастабильных фаз типа β'' и β' , эффективно блокирующие движение дислокаций.

Однако именно наноразмерный характер упрочняющих фаз, определяющий конечные эксплуатационные свойства материала, создает значительные трудности для их детального исследования. Традиционные методы анализа, такие как электронная микроскопия, зачастую не обеспечивают необходимой точности количественного химического анализа объектов размером в несколько нанометров и трехмерной визуализации их распределения в объеме. Поэтому применение методов локальной атомной спектроскопии, и в частности атомно-зондовой томографии (АЗТ), становится критически важным для установления корреляций между термической историей материала, параметрами нанофаз (размер, плотность, химический состав, морфология) и его макроскопическими свойствами. Понимание этих взаимосвязей открывает путь к целенаправленному легированию и оптимизации режимов термической обработки для получения материалов с заданным комплексом свойств.

Таким образом, сплав Al-Mg-Si служит не только удобным модельным объектом для тестирования возможностей атомно-зондового томографа, благодаря хорошей теплопроводности и наличию в структуре нанофаз, но и представляет собой практически значимый материал, исследование которого методами АЗТ вносит непосредственный вклад в решение фундаментальных и прикладных задач физики металлов, металловедения и технологии создания новых материалов.

Для выбранного сплава использовались следующие параметры исследования: температура образца 50 К, мощность лазерного излучения с гармоникой 515 нм составляла 10 мВт, скорость сбора данных в ходе эксперимента поддерживалась в пределах от 100 до 500 атомов/с. Выбранные параметры являются наиболее часто используемыми для АЗТ исследований [2].

На Рисунке 4.1 представлена основная часть масс-спектра, полученного в результате проведения атомно-зондового исследования. Среднее разрешение по массе на полувысоте пиков составляет 500 отн. ед.

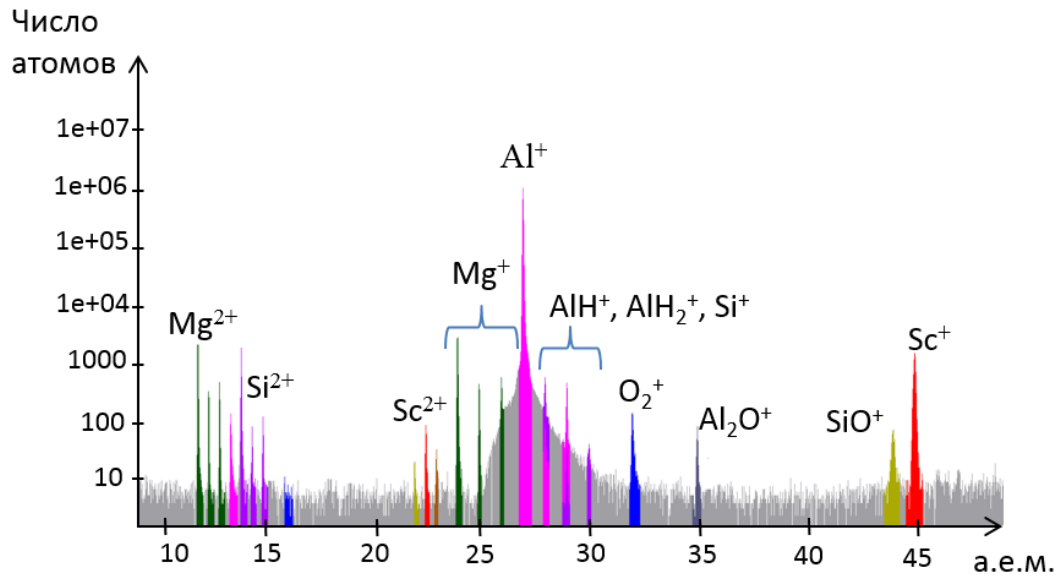


Рисунок 4.1 — Масс-спектр сплава Al-Mg-Sc (показана основная часть)[19]

На полученных атомных картах хорошо видны наноразмерные включения обогащенные Mg, Si, O и Cu. На Рисунке 4.2 показаны атомные карты распределения Mg и Si. Включения Mg-Si имеют длину 50 ± 10 нм и 10 ± 2 диаметр. Поскольку включения имеют не сферическую форму, то для определения концентраций химических элементов в этих объектах использовались изоконцентрационные поверхности и проксиграммы. Химический состав матрицы и включений показан в Таблице 4.1. На Рисунке 4.2 показаны изоконцентрационные поверхности 16 ат. % Mg-Si (внутри таких поверхностей концентрация Mg-Si больше или равна 16 ат. %). Объемная плотность частиц составляет $2 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Таблица 4.1 — Состав матрицы и включений сплава Al-Mg-Si ат. %

Элемент	Матрица	Включения
Al	98.67 ± 0.01	67 ± 3
Mg	0.56 ± 0.01	18 ± 3
Si	0.35 ± 0.01	13 ± 2
Cu	0.03 ± 0.01	0.35 ± 0.03
Остальные (O, S)	Баланс	Баланс

Применение АЗТ для алюминиевого сплава типа Al-Mg-Si продемонстрировало возможность исследования с получением детальной информации о размерах и составе включений с характерным размером в десятки нанометров. Получены атомные карты распределений элементов

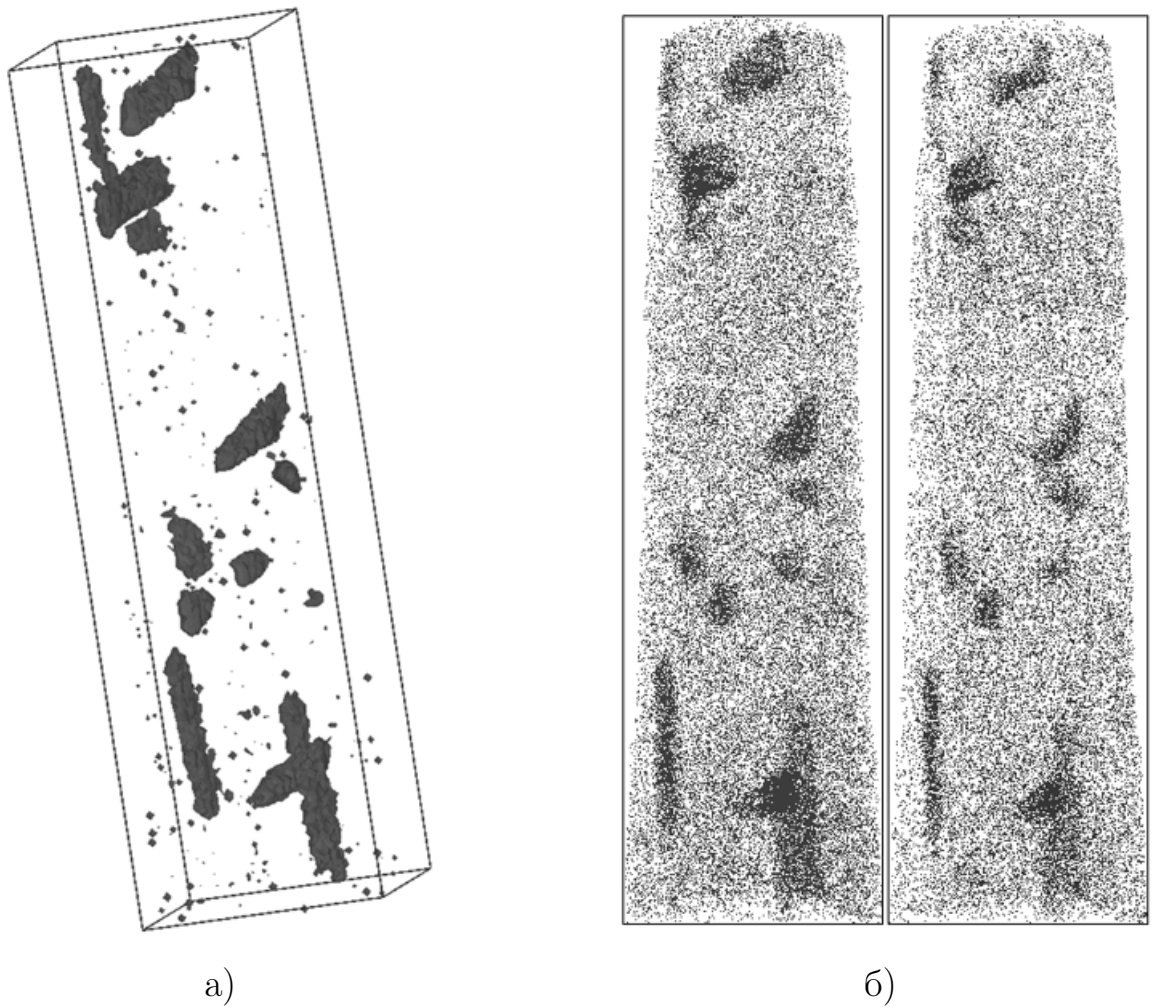


Рисунок 4.2 — а) Изоконцентрационные поверхности 16 ат. % Mg-Si, б) атомные карты распределения Mg (левый объем) и Si (правый объем). Размер исследованной области $47 \times 47 \times 167 \text{ нм}^3$

в исследуемых объемах. Проведена оценка размеров и состава включений и матрицы материала.

4.2 АЗТ исследование на установке ПАЗЛ-3D алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Sn

Исследование микроструктуры и фазового состава высокопрочных алюминиевых сплавов, таких как Al-Si-Cu, является одной из ключевых задач современного материаловедения. Это обусловлено их стратегически важной ролью в решении глобальных инженерных задач по снижению массы, повышению эффективности и экологичности транспортных средств. Способность алюминиевых сплавов к дисперсионному твердению за счет выделения наноразмерных метастабильных фаз (таких как θ' -фаза в системе Al-Cu) лежит в основе управления их механическими свойствами [82; 83]. При этом решающее влияние на прочность, пластичность и термическую стабильность сплава оказывают процессы зарождения, роста и коагуляции упрочняющих частиц, а также особенности распределения легирующих элементов на межфазных границах.

Традиционные методы просвечивающей электронной микроскопии позволяют эффективно изучать морфологию и кристаллографию выделений, однако дают лишь качественную или количественную информацию о локальном химическом составе с большой неопределенностью. В свою очередь, атомно-зондовая томография предоставляет уникальную возможность для трехмерного количественного анализа распределения элементов с атомным разрешением на границах фаз. Такие данные критически важны для верификации и развития физических моделей фазовых превращений, поскольку профиль концентрации и сегрегация на границах раздела являются ключевыми факторами, контролирующими кинетику превращений и, как следствие, конечные свойства материала.

Применение АЗТ для детального исследования границ θ' -частиц в перспективном литейном сплаве Al-Si-Cu-Sn служит не только демонстрацией возможностей методики, но и решает актуальную научно-прикладную задачу [84; 85]. Полученные данные о сегрегации олова на полукогерентных границах дают новое понимание механизмов, влияющих на стабилизацию упрочняющих фаз, и открывают путь к целенаправленному легированию для оптимизации режимов старения.

Для демонстрации возможностей по характеристике нано-размерных особенностей был выбран сплав Al-8Si-3.5Cu-0.1Sn (далее сокращенно обозначен как Al-Si-Cu-Sn) после старения при 175 °C [84] в течении 8 часов. Данный сплав относится к классу сплавов на основе Al-Si. Данные сплавы могут использоваться в качестве замены чугуна в силовых агрегатах современных автомобилей. К преимуществам данных сплавов можно отнести высокое соотношение прочности к весу и хорошие литейные свойства. В сплавах Al-Si-Cu фаза θ' является основной упрочняющей фазой. Улучшение механических свойств данных сплавов требует детального изучения зародышеобразования θ' фазы.

Атомно-зондовая томография позволяет детально исследовать распределение химических элементов на границе θ' -фазы. В исследуемом сплаве Al-Si-Cu-Sn важно точно описать концентрации химических элементов на когерентной и на полу-когерентной границах θ' -фазы [84]. На Рисунке 4.3 представлены атомные карты части объема исследуемого сплава.

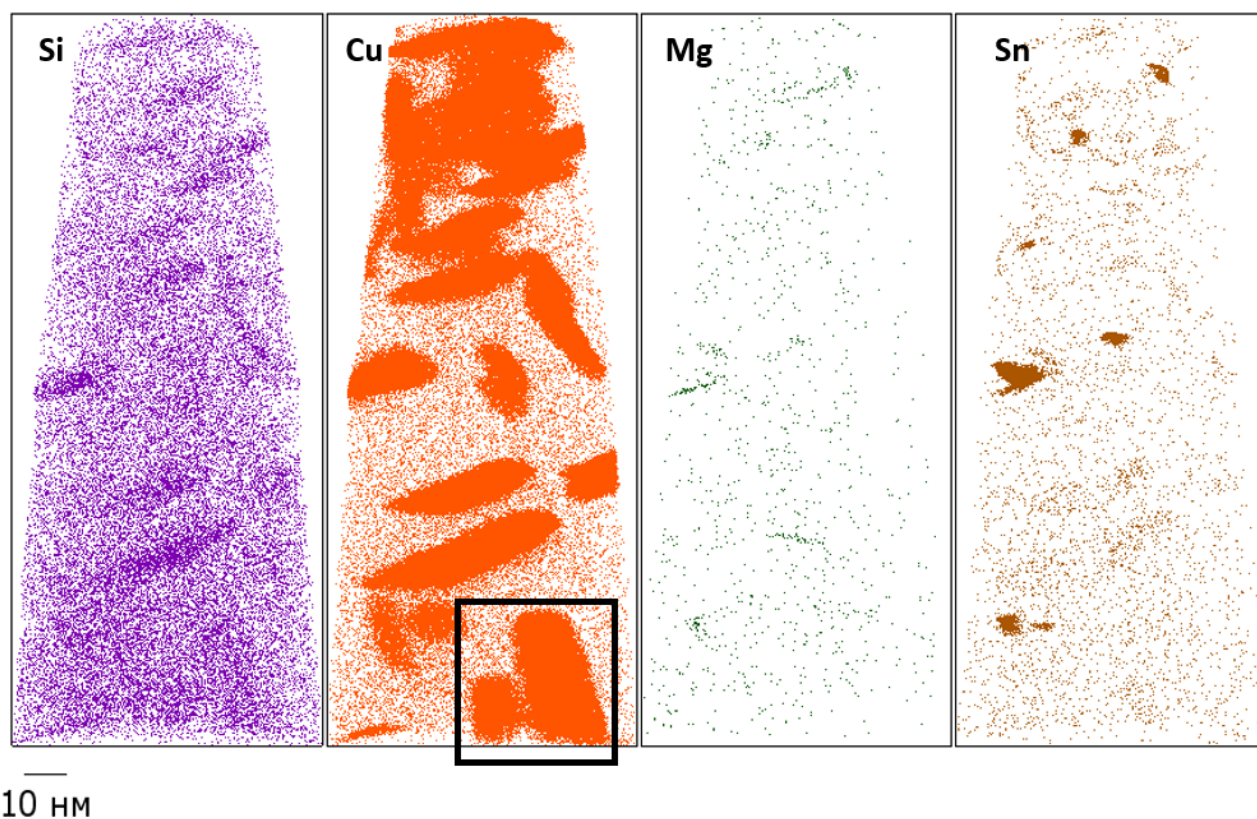


Рисунок 4.3 — Атомные карты сплава Al-Si-Cu-Sn после 8 часов старения при температуре 175 С °. Черной рамкой выделены частицы, для построения профилей концентраций

Поскольку частицы θ' -фазы имеют несферическую форму, то наиболее подходящим инструментом для описания концентраций на границе частицы являются изоконцентрационные поверхности и проксиграммы. На Рисунках 4.4 и 4.5 показан пример построения проксиграммы для двух частиц.

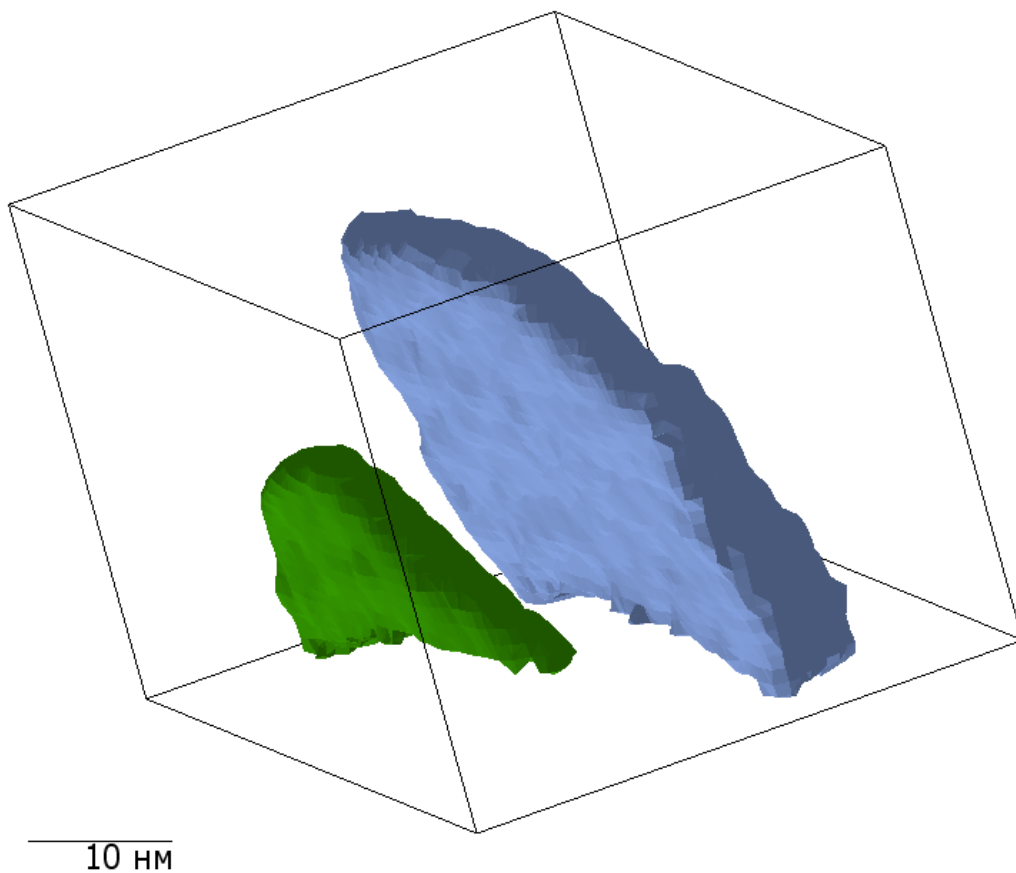


Рисунок 4.4 — Изоконцентрационные поверхности 2-х частиц в сплаве Al-Si-Cu-Sn ($\text{Cu} \geq 5$ ат.%)

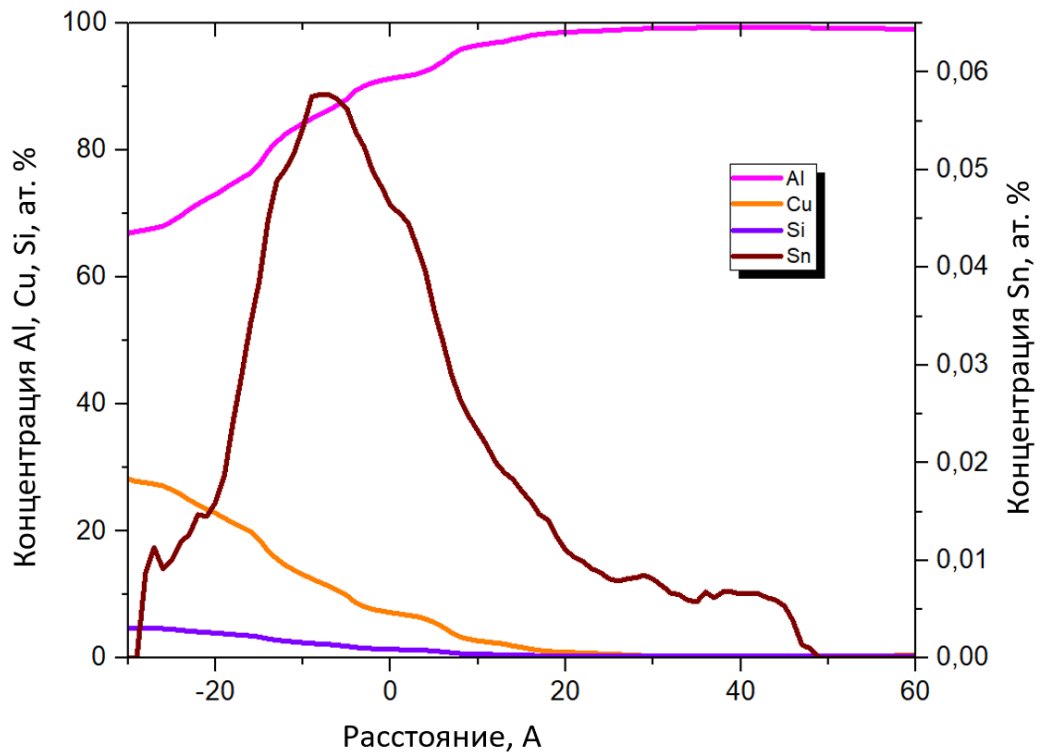


Рисунок 4.5 — Усредненный профиль концентраций (проксиграмма) изоконцентрационных поверхностей двух частиц

Показанная на Рисунке 4.5 проксиграмма описывает всю границу частицы без деления на когерентную/полу-когерентную. Для разделения используется специально разработанный фильтр элементарных частей изоповерхности. Ниже рассмотрен способ разделения изоповерхности на 2 части.

Зная, что θ' -фаза имеет форму диска, можно использовать следующий алгоритм для разделения поверхностей. Поскольку частица может быть ориентирована в 3D объеме в любом направлении, то сначала необходимо найти нормаль к когерентной поверхности частицы. Далее, зная, что в программном обеспечении элементарной частью любой 3D поверхности в программном обеспечении является треугольник, можно предположить, что когерентная поверхность будет состоять из большего числа треугольников, чем полу-когерентная. Это предположение основано на том, что у диска толщина много меньше его радиуса. Соответственно, все треугольники, нормали которых будут параллельны нормали частицы, будут принадлежать когерентной поверхности, а остальные треугольники - полу-когерентной. После разделения поверхностей можно строить проксиграммы для каждой из них отдельно. На Рисунке 4.6 показаны уже разделенные поверхности: когерентная и полу-когерентная.

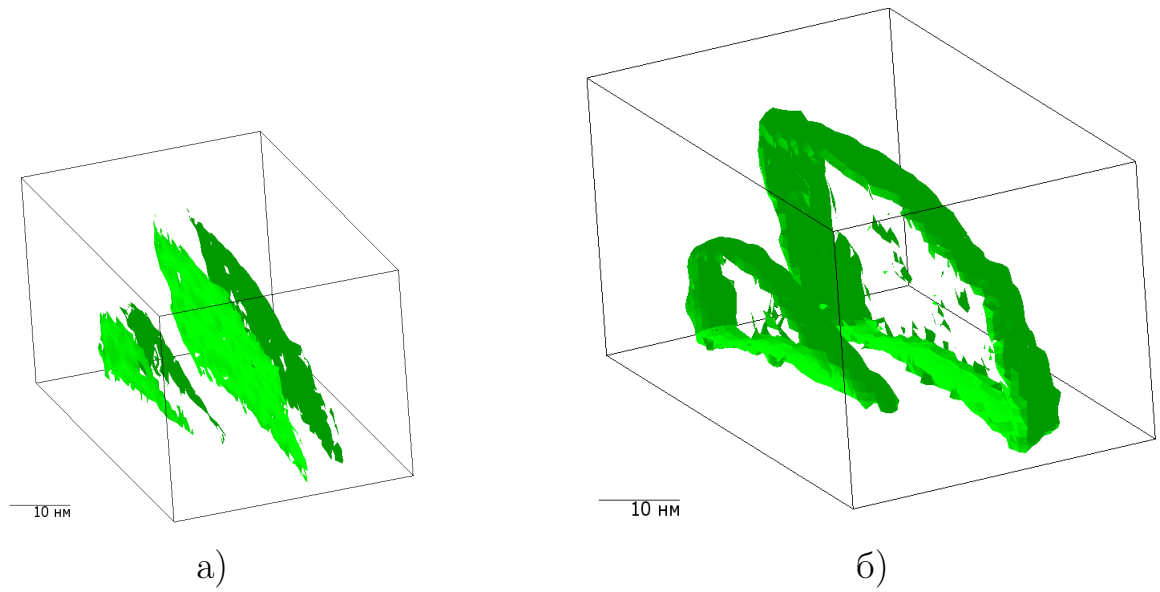


Рисунок 4.6 — а) Когерентные поверхности для двух частиц сплава Al-Si-Cu-Sn.

б) Полу-когерентные поверхности для двух частиц сплава Al-Si-Cu-Sn

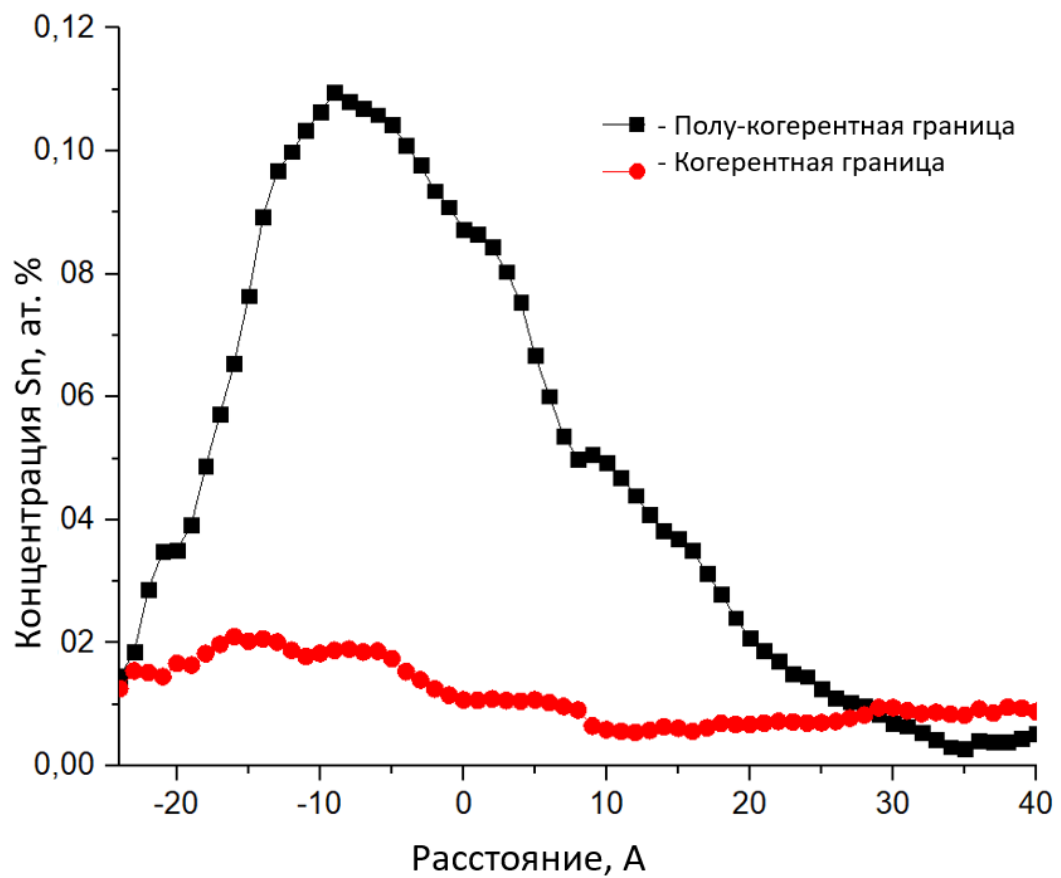


Рисунок 4.7 — Профили концентраций (проксиграмма) олова для двух типов поверхностей двух частиц в сплаве Al-Si-Cu-Sn

После проведенной сепарации можно строить отдельные проксиграммы разделенных поверхностей. На Рисунке 4.7 показаны только профили концентрации олова, так как концентрации меди и кремния не отличаются в пределах погрешности. Видно, что концентрация олова на полу-когерентной границе значительно отличается от концентрации на когерентной границе. Важно отметить, что проксиграмма для всей поверхности без разделения дает только некоторую усредненную информацию о распределении химических элементов. Данный пример показывает важность анализа концентрации элементов на границе θ' -фазы сплава алюминия, поскольку результаты анализа дают дополнительную информацию для изучения процессов зародышеобразования [84].

4.3 АЗТ исследование на установке ПАЗЛ-3D среднеуглеродистой стали

Высокопрочные конструкционные стали являются широко используемыми материалами в современной тяжелой промышленности, энергетике и транспорте. Они используются при изготовлении критически важных элементов: валов и шестерен коробок передач, деталей шасси и двигателей в авиа- и машиностроении, бурового оборудования, элементов конструкций повышенной ответственности в строительстве[86]. Ключевое требование к таким материалам — оптимальное сочетание высокой прочности, вязкости и сопротивления усталости, что во многом определяется их микроструктурой и фазовым составом на наноуровне.

Современные высокопрочные стали представляют собой сложные многокомпонентные системы. Легирующие элементы (такие как Cr, Mo, V, Nb, Ti в исследуемой стали B1700) вводятся для формирования дисперсных карбидных и нитридных фаз, упрочняющих матрицу, повышающих износостойкость и термостойкость [87]. Углерод, являясь основным упрочнителем, распределен в структуре неравномерно [88]. Его локализация в твердом растворе, на дислокациях, границах зерен и в составе карбидов в значительной степени определяет итоговый комплекс механических свойств. Процесс отпуска, следующий за закалкой, предназначен для снятия внутренних

напряжений и управления этим распределением, приводя к выделению вторичных карбидов. Однако традиционные методы структурного анализа (просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ) зачастую не позволяют с необходимой точностью и пространственным разрешением количественно определить состав и морфологию этих наноразмерных выделений, особенно на ранних стадиях распада, а также установить факт сегрегации легирующих элементов к границам зерен или к самим карбидам.

В этом контексте атомно-зондовая томография выступает как уникальный инструмент, обеспечивающий прямое трехмерное отображение и количественный анализ распределения всех легирующих элементов, включая углерод. Точное знание о составе и размере карбидных выделений, характере сегрегаций позволяет целенаправленно корректировать химический состав стали и технологические режимы термообработки (включая температуру и время отпуска) для достижения заданных эксплуатационных характеристик.

Для демонстрации возможностей созданной АЗТ установки по исследованию промышленных высокопрочных износостойких сталей была выбрана среднеуглеродистая сталь Б1700 (С 0.45, Si 0.36, Mn 1.13, Ni 0.67, Cu 0.63, Cr 1.26, Mo 0.40, Ti 0.03, V 0.06, Nb 0.02, Ca 0.03, B 0.003, S 0.008, P 0.005 масс.%) в виде листового проката после отпуска при различных температурах. Основной целью было показать распределение углерода и легирующих элементов в объеме. В ходе исследований параметры работы установки поддерживались на следующих значениях: температура образца 40 К, мощность лазерного излучения с гармоникой 515 нм составляла 1.5 мВт, скорость сбора данных от 60 до 500 атомов/с.

Полученные атомные карты образца стали после отжига при 150 °С показаны на Рисунке 4.8, общий объем полученных данных составляет 23x23x200 нм³. В Таблице 4.2 показан общий состав образца, состав матрицы и состав выделенных областей 1 и 2 на атомных картах.

Для анализа локального распределения элементов построен профиль линейных концентраций вдоль всего образца (Рисунок 4.9). По линейным концентрациям и атомным картам можно явно определить наличие областей с повышенным содержанием углерода, оценить их морфологию и состав. Средняя концентрация углерода в областях повышенного содержания углерода

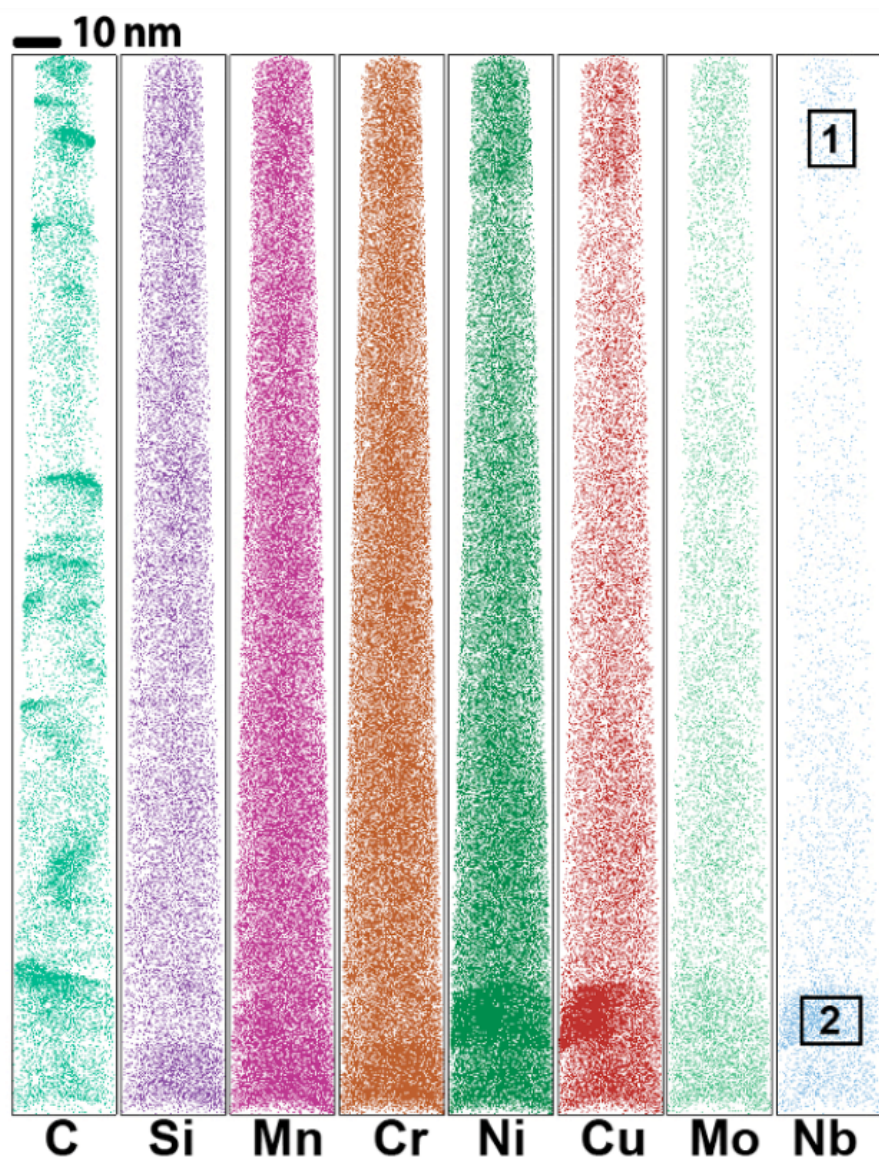


Рисунок 4.8 — Атомные карты образца среднеуглеродистой стали после отпуска при 150 °С [89]. Состав областей 1 и 2 показан в Таблице 4.2

составляет 1.5 ат.%. В исследуемом объеме также присутствует сегрегация углерода, дополнительно обогащенная никелем, ниобием и молибденом.

Для второго состояния материала (после отпуска при 350 °С) получены атомные карты (Рисунок 4.10). Размер исследованного объема составляет 25x25x100 нм³. В Таблице 4.3 показан состав массивного образца и матрицы. Состав матрицы, без учета включений, примерно соответствует составу массивного образца за исключением углерода, молибдена и ниобия.

Для более детальной характеристики углеродного включения был выбран небольшой 3D объем (Рисунок 4.12). Для этого объема на Рисунке 4.11 построен отдельный линейный профиль концентрации. Данный профиль наглядно

Таблица 4.2 — Состав исследованного образца среднеуглеродистой стали Б1700, матрицы и областей 1 и 2 (см. Рисунок 4.8) после отпуска при температуре 150 °С (ат.%)

	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo	Ti	V	Nb	Al
Состав массивного образца	0.45	0.36	1.13	0.67	0.63	1.26	0.40	0.03	0.06	0.02	0.04
Среднее по объему	0.45	0.42	1.11	0.49	0.62	1.37	0.23	-	0.07	0.10	0.04
Матрица	0.26	0.41	1.09	0.38	0.46	1.34	0.19	-	0.07	0.05	0.05
Область 1	0.97	0.53	1.31	0.49	0.51	1.54	0.32	-	0.08	0.12	0.09
Область 2	0.71	0.28	1.12	0.94	1.05	1.34	0.38	-	0.07	0.32	0.04

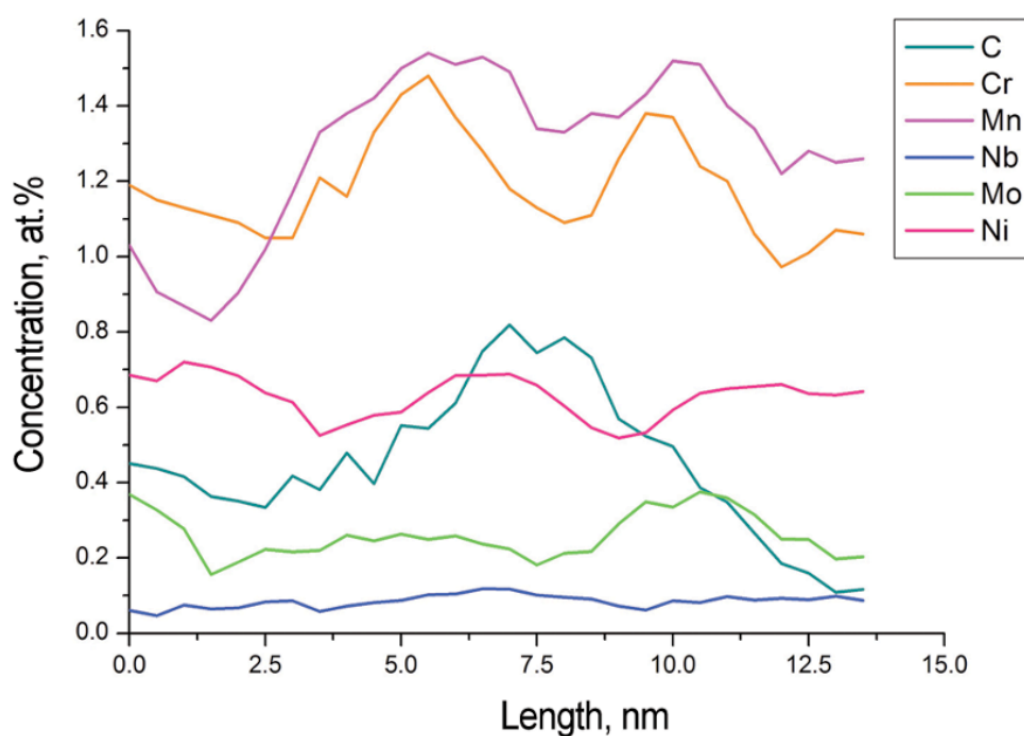


Рисунок 4.9 — Линейные профили концентраций в образце среднеуглеродистой стали Б1700 после отпуска при 150 °С [89]

демонстрирует обогащение углеродом границы зерна до 0.8 ат.%, а также заметное обогащение по хрому и марганцу до 1.5 ат.% по каждому элементу.

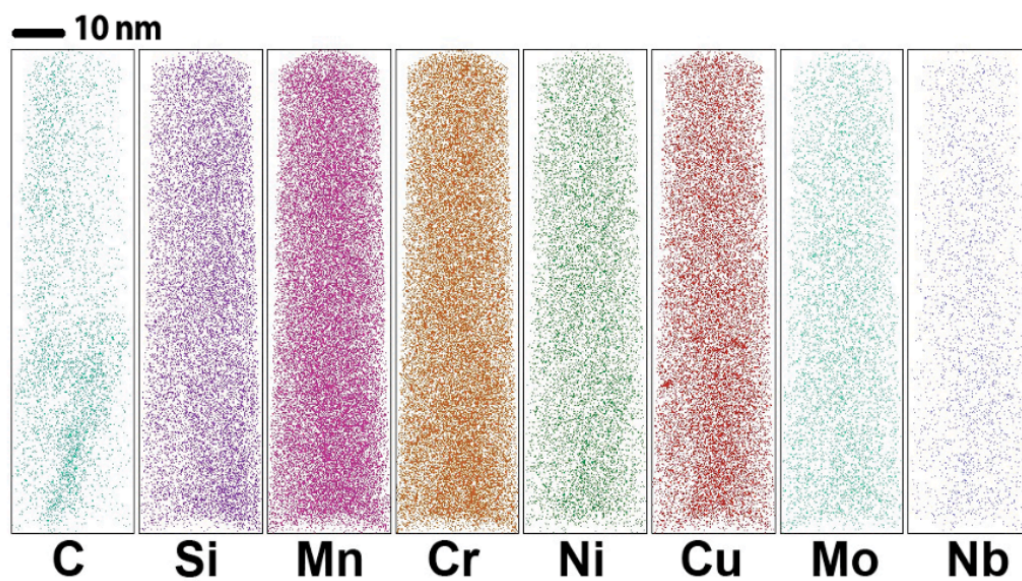


Рисунок 4.10 — Атомные карты образца среднеуглеродистой стали Б1700 после отпуска при 350 °С [89]

Таблица 4.3 — Состав исследованного образца среднеуглеродистой стали Б1700 после отпуска при температуре 350 °С (ат.%)

	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo	Ti	V	Nb	Al
Состав массивного образца	0.45	0.36	1.13	0.67	0.63	1.26	0.40	0.03	0.06	0.02	0.04
Среднее по объему	0.37	0.41	1.16	0.61	0.57	1.37	0.23	-	0.07	0.10	0.05
Матрица	0.37	0.40	1.14	0.60	0.55	1.35	0.22	-	0.07	0.10	0.05

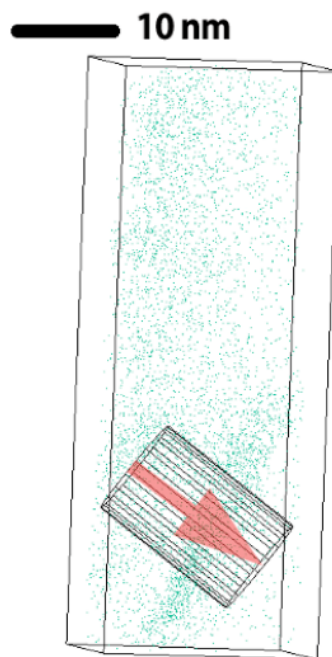


Рисунок 4.11 — Атомная карта распределения углерода в образце среднеуглеродистой стали Б1700 после отпуска при 350 °С [89]. Показана область, выбранная вблизи границы зерна, направление построения линейной концентрации.

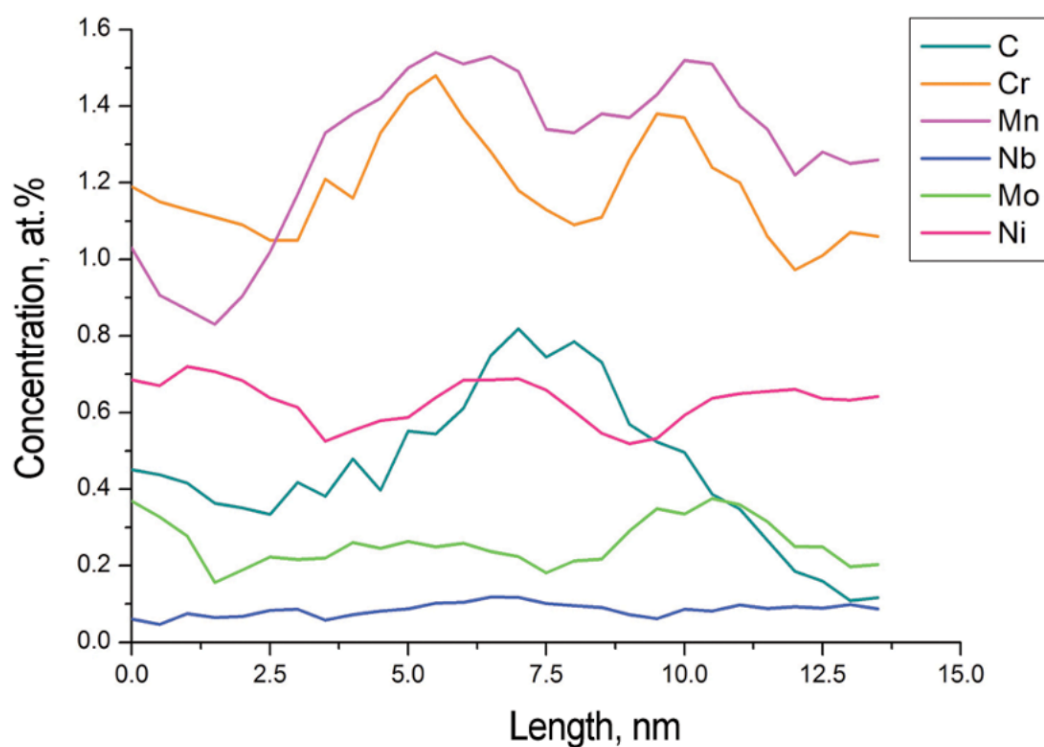


Рисунок 4.12 — Линейные профили концентраций вблизи границы зерна образца среднеуглеродистой стали Б1700 после отпуска при 350 °С [89]

Исследования методом атомно-зондовой томографии позволили выявить многочисленные сегрегации атомов углерода в образце после отпуска при 150 °С. Полученные данные хорошо согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии: после отпуска при 150 °С наблюдались наиболее мелкие карбиды со средним размером 13 нм и объемной плотностью $2.2 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [89].

4.4 Исследование на АЗТ установке ПАЗЛ-3D высокопрочной экономнолегированной стали

Актуальность исследований низкоуглеродистых сталей обусловлена их ключевой ролью в стратегических отраслях современной промышленности. Эти материалы являются основой для создания конструкций, работающих в экстремальных условиях: при низких температурах, высоких нагрузках и в агрессивных средах [90]. Помимо арктического судостроения и морской нефтегазовой инфраструктуры, высокопрочные низкоуглеродистые стали широко применяются в мостостроении, возведении высотных зданий в сейсмически активных зонах, производстве грузового железнодорожного транспорта и критических элементов машин.

С научной точки зрения, достижение этого комплексного набора свойств напрямую связано с возможностью контролируемого формирования наноразмерных фаз и структур в процессе термомеханической обработки. Такие процессы, как выделение дисперсных карбидов, нитридов или карбонитридов, сегрегация легирующих элементов на границах зёрен и дислокациях, формирование кластеров, оказывают решающее влияние на механические свойства. Однако традиционные методы микроструктурного анализа (оптическая и электронная микроскопия) зачастую не обладают достаточным пространственным и химическим разрешением для детального изучения этих явлений на атомном уровне [91].

В этом случае атомно-зондовая томография становится уникальным и незаменимым инструментом. Полученные с помощью АЗТ данные важны для верификации и калибровки теоретических моделей фазовых превращений в сталях, что открывает путь к целенаправленному дизайну новых сплавов с

прогнозируемыми свойствами. Таким образом, апробация установки ПАЗЛ-3D на примере перспективной конструкционной стали 09ХГН2МД служит двум взаимосвязанным целям: демонстрации возможностей установки для решения конкретных технологических задач и получения новых фундаментальных знаний о процессах, определяющих свойства одного из важнейших классов современных материалов.

Для демонстрации возможности АЗТ исследований использовалась сталь 09ХГН2МД. Состав стали масс. %: 0.090 C; 0.30 Si; 0.70 Mn; 3.0 (Cr+Ni+Cu+Mo); 0.027 (V+Nb); 0.04 Al; 0.004 Ti; 0.002 Sn; 0.006 N; 0.003 S; 0.007 P. Были изучены три состояния, с различными режимами закалки и отпуска. Состав образцов и кластеров (при их наличии) показан в Таблице 4.4. Погрешность концентраций в кластерах рассчитывалось как среднеквадратичное отклонение. Исследование проводилось при следующих условиях: температура образца 40 К, мощность лазерного излучения при гармонике 515 нм составляла 1.6 мВт, скорость сбора данных от 60 до 250 атомов/сек.

Таблица 4.4 — Состав образцов и кластеров для 09ХГН2МД, ат.%

Dataset	Закалка от 950 °C		Закалка от 950 °C + отпуск при 570 °C	Закалка от 950 °C + отпуск при 630 °C	
	Образец	Кластеры	Образец	Образец	Кластеры
C	0.19 ± 0.07	3.3 ± 0.3	0.06 ± 0.06	0.09 ± 0.03	4 ± 1
Si	0.53 ± 0.07	0.6 ± 0.3	0.57 ± 0.06	0.54 ± 0.03	0.6 ± 0.4
Mn	0.71 ± 0.07	0.8 ± 0.3	0.72 ± 0.06	0.70 ± 0.03	1.0 ± 0.5
Ni	0.85 ± 0.07	0.8 ± 0.3	0.97 ± 0.06	1.08 ± 0.03	1.2 ± 0.7
Cr	0.59 ± 0.07	0.4 ± 0.3	0.52 ± 0.06	0.50 ± 0.03	0.6 ± 0.4
Mo	0.13 ± 0.07	0.2 ± 0.2	0.13 ± 0.06	0.18 ± 0.03	0.7 ± 0.7
Nb	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.006 ± 0.006	0.007 ± 0.007	-
Fe	Баланс	Баланс	Баланс	Баланс	Баланс

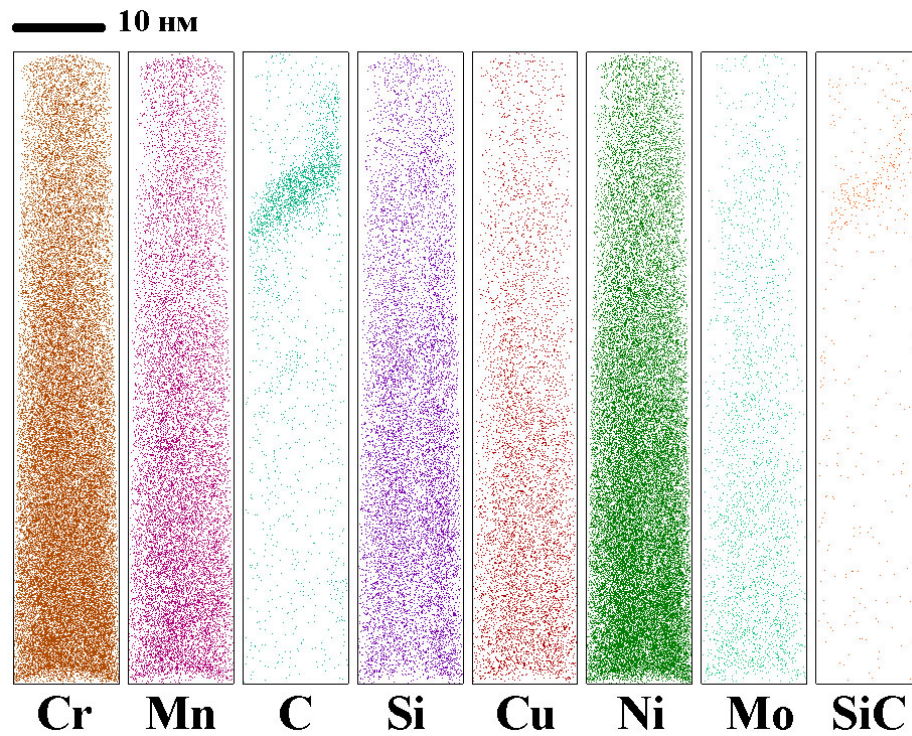


Рисунок 4.13 — Атомные карты образца из стали 09XГН2МД после закалки при 950 °С

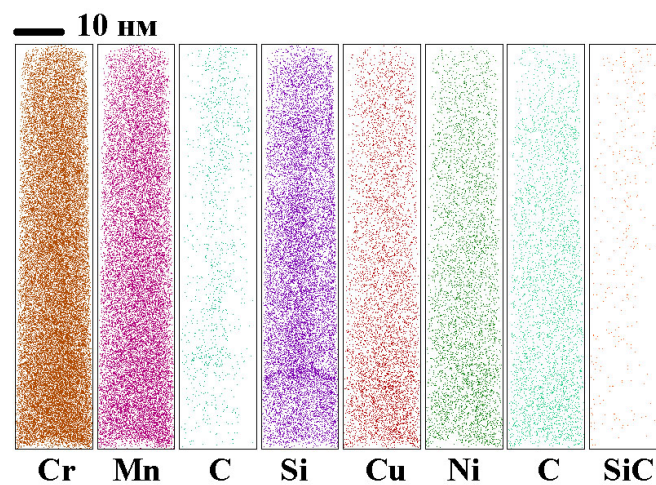


Рисунок 4.14 — Атомные карты образца из стали 09XГН2МД после закалки при 950 °С и последующего отпуска при 570 °С

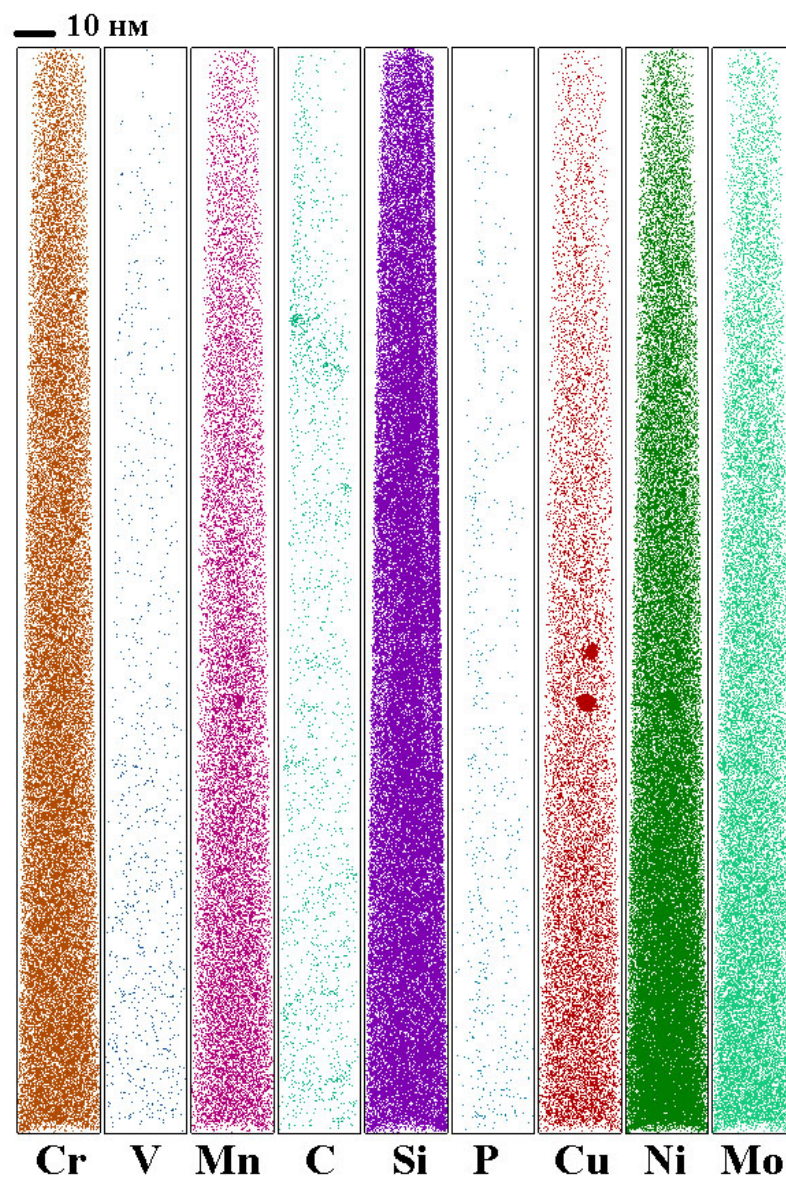


Рисунок 4.15 — Атомные карты образца из стали 09XГН2МД после закалки при 950 °С и последующего отпуска при 630 °С

С помощью АЗТ показано, что в закаленном состоянии наблюдаются кластеры (наночастицы с повышенным содержанием углерода), в которых содержание основных легирующих элементов практически не отличается от матрицы. Но после отпуска при температуре 570 °С в течении 3 часов происходит диссоциация кластеров. После отпуска при температуре 630 °С с помощью АЗТ были обнаружены кластеры с повышенным содержанием С, Мп, Сг и Мо (см. Таблицу 4.4). Наблюдаемые с помощью АЗТ эффекты подтверждены с помощью ПЭМ исследований [92].

В данном исследовании методика АЗТ помогла установить особенности изменения структуры стали 09ХГН2МД при высокотемпературном отпуске. Полученные данные могут быть применены в задаче оптимизации режимов термической обработки листового проката.

4.5 Основные результаты по главе 4

В настоящем разделе диссертации показаны возможности АЗТ установки ПАЗЛ-3D по исследованию материалов с нано-размерными особенностями. Продемонстрированы примеры визуализации АЗТ данных с помощью таких инструментов как: масс-спектры, атомные карты, линейные профили концентраций, изоконцентрационные поверхности и поиск кластеров. Продемонстрированный набор инструментов позволяет достаточно полно и подробно описывать кластеры/фазы в исследуемых материалах, выделять их и определять состав матрицы материала.

На примере исследования алюминиевого сплава типа Al-Mg-Si показана возможность изучения состава зон Гинье-Престона. Размер исследуемых зон может быть от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Также показана возможность программного обеспечения по визуализации нано-размерных объектов с помощью изоконцентрационных поверхностей.

Продемонстрирована возможность исследования Al-Si-Cu-Sn сплава. Предложен способ разделения изо-концентрационных поверхностей на когерентную с матрицей и полу-когерентную поверхности для θ' -фазы сплава. Построены проксиграммы для каждой из разделенных поверхностей. Показано различие в концентрациях олова на когерентной и полу-когерентной границах частиц θ' -фазы.

Также в главе продемонстрированы результаты исследования среднеуглеродистой стали Б1700. С помощью атомных карт показано распределение углерода в объеме образцов. Построены линейные профили концентраций химических элементов. Рассчитана объемная плотность областей, обогащенных углеродом, в материале.

В рамках исследования высокопрочной экономнолегированной стали 09ХГН2МД показана возможность проводить поиск кластеров с определением их состава.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Впервые в России создана установка атомно-зондовой томографии с фемтосекундным лазерным испарением, позволяющая проводить атомно-зондовые исследования широкого спектра материалов и получать информацию о трехмерном распределении элементов в объеме образца с разрешением, близким к атомному. Пространственное разрешение установки составляет не хуже 4 Å. Разрешение по массе на полувысоте на ПАЗЛ-3D в среднем находится в диапазоне от 300 до 800 отн. ед. (в зависимости от материала и условий исследований).
2. Проведена оценка необходимой мощности лазерного излучения для испарения образцов в атомно-зондовом томографе ПАЗЛ-3D, которая составляет 13 ± 6 мВт. Выбрана оптимальная поляризация пучка (90° относительно предустановленной в лазерной системе) для эффективного испарения.
3. Разработана оригинальная методика коррекции атомно-зондовых данных по атомной плотности материала для компенсации ошибки восстановления трехмерных координат. Данная методика обеспечивает восстановление 3D координат атомов точнее на 50 %, чем стандартные алгоритмы обработки для длины исследуемого объема более 300 нм.
4. Разработана методика контроля условий испарения с использованием метрики соотношения зарядностей одно- и двухзарядных пиков основного химического элемента материала образца. Анализ результатов исследований алюминиевого сплава показал, что отклонение ключевых характеристик находится в пределах погрешности или допустимых отклонений для данных материалов. Данная методика позволит улучшить повторяемость результатов исследований.
5. В результате проведения исследований набора сплавов изучены возможности установки по исследованию материалов с нано-размерными особенностями. Показаны способы обработки и представления результатов исследований, такие как: поиск

кластеров, масс-спектр, атомные карты, профили концентраций, анализ состава материала, изо-концентрационные поверхности. Проведены демонстрационные исследования состава и структуры ряда сплавов с помощью атомно-зондовой томографии:

- Получены атомные карты химических элементов для сплава Al-Mg-Si. Измерены плотность, характерные размеры и состав наноразмерных включений Mg-Si. Получен состав нано-размерных включений.
- Исследованы сегрегации атомов углерода (кластеры) и крупные карбидные частицы в образцах среднеуглеродистой стали после различных температур отпуска.
- Подтверждено наличие кластеров углерода в экономнолегированной стали при высокотемпературном отпуске.
- Продемонстрированы возможности изучения профилей концентраций для когерентных и полу-когерентных границ θ' -фазы на примере сплава Al-Si-Cu-Sn.

В заключении диссертант выражает благодарность коллегам и специалистам, помогавшим в работе над диссертацией и способствовали развитию тематик, затронутых в работе:

- научному руководителю д.ф.-м.н. Сергею Васильевичу Рогожкину за руководство работой и конструктивную критику диссертационной работы;
- сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» Андрею Аскольдовичу Алееву за непрерывное участие в развитии научно-исследовательских и организаторских компетенций автора и за невероятное наставничество в работе по развитию атомно-зондовой томографии в лаборатории №321 ИТЭФ (сейчас НИЦ «Курчатовский институт»);
- сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» Олегу Анатольевичу Разицыну и Антону Сергеевичу Шутову за непосредственную поддержку в разработке атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D;
- сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» к.ф.-м.н. Александру Александровичу Никитину, Насибу Амирхан-оглы Искандарову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов;
- к.ф.-м.н. Олеся Алексеевны Корчугановой, к.ф.-м.н. Николаю Николаевичу Орлову за активное участие в обучении автора на начальных этапах работы;
- к.т.н. Торгому Кароевичу Акопяну, проф. Евгению Владимировичу Арышевскому, д.ф.-м.н. Нариману Айратовичу Еникееву за совместные работы по исследованию состава и структуры перспективных материалов на АЗТ установке ПАЗЛ-3D.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ — «Курчатовский институт». Автор благодарит сотрудников Отдела атомно-масштабных и ядерно-физических методов исследования материалов ядерной техники НИЦ «Курчатовский институт»:

Список литературы

1. Список научных организаций - пользователей АЗТ [Текст]. — URL: <https://www.atomprobe.com/keyaptlinks/aptlinks> (дата обр. 06.05.2024).
2. Atom Probe Microscopy [Текст] / B. Gault [et al.]. — Springer New York, NY, 2012. — 396 p.
3. Expanding the Role of Atom Probe Tomography in Semiconductor Manufacturing and R&D - The Initiation of a Project Between CAMECA Instruments Inc. and imec [Текст] / R. Ulfing [et al.] // Microscopy and Microanalysis. — 2023. — Vol. 29. — P. 20792080.
4. *Lee, B.* Visualization of Collagen–Mineral Arrangement Using Atom Probe Tomography [Текст] / B. Lee, B. Langelier, K. Grandfield // Advanced Biology. — 2021. — Vol. 5, no. 9. — P. 2100657.
5. Study of Precipitates in Oxide Dispersion-Strengthened Steels by SANS, TEM, and APT [Текст] / S. Rogozhkin [et al.] // Nanomaterials. — 2024. — Vol. 14, no. 2. — P. 194.
6. *Muller, E.* Field Ionization and Field Ion Microscopy [Текст] / E. Muller // Advances in Electronics and Electron Physics. — 1960. — Vol. 13. — P. 83—179.
7. *Muller, E. W.* Field Desorption [Текст] / E. W. Muller // Physical Review. — 1956. — Vol. 102, no. 3. — P. 618—624.
8. *Vurpillot, F.* Atom Probe Tomography Put Theory Into Practice [Текст] / F. Vurpillot ; ed. by W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage. — London : Elsevier Inc., 2016. — 418 p.
9. *Kellogg, G. L.* Determining the field emitter temperature during laser irradiation in the pulsed laser atom probe [Текст] / G. L. Kellogg // Journal of Applied Physics. — 1981. — Vol. 52. — P. 5320—5328.
10. *Muller, E. W.* Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field [Текст] / E. W. Muller // Physical Review B. — 1984. — Vol. 29, no. 8. — P. 4304.
11. *Gomer, R.* Theory of Field Desorption [Текст] / R. Gomer, L. W. Swanson // Journal of Chemical Physics. — 1963. — Vol. 38. — P. 1613.

12. *Wada, M.* On the thermally activated field evaporation of surface atoms [Текст] / M. Wada // Surface Science. — 1984. — Vol. 145, no. 2/3. — P. 451—465.
13. *Tsong, T. T.* Measurement of the field evaporation rate of several transition metals [Текст] / T. T. Tsong // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1978. — Vol. 8, no. 7. — P. 1349—1352.
14. *Brandon, D. G.* The structure of field-evaporated surfaces [Текст] / D. G. Brandon // Surface Science. — 1965. — Vol. 3, no. 1. — P. 1—18.
15. *Tsong, T. T.* Field ion image formation [Текст] / T. T. Tsong // Surface Science. — 1978. — Vol. 70, no. 1. — P. 211—233.
16. *Kellogg, G. L.* Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy [Текст] / G. L. Kellogg, T. T. Tsong // Journal of Applied Physics. — 1980. — Vol. 51, no. 2. — P. 1184—1193.
17. Estimation of the cooling times for a metallic tip under laser illumination [Текст] / F. Vurpillot [et al.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, no. 9. — P. 094105.
18. *Muller, E.* The Atom-Probe Field Ion Microscope [Текст] / E. Muller, J. Panitz, S. McLane // Review of Scientific Instruments. — 1968. — Vol. 39, no. 1. — P. 83—86.
19. Исследование наноструктуры сплава Al–Mg–Si методом атомно-зондовой томографии с лазерным испарением [Текст] / А. А. Лукьянчук [и др.] // Ядерная физика и инжиниринг. — 2017. — Т. 8, № 2. — С. 150—152.
20. Optimization of Mass Reconstruction Algorithm for Atom Probe Tomography Analysis [Текст] / A. Shutov [et al.] // Physics of Atomic Nuclei. — 2019. — Vol. 82, no. 9. — P. 1292—1301.
21. Depth resolution function of the laser assisted tomographic atom probe in the investigation of semiconductors [Текст] / E. Cadel [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2009. — Vol. 106, no. 4. — P. 044908.
22. Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance [Текст] / G. Da Costa [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 2005. — Vol. 76, no. 1. — P. 013304.

23. Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode [Текст] / O. Jagutzki [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2002. — Vol. 49, no. 5. — P. 2477—2483.
24. Микроканальные пластины HAMAMATSU [Текст]. — URL: <https://www.hamamatsu.com/jp/en.html> (дата обр. 05.12.2023).
25. A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data [Текст] / P. Bas [et al.] // Applied Surface Science. — 1995. — Vol. 87/88. — P. 298—304.
26. Pragmatic reconstruction methods in atom probe tomography [Текст] / F. Vurpillot [et al.] // Ultramicroscopy. — 2011. — Vol. 111, no. 8. — P. 1286—1294.
27. Advances in the reconstruction of atom probe tomography data [Текст] / B. Gault [et al.] // Ultramicroscopy. — 2011. — Vol. 111, no. 6. — P. 448—457.
28. Non-Tangential Continuity Reconstruction in Atom Probe Tomography Data [Текст] / D. J. Larson [et al.] // Microscopy and Microanalysis. — 2011. — Vol. 17, S2. — P. 740—741.
29. Dynamic reconstruction for atom probe tomography [Текст] / B. Gault [et al.] // Ultramicroscopy. — 2011. — Vol. 111, no. 11. — P. 1619—1624.
30. *Asi, A.* Ion source modeling with LORENTZ-2D [Текст] / A. Asi // Review of Scientific Instruments. — 2002. — Vol. 73, no. 2. — P. 780—782.
31. Electrostatic simulations of a local electrode atom probe: The dependence of tomographic reconstruction parameters on specimen and microscope geometry [Текст] / S. T. Loi [et al.] // Ultramicroscopy. — 2013. — Vol. 132. — P. 107—113.
32. *Hatzoglou, C.* Enhanced dynamic reconstruction for atom probe tomography [Текст] / C. Hatzoglou, G. Da Costa, F. Vurpillot // Ultramicroscopy. — 2019. — Vol. 197. — P. 72—82.
33. *Vurpillot, F.* A model to predict image formation in Atom probe Tomography [Текст] / F. Vurpillot, A. Gaillard, B. Deconihout // Ultramicroscopy. — 2013. — Vol. 132. — P. 152—157.

34. On the development of a 3D tomographic atom-probe [Текст] / B. Deconihout [et al.] // Applied Surface Science. — 1993. — Vol. 67, no. 1—4. — P. 444—450.
35. Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe [Текст] / A. Cerezo [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 1998. — Vol. 69, no. 1. — P. 49—58.
36. АТОМНО-МАСШТАБНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ [Текст] / А. Л. Суворов [и др.] // «ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ» серия: Материаловедение и новые материалы. — 2006. — Т. 66, № 1. — С. 3—13. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22614297>.
37. New tomographic atom probe at University of Muenster, Germany [Текст] / P. Stender [et al.] // Ultramicroscopy. — 2007. — Vol. 107, no. 9. — P. 726—733.
38. *Kelly, T.* Local Electrode Atom Probes [Текст] / T. Kelly, D. Larson // Materials Characterization. — 2000. — Vol. 44, no. 1/2. — P. 59—85.
39. Внешний вид установки АЗТ LEAP 3000X [Текст]. — URL: <https://mrlweb.mrl.ucsb.edu/microscopy-and-microanalysis-facility/instruments/imagen-leap-3000x-hr-atom-probe-microscope> (дата обр. 06.06.2024).
40. Status and Direction of Atom Probe Analysis of Frozen Liquids [Текст] / P. Stender [et al.] // Microscopy and Microanalysis. — 2022. — Vol. 28, no. 4. — P. 1150—1167.
41. Field evaporation and atom probe tomography of pure water tips [Текст] / T. Schwarz [et al.] // Scientific Reports. — 2020. — Vol. 10. — P. 20271.
42. Внешний вид установки АЗТ EIKOS [Текст]. — URL: <https://www.cameca.com/products/apt/eikos> (дата обр. 06.06.2024).
43. Внешний вид установки АЗТ LEAP 6000 (Invisio) [Текст]. — URL: <https://www.cameca.com/products/apt/leap-6000> (дата обр. 06.06.2024).
44. Investigation of an oxide layer by femtosecond-laser-assisted atom probe tomography [Текст] / P. Stender [et al.] // Microscopy and Microanalysis. — 2022. — Vol. 28, no. 1. — P. 1168—1180.

45. *Umemura, T.* Method combining scanning tunneling microscopy and atom probe tomography for observing inside of materials [Tekcr] / T. Umemura, Y. Ymaguchi, S. Kurokawa // Japanese Journal of Applied Physics. — 2019. — Vol. 58. — P. 066501.
46. Nanoscale Perspectives of Metal Degradation via In Situ Atom Probe Tomography [Tekcr] / S. Lambeets [et al.] // Topics in Catalysis. — 2020. — Vol. 63. — P. 1606—1622.
47. *Tu, Y.* A Model Ni–Al–Mo Superalloy Studied by Ultraviolet Pulsed-Laser-Assisted Local-Electrode Atom-Probe Tomography [Tekcr] / Y. Tu, E. Y. Plotnikov, D. N. Seidman // Microscopy and Microanalysis. — 2015. — Vol. 21, no. 2. — P. 480—490.
48. Aspects of the performance of a femtosecond laser-pulsed 3-dimensional atom probe [Tekcr] / A. Cerezo [et al.] // Ultramicroscopy. — 2007. — Vol. 107, no. 9. — P. 720—725.
49. Optothermal response of a single silicon nanotip [Tekcr] / A. Vella [et al.] // Physical Review B. — 2018. — Vol. 97, no. 7. — P. 075409.
50. Optimization of Material Analysis Conditions for Laser-Assisted Atom Probe Tomography Characterization [Tekcr] / O. A. Raznitsyn [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. — 2017. — Vol. 72, no. 14. — P. 1404—1411.
51. Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance [Tekcr] / J. Houard [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 12. — P. 125411.
52. Local Electrode Atom Probe Tomography [Tekcr] / D. Larson [et al.]. — Springer New York, NY, 2013. — 318 p.
53. Characterising the performance of an ultrawide field-of-view 3D atom probe [Tekcr] / L. Tegg [et al.] // Ultramicroscopy. — 2023. — Vol. 253. — P. 113826.
54. Atom probe tomography evaporation behavior of C-axis GaN nanowires: Crystallographic, stoichiometric, and detection efficiency aspects [Tekcr] / D. Diercks [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 114, no. 18. — P. 184903.

55. Composition of Wide Bandgap Semiconductor Materials and Nanostructures Measured by Atom Probe Tomography and Its Dependence on the Surface Electric Field [Текст] / L. Mancini [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2014. — Vol. 118, no. 41. — P. 24136—24151.
56. *Kingham, D.* The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states [Текст] / D. Kingham // Surface Science. — 1982. — Vol. 116, no. 2. — P. 273—301.
57. Influence of instrument conditions on the evaporation behavior of uranium dioxide with UV laser-assisted atom probe tomography [Текст] / B. Valderrama [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2015. — Vol. 459. — P. 37—43.
58. Advance in multi-hit detection and quantization in atom probe tomography [Текст] / G. Da Costa [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 2012. — Vol. 83, no. 12. — P. 123709.
59. An Atom Probe Tomography Prototype with Laser Evaporation [Текст] / S. V. Rogozhkin [et al.] // Instruments and Experimental Techniques. — 2017. — Vol. 60, no. 3. — P. 428—433.
60. Investigation of an oxide layer by femtosecond-laser-assisted atom probe tomography [Текст] / B. Gault [et al.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, no. 11. — P. 114101.
61. A novel design of delay-line anode for position and time sensitive read-out of MCP-based detectors [Текст] / U. Spillmann [et al.] // 2000 IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record (Cat. No.00CH37149). — 2000. — Vol. 1. — P. 7/46—7/47.
62. Программный комплекс по сбору и сохранению экспериментальных данных с атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D – «ПАЗЛ-3D-Сбор в 1.0» [Текст] / А. А. Алеев [и др.]. — Москва, Россия, 2019. — URL: <http://www1.fps.ru/>.
63. Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных "КВАНТМ-3D"V1.0.0 [Текст] / А. А. Aleev [и др.]. — Moscow, Russia, 2018. — URL: <http://www1.fps.ru/>.
64. ГОСТ Р 70039-2022 Характеристики оптических систем [Текст]. — М. : Российский институт стандартизации, 2007. — 20 с.

65. Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe [Текст] / B. Gault [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 2006. — Vol. 77, № 4. — P. 043705.
66. *Cerezo, A.* Measurement of temperature rises in the femtosecond laser pulsed three-dimensional atom probe [Текст] / A. Cerezo, G. Smith, P. Clifton // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88. — P. 154103—154103.
67. Оптимизация параметров лазера для исследований сплавов на атомно-зондовом томографе с лазерным испарением [Текст] / О. А. Разницын [и др.] // Ядерная физика и инжиниринг. — 2017. — Т. 8, № 2. — С. 138—140.
68. ОПТИМИЗАЦИЯ БАЗОВОГО АЛГОРИТМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАСС ДЛЯ ТОМОГРАФИЧЕСКОГО АТОМНО-ЗОНДОВОГО АНАЛИЗА [Текст] / А. С. Шутов [и др.] // Ядерная физика и инжиниринг. — 2018. — Т. 9, № 4. — С. 371—381.
69. Wide-Field-of-View Atom Probe Reconstruction [Текст] / B. P. Geiser [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2009. — Vol. 15, S2. — P. 292—293.
70. *Gipson, G. S.* An improved empirical formula for the electric field near the surface of field emitters [Текст] / G. S. Gipson // Journal of Applied Physics. — 1980. — Vol. 51, no. 7. — P. 3884—3889.
71. *Renaud, L.* Performance of an Energy compensated optical Tomographic Atom Probe (EcoTAP) [Текст] / L. Renaud // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 9, S02. — P. 566—567.
72. The New Laser assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe [Текст] / L. Renaud [et al.] // Microscopy and Microanalysis. — 2006. — Vol. 12, S02. — P. 1726—1727.
73. *Miller, M. K.* The Local Electrode Atom Probe [Текст] / M. K. Miller, R. G. Forbes. — NY : Springer New York, 2014. — 423 p.
74. Atom probe tomography data reconstruction with the correction on material density [Текст] / A. A. Lukyanchuk [et al.] // Physics of Atomic Nuclei. — 2021. — Vol. 84, no. 11. — P. 1836—1842.

75. Performance evaluation of deep-ultraviolet laser-assisted Invizo 6000 and near-ultraviolet laser-assisted LEAP 5000 for a range of material systems [Текст] / С.-G. Lee [et al.] // Ultramicroscopy. — 2026. — Vol. 281. — P. 114296.
76. Исследование микроскопических причин радиационного упрочнения сталей ЭК-181 и ЧС-139 с помощью имитационного облучения ионами [Текст] / С. Рогожкин [и др.] // Перспективные материалы. — 2019. — Т. 12. — С. 39—51.
77. Исследование механизмов радиационного упрочнения жаропрочных дисперсно-упрочненных оксидами сталей в ускоренных испытаниях с использованием ионного облучения и ультрамикроскопического анализа [Текст] / С. Рогожкин [и др.] // Ядерная физика и инжиниринг. — 2024. — Т. 15, № 6. — С. 552—546.
78. Comprehensive Analysis of Nanostructure of Oxide Dispersion-Strengthened Steels by Ultramicroscopy Methods [Текст] / S. Rogozhkin [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2022. — Vol. 16, no. 6. — P. 1189—1200.
79. Atom Probe Tomography of High-Entropy Alloy AlCoCrFeNi [Текст] / S. Rogozhkin [et al.] // Physics of Atomic Nuclei. — 2020. — Vol. 83, no. 12. — P. 1644—1655.
80. Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses. Part I: Conventional 1D atom probe [Текст] / F. Danoix [et al.] // Ultramicroscopy. — 2007. — Vol. 107, no. 9. — P. 734—738.
81. Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses—Part II: 3D atom probe [Текст] / F. Danoix [et al.] // Ultramicroscopy. — 2007. — Vol. 107, no. 9. — P. 739—743.
82. *Polmear, I.* Light Alloys. From Traditional Alloys to Nanocrystals [Текст] / I. Polmear. — Elsevier Inc., 2005. — 318 p.
83. Comparative Evaluation of Cast Aluminum Alloys for Automotive Cylinder Heads: Part II—Mechanical and Thermal Properties [Текст] / S. Roy [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2017. — Vol. 48. — P. 2543—2562.

84. Characterization of structure and hardness at aging of the A319 type aluminum alloy with Sn trace addition [Текст] / T. Akopyan [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 921. — P. 166109.
85. Increased precipitation hardening response in Al-Si-Cu based aluminum casting alloy with In trace addition [Текст] / T. Akopyan [et al.] // Materials Today Communications. — 2021. — Vol. 27. — P. 102410.
86. *Khan, W.* Characterization of Microstructure, Phase Composition, and Mechanical Behavior of Ballistic Steels [Текст] / W. Khan, M. Tufail, A. Chandio // Materials. — 2022. — Vol. 15. — P. 2204.
87. Microstructure and Strengthening Mechanisms in an HSLA Steel Subjected to Tempforming [Текст] / A. Dolzhenko [et al.] // Metals. — 2022. — Vol. 12. — P. 48.
88. *Song, R.* Martensitic steels with 1700 to 2200 mpa tensile strength : patent no. US 20220220596A1 [Текст] / R. Song, N. Pottore. — 2022.
89. QUANTITATIVE ANALYSIS OF CARBIDE PHASES IN MEDIUM-CARBON STEEL AFTER LOW-TEMPERATURE TEMPERING [Текст] / V. V. Ryabov [et al.] // Metallurgist. — 2019. — Vol. 62, no. 9/10. — P. 926—936.
90. *Ильин, А.* Стали для Арктики: прошлое, настоящее, будущее [Текст] / А. Ильин, О. Сыч, Е. Хлусова // III Международная конференция «Материалы и технологии для Арктики». — 07.2023.
91. Радиационно-индуцированное фазообразование в сталях корпусов ядерных реакторов типа ВВЭР с содержанием никеля 0.3–1.3 мас. % [Текст] / Е. А. Кулешова [и др.]. — 2019.
92. Изменение структуры высокопрочной экономнолегированной стали марки 09ХГН2МД при отпуске [Текст] / М. В. Голубева [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2018. — Т. 93, № 1. — С. 15—26.

Приложение А

Расчет разрешения по массе для различных длин пролета ионов для атомно-зондового томографа

Таблица А.1 — Сравнение разрешения по массе для иона при различных ускоряющих напряжениях на образце

Длина пролета, мм	Разброс времени пролета, нс	Напряжение, кВ	Разрешение по массе, отн. ед.	$\delta M/n$, отн. ед.
200	1	1	623	0.02
200	1	3	360	0.04
200	1	5	278	0.05
200	1	10	197	0.07
200	0.5	1	1246	0.01
200	0.5	3	719	0.02
200	0.5	5	557	0.03
200	0.5	10	394	0.04
195	1	1	607	0.01
195	1	3	351	0.04
195	1	5	271	0.05
195	1	10	192	0.08
195	0.5	1	1215	0.01
195	0.5	3	702	0.02
195	0.5	5	543	0.03
195	0.5	10	384	0.04
190	1	1	592	0.02
190	1	3	342	0.04
190	1	5	264	0.06
190	1	10	187	0.08
190	0.5	1	1184	0.01
190	0.5	3	684	0.02
190	0.5	5	529	0.03

Продолжение на следующей странице

Таблица А.1 – *Начало на предыдущей странице*

Длина пролета, мм	Разброс времени пролета, нс	Напряжение, кВ	Разрешение по массе, отн. ед.	$\delta M/n$, отн. ед.
190	0.5	10	374	0.04
185	1	1	576	0.03
185	1	3	333	0.04
185	1	5	258	0.06
185	1	10	182	0.08
185	0.5	1	1153	0.01
185	0.5	3	666	0.02
185	0.5	5	515	0.03
185	0.5	10	364	0.04
180	1	1	561	0.03
180	1	3	324	0.05
180	1	5	251	0.06
180	1	10	177	0.08
180	0.5	1	1122	0.01
180	0.5	3	648	0.02
180	0.5	5	501	0.03
180	0.5	10	354	0.04
175	1	1	545	0.03
175	1	3	315	0.05
175	1	5	244	0.06
175	1	10	172	0.09
175	0.5	1	1091	0.01
175	0.5	3	630	0.02
175	0.5	5	488	0.03
175	0.5	10	345	0.04
170	1	1	530	0.03
170	1	3	306	0.05
170	1	5	237	0.06
170	1	10	167	0.09
170	0.5	1	1059	0.01

Продолжение на следующей странице

Таблица А.1 – *Начало на предыдущей странице*

Длина пролета, мм	Разброс времени пролета, нс	Напряжение, кВ	Разрешение по массе, отн. ед.	$\delta M/n$, отн. ед.
170	0.5	3	612	0.02
170	0.5	5	474	0.03
170	0.5	10	335	0.05

Приложение Б

Параметры исследования сплава Al-3.5Cu-0.2Mn-0.1S

Таблица Б.1 — Метрики качества атомно-зондовых данных

Номер набора данных	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мощность, отн. ед.	400	500	600	700	800	900	1000	500	600
Однократные события, %	97.06	97.79	98.41	97.14	94.48	95.56	96.48	94.93	97.36
Доля мультисобытий Cu, %	4.12	3.66	4.36	2.72	2.89	2.94	3.11	2.78	3.24
Поток событий, атомов/1000 воздействий	0.0045	0.0045	0.0035	0.0055	0.0085	0.008	0.007	0.004	0.0055
Напряжение, кВ	5.0-5.7	4.2-4.9	3.2-4.2	5.8-7.1	7.4-7.8	7.8-8.5	8.5-9.0	9.6-9.9	5.5-5.8
Шум, %	14	8.5	6	20	15	17	21	42	11
Шум на промежутке 10-11 а.е.м., отн. ед.	100	40	18	54	49	56	61	213	45
Шум на промежутке 40-41 а.е.м., отн. ед.	135	65	24	100	124	156	210	495	83
Концентрация Cu, %	0.53	0.70	0.89	0.77	0.88	0.85	0.91	0.59	0.75
Концентрация Sn, %	-	0.02	0.01	0.01	-	<0.01	<0.01	-	-
Концентрация Mn, %	-	0.006	0.01	0.006	-	-	0.005	-	-

Продолжение на следующей странице

Таблица Б.1 – *Начало на предыдущей странице*

Номер набора данных	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Соотношение $\text{Al}^+/\text{Al}^{++}$, отн. ед., %	78	170	386	210	182	230	289	73	168
Число атомов (0-100 а.е.м.)	514 748	558 408	591 629	4 538 007	2 648 840	5 898 660	7 653 641	1 899 266	581 324

Таблица Б.2 — Метрики качества атомно-зондовых данных

Номер набора данных	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мощность, отн. ед.	80	100	110	130	130	110	150	150	170
Однократные события, %	97.35	96.70	96.43	97.45	96.13	97.26	97.19	96.78	97.29
Доля мультисобытий Cu, %	3.13	3.07	2.66	3.80	2.35	3.43	3.07	3.02	3.25
Шум, %	14	8.5	6	20	15	17	21	42	11
Шум на промежутке 10-11 а.е.м., отн. ед.	100	40	18	54	49	56	61	213	45
Шум на промежутке 40-41 а.е.м., отн. ед.	135	65	24	100	124	156	210	495	83
Концентрация Cu, %	0.53	0.70	0.89	0.77	0.88	0.85	0.91	0.59	0.75
Концентрация Sn, %	-	0.02	0.01	0.01	-	<0.01	<0.01	-	-
Концентрация Mn, %	-	0.006	0.01	0.006	-	-	0.005	-	-
Соотношение $\text{Al}^+/\text{Al}^{++}$, отн. ед., %	78	170	386	210	182	230	289	73	168

Продолжение на следующей странице

Таблица Б.2 – *Начало на предыдущей странице*

Номер набора данных	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Число атомов (0-100 а.е.м.)	514 748	558 408	591 629	4 538 007	2 648 840	5 898 660	7 653 641	1 899 266	581 324

Приложение В

Технические характеристики установок атомно-зондовой томографии

Таблица В.1 — Сравнение качества атомно-зондовых данных для установок CAMECA ECOTAP, установки Шмитца, ПАЗЛ-3D, LAWATAP, CAMECA LEAP 5000XR, CAMECA Invizo 6000

Наименование	Частота испарения, кГц	Температура образца, К	Длина пролета, мм	Длина волны лазера, нм	Эффективность детектора, %
CAMECA ECOTAP	1-100	20	100	-	37-50
ТАР Шмитца	200	30		515/343	~ 50
ПАЗЛ-3D	25	22	180	515/343	60/90
LAWATAP	100	20	100	515/343	~ 50
CAMECA LEAP 5000XR	500	20	115-150	355	~ 52
CAMECA Invizo 6000	500	25	150	257.5	~ 62