АЛГОРИТМЫ АНАЛИЗА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ОБРАЗЦА МЕТОДАМИ АТОМНО – ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ

ALGORITHMS FOR ANALYSIS OF A SOLID SOLUTION OF A SAMPLE BY ATOMIC - PROBE TOMOGRAPHY

УДК 621.039.53

Фролов Вячеслав Олегович, Студент, Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», г. Москва

Frolov V.O. Frolovrab@yandex.ru

Аннотация

В данной статье показаны основные принципы атомно – зондовой томографии как методики изучения твердого раствора образцов, названы допустимые параметры исследуемых образцов и внешней среды для эксперимента по распылению образца с помощью атомно – зондового томографа. Также описан наиболее широко использующийся алгоритм поиска кластеров в твердом растворе образца и приведен эффективный метод анализа однородности твердого раствора и поиска в нем сегрегаций

Summary

This article shows the basic principles of atomic probe tomography as a technique for studying a solid solution of samples, names the permissible parameters of the samples under study and the environment during sputtering a sample using an atomic probe tomograph. The most widely used algorithm for searching for clusters in a solid solution of a sample is also described and an effective method for analyzing the homogeneity of a solid solution and searching for segregations in it is presented.

Ключевые слова: атомно – зондовая томография, кластеры, поиск кластеров, метод минимальных расстояний, парно – корреляционные функции, кластерный анализ.

Keywords: atom - probe tomography, clusters, cluster search, minimum distance method, pair correlation functions, cluster analysis.

1 Введение

Атомно – зондовая томография – перспективная методика изучения твердого раствора образцов, сочетающая в себе разрешающую способность в десятые доли нанометров и возможность определения химической природы каждого детектируемого атома.

Это позволяет с помощью данной методики составлять трехмерные карты расположения атомов в исследуемом образце (атомные карты), и проводить анализ распределения атомов в твердом растворе образца. Однако вопрос выделения кластеров в исследованном объеме, а также вопрос поиска методики статистического анализа однородности распределения атомов в исследуемом объеме стоит перед каждым исследователем, использующим методику атомно – зондовой томографии. Поэтому в данной статье предложены методики поиска кластеров и статистического анализа, которые доказали свою работоспособность при использовании на атомно – зондовом томографе ПАЗЛ – 3D, установленном в ИТЭФ им. Алиханова.

2 Метод атомно – зондовой томографии

Принципиальная схема атомно–зондового томографа представлена на рисунке 1. В процессе исследования между образцом–иглой и детектором прикладывается напряжение, близкое к достаточному для испарения ионов с поверхности. Для исследования строения образца проводится испарение ионов материала с помощью подачи на образец коротких высоковольтных импульсов или импульсов лазерного излучения. При испарении с помощью электрических

импульсов положительный импульс на образце генерируется за счет подачи отрицательного импульса на контр – электрод в форме кольца, располагающийся на расстоянии около 8 мм от острия иглы – образца. Амплитуда импульса и температура в исследовательской камере подбираются так, чтобы атомы различной химической природы на поверхности образца испарялись с одинаковой вероятностью во время подачи высоковольтного или лазерного импульса. Характерные параметры исследования: температура образца 40–70 К для широкого спектра материалов, величина импульсной составляющей 15–20 % от постоянного напряжения. Подбор точных параметров позволяет избежать избирательного травления, когда наименее связанные атомы образца испаряются только за счет постоянной составляющей напряжения, в то время как атомы с сильной связью остаются на поверхности, что в итоге негативно сказывается на точности определения химического состава образца. Для определения подходящих параметров распыления для новых материалов проводят калибровочные эксперименты [1].

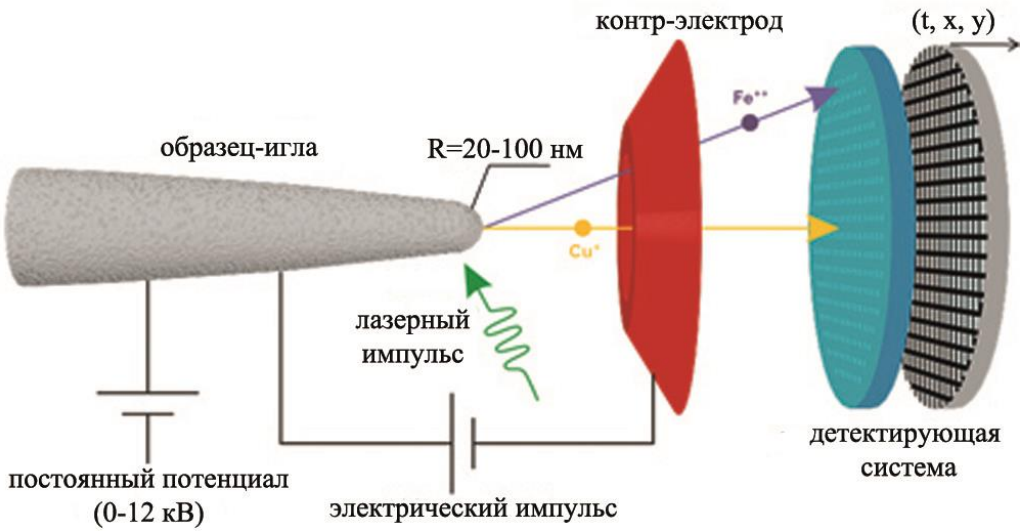


Рисунок 1 – Принципиальная схема атомно–зондового томографа

Увеличение в атомно–зондовом микроскопе – функция расстояния от образца до детектирующей системы, d, и радиуса кривизны острия образца, r, и выражается в виде $\eta = d/r$. Так как радиус кончика образца составляет от 10 до

50 нм, увеличение составляет несколько миллионов раз. Так как в процессе испарения атомов радиус острия увеличивается, увеличение падает. Другим следствием увеличения радиуса острия, является необходимость увеличения постоянной составляющей напряженности поля, приложенного к образцу, для поддержания процесса испарения атомов. Диапазон изменения напряжения может доходить до 10 кВ [2].

Такого рода установки состоят из анализационной камеры, включающей в себя автоионный микроскоп и масс–спектрометр, а также камеры для хранения и подготовки образцов. Высокий вакуум в камерах достигается с помощью турбомолекулярных, диффузионных и ионных насосов, а также с использованием титановых сублимационных насосов, и составляет обычно ~ $1 \cdot 10^{-10}$ мбар. Главное различие в устройствах заключается в принципе испарения атомов материала.

Испаренные полем ионы, после пролета масс–спектрометра, детектируются в системе (рисунок 1). В процессе испарения полем потенциальная энергия атома на поверхности, neE, преобразуется в кинетическую $1/2mV^2$, когда атом покидает поверхность. Следовательно, отношение массы к заряду m/n каждого испаренного атома определяется временем пролета из соотношения:

$$\frac{m}{n} = \frac{c}{d^2}\left(V_{dc} + V_{pulse}\right)t^2, \qquad (1)$$

где d – расстояние между образцом и детектором, а t – время пролета, V_{dc} и V_{pulse} – постоянная и импульсная составляющие напряжения на образце, c – коэффициент для пересчета массы в атомные единицы.

2 Методика поиска кластеров

После восстановления данных, полученных при испарении образца в атомно – зондовом томографе, получаются атомные карты образца. Пример полученных атомных карт представлен на рисунке 2.

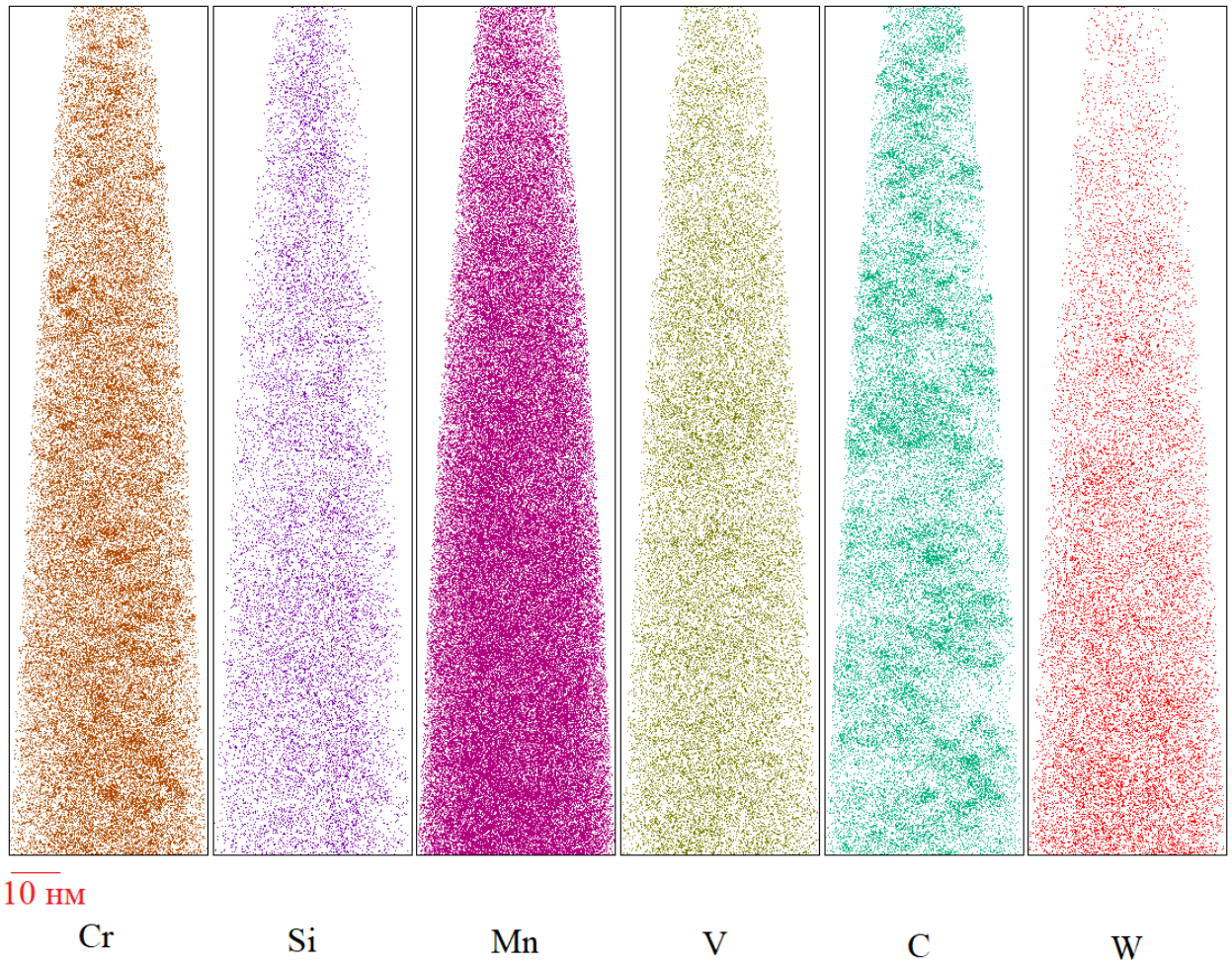


Рисунок 3.12 – Атомные карты образца стали Eurofer 97, облученного на ускорителе тяжелых ионов ТиПр – 1 ионами Fe с энергиями 5,6 МэВ при температуре 480 °С. Каждая точка символизирует один обнаруженный атом

Для обнаружения и анализа кластеров, имеющихся в исследуемом объеме предлагается метод максимального разделения (ММР) [3]. ММР позволяет визуализировать кластеры, а также провести количественный статистический анализ их морфологии, пространственной ориентации и химического состава [4].

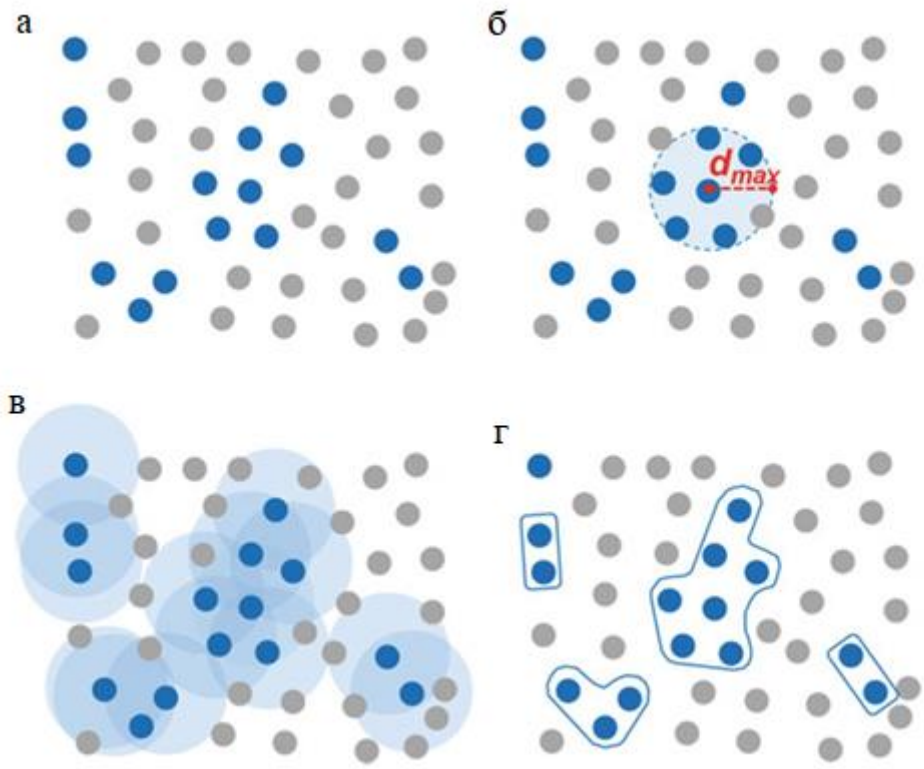
ММР основан на предположении, что расстояние между двумя атомами, которые входят в состав одного и того же кластера, меньше, чем расстояние между двумя другими атомами в объёме образца. Таким образом, если расстояние d между атомами p и q:

$$d(p,q) \leq d_{max}\,, \qquad (2)$$

то атомы p и q считаются входящими в состав одного кластера

Перед тем, как производить поиск кластеров, необходимо задать диаметр d_{max}, который является единственным параметром, контролирующим процесс нахождения кластеров.

Основная идея алгоритма продемонстрирована на рисунке 3. Сфера диаметра d_{max} проводится вокруг выбранного атома. Если количество атомов, попавших в сферу, $\geq n_{min}$, то вокруг каждого атома этой сферы проводится сфера того же радиуса. Заданное значение n_{min} гарантирует, что атомы, случайно оказавшиеся на расстоянии $< d_{max}$, не будут ошибочно классифицированы как кластеры. Процесс повторяется до тех пор, пока для крайних атомов количество вошедших в сферу атомов не $< n_{min}$. В итоге, все полученные сферы объединяются в один кластер. Этот алгоритм применяется для множества значений dmax, и на основе полученных данных строится график зависимости количества кластеров от d_{max}. Тогда искомое значение d_{max} соответствует минимуму графика функции. Если выбрать значение d_{max} слишком маленьким, то кластеры будут фрагментированы на более мелкие кластеры, а если слишком большим, то близкие кластеры могут быть объединены алгоритмом в один кластер [5].



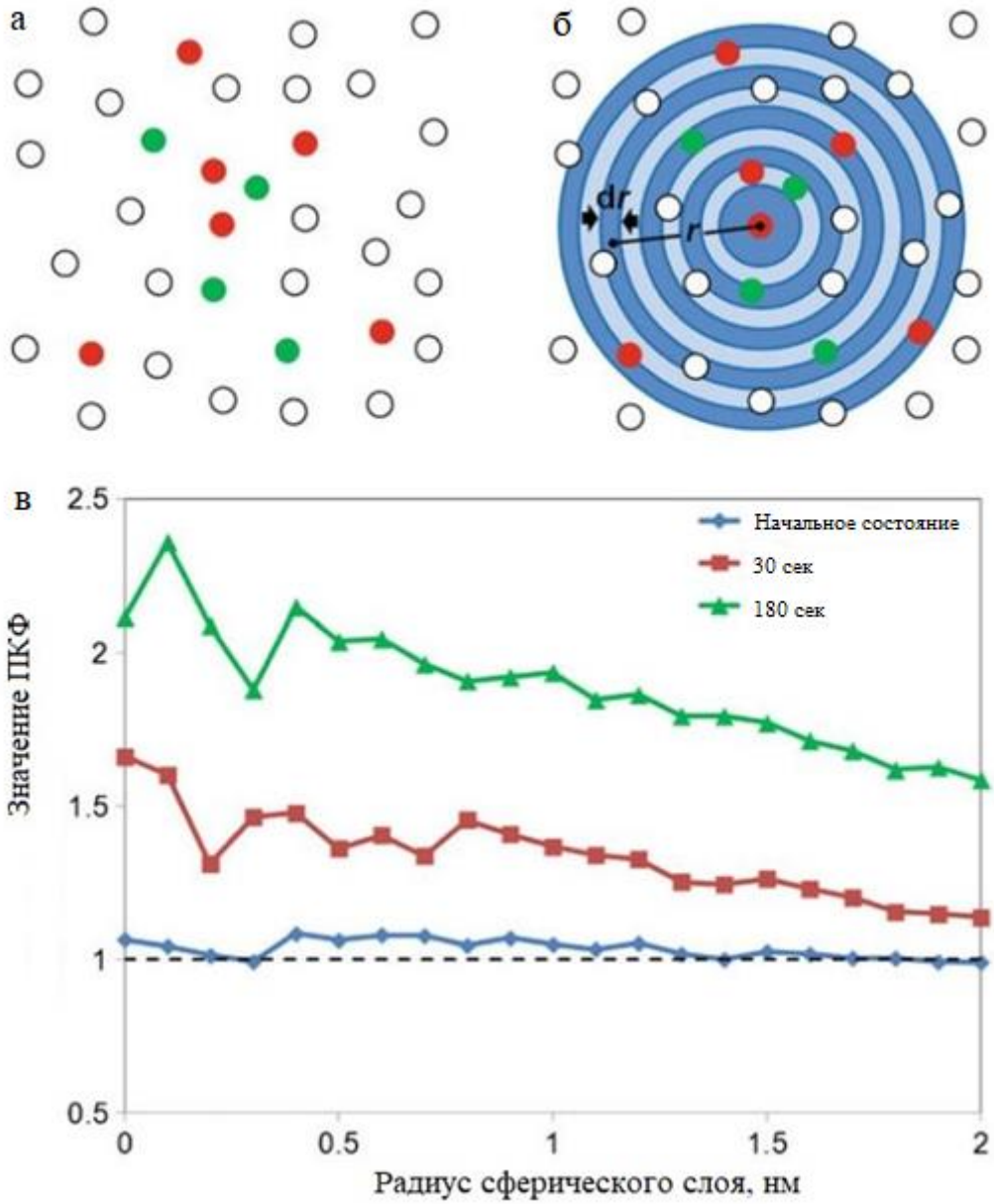
а) данные АЗТ содержат 2 сорта атомов; б) сфера диаметра d_{max} проведена вокруг серого атома, который вместе другими атомами, попавшими в данную сферу, определены алгоритмом, как атомы одного кластера; в) процесс повторяется для каждого серого атома; г) различные кластеры определяются путем объединения атомов через сеть общих ассоциаций

Рис. 3 – Схема расчёта ММР [6]

3 Анализ взаимного распределения атомов методом парно – корреляционных функций

Построение парно – корреляционной функции (ПКФ) – предлагаемый способ описания распределения атомов в исследуемом объеме. Для построения ПКФ объем вокруг каждого атома выбранного типа А делится на серию шаровых слоев с заданным шагом dr, как показано на рисунке 4. Алгоритм рассчитывает отношение концентрации атомов сорта Б в слое к средней концентрации атомов сорта Б во всем образце. Получается кривая зависимости отношения концентраций от расстояния до шарового слоя. В дальнейшем производится усреднение по всем атомам сорта А. Если атомы в твердом растворе

располагаются однородно, то полученная кривая будет близка к единице. При наличии областей пресыщения будет наблюдаться рост функции.



а) распределение атомов в исследованном объеме; б) Объем вокруг атома разделен на сферические слои; в) ПКФ распределения атомов меди вокруг атомов олова в сплаве Al–0,7Cu–0,01Sn после старения при температуре 200 °C

Рисунок 4 – Схема построения ПКФ [3]

В общем виде кривую ПКФ можно аппроксимировать функцией вида:

$$\text{ПКФ}(r) = \frac{1}{\rho}\frac{n_{RDF}(r)}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi\left(\left(r+\frac{\Delta r}{2}\right)^3-\left(r-\frac{\Delta r}{2}\right)^3\right)} \quad (3)$$

где ρ – средняя плотность атомов выбранного типа в исследуемом объеме, а $\left(\left(r+\frac{\Delta r}{2}\right)^3-\left(r-\frac{\Delta r}{2}\right)^3\right)$ – объем сферического слоя радиусом r вокруг каждого из атомов, а $n_{RDF}(r)$ – количество атомов выбранного типа в этом сферическом слое.

Таким образом, если значение функции больше 1 при значении радиуса от нуля до какого – либо значения, значит, что в исследованном объеме имеются сегрегации (кластеры), радиус которых равен значению r, при котором значение ПКФ приближается к 1. Действительно, если атомы вещества распределены в структуре образца равномерно, то график ПКФ будет представлять из себя прямую линию. Если же в результате рекомбинации атомы объединяются в кластеры, то на расстоянии от нуля до некого r концентрация исследуемых атомов будет выше, чем средняя концентрация этих атомов во всем исследованном объеме.

На примере систем из алюминия было показано, что средние расстояния между атомами определенного типа в исследованном объеме могут быть получены с помощью интерпретации характера кривой ПКФ, однако график с достаточно четкими экстремумами, как изображенный на рисунке 4, может быть получен далеко не всегда [3].

Литература

1. B. Gonez–Ferrer, C. Dethloff, E. Gaganidze et al. Nano–hardening features in high–dose neutron irradiated Eurofer97 revealed by atom–probe tomography// J.Nucl.Mat. – 2020. – Vol.537. – P. 152–167.
2. Прототип атомного зонда с лазерным испарением / Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е. // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – №3. – С. 129–134.

3. Gault B. Atom Probe Microscopy // Springer New York – 2012. – Vol. 411. – 811 p.
4. Lefebvre–Ulrikson W., Vurpillot F., Sauvage X. Atom probe tomography: put theory into practice // Academic Press –2016. – Vol. 402. – P. 15–19.
5. Никитин А.А. Влияние каскадообразующего облучения на распад твердого раствора в конструкционных материалах ядерных реакторов – Москва:институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова. – 2017 – 168с.
6. S. Shu, B. Wirth, P. Wells et al. Multi–technique characterization of the precipitates in thermally aged and neutron irradiated Fe–Cu and Fe–Cu–Mn model alloys: Atom probe tomography reconstruction implications// Acta materialia. – 2018. – Vol.146. – P.237–252.

Literature

1. B. Gonez – Ferrer, C. Dethloff, E. Gaganidze et al. Nano – hardening features in high – dose neutron irradiated Eurofer97 revealed by atom – probe tomography // J. Nucl. Mat. - 2020. - Vol.537. - P. 152-167.
2. Prototype of an atomic probe with laser evaporation / Rogozhkin SV, Aleev AA, Lukyanchuk AA, Shutov AS, Raznitsyn OA, Kirillov SE // Instruments and experimental techniques. - 2017. - No. 3. - P. 129-134.
3. Gault B. Atom Probe Microscopy // Springer New York - 2012. - Vol. 411 .-- 811 p.
4. Lefebvre – Ulrikson W., Vurpillot F., Sauvage X. Atom probe tomography: put theory into practice // Academic Press –2016. - Vol. 402. - P. 15-19.
5. Nikitin A.A. Influence of cascade-forming irradiation on the decomposition of a solid solution in structural materials of nuclear reactors - Moscow: Institute of Metallurgy and Materials Science. A.A. Baykov. - 2017 - 168p.
6. S. Shu, B. Wirth, P. Wells et al. Multi – technique characterization of the precipitates in thermally aged and neutron irradiated Fe – Cu and Fe – Cu – Mn model alloys: Atom probe tomography reconstruction implications // Acta materialia. - 2018. - Vol.146. - P.237–252.