

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

Методы диагностики микро- и наноструктур

Научно-образовательный модуль
в системе дистанционного обучения MOODLE

УДК 681.5

Автор-составитель: **Волков Алексей Васильевич**

Методы диагностики микро- и наноструктур [Электронный ресурс] : электрон. научно-образоват. модуль в системе дистанц. обучения MOODLE / Минобрнауки России, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); авт.-сост. А. В. Волков. - Электрон. текстовые и граф. дан. - Самара, 2012. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

В состав научно-образовательного модуля входят:

1. Курс лекций.
2. Вопросы к экзамену.

Научно-образовательный модуль предназначен для студентов радиотехнического факультета, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 210100.62 «Электроника и микроэлектроника», изучающих дисциплину «Методы диагностики микро- и наноструктур» в 8 семестре.

Модуль разработан на кафедре нанотехнологий.

Введение.

Микроэлектроника в своем сравнительно недолгом развитии прошла путь от создания приборов, представляющих собой несколько полупроводниковых структур в общем корпусе, до сверхбольших интегральных схем, объединяющих десятки тысяч активных элементов на одном полупроводниковом кристалле площадью менее квадратного сантиметра. Основопологающей в развитии микроэлектроники явилась идея интеграции - одновременного изготовления на единой подложке большого числа полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов и др.), образующих интегральную схему, все элементы которой расположены в тонкой (толщиной менее десятой доли миллиметра) приповерхностной области полупроводниковой пластины, а также в пленках диэлектриков и металлов, наносимых на ее поверхность по необходимому рисунку. Такая технология получила название планарной (от латинского корня, обозначающего плоскость) и, как видно из сказанного, неразрывно связана с поверхностью и границами раздела твердых тел.

Микроэлектроника в настоящее время является в основном интегральной, поскольку создание большинства современных полупроводниковых приборов немыслимо без использования принципа интеграции. Одним из важнейших факторов, стимулирующих развитие интегральной электроники, является низкая стоимость ее элементов. Только современные интегральные схемы позволяют создавать ЭВМ, доступные рядовому потребителю. То же можно сказать о технике связи, бытовой радио и телеаппаратуре и т. п. Вторым фактором, способствовавшим прогрессу интегральной электроники, являются чрезвычайно малые габариты интегральных схем при сохранении сложности и многообразия, выполняемых ими функций и весьма низком энергопотреблении.

В настоящее время типичные размеры элементов интегральных схем составляют единицы микрометра, а толщины диэлектрических пленок - десятки и сотни нанометров. Такие схемы требуют обычно питающих напряжений, измеряемых единицами вольт, а мощность, потребляемая схемой средней степени интеграции, часто не превышает 10^{-6} Вт.

Достижения современной планарной технологии позволяют уменьшить размеры активных областей отдельных полупроводниковых приборов, составляющих микросхему, до долей микрометра, а толщины диэлектрических пленок (при сохранении их высокого качества) — до 10-20 нм и менее. Это открывает путь к дальнейшему повышению степени интеграции элементов, снижению рабочих напряжений и энергопотребления.

Не следует, однако, думать, что такой переход дается легко. Существует большое количество как чисто технологических, так и физических, материаловедческих и других проблем. Например, чем меньше толщина диэлектрических пленок, тем выше требования к их однородности по толщине и сильнее влияние переходных слоев, всегда существующих на границах их раздела. Разработка технологий создания таких диэлектриков требует прецизионных методов контроля параметров, применения сверхчистых исходных реагентов и более совершенного (и более дорогостоящего) оборудования, которое, как правило, управляется мини-ЭВМ или встроенными микропроцессорами.

АСМ методики

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретён в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйтом и Кристофером Гербером. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса.

Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией – потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}.$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнodelствующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов.

Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме.

Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца.

Тогда для энергии взаимодействия получаем:

$$W_{PS} = \iint_{V_P V_S} U_{LD}(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV',$$

где $n_S(r)$ и $n_P(r')$ - плотности атомов в материале образца и зонда.

Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

$$\vec{F}_{PS} = -grad(W_{PS}).$$

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное

взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются - зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно - чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

А комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил.

Величина ΔI_z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа. Система обратной связи (ОС) обеспечивает $\Delta I_z = \text{const}$ с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔZ равным величине ΔZ_0 , задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме $\Delta Z = \text{const}$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z-электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль – кантилевер (cantilever) с острым зондом на конце. Датчики изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния, SiO₂ или Si₃N₄.

Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании - держателе. На другом конце консоли располагается собственно зонд в виде острой иглы. Радиус закругления современных АСМ зондов составляет $1 \div 50$ нм в зависимости от типа зондов и технологии их изготовления. Угол при вершине зонда - $10 \div 20$ °. Силу взаимодействия зонда с поверхностью F можно оценить следующим образом:

$$F = k \cdot \Delta Z ,$$

где k – жесткость кантилевера; ΔZ – величина, характеризующая его изгиб.

Коэффициенты жесткости кантилеверов k варьируются в диапазоне $10^{-3} \div 10$ Н/м в зависимости от используемых при их изготовлении материалов и геометрических размеров. При работе зондовых АСМ датчиков в колебательных режимах важны резонансные свойства кантилеверов.

Собственные частоты изгибных колебаний консоли прямоугольного сечения определяются следующей формулой:

$$\omega_n = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} ,$$

где l – длина консоли; E – модуль Юнга; J – момент инерции сечения консоли; ρ – плотность материала; S – площадь поперечного сечения; λ_i – численный

коэффициент (в диапазоне $1 \div 100$), зависящий от моды изгибных колебаний.

Как видно из выражения, резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала. Частоты основных мод лежат в диапазоне $10 \div 1000$ кГц. Добротность кантилеверов, в основном, зависит от той среды, в которой они работают.

Типичные значения добротности при работе в вакууме составляют $10^3 - 10^4$. На воздухе добротность снижается до $300 - 500$, а в жидкости падает до $10 - 100$. В атомно-силовой микроскопии применяются, в основном, зондовые датчики двух типов – с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения и с треугольным кантилевером, образованным двумя балками.

Иногда зондовые датчики АСМ имеют несколько кантилеверов различной длины (а значит, и различной жесткости) на одном основании. В этом случае выбор рабочей консоли осуществляется соответствующей юстировкой оптической системы атомно-силового микроскопа.

Зондовые датчики с треугольным кантилевером имеют при тех же размерах большую жесткость и, следовательно, более высокие резонансные частоты. Чаще всего они применяются в колебательных АСМ методиках.

Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления.

Для изготовления зондовых датчиков используются пластины кристаллического кремния ориентации (110). На поверхность пластины осаждается тонкий слой фоторезиста

(этап 2). Затем фоторезист экспонируется через фотошаблон, и часть фоторезиста удаляется посредством химического травления. Далее проводится имплантация ионов бора, так что ионы проникают на глубину порядка 10 мкм в область кремния, не защищенную фоторезистом (этап 3). После этого фоторезист смывается в специальном травителе, и затем проводится термический отжиг пластины, в результате которого атомы бора встраиваются в кристаллическую решетку кремния. Кремний, легированный бором, образует так называемый стоп-слой, который останавливает процесс травления для некоторых селективных травителей. Затем на обратной стороне пластины вновь проводится фотолитография, в результате которой формируется слой фоторезиста точно над областью, имплантированной бором. После этого пластина покрывается тонким слоем Si_3N_4 (этап 4). Затем проводится селективное травление фоторезиста, причем в процессе растворения фоторезист набухает и срывает расположенную непосредственно над ним тонкую пленку Si_3N_4 (этап 5). Пластина кремния протравливается насквозь до стоп-слоя с помощью селективного травителя, который взаимодействует с кремнием и не взаимодействует с легированным кремнием и слоем Si_3N_4 , (этап 6). После этого Si_3N_4 смывается, и на обратной стороне пластины в легированной области методом фотолитографии формируются островки из фоторезиста (этап 7,8). Затем проводится травление кремния, в результате которого получают столбики кремния под островками фоторезиста (этап 9). Далее с помощью плазменного травления из столбиков кремния формируются иглы (этап 10,11). Для улучшения отражательных свойств кантилеверы с обратной стороны (по отношению к острию) покрываются тонким слоем металла (Al, Au) методом вакуумного осаждения.

В результате данных технологических операций изготавливается целый набор зондовых датчиков на одной кремниевой пластине. Для проведения электрических измерений на зонд наносятся проводящие покрытия из различных материалов (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W_2C и др.). В магнитных АСМ датчиках зонды покрываются тонкими слоями ферромагнитных материалов, таких как Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt и др.

Ближнепольная оптическая микроскопия

Традиционные методы получения оптических изображений объектов имеют существенные ограничения, связанные с дифракцией света. Одним из основополагающих законов оптики является существование так называемого дифракционного предела, который устанавливает минимальный размер (R) объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны λ :

$$R \approx \frac{\lambda}{2n},$$

где n - показатель преломления среды. Для оптического диапазона длин волн предельный размер составляет величину порядка 200÷300 нм. В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 10 нм и лучше.

Ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) был изобретен Дитером Полем (лаборатория фирмы IBM, г. Цюрих, Швейцария) в 1982 году сразу вслед за изобретением туннельного микроскопа. В основе работы данного прибора используется явление прохождения света через субволновые диафрагмы (отверстия с диаметром много меньше длины волны падающего излучения).

При прохождении света через субволновое отверстие наблюдается ряд особенностей. Электромагнитное поле в области диафрагмы имеет сложную структуру. Непосредственно за отверстием на расстояниях $Z < 100$ а располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует, в основном, в виде эванесцентных (не распространяющихся) мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы. В области расстояний $Z > 100$ а располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Мощность излучения за субволновой диафрагмой в дальней зоне может быть оценена по следующей формуле:

$$P_{tr} = \frac{128}{27\pi} k^4 a^6 W_0,$$

где k – волновой вектор, W_0 – плотность мощности падающего излучения. Оценки показывают, что для излучения с длиной волны порядка $\lambda = 500$ нм и диафрагмы с отверстием ~ 5 нм мощность излучения в дальней зоне составляет по порядку величин 10-10 от мощности падающего излучения. Поэтому, на первый взгляд, кажется, что использование малых отверстий для построения растровых оптических изображений

исследуемых образцов практически невозможно. Однако, если поместить исследуемый объект непосредственно за отверстием в ближней зоне, то вследствие взаимодействия эванесцентных мод с образцом часть энергии электромагнитного поля переходит в излучательные моды, интенсивность которых может быть зарегистрирована оптическим фотоприемником. Таким образом, ближнепольное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от положения диафрагмы $I(x,y)$. Контраст на БОМ изображениях определяется процессами отражения, преломления, поглощения и рассеяния света, которые, в свою очередь, зависят от локальных оптических свойств образца.

Дислокации и плотность дислокаций

Дислокации определяют целый ряд свойств технических материалов. Они представляют собой линейный дефект кристаллической решетки, вблизи которого искажено поле упругих напряжений материала. Дислокации могут взаимодействовать со свободными поверхностями, внутренними границами раздела (типа границ зерен) и друг с другом, стремясь уменьшить полную энергию упругой деформации решетки. Линейная дислокация характеризуется вектором смещения, называемым вектором Бюргерса и определяющим поле упругих деформаций материала. От угла между вектором Бюргерса и линией дислокации зависит характер поля смещений атомов из их положения равновесия (т.е. являются ли они сдвиговыми, растягивающими или сжимающими).

Вектор Бюргерса дислокации часто может быть вполне однозначно определен на основании дифракционной картины, появляющейся в тонкой пленке в электронном просвечивающем микроскопе. Отметим, что определение плотности дислокаций может быть весьма сложной задачей. Хорошим определением плотности дислокации является «полная длина дислокационных линий на единицу объема». Достоинством этого определения является независимость плотности дислокаций от их распределения (не имеет значения, ориентированы ли дислокации вдоль определенной кристаллографической оси или нет). Однако оно не учитывает того, что дислокации могут иметь различные векторы Бюргерса. Это не имеет значения, если все дислокации имеют одинаковый вектор Бюргерса (например, при холодной прокатке металлов обычно появляются дислокации одного типа). Отметим, что в полупроводниковых монокристаллах данное условие может не выполняться.

Следующая проблема возникает, если мы попробуем расширить понятие дислокации. Например, взаимодействие дислокаций может приводить к формированию сетки дислокаций, которая разделяет кристалл на области с несколько различной пространственной ориентацией. Сеть дислокаций, таким образом, формирует границу субзерен. Должны ли мы включить массив дислокаций на границе субзерен в плотность дислокаций или нет? Пластическая деформация часто приводит к формированию дислокационных клубков, образующих ячейки, причем в пределах ячейки невозможно разрешить отдельные дислокации. В результате слияния точечных дефектов, образующихся при пластической деформации или отжиге радиационных дефектов, могут формироваться мелкие дислокационные петли. Следует ли считать эти петли дислокациями?

Второе определение плотности дислокации - это «количество пересечений дислокаций с плоским сечением единичной площади». В анизотропном образце определенная таким образом плотность дислокаций зависит от направления плоскости сечения. Таким образом, эти два определения не эквивалентны. Кроме того, даже при использовании одного определения плотность дислокаций может зависеть от выбранного образца и метода его подготовки.

Физика поверхности

Этапы развития физики поверхности

В развитии физики поверхности можно выделить три этапа.

На ранней стадии изучалась поверхность твердого тела, покрытая различными адсорбированными фазами, осаждавшимися из окружающей газовой атмосферы, в результате химического травления или взаимодействия с другими фазами, в том числе в ходе хранения образца. Обычно такая поверхность, называемая реальной, содержит не только адсорбированные компоненты. Но также покрыта «одеждой» из сверхтонкой пленки гидроксидов, сложных оксидов, а иногда специальными слоями химически стойких соединений типа фтористых соединений, оксинитридов, боридов и др. Как правило, такие поверхности включают довольно большое количество примесей инородных элементов, таких, как щелочно-галлоидные комплексы, содержащие Na, K, атомы переходных элементов, Fe, Cu, Au и др. Первые систематические исследования реальных поверхностей были проведены на металлах еще в начале века в связи с нуждами эмиссионной электроники. Это, прежде всего классические работы Ленгмюра на вольфраме и молибдене, на цезиевых, оксид-цезиевых и других горячих катодах. Затем были начаты исследования диэлектриков и полупроводников — оксидов металлов (CuO , Cu_2O , ZnO), легко выращиваемых полупроводников группы II—VI, далее (начиная с 40-х годов) — германия, кремния, веществ A_3B_5 (InSb , GaAs и др.).

Дальнейшие экспериментальные исследования основывались уже на моделях, в которых центральную роль играли поверхностные уровни.

Главным итогом этой стадии исследования поверхности было надежное доказательство существования особых (по сравнению с объемом) поверхностных электронных состояний (поверхностных уровней) для всех полупроводников, для которых удалось провести эксперимент. На основании концепции поверхностных уровней (и влиянии заряда, накапливаемого на них) были, по крайней мере, качественно, объяснены все ранее загадочные поверхностные эффекты для реальной поверхности: сильная экранировка поля, приложенного к контакту (с прижимным электродом), и ее релаксация, различные медленно релаксирующие эффекты, непрерывный спектр шумов, дополнительная длинноволновая эмиссия и появление фотоэдс и др. В дополнение к этому именно в ходе исследования реальной поверхности (контактных явлений) в системе с несколькими точечными контактами был открыт транзисторный эффект и впервые построен полупроводниковый триод — точечный транзистор. Как известно,

транзисторная логика до сих пор является определяющей в интегральной микроэлектронике.

Второй этап в развитии физики поверхности связан с исследованием атомарно-чистой поверхности. Эта стадия началась вслед за получением достаточно высокого вакуума в эмиссионной электронике, созданием таких мощных методов исследования поверхности, как дифракция пучков монохроматических очень медленных (до нескольких десятков электрон-вольт) электронов (Лашкарев, Калашников, 1938 г.), появлением вакуумной эмиссионной спектроскопии (Спайсер, 40-е годы), а также развитием методов очистки поверхности, прежде всего путем ионной бомбардировки (Ar^+ , Фарнсворс и Макрэй, 1950—1960 гг.).

Среди наиболее важных результатов этого этапа отметим следующие:

1. Доказательство того, что атомарно-чистая поверхность действительно представляет собой особую структурную среду, т. е. характеризуется своей решеточной структурой. Для поверхностного монослоя были найдены сверхрешетки различного типа, одни сверхрешетки (как правило, незначительно отличающиеся от основной решетки вещества) оказались более устойчивыми, другие перестраиваются уже при комнатной температуре.

2. Прецизионные поверхностные методы дали возможность определить фундаментальные характеристики поверхности кристаллической решетки, такие, как эффективные массы электронов m_s ; деформационный потенциал O , энергия фононов поверхности e_ϕ и амплитуда колебаний Δx_s атомов поверхностного слоя, дебаевская температура для поверхностной сверхрешетки и др. Наличие характерных полярных компонент химической связи для атомарно-чистой поверхности, что обуславливает возможность появления чисто поверхностных поляризованных мод, таких, как, например, поверхностные поляритоны в Ge, Si и др., экситонного, плазмонного, фононного и других типов.

3. Наличие двумерных квантовых эффектов в области поверхностного заряда, роль поверхностей резко возрастает. Такие экситоны впервые наблюдались на сколотых поверхностях, где существуют сильные заряды на метастабильных поверхностных состояниях. Впервые эффекты двумерного квантования на сколотых поверхностях были описаны Коваджи (1964), Добровольским (1970), Корбутяком и Литовченко (1973).

4. Наличие характерных полярных компонент химической связи для атомарно-чистой поверхности, что обуславливает возможность появления чисто поверхностных поляризованных мод, таких, как, например, поверхностные поляритоны в Ge, Si и др.,

экситонного, плазмонного, фононного и других типов.

Третья стадия развития физики поверхности связана с исследованием границ раздела хорошо детерминированных фаз, как, например, «диэлектрик—полупроводник», «металл—полупроводник», «диэлектрик—металл». Это так называемые слоистые структуры, среди которых первая образует технологическую базу большинства типов интегральных схем.

Фундаментальные принципы оптической спектроскопии.

Атом водорода

Основополагающая структура атомов была установлена только после серии неудач в знаменитых экспериментах Ленарда 1903 г. по рассеянию (3-лучей и Резерфорда 1911 г. по рассеянию α -лучей. Согласно этим ученым, положительно заряженные ядра атомов с диаметром около 10^{-4} А (в 10 000 раз меньше диаметра атома) несут почти всю массу атома в виде положительно заряженных протонов и электрически нейтральных нейтронов. Остаточная масса (около 1/2000 от всей массы) собрана в электронной оболочке атома, которая определяет его форму, размер, а главное, химические свойства. Для объяснения, почему отрицательно заряженные электроны не коллапсируют в положительно заряженное ядро, 28-летний Нильс Бор предположил, что электроны движутся по замкнутым орбитам вокруг ядра таким образом, что силы притяжения уравновешиваются центробежной силой:

$$(Z \cdot e) \frac{e}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

где Z — число протонов, e — электрический заряд, r — радиус орбиты.

Согласно законам электродинамики, любой вращающийся (например, в вертикальной проекции) заряд — осциллятор — должен испускать энергию излучения, следовательно, электрон должен бы замедлиться и, в конце концов, упасть на ядро. Для того чтобы вся концепция имела право на существование, Бор разрабатывает знаменитую специальную теорию так называемых квантовых постулатов, согласно которым электрон не излучает и его орбита стабильна только тогда, когда угловой момент ($mr\dot{\phi}$) равен произведению $n\hbar$, где n — главное квантовое число, а $\hbar = h/2\pi$:

$$mvr = n\hbar$$

Из уравнений мы получаем формулу для радиуса разрешенной орбиты в центральном поле:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2}$$

В особом случае, когда $Z = 1$ и $n = 1$, что представляет атом водорода в своем невозбужденном (основном) состоянии, мы получаем так называемый боровский радиус:

$$r = a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = (5,29177 \pm 7) \cdot 10^{-11} \text{ м}$$

Для больших квантовых чисел n мы получаем квадратичную зависимость для радиуса атома водорода в виде $r_n = n^2 a_0$.

Открытие французского физика Л.-В. де Бройля в 1924 г. подтвердило теорию Бора. Он описал волновые свойства электронов как элементарных частиц, имеющих скорость v . Подобным образом монохроматический свет имеет специфическую длину волны. Длина волны электронного излучения равна:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

где $p = mv$ — момент частицы.

Теория Бора постулирует, что единственно возможные электронные орбиты — это те, которые состоят из целого числа волн де Бройля, т.е. волна де Бройля по сути стоячая волна. Таким образом, разрешенные электронные орбиты вокруг ядра являются дискретными и имеют квантованную энергию. Общая энергия (E_{tot}) электрона вычисляется как сумма кинетической (E_k) и потенциальной энергии (E_p):

$$E_{\text{tot}} = E_k + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}$$

Однако это выражение не может быть подтверждено экспериментально и представляет только теоретический интерес. Главной задачей оптической спектроскопии, однако, является вычисление разности между двумя энергетическими состояниями ДЕ, как при поглощении, т.е. при переходе с более низкого энергетического состояния с квантовым числом m в более высокое энергетическое состояние с квантовым числом n , так и при испускании, которое происходит вместе с понижением главного квантового числа.

Разность энергий ΔE вычисляется согласно уравнению:

$$\Delta E = R_y \cdot Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

где m и n — главные квантовые числа для более низких и более высоких энергетических состояний электронного перехода, соответственно. Это уравнение было установлено экспериментально в 1890 г. Дж. Р. Ридбергом на основании спектра атома водорода. Оно экспериментально подтверждается вплоть до семикратно ионизированного атома кислорода (8 протонов и 1 электрон в оболочке). Каждой орбите с данным квантовым числом m соответствует серия спектральных линий, относящаяся к

электронному переходу между ней и более высокими орбитами с квантовым числом n , либо между ними. Так называемая серия Бальмера получается в результате излучательного перехода с более высоких энергетических уровней на уровень с $n = 2$ и является единственной серией в видимом диапазоне длин волн, благодаря чему она и была открыта первой.

Уравнение Ридберга справедливо только для так называемого центрального поля, где вокруг пространственно зафиксированного ядра с зарядом $Z \times e$ вращается единственный электрон. Однако для анализа всех других атомных или молекулярных спектров модели Бора недостаточно вследствие влияния множества электронов в атомах с более высоким атомным номером, чем водород. Более того, модель Бора требует единственного квантового числа n и принимает во внимание только одно пространственное измерение, тогда как в реальности мы ожидаем, по крайней мере, 3 квантовых числа, соответствующих картезианской системе координат. Другими словами, предположение о том, что орбита для вращения электрона является плоской, не отражает трехмерность пространства. Бор и сам недолго верил в плоские орбиты.

В 1926 г. австриец Шредингер посредством своего знаменитого уравнения сформулировал постулаты квантовой механики для атомных систем, которые (следуя концепции де Бройля) учитывают волновые свойства материи. Здесь мы рассмотрим только основные моменты, которые позволяют понять принципы спектроскопии. Мы столкнемся с некоторыми утверждениями, которые существенно расходятся с нашим макроскопическим взглядом на природу, и эта проблема в принципе неизбежна. Во-первых, что конкретно колеблется в волновой концепции электрона де Бройля? Для электронов в атоме мы описываем вероятность ψ^2 нахождения электрона в данном элементе объема dV , в то время как — это собственная функция, или волновая функция, и часто относится к орбитали. С математической точки зрения, ψ — это комплексная функция, содержащая действительную и мнимую части, которая описывает любую (микроскопическую) систему в пространстве и во времени как некий объект, несущий знак (но только в тех исключительных случаях, когда известна точно). Если плотность вероятности, в соответствии с законами физики, определяется как квадрат ψ^2 (т.е. в области действительных чисел), то вероятность нахождения электрона в элементе объема dV получается равной $\psi^2 dV$. Вероятность нахождения электрона в любой части пространства равна 100%, т.е. нормирование собственной функции задается интегралом $\psi^2 dV = 1$. Уравнение Шредингера аналогично уравнению движения в классической механике, описывающему, например, колебание одномерной струны с помощью основных и обер-тонных частот.

Это дифференциальное уравнение с частными производными, которое связывает ψ , V , кинетическую (E_k) и потенциальную энергию (E_p) системы.

Для начинающего короткая форма уравнения Шредингера мало о чем говорит: $H\psi = E\psi$, где H — оператор Гамильтона, E — энергия, ψ — волновая функция или собственная функция. Оператор Гамильтона, как математический аппарат, «извлекает» значение энергии из соответствующей волновой функции ψ .

Подобно механическим колебаниям, вызываемым ударом по струне, существует бесконечное, но дискретное число решений уравнения для ψ , причем каждому решению, собственной функции, соответствует определенное значение общей энергии $E = E_k + E_p$ — собственное значение. В то время как в классической механике колебания одномерной струны характеризуются по сути одним значением энергии, для трехмерной системы мы ожидаем три отдельных параметра: главное квантовое число n , которое мы уже упоминали при обсуждении модели Бора, а также орбитальное квантовое число l и магнитное квантовое число m_l . Каждой собственной функции соответствует определенное собственное значение.

В сущности, электрон распределен по всему пространству и образует так называемое «электронное облако». Это, несомненно, является основным свойством материи, которое, тем не менее, проявляется только в микромире. В своем знаменитом принципе неопределенности, упомянутом ранее, Вернер Гейзенберг определил это явление в количественной форме, согласно которой так называемые сопряженные параметры, такие как местоположение и скорость v для частицы с массой m (точнее, моментом $p = mv$) или время и энергия, невозможно определить одновременно:

$$\Delta p \cdot \Delta d \geq \frac{\hbar}{2}$$

Чем более точно мы определяем положение электрона в пространстве, тем с меньшей точностью нам известен его момент, и наоборот. Как показали точные вычисления, максимальная вероятность нахождения $1s$ электрона в атоме водорода совпадает с классическим боровским радиусом a_0 , что, в свою очередь, и подтверждает простую концепцию, выдвинутую Бором. Однако в сфере, ограниченной только этим радиусом, электрон пребывает 32% времени, а вероятность нахождения его внутри сферы радиусом $5 \times a_0$ значительно выше и составляет 97,7%. Тем не менее, простая концепция Бора, в которой электрон представляется как точка, имеющая массу и движущаяся по орбите, очевидно противоречит принципу неопределенности Гейзенберга. В свою очередь, в уравнении Шредингера предусмотрено наличие всех трех вышеупомянутых квантовых чисел, связанных с орбиталями и их собственными значениями. Это целые

числа l , как показывает квантовомеханический расчет, они взаимно ограничены. Главное квантовое число может принимать значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, орбитальное квантовое число m_l , соответствующее угловому моменту электрона, для данного значения l будет принимать значения от $-l$ до $+l$. И, наконец, магнитное квантовое число m_s для данных l и m_l будет принимать значения $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$. Используя орбитальное квантовое число l и углового момента, сам угловой момент L вычисляется как:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Произведение в форме $l(l+1)$ известно как «квантовомеханический квадрат», поскольку эта величина по своей сущности, после классического дифференцирования, есть R . Только одна такая находка отражает разницу между классической и квантовой механикой. Для больших квантовых чисел обе точки зрения сходятся.

По историческим причинам электроны с орбитальными квантовыми числами углового момента $l = 0, 1, 2, 3$ и 4 называются s -, p -, d - и f -электронами. В дополнение к квантовым числам, которые мы до сих пор обсуждали, для расчетов необходимо четвертое квантовое число, называемое спиновым квантовым числом m_s (проекция на z -направление), которое теоретически объясняется в релятивистской квантовой теории П. Дирака. Она принимает в расчет многомерность пространства и времени и описывает собственный квантовый угловой момент спина электрона, который может принимать только два возможных значения: $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Даже если нет физического объяснения того, что электрон вращается, эта картина способна визуализировать спин, включая размер углового момента. Квантовый угловой момент спина вычисляется аналогично уравнению

$$\hbar \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right]^{1/2}$$

Теперь становится понятным, почему модель атома Бора так хорошо подтверждается экспериментальными данными для атома водорода. В центральном поле, каковым является атом водорода, принимаются во внимание только две частицы — протон и электрон, и все энергетические уровни являются вырожденными по отношению к трем квантовым числам l , m_l и m_s . Это означает, что различные орбитали с одинаковым квантовым числом обладают идентичными значениями собственной энергии E .

Интерференционная микроскопия

В методе фазового контраста изображение обусловлено интерференцией двух лучей, отраженных одной поверхностью. В интерференционной микроскопии свет, отраженный от образца, интерферирует со светом, отраженным опорной поверхностью. Для этого два луча должны быть когерентными и иметь определенную разницу фаз, что достигается путем деления луча на два, чтобы затем эти лучи создавали интерференционную картину.

Двухлучевая интерференция

Самый простой способ получения интерференционной картины состоит в нанесении на тонкую пластину слоя серебра или алюминия, чтобы не менее половины падающего света прошло через пластину (см. ниже). Луч, отраженный от полупрозрачного зеркала, интерферирует с лучом, прошедшим через него и отраженным образцом. Многократные отражения мы рассматривать не будем, заметив лишь, что они влияют как на разрешение, так и на контраст изображения. Пренебрежем также и поглощением света.

Если коэффициент отражения металлической пленки равен R , то коэффициент пропускания равен $1 - R$. Если весь прошедший свет отражается от поверхности образца, интенсивность отраженного луча равна $1 - R$. После вторичного прохождения этого луча через металлическую пленку его интенсивность равна $(1 - R)^2$. Для того чтобы интенсивность этого пучка была равна интенсивности опорного луча (R), коэффициент отражения R должен быть равен $(3 - \sqrt{5})/2 - 0,38$. Интерференционный минимум достигается, если разница оптического хода лучей равна $(2n + 1) \lambda/2$. Различие оптических путей равно удвоенной толщине пластинки, и $2h = (2n + 1) \lambda/2$. При $n = 0$ получаем $h = \lambda/4$. Соседние интерференционные полосы соответствуют точкам, высота которых отличается на $\Delta h = \lambda/2$. Предполагаем, что положение края интерференционной полосы определяется с точностью приблизительно 10% от ее ширины, тогда при использовании зеленого света двухлучевая интерферометрия позволяет обнаружить топографические детали, различающиеся по высоте примерно на ± 20 нм, что близко к чувствительности метода фазового контраста. На рисунке 1 приведен пример получаемой интерференционной картины.

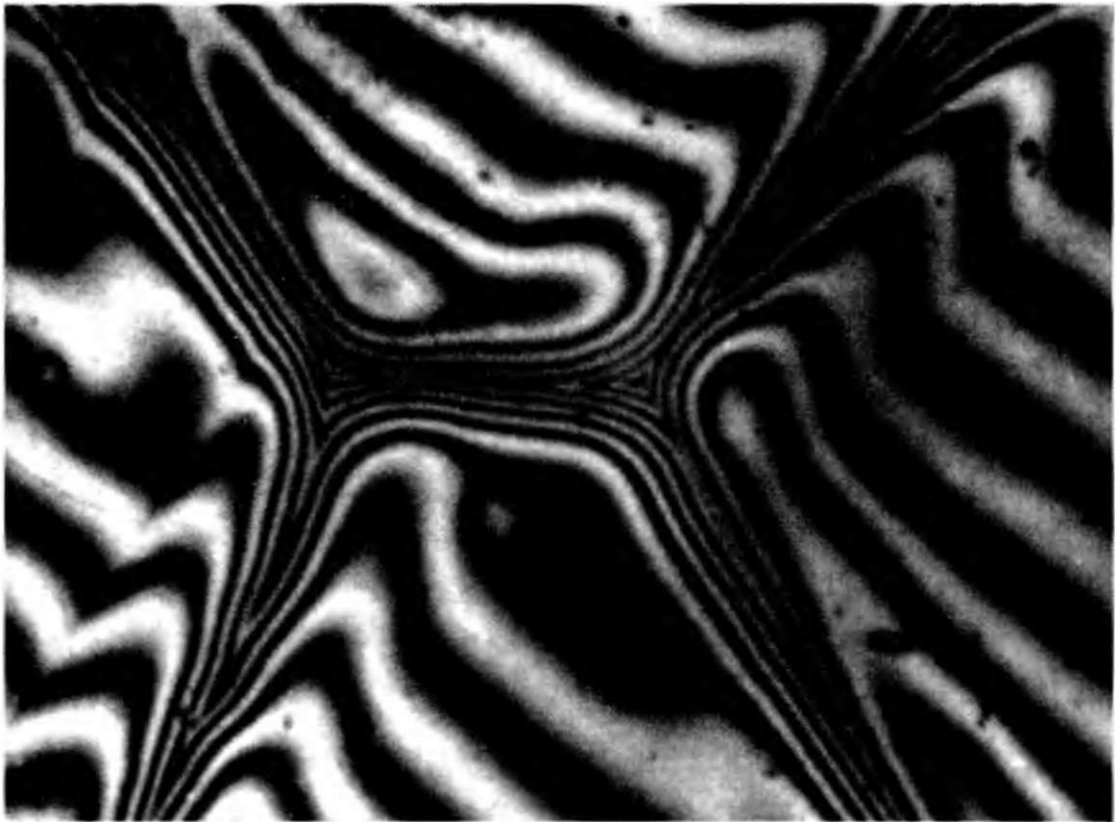


Рисунок 1 – . Двухлучевая интерференционная картина, обусловленная углублениями на границе зерен.

Контраст интерференционной картины может быть увеличен, если поместить между образцом и покровным стеклом каплю масла с показателем преломления n . В интерференционном микроскопе числовая апертура объектива ограничена величиной $NA = 0,3$, поскольку при большей апертуре разница оптического хода лучей, прошедших через периферию линзы и ее центральную часть, приводит к потере когерентности. Как и в методе фазового контраста, конденсор должен фокусировать изображение источника на заднюю фокальную плоскость объектива. Полезно рассмотреть образец в белом свете, когда интерференционные полосы соответствуют различным цветам радуги. Области образца, имеющие контакт с опорной пластинкой, будут казаться белыми. Стоит обратить внимание на то, как мало существует точек контакта в отсутствие внешней силы.

Интерференционная микроскопия

Микроскопные интерферометры фирм Мерседес и Роллс-Ройс были разработаны Линником , хотя используют их довольно редко. Их особенностью являются два идентичных объектива, обеспечивающие равный оптический ход лучей. Опорная пластина может перемещаться по оптической оси и наклоняться в двух направлениях. Это

позволяет регулировать пространственную ориентацию полос интерференционной картины.

В белом свете положение опорной поверхности рекомендуется регулировать, чтобы при малых углах наклона цвета радуги наблюдались с обеих сторон белого контура, соответствующего линии совпадения опорного изображения с изображением образца.

В настоящее время в продаже имеются более простые интерференционные микроскопные приставки. Недостатком большинства из них является ограниченное время службы, так как посеребренные отражающие поверхности легко повреждаются при контакте с образцом. Единственным практическим неудобством посеребренных стеклянных пластинок (которые дешевы и могут считаться расходным материалом) является невозможность регулировать расстояние между опорной поверхностью и образцом, т.е. расстояние между интерференционными полосами. К счастью, во многих случаях это не имеет большого значения.

Интерференционный микроскоп Номарского основан на другой идее. Получаемое с его помощью изображение не имеет интерференционных полос, и в некотором смысле он является модификацией отражающего микроскопа, работающего в режиме фазового контраста. В оптическую систему микроскопа под углом 45° вставлен двойной кварцевый клин, создающий два изображения образца в поляризованном свете, немного смещенные в плоскости изображения. Длина оптических путей на этих изображениях **идентична**, и различие фазы связано лишь с разницей высоты особенностей микроструктуры. Контраст изображения в интерференционном микроскопе Номарского отражает эти различия, что напоминает метод фазового контраста.

Топография поверхности и интерференционные полосы

Следует сказать несколько слов об информации, получаемой различными интерференционными методами. Из-за малой глубины резкости оптического микроскопа в фокусе находится область толщиной порядка микрона. Изображение представляет собой как бы тонкий и плоский срез этой области материала, отражающий его топографию и физические свойства. Поперечное разрешение ограничено не только длиной световой волны и апертурой объектива NA, но и методом подготовки поверхности и способом регистрации изображения.

Контрастность интерференционной картины определяется изменением фазы при отражении от поверхности. Эти изменения могут быть обусловлены тремя различными причинами:

(а) Анизотропией поверхности материала. В этом случае разность фазы обусловлена различием показателей преломления вдоль главных осей образца. Это можно установить, используя поляризованный свет.

(б) Топографическими особенностями или пространственной неоднородностью оптических свойств (изменением показателя преломления). В этом случае они могут быть обнаружены методом фазового контраста (или при помощи микроскопа Номарского), которые определяют знак сдвига фаз и ее приблизительную величину.

(в) Изменениями поверхностной топографии. В этом случае наилучшим способом исследования является интерференционная микроскопия, позволяющая выявить расстояние между зеркалом и поверхностью образца. Разрешение по высоте может достигать 20 нм для методов двулучевой интерференции и фазового контраста, и 2 нм для многолучевой интерференции; в любом случае это намного превышает поперечное разрешение. Столь высокое разрешение по высоте достигается за счет некоторой потери поперечного разрешения, так как хорошее интерференционное изображение можно получить при числовой диафрагме объектива не выше 0,3. Несмотря на это, метод интерференционной микроскопии очень ценен, и его используют для изучения желобков на границе зерен, высоты ступенек на поверхности растущего кристалла или размера сдвиговых полос в пластичных материалах

Конфигурации БОМ

На практике используются несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные конфигурации БОМ показаны схематично на рисунке. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда. Такая схема позволяет получить максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение, так и на просвет. Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Кроме того, данная конфигурация БОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии.

В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (как, например, при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда.

В эксперименте использовался HeCd лазер ($\lambda=442$ нм). Ближнепольное оптическое изображение образца представляет собой совокупность отраженного от поверхности образца излучения и люминесцентного излучения, соответствующего переходу между уровнями размерного квантования в InAs точках.

Интересная, но менее распространенная схема, в которой возбуждение структуры и прием ближнепольного излучения осуществляются через зонд микроскопа, приведена на рисунке.

Такое совмещение ближнепольного источника с ближнепольным приемником является весьма многообещающим методом, обеспечивающим очень высокое пространственное разрешение. Однако в данной схеме излучение дважды проходит через субволновое отверстие. Это приводит к тому, что приходящий на фотоприемник сигнал имеет очень низкую интенсивность, и требуются высокочувствительные методы его регистрации. Сопряжение БОМ с оптическим монохроматором позволяет проводить локальные спектроскопические исследования образцов. Основные области применения ближнепольных оптических микроскопов - это исследование локальных оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых фоточувствительных структур, исследование биологических объектов, нанотехнология.

Методы исследования поверхности

Методы исследования поверхности весьма разнообразны. Общей их чертой является необходимость измерения параметров в очень тонком поверхностном слое, т. е. обеспечение возможности измерения в очень малом количестве вещества. Это предопределяет высокую, в отдельных случаях предельную чувствительность используемых измерительных систем.

Наиболее распространены три типа методов исследования электрических характеристик поверхности:

1. Изменение проводимости слоя поверхностной области пространственного заряда под воздействием внешнего поля (эффект поля);

2. Метод вольтфарадных характеристик, в котором вместо активной характеристики (продольной проводимости) измеряется реактивная величина - поперечная емкость, откуда рассчитываются параметры емкости области пространственного заряда и соответственно те же характеристики поверхности, что и в методе эффекта поля (изгиб зон y_s , начальный заряд поверхности Q_{s0} и др.), но на более простых структурах и более экспрессным способом;

3. Методы измерения поверхностной рекомбинации, основанные на измерении фотопроводимости, неравновесной проводимости неосновных носителей, генерированных электрическим полем, а также, на характеристиках так называемого тока насыщения p - n перехода, локализованного вблизи поверхности. Поверхностная рекомбинация определяет ряд параметров p - n переходов (генерационный ток в тонких образцах и др.), а также кинетические параметры биполярных планарных транзисторов в режиме слабых токов.

Эффект поля есть изменение приповерхностной проводимости под воздействием электрического поля, приложенного нормально к поверхности твердого тела. Обычно это явление реализуется для полупроводников, хотя возможно его проявление и для металлов и диэлектриков (особенно для их тонких пленок). Наведенный электрический заряд распределяется между областью пространственного заряда и локализованными поверхностными состояниями. Концентрации свободных электронов (или дырок) в этой области определяются поверхностным потенциалом ψ_s (изгибом зон y_s) и положением уровня Ферми в объеме полупроводника E_c .

Внешнее поле задает три состояния области пространственного заряда: обогащение основными носителями (по отношению к объему; для полупроводника n -типа это соответствует образованию сильного изгиба зон вниз, т. е. $y_s < 0$); формирование вблизи поверхности слоя истощения, при этом зоны искривляются вверх ($y_s > 0$). В этом случае

проводимость уменьшается. При последующем искривлении зон вверх, по мере увеличения вблизи поверхности концентрации неосновных (по отношению к объему) носителей (например, дырок) наступает момент, когда число последних у поверхности превышает концентрацию электронов в объеме. Создается так называемый инверсионный поверхностный слой. Когда изгиб зон ψ_s становится столь большим, что валентная зона пересекает уровень Ферми E_F , концентрация носителей в инверсионном слое становится столь большой, что возникает слой вырожденного газа носителей (в определенных случаях с двумерным квантованием зонного спектра свободных носителей). Формирование инверсионного слоя дает возрастание проводимости уже за счет неосновных носителей.

Таким образом, зависимость проводимости от внешнего поля имеет вид кривой с минимумом. Анализ этой кривой позволяет получить данные о состоянии областей пространственного заряда, локализованных на поверхности центров захвата (так называемых поверхностных уровней), и объема полупроводника. Так, минимум проводимости поверхностной области пространственного заряда соответствует потенциалу, задаваемому параметрами объема:

$$\varphi_{s\min} = E_c - 2E_F + rT \ln b$$

Начальный изгиб зон ψ_{s0} задает плотность заполненных поверхностных уровней в условиях обычного состояния образца. Измерение релаксации позволяет разделить поверхностные центры на быстрые (со временами релаксации $< 10^{-3}$ с) и медленные ($\geq 10^{-1}$ с). Медленная релаксация имеет неэкспоненциальный характер, что, как правило, обусловлено гетерогенностью поверхности. Она может быть также вызвана ионными процессами (диффузией), адсорбционно-десорбционными процессами, поверхностными химическими реакциями, стимулированным полем. Вольтфарадные ($C-V$) характеристики. Измеряемой величиной является высокочастотная ($f > 1$ МГц) или низкочастотная ($f < 0,1$ Гц) емкость тройной структуры и ее зависимость от приложенного постоянного (или медленно меняющегося) напряжения смещения, прикладываемого между металлическим и полупроводниковым электродами. Исследуются также зависимости емкости структуры от температуры ($C-T$ -характеристики) и времени ($C-t$ -характеристики).

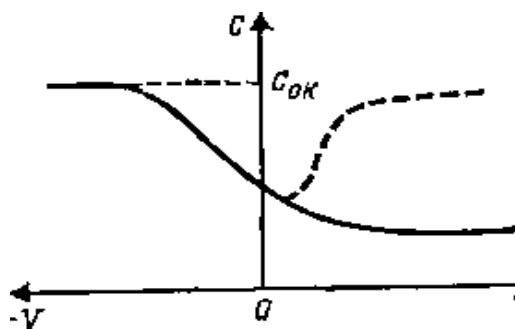


Рисунок 1. – Типичные C — V зависимости при измерениях на высоких (сплошная кривая) и низких (штриховая кривая) частотах

Изменение емкости тройной структуры при варьировании напряжения связано с изменением емкости области пространственного заряда и обусловлено изменением в ней концентрации подвижных носителей. Поскольку основные и неосновные носители заряда обладают существенно различными временами генерации, то их вклад в емкость соизмерим только в низкочастотном (так называемом квазистатическом) режиме измерений.

В высокочастотном режиме неосновные носители почти не проявляются. Типичные C — V -зависимости изображены на рисунке 1. Видно, что при изменении приложенного напряжения высокочастотная емкость уменьшается от емкости, определяемой толщиной слоя диэлектрика, до некоторой величины, которая зависит от уровня легирования материала.

Сопоставляя полученные экспериментально $C - V$ зависимости с теоретическими, рассчитанными в рамках адекватных физических моделей, удастся получить большое количество параметров тройной структуры — толщину диэлектрика, заряд, встроенный в диэлектрик, уровень легирования объема полупроводника и его изменение в приповерхностной области по координате, перпендикулярной поверхности, величину поверхностного изгиба зон и ее зависимость от приложенного смещения, плотность электронных состояний на границе раздела диэлектрик — полупроводник и их распределение по запрещенной зоне, фактор, характеризующий статистическую планарную микронеоднородность величины поверхностного заряда по отношению к его среднему значению, и некоторые другие характеристики.

Если под действием электрического поля происходит изменение заряда в диэлектрике (этот процесс специально используется в элементах памяти, применяемых в ЭВМ, но в других случаях может быть и нежелательным), то $C - V$ характеристика смещается по оси напряжений. Это позволяет легко фиксировать данный процесс и определять знак и величину изменения заряда в диэлектрике.

Метод электроотражения. Явление электроотражения заключается в изменении коэффициента отражения света от поверхности твердого тела (полупроводника, металла) под действием внешнего электрического поля и связано с эффектом фототуннелирования (эффект Франца—Келдыша) — туннельного перехода носителей между энергетическими зонами (что становится возможным благодаря их искривлению в сильном поле) при одновременном изменении энергии носителя вследствие поглощения фотона с данной энергией. Вероятность процесса фототуннелирования сильно зависит от соотношения энергии фотона (которую мы меняем в эксперименте) и энергетического спектра разрешенных зон (формы зоны Бриллюэна) твердого тела. Поэтому при изменении энергии фотонов величина сигнала электроотражения несет информацию о зонных характеристиках исследуемого материала.

Важно подчеркнуть, что поскольку в процессе электроотражения света с энергией квантов $h\nu$, превышающей энергию запрещенной зоны E_g , участвует только тонкий поверхностный слой материала (в металлах это доли нанометра, в кремнии — 15—20 нм), то рассматриваемая методика особенно ценна именно для изучения поверхностных свойств. Она применима как к монокристаллическим, так и к поликристаллическим и аморфным полупроводникам. С ее помощью могут быть получены спектры коэффициентов преломления и поглощения света в веществе, определены характерные энергетические зазоры, степень дефектности поверхностного слоя, наличие и величина полей механических напряжений, тип проводимости поверхностного слоя, параметры разупорядочения кристаллической структуры (изменения длин и углов межатомных связей), размеры зерен в поликристаллических и микрокристаллических материалах.

Метод эллипсометрии. Данный метод (а точнее, целый набор методов, объединенных общим принципом измерений), также основан на измерении отражения света от исследуемой поверхности. В отличие от метода электроотражения, применимого для проводящих материалов, методом эллипсометрии могут изучаться также и диэлектрики, и многослойные тонкопленочные структуры. Измеряются параметры поляризации отраженного света, зависящие как от условий измерения (угол падения света, его исходная поляризация), так и от физических характеристик исследуемой отражающей системы. К последним относятся оптические константы отражающих поверхностей и диэлектрических пленок (в свою очередь, чувствительные к длине волны, на которой производится измерение, в силу их зависимости от параметров зонной структуры материалов), толщины пленочных покрытий и переходных слоев на границах раздела.

Метод эллипсометрии отличается очень высокой чувствительностью. Он позволяет обнаруживать на поверхности даже монокристаллические пленки различных веществ и определять

их характеристики. Эта особенность используется в современных технологических установках, предназначенных для нанесения тонких пленок. Эллипсометр, встроенный в такую установку и сопряженный с ЭВМ, позволяет получать характеристики пленки непосредственно в процессе ее синтеза.

Еще одна возможность метода — определение параметров многослойных систем (например, структура диэлектрик — полупроводник с двумя и более диэлектриками или с диэлектриком, параметры которого изменяются по толщине). Такая задача может быть решена несколькими путями и математически весьма сложна, но другими методами решить ее часто вообще невозможно.

Метрологическое обеспечение измерений в нанотехнологиях

Как уже отмечалось, приборы для измерения физических величин в нанометровом диапазоне существуют достаточно давно, метрологическое обеспечение разработано и исследовано недостаточно.

При этом в метрологическом обеспечении нуждаются как сам технологический процесс создания новых наноструктур, так и измерения параметров создаваемых наноустройств, а также измерения характеристик материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Особую задачу представляют съем и обработка измерительной информации с устройств столь малых размеров, обеспечение достоверности и метрологической надежности измерений, выполняемых при этом [70].

Однако в области нанотехнологий существует потребность не только в измерительных инструментах и технологиях, но и в калибровочных мерах и обеспечении прослеживаемости (привязки) к эталонам.

Новые характеристики и возможности изделий наноиндустрии и свойств наноматериалов, создаваемых в результате применения нанотехнологий, предъявляют особые требования не только к применяемым средствам измерений, но и их метрологическому обеспечению. Эти средства измерений должны обладать новыми функциональными возможностями, расширенными диапазонами измерений и повышенной точностью (например, точность измерения длины должна возрасти в 10—15 раз), что ужесточает требования к уровню обеспечения единства измерений в стране. В первую очередь это относится к точности, диапазонам измерений и функциональным возможностям первичных эталонов и обуславливает необходимость их совершенствования, а также, возможно, и создания новых, исходных эталонов. Решение проблем метрологического обеспечения нанотехнологий не ограничивается совершенствованием эталонов, требуется модернизация существующего и создание более современного, отвечающего новым задачам поверочного оборудования, а также разработка нормативных документов на методы и средства поверки средств измерений, применяемых в наноиндустрии и других областях использования нанотехнологий, на методики выполнения измерений в связи с развитием нанотехнологий.

Первоочередной задачей в области нанотехнологий является измерение геометрических параметров нанообъектов, что требует обеспечения единства измерений прежде всего в области линейных измерений в нанометровом диапазоне.

Но однако следует сказать, что вопросы обеспечения единства измерений также важны при измерении физико-химических параметров и свойств нанообъектов, таких как механические, оптические, электрические, магнитные, акустические и др.

Обеспечение единства измерений физико-химических параметров и свойств нанообъектов требует привязки к эталону, воспроизводящему единицу данной физической величины, и при этом в области нанотехнологий требуется обязательная привязка к эталону единицы длины.

Как уже говорилось, при исследовании новых физических явлений и свойств, возникающих при нанометровых размерах, требуется умение проводить измерения физических параметров очень малых объектов.

Для практической нанометрологии важное значение имеет разработка стандартов на методики выполнения измерений параметров нанообъектов и нанопроцессов, методик поверки и разработка контрольных (калибровочных) образцов (мер) позволяющих обеспечить калибровку применяемых в нанотехнологиях измерительной аппаратуры, а также разработка и тестирование программного обеспечения при проведении калибровки в нанометрологии.

Калибровочные образцы (меры) — важные элементы всех измерительных нанотехнологий. Зарубежные производители измерительной аппаратуры, применяемой в наноиндустрии, обеспечивают аппаратуру собственными калибровочными образцами (мерами), по этой причине результаты, полученные в одной и той же среде с использованием одних и тех же измерительных технологий после калибровки оборудования по разным калибровочным образцам (мерам) могут различаться.

По этой причине специалисты по нанометрическим измерениям Евросоюза выступили с инициативой сгруппировать многие из имеющихся калибровочных образцов (мер) и провести их исследования с целью определения их параметров (характеристик).

Таким образом, в области нанотехнологий существует не только потребность в измерительных инструментах и технологиях, но и в устройствах для калибровки применяемого оборудования, и в разработке стандартов на методики выполнения измерений и методики поверки.

Актуальность опережающего развития измерительных возможностей в связи с интенсивным внедрением новых наукоемких технологий и их метрологическом обеспечении подтверждает доклад Национального института стандартов и технологий США (NIST), 2007 г., содержащий оценКУ системы измерений США и оценки преграды, сдерживающих внедрение инноваций и повышение конкурентоспособности на мировом рынке современных технологий [70]. Результаты оценки сводятся к следующему:

— основным препятствием *на* пути инноваций практически во всех сферах экономики, медицины, здравоохранения обороны экологии в США является *недостаточная точность* различных методов и средств измерений;

— практически во всех новых технологиях сдерживающим их развитие фактором служит *отсутствие точных и чувствительных датчиков* различных величин, необходимых для реализации мониторинга процессов и создания систем управления не только новыми технологическими процессами, но и условиями окружающей среды;

— *отсутствие эталонов* для оценки качества создаваемых технологий, включая недостаточные совместимость и взаимодействие программного и аппаратного обеспечения устройств управления разрабатываемых технических средств служат барьером для инноваций во многих развивающихся технологиях.

Сделанные NIST выводы о состоянии и потребности системы измерений в значительной степени справедливы и для европейских стран и России.

Таким образом, обеспечение единства измерений в нанотехнологиях:

во-первых — это эталоны физических величин и эталонные установки, а также стандартные образцы состава, структуры и свойств для обеспечения передачи размера единиц физических величин в нанодиапазоне;

во-вторых, это аттестованные или стандартизованные методики измерений физико-химических параметров и свойств объектов нанотехнологий, а также методики калибровки (поверки) самих средств измерений, применяемых в нанотехнологиях;

в-третьих, это метрологическое сопровождение самих технологических процессов производства материалов, структур, объектов и иной продукции нанотехнологий.

В последние годы, в связи с осознанием стратегических и экономических преимуществ использования нанотехнологий в промышленности, в наиболее развитых странах, наряду с программами развития нанотехнологий, выполняются программы работ по метрологическому обеспечению измерений в этой отрасли.

Так, например, в Национальном бюро стандартов и технологий NIST (США) осуществляется проект под названием «Нано- метрическая программа по материаловедению».

В рамках этой программы проводятся исследования по разработке измерительных технологий, проводятся сличения, осуществляется стандартизация и тестируются методы калибровки. Для обеспечения особых условий окружающей среды на территории NIST в Гейтерсберге завершено строительство специальной модернизированной измерительной лаборатории.

В РТВ (Германия) проблемы нанометрологии возложены на отделение точного машиностроения. Ведутся работы по разработке сканирующих количественных микроскопических датчиков, необходимых для решения размерных и иных измерительных задач с неопределенностями до субнанометрических значений.

В Национальной физической лаборатории NPL (Великобритания) проблемами нанометрологии занимается отделение размерной и оптической метрологии. Для обеспечения высокоточной калибровки датчиков перемещения в субнанометровом диапазоне в NPL разработан комбинированный оптико-рентгеновский интерферометр.

Национальное Бюро метрологии и Национальная испытательная лаборатория Франции ведет разработку эталонного средства измерений, способного измерять длины трехмерных объектов с нанометровыми неопределенностями. Реализация этого проекта позволит в ближайшие годы удовлетворить имеющиеся потребности в метрологическом обеспечении нанотехнологий.

Для координации работ европейских метрологических институтов и для удовлетворения потребностей промышленности в EUPOMET разработан проект под названием «Инициатива EUPOMET по нанометрологии».

В России создан определенный научно-технический задел в области метрологического обеспечения нанотехнологий: разрабатываются и поставляются на внутренний и внешний рынки ряд измерительных атомно-силовых микроскопов.

Для калибровки измерительных атомно-силовых (АСМ) и растровых электронных микроскопов (РЭМ), являющихся одними из основных инструментов в нанотехнологиях, разработаны эталоны сравнения — линейные меры, позволяющие существенно повысить точность и достоверность измерения наноперемещений и геометрических параметров наноразмерных объектов. Разработаны соответствующие методики калибровки и поверки АСМ и РЭМ, которые нашли отражение в пяти стандартах. Разрабатываются эталонные спектрорадиометрические комплексы для контроля параметров процессов нанофотолитографии с использованием синхротронного излучения на накопительном кольце «Сибирь».

В области метрологического обеспечения nanoиндустрии точные, достоверные и прослеживаемые измерения являются основой обеспечения успешного и безопасного развития нанотехнологий, а также доказательной базой для оценки и подтверждения соответствия продукции nanoиндустрии.

Предметом измерений в сфере nanoиндустрии являются геометрические параметры, структура, состав и физико-химические свойства nanoобъектов. Пути развития и эффективность системы обеспечения единства измерений параметров nanoобъектов зави-

сят от того, насколько эффективно работает механизм постоянного изучения измерительных задач, а также проводится анализ измерительных и калибровочных потребностей в сфере нанотехнологий, сопоставления их с имеющимися калибровочными возможностями, выработки обоснованных требований к эталонной базе, системе эталонных мер, необходимости разработки новых методик выполнения измерений, испытаний, поверки и калибровки средств измерений.

Значительный объем работ предстоит выполнить в области создания эталонных мер и тест-объектов, а также системы изготовления и аттестации стандартных образцов состава и свойств наноматериалов, роль которых в последнее время неизмеримо возрастает. Крайне важно также отработать систему своевременной разработки, аттестации и внедрения гармонизированных унифицированных методик выполнения измерений, поверки, калибровки и испытаний высокоточных средств измерений, чтобы они не становились «метрологическими барьерами» на пути внедрения инновационных технологий в сфере nanoиндустрии.

Основные проблемы системы обеспечения единства измерений в nanoиндустрии:

- не определены приоритетные направления развития нанотехнологий и нанопродукции, что в свою очередь не позволяет сформулировать приоритетные измерительные задачи и решить, какие эталоны после их модернизации можно использовать в сфере нанотехнологий, а какие необходимо создавать заново;
- отсутствуют четкие и систематизированные требования к точности и динамическим диапазонам средств измерений в нанометрологии;
- необходимость во многих практических случаях совмещать измерительные и технологические процессы и, как следствие, объединять и измерительное и технологическое оборудование в единый технологический комплекс;
- высокая стоимость импортного контрольно-измерительного оборудования, ограниченная номенклатура отечественного оборудования и слабая оснащенность лабораторий и технологических участков предприятий и организаций, занятых в сфере нанотехнологий;
- недостаточное количество аттестованных методик выполнения измерений, а также методик поверки, калибровки и испытаний средств измерений, соответствующих международным требованиям в сфере нанотехнологий.

Пути развития национальной системы измерений и эффективность ее функционирования будут зависеть от того, насколько эффективно будет работать механизм постоянного изучения измерительных задач, а также анализа измерительных и калибровочных потребностей в сфере нанотехнологий, сопоставления их с имеющимися

калибровочными возможностями, выработки обоснованных требований к эталонной базе, системе эталонных мер и стандартных образцов и разработки новых методов выполнения измерений, испытаний, поверки и калибровки средств измерений.

Учитывая особую сложность и специфичность процессов измерений в наноиндустрии, необходимо осуществить поиск, исследование и внедрение новых физических явлений, технологий и принципов, способных обеспечить научный прорыв при создании эталонов нового поколения для ключевых направлений научно-технического прогресса.

В России уже сделаны определенные шаги в этом направлении. Принята «Стратегия обеспечения единства измерений в России на 2008—2010 годы и до 2015 года». Согласно ей, индустрия наносистем и материалов является приоритетной отраслью экономики и ее метрологическое обеспечение должно носить опережающий характер. Как указано в Стратегии, программой «Эталоны России» в первоочередном порядке запланировано создание новых и совершенствование существующих государственных первичных эталонов в составе эталонных комплексов. Будут усовершенствованы государственные эталоны времени и частоты, единицы длины, единицы плоского угла, единицы теплопроводности и температурного коэффициента линейного расширения твердых тел (с расширением температурного диапазона измерений от 1800 до 3000 K).

Для обеспечения линейных измерений в нанометровом диапазоне утверждена программа «Создание эталонов единицы длины нового поколения в диапазоне Ю⁻⁹ 10⁻⁴ м на 2007 — 2009 годы».

Выполнение программы позволит:

- обеспечить единство измерений, повысить точность и расширить диапазон линейных измерений в нанометрологии;
- обеспечить современные технологии наноиндустрии методами и средствами прецизионных измерений поверхности твердотельных наноструктур;
- обеспечить новым поколением мер малой длины и государственных стандартных образцов состава и свойств поверхности твердых тел на атомном и молекулярном уровнях;

обеспечить органы государственной метрологической службы исходными эталонами единицы длины нового поколения в области трехмерных измерений параметров наноструктур и нанообъектов.

Совершенствованию подлежит также ряд государственных эталонов единиц ионизирующих излучений, единиц параметров радиочастотного электромагнитного поля,

волнового сопротивления в коаксиальных волноводах, комплексной диэлектрической проницаемости.

Будут созданы комплексы физико-химических эталонов в области мониторинга окружающей среды, безопасности пищевых продуктов, лабораторной медицины, нефтегазовых и химических технологий, а также комплекс взаимосвязанных единиц базовых электромагнитных величин на основе реализации квантовых эффектов Холла и Джозефсона и применения квантовых атомных магниторезонансных преобразователей.

Кроме того, будет создан фоторадиометрический комплекс эталонных средств для обеспечения единства оптико-физических измерений в области космической метрологии.

Объемная доля фаз

Технические материалы часто содержат несколько фаз, размер, форма и распределение частиц которых часто имеет определяющее влияние на свойства материала. Как и в случае зерен, имеется несколько неэквивалентных способов определения размера и формы частиц. Эти способы аналогичны методам определения размера зерен, описанным выше. Однако имеется параметр микроструктуры, не зависящий от размера частиц второй фазы. Это объемная доля фазы f_v . Так как этот параметр не зависит от масштабного уровня структуры, он может быть определен как дифракционными методами, так и путем сечения образца. На случайно проведенном сечении объемная доля фазы может быть оценена из доли ее площади A/A_0 . Много лет назад поверхностную долю частиц на фотографии определяли путем их вырезания, взвешивания и деления веса вырезанных частей на вес всей области. Эта оценка эквивалентна оценке, определенной с помощью набора случайно проведенных линий. Если линия и сечение образца действительно «случайные», отношение длины линии, приходящейся на вторую фазу, к полной длине линии L/L_0 равно объемной доле фазы. Наконец, случайный набор точек на сечении образца позволяет получить ту же самую информацию: количество точек, приходящихся на области второй фазы, деленное на полное количество точек P/P_0 , снова равно относительному объему частиц второй фазы V/V_0 . Таким образом, для случайной выборки мы имеем $f_v = L/A_0 = L/L_0 = P/P_0 = V/V_0$.

Геометрическая оптика

Быстрое развитие физики и технологии полупроводников, микроэлектроники и средств связи привело к сильному изменению программы курсов, изучаемых в университетах. В частности, в курсе общей физики теперь уделяется недостаточно внимания геометрической оптике, а изучение формирования изображения в телескопе или оптическом микроскопе уже не считается само собой разумеющимся. Тем не менее, желательно понимать принципы формирования изображения в оптических системах.

Формирование оптического изображения

Изображение объекта в оптическом микроскопе формируется при помощи системы стеклянных линз, имеющих более высокий коэффициент (показатель) преломления, чем воздух. Луч света, распространяющийся под углом к поверхности, на границе раздела двух фаз преломляется, причем направление его распространения в стекле определяется показателем преломления.

В случае двояковыпуклой линзы сферическая форма ее передней и задней поверхностей приводит к тому, что параллельный пучок света, падающий на переднюю поверхность, собирается в точку на расстоянии f , которое является характеристикой линзы и называется фокусным расстоянием. Если линза вогнутая (отрицательный радиус кривизны поверхности), параллельный луч за линзой расходится так, как будто он излучается мнимым точечным источником, находящимся перед линзой. Эту точку называют мнимым фокусом, а фокусное расстояние считают отрицательным.

Передняя и задняя поверхности линзы могут иметь различный знак кривизны. Суммарная кривизна двух поверхностей определяет, является ли линза положительной или отрицательной. Аналогично, стекло может иметь различный коэффициент преломления. В оптических микроскопах используют как выпуклые, так и вогнутые линзы с соответствующими коэффициентами преломления. Собранные в оптические системы, они формируют различные узлы оптической схемы микроскопа. Системы могут состоять как из одной-двух линз, так и из 10-12 линз. В зависимости от положения в микроскопе, их называют объективом, промежуточной оптической системой и окуляром. Иногда переднюю поверхность объектива погружают в жидкость. Объективы, предназначенные для погружения в инертную жидкость с высоким показателем преломления, называются иммерсионными.

На практике плоская волна собирается не в точку (фокус линзы), а в пятно конечного размера. Это обусловлено целым рядом причин. Показатель преломления стекла зависит от длины волны света, и как следствие, фокусное расстояние зависит от длины волны. Таким образом, более коротковолновые лучи фокусируются на большем расстоянии от линзы, чем длинноволновые. Это явление называют хроматической аберрацией. По этой причине линза собирает параллельный пучок белого света не в точку, а в разноцветное пятно конечного размера. Для толстых линз большого диаметра даже монохроматический свет (имеющий одну длину волны) собирается не в точку. Это связано с тем, что внешняя область линзы (соответствующая большим углам преломления) является более короткофокусной, чем ее центральная часть.

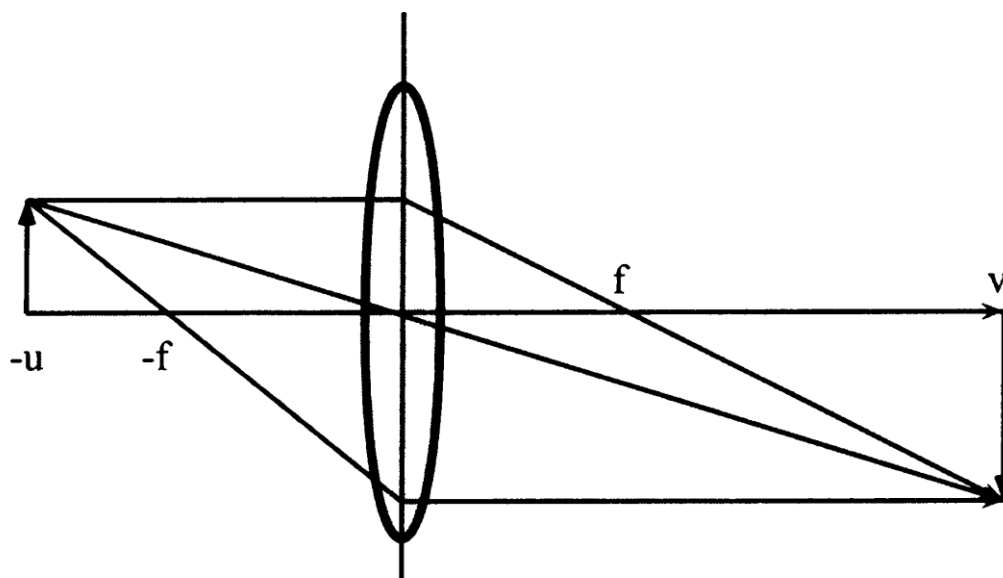


Рисунок 1 – . Схематический рисунок, позволяющий определить степень увеличения линзы M . $M = v/u$, где u и v — расстояние от линзы до объекта и до изображения соответственно; f — фокусное расстояние.

Данное явление называют сферической аберрацией, и она также приводит к увеличению размера фокусируемого пятна. Системы линз в оптическом микроскопе подобраны так, чтобы уменьшить аберрацию настолько, насколько это возможно. При использовании микроскопа следует ознакомиться с рекомендациями изготовителя, чтобы убедиться в том, совместимы ли выбранные линзы (например, окуляр и объектив), и подходят ли они для исследуемого образца. Так, линзы объектива для биологических образцов обычно компенсируют толщину покровного стекла (толщиной 0,17 мм), которым закрывают образец.

Особенности стандартизации в области нанотехнологий

Сегодня по прогнозам ученых основные направления развития нанотехнологий можно представить следующим образом. По прогнозам российских ученых к 2015 году наиболее перспективными секторами, в которых будет применяться нанопродукция, станут следующие сектора промышленности.

Все это делает актуальным вопрос разработки и установления требований к продукции и процессам наноиндустрии и соответственно создания стандартов на эту продукцию и процессы.

Переход к нанотехнологиям поставил перед наукой и техникой ряд новых специфических задач, обусловленных малыми размерами элементов и структур, с которыми имеет дело нанотехнология. Поэтому стандартизация в сфере нанотехнологий требует особого подхода. Характеристики наноматериалов и наноизделий, методы их испытаний, система классификации и идентификации существенно отличаются от объектов макромира, что должно быть отражено в стандартах и других нормативных документах.

Поскольку применение нанотехнологий отличается межотраслевым характером, то благодаря использованию инструментов стандартизации возможен единый подход во всех сферах применения нанотехнологий и ко всем объектам наноиндустрии.

Организация и проведение деятельности по стандартизации в области нанотехнологий обеспечивает соблюдение принципов технического регулирования.

Как показывает недавний опыт удачных разработок стандартов в других областях, выгоднее опубликовать так называемые опережающие стандарты, предваряющие появление продуктов и процессов, параметры которых они прописывают. Такие упреждающие стандарты являются своего рода катализатором и способствуют развитию новых областей науки и техники. Если стандарт разработан до появления новых технологических комплексов, повышается доверие производителей, пользователей и широкой публики к новой технологии, создаются благоприятные условия для ее скорейшего внедрения.

Организации и другие заинтересованные стороны в ходе разработки стандартов для нанотехнологии могут столкнуться с определенными проблемами. Прежде всего специалисты должны убедиться в том, что процесс разработки стандартов ведется на основе консенсуса, что обеспечивает открытость, равновесие и надлежащую правовую процедуру. Необходимо учитывать интересы разных сторон и учитывать точки зрения не только заинтересованного большинства, но и меньшинства, и конечных пользователей.

Участие в разработке стандартов может обеспечить компании конкретные преимущества, своевременный доступ к информации и новым технологиям. Таким образом, разработчики могут оказывать влияние на содержание стандарта, участвуя в процессе работы над стандартом и предлагая варианты, обеспечивающие оптимальное техническое решение.

Наконец, группе разработчиков стандартов нанотехнологий необходимо тщательно отобрать стандарты, на которые следуют тратить время и ресурсы. Любой новый стандарт должен обладать большим рыночным потенциалом, быть экономически и технологически осуществимым, не повторять другие разрабатываемые в настоящее время стандарты и обеспечивать единственное решение. Специалисты, занимающиеся нанотехнологиями, должны тщательно изучать объект исследования для того, чтобы не тратить ограниченные ресурсы на то, что не соответствует вышеперечисленным критериям.

Необходимы стандарты для описания нанотехнологий. Новые термины появляются практически каждый день, что часто вызывает некоторую неопределенность, связанную с сущностью лежащей в основе технологии, которую данный термин описывает. Такое быстрое увеличение количества причудливых названий происходит из-за отсутствия договоренности о присвоении наименований, что не позволяет систематически классифицировать новые открытия в нанотехнологиях. Принятие терминологической системы упорядочит количество изобретаемых терминов и поможет исследователям, промышленности и обществу в целом ориентироваться в этой новой, стремительно развивающейся области. Отсутствие системы терминов может стать источником определенных проблем, препятствующих коммерциализации нанотехнологий в текстильной промышленности.

Как упоминалось выше, в настоящее время используются различные термины для описания схожих наноматериалов, наноростов и архитектур наносистем. Для решения этой проблемы должно быть достигнуто соглашение по терминологии. В то время как подобные соглашения существуют в других областях науки, междисциплинарная природа нанотехнологии вызывает необходимость создания соглашения, которое бы охватывало всевозможные комбинации и формы междисциплинарных открытий.

Таким образом, необходимо еще раз подчеркнуть, что с целью ускорения разработок в области нанотехнологий стандарты должны носить опережающий характер.

Одна из первоочередных задач стандартизации является стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, подлежащих измерениям. При межотраслевом и междисциплинарном характере нанотехнологий,

различной терминологии и различных исследовательских и измерительных приемах и методах — это непростая, последовательно решаемая задача, в которой заложено объединяющее начало.

Можно определить направления деятельности по стандартизации в области нанотехнологий следующим образом.

Во всех сферах применения нанотехнологий необходим единый подход к стандартизации геометрических размеров, структуры, состава и свойств объектов наноиндустрии. В первую очередь речь идет о требованиях к безопасности продукции отраслей наноиндустрии, которые должны быть отражены в технических регламентах.

К этой же проблеме вплотную примыкает необходимость стандартизации терминов и определений в нанотехнологиях, направленная на решение проблематики общения и взаимопонимания различных групп исследователей не только внутри одной отдельно взятой страны, но и в рамках междисциплинарного обмена информацией между странами. Отсюда закономерное следствие: необходимость в аттестованных и стандартизованных методиках выполнения измерений, методиках калибровки и поверки средств измерений, применяемых в нанотехнологиях, и во многом другом.

Особый аспект стандартизации — это решение задач обеспечения здоровья и безопасности операторов технологических процессов, равно как и лиц, взаимодействующих с продукцией нанотехнологий на всех этапах ее производства, испытаний, исследований и применений, а также экологической безопасности окружающей среды.

Крайне важной является международная стандартизация нанотехнологий и нанопродукции. Применение международных стандартов в этой области позволяет повысить конкурентоспособность нанотехнологий на глобальном уровне.

Параметры микроструктуры

Детали микроструктуры обычно описывают качественно. Например, структура может быть более или менее изотропной, а частицы второй фазы — продолговатыми или иметь пластинчатую форму. Теория описывает влияние параметров микроструктуры на свойства материала. Поэтому эти параметры, например, размер зерен или плотность дислокаций нужно уметь измерять для получения теоретической оценки свойств материала. Классическим примером является уравнение Петча, связывающее предел текучести стали σ_y с размером зерна D .

Во многих случаях между структурными наблюдениями и свойствами материала существует настоящая «пропасть». Чтобы соединить ее берега, нужно построить две «опоры моста». Для построения первой опоры обратим внимание на то, что многие свойства имеют статистическую природу, а их значения имеют вероятностный характер. Например, не все люди имеют рост 190 см и весят 70 кг. Довольно часто имеются эмпирические функции, описывающие вероятность того, что человек будет иметь высоту или вес, который попадает в пределы некоторого интервала. Если техническая характеристика имеет вероятностный характер, мы должны определить функцию, описывающую ее статистическое распределение.

Вторая опора моста находится вблизи «микроструктурного берега» пропасти, и строится она благодаря знаниям механизмов формирования и происхождения контраста изображения в совокупности с анализом связи изображения со структурой материала. Этот анализ называют стереологией, изучение которой является одной из основных целей данной книги. Здесь мы рассмотрим лишь термины, используемые для описания микроструктуры.

Подготовка образцов

Для многих студентов хорошая подготовка образца является главной проблемой при использовании оптического микроскопа. К сожалению, каждый материал имеет свои индивидуальные особенности. Например, модуль упругости и твердость определяют поведение образца при резке и полировке, а химическая активность — при электрообработке и химическом травлении. Как мы увидим, очень часто сплавы, керамики и полимеры при подготовке ведут себя индивидуально, не так, как другие материалы.

Подготовка и разрезание образца

Проблема оптических микроскопов состоит в трудности получения резкого изображения всей изучаемой области. Кроме того, очень легко потерять положение сильно увеличенной области на крупной детали.

Конструкции собирают из отдельных деталей, которые могут иметь довольно сложную форму и различаться по своим размерам. Детали производят различными способами, поэтому они могут различаться по микроструктуре. Однако структура даже одной детали может быть анизотропной и неоднородной. Химический состав и микроструктура могут изменяться по сечению крупной детали, хотя обычно отличаются лишь поверхностные слои. Анизотропия материала может быть обусловлена как наполнителем (например, удлиненными частицами, ориентированными волокнами или плоскими зёрнами), так и текстурой зёрен, которые могут иметь преимущественную ориентацию (например, вдоль направления прокатки медного провода).

Как следствие, при принятии решения об ориентации плоскости сечения для микроанализа полезно определить главные оси детали, чтобы плоскость сечения проходила вдоль одной из главных осей. Даже в самых простых случаях желательно сделать два сечения, например, перпендикулярно и параллельно оси симметрии детали. В случае прокатанного металлического листа желательно изучить сечения, перпендикулярные всем трем главным направлениям, а именно вдоль направления прокатки, поперечного направления и «по толщине». В крупных литых деталях микроструктура изменяется из-за различной скорости охлаждения и фазового выпадения примесей. Микроструктура литой детали в области, отвердившейся первой, может сильно отличаться от области, которая отвердилась последней.

Если сечение проводится перпендикулярно главной оси детали, важно определить второе главное направление (например, направление прокатки). Отметим, то при разрезании и установке образца часто путают структурно различные направления. Это усугубляется инверсией изображения в микроскопе, а также инверсией изображения при фотопечати. Например, в газетах часто публикуют фотографии, на которых правша что-то делает левой рукой!

Шлифование

Для удобства при подготовке поверхности образца его следует закрепить. Обычно для фиксации образца используют пресс-форму, в которую наливают эпоксидную смолу или расплав термопластичного полимера. При этом важно не повредить образец. Образец должен иметь небольшие размеры, чтобы его можно было поместить внутрь пресс-формы. Мелкие образцы можно закрепить, поместив их внутрь пружины.

Как только образец закреплен, его можно резать и шлифовать. Грубая шлифовка требует осторожности, поскольку при этом под поверхностью образца могут появиться дефекты. До ее начала следует убедиться, что образец имеет относительно плоскую поверхность. Для шлифовки используют различные порошки, частицы которых склеены цементной, металлической или полимерной матрицей. Обычно используют частицы окиси алюминия, карбида кремния или алмаза различного размера. Размер частиц определяется номером сита, которое удерживает частицы при рассеиве, причем номер сита соответствует количеству отверстий на дюйм. Таким образом, размер частиц обратно пропорционален номеру сита. Например, частицы #320 собираются соответствующим ситом после прохождения через сито #220. Использование частиц с номером выше #600 не имеет практического смысла, так как частицы агрегируют, хотя в продаже имеются и частицы с более высокими номерами. Обычно для грубой шлифовки используют частицы #80, диаметр которых равен нескольким десятых миллиметра.

Шлифовка представляет сложный процесс, в котором острые края частиц постепенно срезают обрабатываемый материал. Скорость шлифовки зависит от числа контактов частиц с материалом, глубины резания (оба параметра зависят от приложенного давления), а также скорости сдвига вдоль обрабатываемой поверхности. Двумя главными проблемами при шлифовке являются разогрев и необходимость удаления остатков шлифуемого материала. Разогрев увеличивает податливость материала и, как следствие, возрастает работа разрушения при срезании, а остатки загрязняют поверхность. Эти

проблемы решаются путем периодической промывки поверхности подходящей жидкостью, снижающей температуру и удаляющей остатки материала из зоны шлифовки.

Грани частиц постепенно затупляются. Замена отработанных частиц происходит путем износа шлифующего материала и попадания новых частиц в рабочую зону. Это происходит и в ходе шлифования, но чаще — после обработки шлифовального диска «камнем», при которой удаляются остатки обрабатываемого материала и обновляются режущие частицы. Выбор матрицы режущего и шлифующего диска играет большую роль. Диски с металлической матрицей используют для резки твердых и хрупких материалов. Их также применяют для грубой шлифовки, причем в качестве режущих частиц часто используют алмаз. Диски на основе полимерного связующего дают более грубую поверхность резания, но хороши для шлифовки, поскольку эффективность их работы не очень сильно снижается из-за появления остатков шлифуемого материала.

Направление шлифовки также важно. Например, нежелательно шлифовать образец вблизи его кромки перпендикулярно ей, так как в этом случае режущие частицы повреждают образец путем «скусывания» кромки. При движении образца в обратном направлении кромка повреждается гораздо меньше, так как частицы выносятся из рабочей зоны. Степень поверхностного повреждения зависит от жесткости и твердости обрабатываемого материала. Например, чрезвычайно трудно полировать мягкие металлы. Хрупкие материалы склонны к приповерхностному микрорастрескиванию. Выявить появление поверхностных микротрещин очень важно, поскольку поврежденный слой можно удалить на следующей стадии шлифовки.

Методы полировки и травления

Цель полировки состоит в создании ровной поверхности, не имеющей пор, микротрещин и других дефектов, не связанных с микроструктурой материала. Полировка имеет несколько стадий, на каждой из которых удаляется слой материала, поврежденный на предыдущей стадии. Есть три способа полировки, а именно механический, химический и электрохимический. Наиболее широко используют механическую полировку.

При механической полировке размер полирующих частиц постепенно уменьшают. Количество стадий полировки, необходимых для уменьшения высоты неровностей и устранения приповерхностного повреждения, может варьироваться от трех до десяти. Основой полирующего материала на начальных стадиях обычно является бумага (для карбида кремния вплоть до частиц #600). Для самой тонкой обработки используют

полировочные круги на тканой основе (минимальный размер алмазных частиц равен 0,25 мкм).

При химической полировке продукты реакции образуют высоковязкий поверхностный слой, замедляющий скорость реакции. Углубления создают более толстый защитный слой, а выступающие части защищены меньше и реагируют быстрее.

В результате поверхность образца сглаживается и образуется плоская поверхность. Метод электролитической полировки похож на химический, но в этом случае образец должен проводить электрический ток, и поэтому его используют исключительно для металлов. Положительно заряженные катионы переходят в электролит, и формируется вязкая анодная пленка с высоким электрическим сопротивлением. Наибольшее падение потенциала происходит именно в этой пленке, что обеспечивает зависимость скорости реакции от толщины пленки. Возможность изменения приложенного напряжения обеспечивает лучший контроль скорости процесса по сравнению с химической полировкой. Этим способом можно полировать мягкие материалы вроде сплавов свинца, которые механически полировать чрезвычайно трудно. Несмотря на это, появление новых методов механической полировки, пригодных даже для самых мягких материалов, в последнее время снизило роль химических и электрохимических методов.

Травление образца ведет к выборочному удалению поверхностного материала и выявлению его микроструктуры. Если различные фазы по-разному отражают и поглощают свет, то травление может не потребоваться. Неметаллические частицы в технических сплавах хорошо видны и без травления, так как металл отражает свет, а включения его поглощают и выглядят более темными. Аналогично, оптически анизотропные материалы в поляризованном свете дают контрастное изображение без всякого травления в связи с различной ориентацией микрокристаллов.

Травление создает топографически развитую поверхность за счет растворения границ зерен или различной скорости травления соседних зерен. Оно может приводить к появлению тонких поверхностных пленок, толщина которых определяется свойствами фазы и структурой зерен. Такие пленки могут поглощать свет и приводить к интерференционным эффектам.

Большинство методов травления основано на некоторой химической реакции, которая протекает быстрее в областях с более высокой энергией (типа межзеренных границ). Исключением является термическое травление. При термотравлении уменьшение энергии и образование рельефа происходит за счет поверхностной диффузии. На границе зерен в результате термотравления появляются углубления. Во многих материалах

поверхностная энергия монокристалла анизотропна, и тепловое травление приводит к появлению граней.

В простейших методах травления используют химически активные растворы, которые приводят к появлению развитой поверхности. Растворители обычно представляют собой спирты, но для неактивных материалов вроде керамик используют также и расплавы солей. В большинстве случаев образец погружают на определенное время в раствор при тщательно контролируемой температуре, а затем его тщательно отмывают и высушивают (обычно используя спирт). В некоторых случаях для увеличения скорости реакции используют электролитическое травление (например, для нержавеющей стали).

Химическое окрашивание используют для формирования поверхностной пленки, толщина которой зависит от микроструктуры. Подобная поверхностная пленка появляется и в стали после окисления на воздухе при умеренной температуре. При этом появляется цветная интерференционная картина, зависящая от толщины пленки на каждом зерне.

Подготовка различных типов материалов.

Стали и сплавы цветных металлов

Обычно для изучения сплавов при помощи оптического микроскопа используют механическую полировку образца. Сплавы железа сильно различаются по своей твердости — от хрупких мартенситных до мягких трансформаторных сталей. Как правило, качество полировки может быть оценено при помощи «правила большого пальца». Обычными дефектами полировки являются округленные края, царапины и неровности. Если материал не загрязнен остатками полируемого материала, появления царапин можно избежать, используя полировочные круги с мягкой матрицей. Напротив, появления поверхностного рельефа и скругления кромок можно избежать выбором более жесткого связующего.

Чистые металлы и мягкие сплавы

Наиболее трудно механической полировке поддаются мягкие материалы, поскольку они легко повреждаются и подвержены пластическому деформированию. Если к металлу прикладывается слишком большая сила, срезанные частицы легко вдавливаются в поверхность образца. Даже если отполированная поверхность не имеет признаков повреждения, они могут выявиться после травления. Наиболее успешно пластичные металлы полируют при низкой скорости сдвига и небольшом прикладываемом давлении, что предотвращает размазывание срезанных частиц металла по поверхности образца.

Полупроводники, керамики и интерметаллы

Хрупкие материалы механически полировать легче, чем мягкие. В этом случае остатки полируемого материала не вдавливаются в поверхность образца. С другой стороны, такие материалы легко растрескиваются, особенно на границе различных фаз.

Твердость полирующего материала должна превышать твердость образца. Ни окись алюминия, ни карбид кремния нельзя полировать частицами **SiC**. Эти материалы можно полировать лишь алмазом. Для полировки нитрида кремния помимо алмаза можно использовать нитрид бора. Его твердость выше, чем у **SiC**, а стойкость к окислению выше, чем у алмаза. К сожалению, промышленно производимые порошки нитрида бора имеют слишком большой размер (>3 мкм).

При высоких давлениях вблизи точек контакта с частицами абразива могут пластически деформироваться даже наиболее хрупкие материалы. Пластическое течение материала приводит к появлению остаточных напряжений, которые после снятия нагрузки могут приводить к растрескиванию и отколу полируемого материала. Вероятность растрескивания снижается при уменьшении прикладываемого давления и использовании полировочного круга с более мягким связующим.

Композиционные материалы

Качественная подготовка волокнистых композиционных материалов, состоящих из пластичной матрицы и жестких волокон, может стать проблемой. Если подготовить сечение поперек волокон относительно несложно, то подготовка продольного сечения имеет сложности. Попытки продольной шлифовки волокнистых композитов чреваты адгезионным отслоением волокон от матрицы, разрушением волокон и повреждением мягкой матрицы. При этом имеется опасность появления артефактов (деталей, обусловленных подготовкой образца и не связанных со структурой). Важно отметить, что некоторые образцы вообще нельзя изучать методом оптической микроскопии!

Природа света

Вообще, оптические явления можно рассматривать с трех различных точек зрения. Геометрическая оптика — наиболее простая точка зрения, которую легко визуально себе представить, — интерпретирует свет в форме лучей и определяет правила, по которым он распространяется, а также описывает получение оптических изображений. Тем не менее, она не описывает взаимодействие света с веществом. В волновой оптике свет интерпретируется как периодические колебания электрического и магнитного полей во времени и пространстве (см. рисунок). Опираясь на эту концепцию, которая впервые была описана Фарадеем (1831 г.), в 1864 г. английский физик Джеймс Клерк Максвелл сформулировал основные уравнения электродинамики, которые «выявили структуру электромагнитного (светового) поля» (Альберт Эйнштейн). Во многих отношениях световые волны сравнимы с механическими волнами в жидкостях, хотя эта аналогия имеет свои пределы. Однако, только при подобном рассмотрении такие явления, как преломление, отражение, интерференция и поляризация, становятся доступными для понимания. С третьей точки зрения — квантовой оптики, свет описывается как поток лишенных массы частиц, известных как «фотоны». Только квантово-оптическая модель способна описать поглощение и испускание света, которые вместе являются основой оптической спектроскопии.

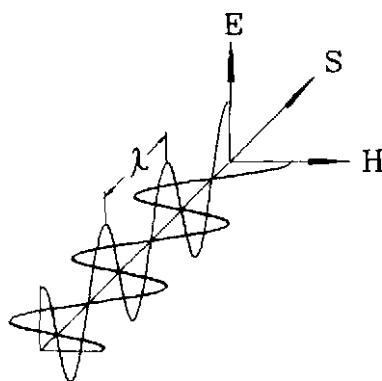


Рисунок. В соответствии с теорией Максвелла, свет описывается как поперечная электромагнитная волна, в которой магнитная (**H**) и электрическая (**E**) компоненты осциллируют в фазе. Их математическое произведение $S = \mathbf{H} \times \mathbf{E}$ называется вектором Пойнтинга, который направлен в сторону потока энергии

Хотя все эти три точки зрения кажутся несовместимыми, они не исключают друг друга, а фактически просто характеризуют реальную природу света, которая не всегда отвечает нашим интуитивным понятиям. Подобная точка зрения известна под названием квантово-волновой дуализм. В зависимости от условий и задач эксперимента в этой книге

будут использоваться все три концепции представления о природе света: свет — это и луч, и волна, и поток частиц.

Электромагнитное излучение

Под понятием спектроскопия обычно подразумевают аналитический метод, основанный на разделении электромагнитного излучения по длине волны, т.е. по энергии. Согласно Эйнштейну, энергия электромагнитного излучения пропорциональна частоте ν , т.е. $E \sim \nu$. Вместе с константой пропорциональности $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Дж с, которая известна как постоянная Планка, мы получаем уравнение:

$$E = h\nu$$

Так как скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме является величиной постоянной $c = 2997925 + 3 \text{ м/с}^{-1}$, длина волны и частота связаны соотношением:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

и

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Следовательно, энергия электромагнитного излучения может быть выражена как величина, обратная длине волны, называемая волновым числом k :

$$k = \frac{1}{\lambda}$$

Энергия единичного кванта света равна:

$$h\nu = k \cdot 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{см}$$

Поскольку с помощью дифракционного монохроматора сканирование (развертка изображения) спектра осуществляется по длине волны, спектры в оптической молекулярной спектроскопии обычно отображаются в шкале длин волн, даже если такое отображение менее содержательно, чем в шкале энергии, т.е. в шкале волновых чисел. При необходимости оба спектральных отображения могут быть легко преобразованы друг в друга с помощью уравнения.

Электромагнитное излучение включает в себя весь диапазон волн между переменным током в 50 Гц вплоть до высокоэнергетического γ -излучения (рис. 2.2 на цветной вклейке). Для работы в различных спектральных диапазонах требуются

различные типы спектрометров. Даже оптический диапазон, который включает в себя область приблизительно от 200 до 2000 нм, в котором УФ диапазону принадлежит область от 200 до 400 нм, а ближнему ИК — свыше 800 нм, ранее не мог быть измерен непрерывно, так как требовал различного спектрального оборудования. Однако с появлением современных спектрофотометров исследователь часто освобождается от этого затруднения, поскольку спектр сканируется автоматически во всем диапазоне.

Квантование света не означает то же самое, что и квантование вещества, поскольку частоту, т.е. энергию, можно задавать произвольно. По длине волны световое излучение в основном неомогенно: оно «состоит» из квантов различных энергий, и распределение энергии обычно имеет максимумы с определенной полушириной. Как распределение энергии, так и ее максимум зависят от особенностей процесса генерации излучения, например лампой накаливания, газоразрядной лампой, лазером, твердотельным излучателем типа СИД (светодиодом) или лазерным диодом. Поток световых квантов с узким распределением энергии или, в идеальном случае, только с одной длиной волны, называется монохроматическим.

В классическом представлении испускание света описывается колебанием эластично связанных электронов, энергия которых экспоненциально затухает в соответствии с законами классической физики. Предположим, что N атомов находятся в возбужденном состоянии j . В таком случае их собственное время жизни определяется уравнением:

$$-\frac{dN_j}{dt} = N_j \sum_{i < j} A_{ij}$$

где A — коэффициенты Эйнштейна для спонтанного перехода из возбужденного состояния j в основное состояние. Интегрирование этого уравнения дает соотношение:

$$N_j(t) = N_j(0)e^{\frac{-t}{\tau_j}}$$

где τ_j — время жизни излучения, которое равно:

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_{i < j} A_{ij}}$$

Время жизни свободных возбужденных атомов или молекул, которые не взаимодействуют между собой, определяется как время снижения интенсивности излучения в e раз от первоначальной величины. Типичные значения времен жизни лежат в интервале 10^{-7} — 10^{-9} с. Существенно отличающиеся значения будут обсуждены в главе 6, посвященной люминесцентной спектроскопии. Зная скорость света c , можно рассчитать

предельное значение волнового пакета (волновой группы), составляющее 3 м и называемое когерентной длиной волны. Чем короче время жизни, тем больше ширина линии, и наоборот. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга и, зная, что $\hbar = h/2\pi = 1,0546 \times 10^{-34}$ Дж с, получаем:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Например, время жизни в 10^{-8} с дает естественную ширину линии $1,18 \times 10^{-5}$ нм.

Благодаря чрезвычайной узости ширины линии электронного перехода $2p^{\circ} \rightarrow 5d^5 d$ в атоме криптона в 1960 г. эта линия была выбрана в качестве международной единицы длины вместо стержня платино-иридиевого сплава. Длина волны этой оранжевой спектральной линии составляет $\lambda = 605,780211$ нм в вакууме и $605,612525$ нм в воздухе.

Когерентная длина волны, время жизни излучения и ширина линии взаимосвязаны друг с другом. Когерентность — это макроскопическое определение, которое подтверждается фактом интерференции, например кольцами Ньютона. Микроскопически это означает, что индивидуальные волновые пакеты обладают определенной фазовой зависимостью. Для лазеров, которые в настоящее время являются важным инструментом в спектральном анализе, обязательным требованием является когерентность.

Интенсивные переходы при атомарном поглощении дают значения A от 10^8 до 10^9 с⁻¹, т.е. их времена жизни составляют от 1 до 10 нс. Время жизни может быть значительно сокращено за счет столкновений или индуцированной эмиссии. Естественная (собственная) ширина линии возбужденного состояния атома (т.е. когда исключено внешнее воздействие) определяется принципом неопределенности Гейзенберга

$$\Delta E_j = \frac{h}{2\pi\tau_j}$$

или

$$\Delta E_j = \frac{h \sum_{i < j} A_{ij}}{2\pi}$$

Так как $E = h\nu$, то

$$\Delta\nu = \sum_{i < j} A_{ij}$$

где $\Delta\nu$ — ширина спектральной линии в частотных единицах при переходе из возбужденного состояния в основное. Так как основное состояние имеет неопределенное время жизни, и так называемая δ -функция имеет вид бесконечно узкого пика, то ширина спектральной линии будет соответствовать ширине возбужденного состояния.

Однако измеренная ширина спектральной линии всегда больше действительной ширины, получаемой из времени жизни абстрактной возбужденной молекулы, не взаимодействующей со своим окружением. Мы должны взять в расчет уменьшение времени жизни возбужденного состояния путем столкновений, вынужденной эмиссии а также принять во внимание сдвиг Допплера, вызываемый относительным смещением наблюдаемых молекул и наблюдателя (детектора). Расширение спектральных линий, вызванное столкновением и вынужденной эмиссией, процессами однородными, дают форму кривой Лоренца, а Допплеровское расширение, процесс неоднородный, — форму кривой Гаусса. Сочетание двух форм кривых описывается так называемым профилем Фохта.

Взаимодействие света и материи

В XIX веке спектроскопистами уже было собрано достаточное количество данных о явлениях, наблюдаемых при взаимодействии света с веществом. Одно из таких наблюдений состояло в том, что атомы и молекулы способны поглощать и испускать свет только определенных длин волн или диапазонов (полос) длин волн. Как было отмечено ранее, Кирхгофф открыл, что для данного атома частоты поглощения и испускания идентичны. Считается, что шаг вперед в квантовой теории, а значит и в спектральном анализе, был сделан Альбертом Эйнштейном, когда тот работал экспертом в Патентном Бюро Берна, Швейцария, в 1905 году. Он открыл эмиссию электронов с поверхности твердых тел при облучении их светом подходящей длины волны. В свое свободное время Эйнштейн разработал теорию фотоэлектрического эффекта. Планк предположил, что излучение черного тела квантуется, а Эйнштейн расширил эту концепцию, предположив, что излучение само по себе состоит из квантов.

Таким образом, свет, падающий на детектор, состоит из квантов $h\nu$. Когда они бомбардируют поверхность металла, некоторая часть энергии расходуется на преодоление потенциала притяжения w , который удерживает электроны в металле, а остающаяся энергия превращается в кинетическую энергию испущенных электронов. Таким образом, согласно Эйнштейну:

$$E_{\max} = A\nu - w$$

Уравнение Эйнштейна для фотоэлектрического эффекта неоднократно подтверждается экспериментально и обеспечивает удобный способ оценки постоянной Планка.

Просвечивающая электронная микроскопия

Качественная подготовка образца для просвечивающего электронного микроскопа является весьма непростой задачей. Тем не менее, методы такой подготовки существуют. Попытки использования плохо подготовленных образцов привели к тому, что далеко не один дипломник обрел устойчивое отвращение к электронному просвечивающему микроскопу на всю оставшуюся жизнь.

Работа на просвечивающем электронном микроскопе имеет три основные стадии — подготовку образца, собственно экспериментальную работу и интерпретацию полученных результатов. Ниже мы рассмотрим все три стадии этой работы.

Подготовка образца

Имеется несколько методов подготовки образца. При наличии хорошего оборудования тонкую пленку можно приготовить практически из любого технического материала. С другой стороны, не стоит терять время на изучение плохо подготовленного образца.

Рассмотрим методы получения тонких образцов из блочного материала. Методы подготовки биологических тканей, дисперсных частиц, а также осаждение пленок из газовой и жидкой фаз в настоящей книге не рассматриваются. Следует отметить, что практически любой материал имеет особенности подготовки для электронного микроскопа.

Механическая обработка

Исходной точкой при подготовке образца обычно является диск диаметром 3 мм и толщиной несколько сотен микрон, вырезанный из массивной детали. Этот диск может быть вырублен из металлической фольги, вырезан из хрупкой керамики или выточен из блочного образца, как показано на рисунке. Во всех случаях необходимо свести к минимуму опасность микрорастрескивания и сохранить плоскую поверхность образца.

Следующая задача состоит в уменьшении толщины диска. Это делают шлифовкой и полировкой как при подготовке образца для оптического микроскопа. Выбор оптимального способа шлифовки определяется жесткостью (модулем упругости), твердостью и степенью пластичности материала. Пластичные металлы, хрупкие керамики и твердые сплавы полируют различно.

Существуют три механических способа уменьшения толщины образца:

(а) плоский диск стачивают с одной или с двух сторон, используя жесткую подложку и кристаллический воск для приклеивания образца. Для приклеивания и переворачивания образца воск плавят на разогретой подложке. По мере уменьшения толщины образца постепенно уменьшают размер шлифующих частиц. Обычно при толщине образца менее 100 мкм используют субмикронные алмазные частицы. Самая большая проблема состоит в том, чтобы не появились остаточные напряжения, искривляющие образец после его снятия с подложки (см. ниже).

(б) После уменьшения толщины до 100 мкм образец закрепляют на подложке и диском стачивают центральную область как показано на рисунке. При этом полирующие частицы крутятся и постепенно срезают материал в области контакта образца и диска. Обрабатываемые диски имеются в продаже. Этим способом уменьшают толщину центральной области твердых и хрупких материалов до 20 мкм. Он позволяет избежать искривления образца, поскольку более толстая периферийная часть образца действует как «рамка», ограничивающая изгиб, (в) В некоторых случаях желательно вместо образца с центральным углублением иметь образец клинообразной формы. К примеру, в случае исследования микроструктуры межфазной области, если граница раздела параллельна поверхности образца. Образцам удобно придать форму клина также в случае тонких многослойных структур (полупроводниковых устройств и композиционных материалов). Клиннообразная форма образца позволяет изучать микроструктуру каждого слоя такого материала. Для обработки образец закрепляют на твердой подложке, причем угол клина обычно не превышает 10° .

Электрохимическое травление

При механической обработке, как правило, появляются приповерхностные повреждения типа пластического сдвига или микрорастрескивания. В случае проводящего металла толщину образца можно уменьшить путем химического или электрохимического растворения в электрополирующем растворе. Однако следует иметь в виду, что параметры обработки тонких образцов значительно отличаются от макрообразцов, прежде всего в связи с малостью обрабатываемой области. В частности, в случае тонких образцов можно использовать гораздо более высокие плотности тока. Проблема охлаждения материала вследствие протекания химической реакции решается путем проведения реакции в струе растворителя, причем обработка диска может быть.

Тонкие пленки металлов, сплавов и других электропроводящих материалов часто успешно полируют струей. Однако условия полировки таких материалов различаются по

составу, температуре раствора и плотности тока. Особенности таких процессов описаны в литературе или могут быть получены от производителей полирующих реактивов.

Процесс заканчивают, когда в диске появляется первое видимое глазом отверстие. После ополаскивания и высушивания образца его можно помещать в микроскоп.

Области вокруг центрального отверстия должны быть прозрачными (обычно их диаметр равен 50—200 нм). Если подходящие для исследования области слишком малы, это связано со слишком долгим травлением, которое следует прекращать сразу после появления отверстия. Если эти области слишком грубы, то или слишком мала плотность тока, или следует сменить загрязненный и перегретый полирующий раствор.

Ионное травление

Впервые этим методом тонкие пленки пластичного металла были получены в середине 1950-х годов французом Рамоном Кастэном. Для уменьшения толщины алюминиевой фольги он использовал пучок высокоэнергетических ионов инертного газа. В то время этот метод не получил развития, поскольку преобладали методы электрохимической полировки. Однако позднее его стали широко использовать в связи с необходимостью удаления поверхностных слоев атомов при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии.

Метод ионного травления (бомбардировки) имеет следующие достоинства:

(а) Ионное травление является газофазным процессом, проводимым при низком давлении, когда легко контролировать степень загрязнения поверхности.

(б) Электрохимические методы ограничены проводящими металлами, в то время как ионное травление применимо и к непроводящим материалам.

(в) Хотя ионное травление может приводить к приповерхностному радиационному повреждению материала, его степень может быть уменьшена соответствующим выбором параметров процесса.

(г) Ионное травление позволяет удалить поверхностные окисные слои, появившиеся при предыдущей электрополировке. При этом не изменяется поверхностный состав, поскольку процесс обычно проводят при невысоких температурах, когда отсутствует поверхностная диффузия.

(д) Ионное травление позволяет обрабатывать мультислойные материалы, состоящие из нескольких нанесенных на подложку слоев, в плоскости, перпендикулярной слоям. Отметим, что стандартные методы химического травления этого не позволяют.

(е) Метод ионного травления позволяет обрабатывать области размером **менее** 1 мкм, что невозможно химическими методами. Он очень удобен для подготовки тонких пленок.

Конечно, этот метод имеет и недостатки. Скорость травления максимальна, если пучок ионов перпендикулярен поверхности образца, а атомные веса ионов и обрабатываемого материала близки. Однако пучок ионов переносит импульс, и при угле 90° максимально микроповреждение поверхностного слоя. Кроме того, из-за опасности химического взаимодействия ионов с обрабатываемой поверхностью в качестве пучка используют лишь инертные газы (обычно аргон).

Скорость травления может быть увеличена путем увеличения энергии ионов, но при этом они начинают проникать в материал и создают поврежденный поверхностный слой. Практически, энергия ионов ограничена несколькими килоэлектронвольтами, когда глубина внедрения не слишком высока и ионы могут диффундировать на поверхность, не повреждая материал.

Угол падения ионов обычно меньше 15°, и при энергии пучка 5 кэВ скорость травления не превышает 50 мкм в час. Как следствие, перед ионной обработкой образцы необходимо обрабатывать механически (диском или придавая им форму клина) или электрохимически до толщины 20—50 мкм. При ионной бомбардировке образец вращают, чтобы гарантировать однородную обработку, причем для увеличения скорости травления начальная стадия обработки выполняется одновременно с двух сторон под углом 18°. После этого угол пучка (и, следовательно, скорость процесса) уменьшают. Минимальный угол, позволяющий получить плоскую поверхность и примерно одинаковую толщину пленки в достаточно большой области, определяется геометрией ионного пучка. При слишком малых углах падения пучок перестает попадать на образец, и распыляемый при этом материал камеры осаждается и загрязняет поверхность образца. Минимальные углы падения пучка на заключительной стадии обработки обычно равны 2 — 6°.

Как правило, обработку заканчивают при появлении на поверхности образца первого отверстия. В современных ионных установках можно следить за обрабатываемой областью в процессе работы, что позволяет правильно завершить процесс.

Напыление покрытия

Так как электронный пучок несет электрический заряд, образец в процессе работы микроскопа может заряжаться. Если заряд образца становится слишком большим (а во многих случаях это не так, поскольку остаточная поверхностная проводимость часто

ограничивает величину заряда), образец нужно покрывать электропроводящим слоем. Наилучшим материалом для этого является углерод, который после напыления имеет аморфную структуру и имеет низкий атомный номер.

Покрывают, пропуская электрический ток через два контактирующих углеродных стержня. Второй способ состоит в распылении углеродного материала, бомбардируя его ионами инертного газа, после чего атомы углерода оседают на поверхность образца. «Проблемные» материалы могут потребовать покрытия с обеих сторон. Иногда тонкие (5—10 нм) нанометровые покрытия бывают слабо видны на изображении.

Метод реплик

Вместо подготовки тонкого образца для просвечивающего электронного микроскопа иногда делают реплику (отпечаток) поверхности. В принципе, это не требуется, если поверхность можно изучать при помощи растрового электронного микроскопа. Однако и в этом случае может иметься целый ряд причин для приготовления реплик, например:

(а) Если нельзя резать образец. После разрезания детали в дальнейшем ее использовать нельзя. Напротив, снятие реплики позволяет сохранить деталь. Это особенно важно при судебных разбирательствах, когда необходимо сохранять свидетельства для суда.

(б) В случаях, когда ищут определенные фазы на поверхности образца. Поверхность реплики отражает морфологию таких фаз и позволяет их идентифицировать. Примером снова является судебное расследование, когда на коже подозреваемого ищут остатки пороха, а в случае воровства — частицы краски.

(в) Часто можно экстрагировать одну из компонент многофазного материала, например, химическим травлением. Этот компонент можно выделить на реплике, при этом сохранив его и на исходном материале. Химический состав, кристаллографическую структуру и морфологию выделенной фазы можно изучать изолированно от основного материала, свойства которого иногда мешают исследованию.

(г) Наконец, иногда нужно сравнить изображение реплики с оригинальной поверхностью в растровом электронном микроскопе. Примером является исследование материала в условиях механической усталости, когда поверхность изменяется в процессе испытания. Иногда желательно исследовать поверхность различными методами. В качестве примера рассмотрим при помощи растрового электронного микроскопа неровную поверхность, образовавшуюся при разрушении пластичного материала. В этом

случае можно выделить инициирующие появление пор неметаллические включения и определить их состав и морфологию при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

Стандартная методика состоит в получении негативной реплики при помощи пластичного полимера. Реплику получают при помощи отверждаемой эпоксидной смолы или размягченной растворителем полимерной пленки, прижимаемой к исследуемой поверхности перед испарением растворителя. В некоторых случаях требуется удалить поверхностное загрязнение. Для этого перед созданием конечной реплики используют ультразвук или делают предварительную «чистящую» поверхность реплику перед снятием конечной реплики. В некоторых случаях объектом исследования может быть «загрязнитель».

После застывания полимерной реплики ее отделяют от исследуемого образца и покрывают (затеняют) слоем тяжелого металла (обычно сплавом золота и палладия) для увеличения контрастности изображения. Металл выбирают так, чтобы при напылении размер его капель был минимален, а рассеяние электронов максимально. Размер капли металла обычно имеет порядок 3 нм. После затенения металлом, на полимерную реплику напыляют углеродную пленку толщиной 100—200 нм, а затем полимер растворяют. Углеродную пленку вместе с частицами, извлеченными полимером из оригинальной поверхности, а также затеняющий ее металлический слой (отражающий топографию оригинальной поверхности) после этого ополаскивают, кладут на тонкую медную сетку и помещают в микроскоп.

В некоторых случаях для извлечения из исследуемой поверхности частиц второй фазы не требуется «негативная» полимерная реплика. Если поверхность металла отполирована и из нее «торчат» частицы второй фазы, напыленная **непосредственно** на образец углеродная пленка может иметь хорошую адгезию к частицам, и после травления исходного металла образуется углеродная реплика с распределенными по ее поверхности частицами.

Работа российских и зарубежных организаций по стандартизации в области нанотехнологий

Развитие деятельности по международной стандартизации в области нанотехнологий и нанопродукции, с одной стороны, вовлекает в процесс интеллектуальный потенциал различных стран, а с другой — формирует систему международно-признанных требований к объектам наносферы и тем самым эффективно способствует развитию и продвижению нанотехнологий.

С помощью разработки стандартов и дальнейшего развития законодательства инновации, как правило, интегрируются в экономическую и социальную структуры на общеприемлемых условиях. Этот путь в равной степени подходит и для нанотехнологий. Представляется необходимым оценить последствия применения нанотехнологий как с юридической, так и с социальной точек зрения. Достижение консенсуса обязывает организации по разработке стандартов прогнозировать и реагировать на требования самых широких слоев общества, включая законодательное сообщество и юристов.

Международная стандартизация в области нанотехнологий дает возможность достигать следующих положительных результатов:

- 1) содействия инновационному процессу,
- 2) решения проблем при проведении наноизмерений,
- 3) значение международных стандартов в области менеджмента риска, связанного с потенциальным воздействием на здоровье и окружающую среду, для определения фактической степени данного воздействия.

Международные стандарты могут выполнять самые различные функции — от правил де-факто, действующих в соответствии с требованиями коммерции (например, контракт), до поддержки сути проблемы или ее обеспечения, что в широком представлении может определяться как позитивное право (например, законодательство или регламенты).

Ссылка на стандарт применяется в законодательном, регулирующем или судебном требованиях, придавая им силу закона, или стандарт может быть добровольно признан как отвечающий положениям закона.

Например, в США Национальный акт о передаче и продвижении технологии (1995 г.) ориентирует регулирующие органы на применение добровольных стандартов, разработанных на основе консенсуса, за исключением случаев, когда их применение противоречит законодательству или неосуществимо.

Международная деятельность в этой области ведется техническим комитетом Международной организации по стандартизации ИСО/ ТК 229 «Нанотехнологии» и включает четыре направления, а именно:

- 1) терминологию и номенклатуру (РГ 1);
- 2) измерение и характеристику (РГ 2);
- 3) воздействие нанотехнологий на здоровье, безопасность и 4) окружающую среду (РГ 3);

спецификацию материалов (РГ 4), председателями которых соответственно являются представители национальных органов по стандартизации Канады, Японии и США. Общий секретариат ведет Британский институт стандартов.

Первое заседание Комитета состоялось в Лондоне в ноябре 2005 г. После этого было проведено еще два пленарных заседания: в Токио (июнь 2006 г.) и в Сеуле (декабрь 2006 г.).

Здесь необходимо отметить, что ИСО еще в конце 1980-х годов провела исследования, направленные на изучение будущих потребностей в международной стандартизации в новых областях науки и техники.

При этом руководители ИСО обоснованно исходили из того, что применение международных стандартов во многих областях должно экономить время и ресурсы для эффективного применения новых технических решений.

В 1988 г. около 3 тысяч специалистов из 40 стран проанализировали 149 тем в 12 перспективных направлениях научно-технического развития. Характерно, что уже тогда значительная часть тематики была связана с необходимостью проникновения в область нанотехнологий и нанопродукции. В качестве примера стоит привести результаты экспертной оценки по одной из тем: «Разработка методов, обеспечивающих обработку образцов с точностью до 10 нанометров».

Были рассмотрены четыре вопроса:

- 1) степень важности проведения стандартизации в этой области,
- 2) сроки начала работ по разработке международных стандартов,
- 3) рекомендуемые виды стандартов,
- 4) цели стандартизации.

Три четверти опрошенных признали эту тему важной. Разработку международных стандартов предлагалось (в 1988 году) начать через 5—10 лет.

Но из всех рассмотренных вопросов наиболее важным несомненно является вопрос о видах стандартов.

Опрос показал, что

64 % — главным назвали стандарт на свойства и характеристики продукции;

57 % — отметили, что необходим также стандарт на методы испытаний;

33 % — высказались за терминологический стандарт.

И, наконец, на вопрос о целях стандартизации большинство опрошенных ответили: обеспечение совместимости (56 %) и международная торговля (40 %).

Тот факт, что большинство ответивших отметило необходимость разработки в равной степени стандартов и на характеристики продукции, и на методы испытаний, свидетельствует о важности обоих инструментов технического регулирования — стандартизации и метрологии. Только комплексный подход может обеспечить воспроизводимость и контроль результатов работ в области нанотехнологий.

Упомянутое исследование ИСО включало 17 тем, непосредственно связанных с применением нанотехнологий.

Выбор экспертов, как правило, ограничивался двумя главными целями - безопасностью и совместимостью.

Ответы кардинально различались в зависимости от сферы применения нанотехнологий. Так, безопасность играла исключительную роль в темах, касающихся науки о жизни (биология), сельского хозяйства (растениеводство и животноводство), медицины и городского хозяйства (очистка воды). Высказавшихся в пользу таких стандартов было от 70 до 92 %. В то же время значение стандартов для обеспечения совместимости по этим темам оценивалось и 8 14 %.

Диаметрально противоположные ответы имели место по темам, связанным с информацией и электроникой. Здесь на первое место выступает проблема совместимости.

Результаты экспертизы по приведенным в перечне темам показаны на рисунке. Анализ показал, что в первоочередном порядке должны разрабатываться международные стандарты на эксплуатационные свойства объектов, связанных с применением нанотехнологий. По подавляющему большинству тем за этот вид стандарта высказались свыше половины экспертов, а по семи темам 60 - 70 % опрошенных.

Чуть ниже процент высказавшихся за стандарт на методы испытаний. Исключением стала лишь тема разработки технологии неразрушающего контроля, способной выявлять дефекты на микронном уровне в керамических материалах. Это вполне объяснимо, поскольку сама тема связана именно с методами испытаний.

Исходя из прогнозов ИСО строилась дальнейшая работа по международной стандартизации. Однако сложность и новизна области нанотехнологий не позволили создать к настоящему времени требуемый фонд стандартов. До сих пор отсутствует единая терминология и системная классификация, недостаточна интенсивность

разработки национальных стандартов, низка активность разработчиков стандартов и технических комитетов по стандартизации в части создания и применения нанотехнологий.

В настоящее время проводимая Комитетом работа отражает потребность в общей терминологии (особенно это касается наночастиц, идентифицированных в результате проведения многих исследований) и необходимость общего руководства при рассмотрении и испытании созданных монокластиков в производственной среде в ожидании утверждения предложений по таким новым рабочим темам, как чистота углеродной нанотрубки и токсикология серебра наночастиц.

При опросе членов ИСО/ТК 229 «Нанотехнологии» общесогласованная терминология определилась как рабочая тема первоочередной важности. Предполагается, что заблаговременная разработка общепринятых терминов обеспечит их техническое и юридическое понимание и будет содействовать их активному использованию.

Создание стандартизованного словаря по нанотехнологиям имеет большое значение для решения проблем, связанных с защитой интеллектуальной собственности. При отсутствии такого словаря технология остается недостаточно определенной, что затрудняет разграничение интересов собственности. Это в свою очередь может создать препятствия для необходимых инвестиций. Сегодня к изданию готовится словарь терминов и определений по стандартизации и метрологии в области нанотехнологий, составленный автором книги.

Патентные бюро во всем мире вынуждены полагаться на существующие источники терминологии, для которых характерна различная степень точности для идентификации априорного условия (что рассматривается как важный этап в разграничении между существующей и новой интеллектуальной собственностью).

Например, Бюро США по патентам и торговым маркам, вероятно, позаимствовало определение технологии, предложенное в рамках Национальной инициативы США по нанотехнологиям (NNI), как изобретение, связанное с наноструктурами, которое является другим общеупотребляемым, но недостаточно четко описанным термином.

Не вызывает сомнения тот факт, что нанотехнология представляет собой область, отличительной характеристикой которой является весьма специфический и необычный словарь, например: nanotube (нанотрубка), nanohorns (нанорога), qubit (кюбит), nanofiber (нановолокно), fibril (фибрилла).

В некоторых случаях значения терминов, используемых в нанотехнологии, нарушают обычный принятый порядок, например значение термина particle (частица). Отсутствие стандартизованной терминологии по таким материалам усложняет задачу

определения области деятельности и юридическую силу существующих и будущих претензий.

Процесс разработки стандартов позволяет ассимилировать ключевые концепции в более общий словарь, который окажет большую помощь в работе практикующих юристов, специализирующихся в защите интеллектуальной собственности, в их усилиях по идентификации и защите интересов собственности.

Учитывая многообразие нанотехнологий, не вызывает сомнения тот факт, что стандартизация потребует взаимодействия различных областей знаний. Действительно, такие комитеты ИСО, как ТК 24 «Сита, просеивание и другие методы определения гранулометрического состава», ТК 146 «Качество воздуха» и ТК 201 «Химический анализ поверхностей», уже опубликовали стандарты на наномасштабную технологию и менеджмент [76].

На сегодняшний день в стадии разработки и утверждения находятся 22 стандарта ИСО в области нанотехнологий.

На данном этапе на стадии публикации находится только один стандарт. Девять из них (что соответствует 41 %) — на стадии предложения, и столько же стандартов — на предварительной стадии.

Однако не только технические комитеты ИСО заинтересованы в стандартизации нанотехнологий. Результаты работ в области нанотехнологий окажут воздействие на деятельность многих комитетов Международной электротехнической комиссии (МЭК), которая недавно создала свой технический комитет (ТК113 «Стандартизация в области нанотехнологий электротехнической и электронной продукции») для рассмотрения отдельных аспектов нанотехнологий в электротехнике, которые не охвачены деятельностью существующих комитетов ИСО.

Для исключения дублирования работ между ИСО/ТК 229 и МЭК/ТК113 предлагается создать две совместные рабочие группы: 1) по терминологии и номенклатуре и 2) измерению и характеристизации с целью обеспечения совместной разработки стандартов, представляющих общий интерес.

Помимо многих существующих технических комитетов другие организации также проявляют интерес к разработке стандартов, включая проведение преднормативных исследований.

Одна область, рассматривающая потенциальное воздействие нанотехнологий на здоровье и окружающую среду, является предметом особого рассмотрения Комитета Организации по экономическому сотрудничеству и развитию (ОЭСР) по химическим продуктам, который в сентябре 2006 г. создал рабочую группу по изготовленным

наноматериалам для разработки и внедрения программы работ, предусматривающей международное сотрудничество в области безопасности изготовленных наноматериалов для здоровья и окружающей среды.

В соответствии с обязательством ИСО по охране окружающей среды и устойчивому развитию, ИСО/ ТК 229 определил с самого начала своей работы проблемы здоровья человека и окружающей среды как вопросы первостепенной важности, что подтверждается созданием рабочей группы по здравоохранению и окружающей среде.

Одним из приоритетных направлений работы ИСО/ТК 229 является технический отчет, подытоживающий устоявшиеся методологии в области гигиены труда и безопасности в контексте нанотехнологий.

Последний внутренний опрос членов ИСО/ТК 229 выявил несколько первоочередных тем для стандартизации в среднесрочной перспективе. Многие из этих тем затрагивают такие проблемы, как идентификация и оценка рисков (например, скрининг токсичности, оценка воздействия), оценка воздействия внешних условий и контроль (например, мониторинг, устоявшиеся методы управления воздействием) и оценка воздействия внешних факторов на потребителя и менеджмент (например, оценка жизненного цикла, этикетирование).

Именно эти темы все чаще становятся объектом рассмотрения и обсуждения регулирующих органов во многих странах мира, а некоторые из них пересекаются с работами, выполняемыми в настоящее время в рамках Организации по экономическому сотрудничеству и развитию (ОЭСР) (Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD)).

В рамках рабочей группы в настоящее время рассматривается шесть проектов, в двух из которых ИСО/ ТК 229 принимает активное участие, а именно: «Испытания на безопасность представительного комплекта изготовленных наноматериалов» и «Руководящие положения по проведению испытаний». Для обеспечения этой работы планируется создание связей категории А (то есть привлекать различные организации к участию в работе ТК (ПК) ИСО) для обеспечения наиболее эффективного результата и в настоящее время разрабатывается соглашение о сотрудничестве.

Область безопасности общества также подпадает под связь категории А с Институтом по защите и безопасности населения Объединенного исследовательского центра ЕС в г. Испра (Италия).

Институт ЕС по эталонным материалам и измерениям тесно взаимодействует с Комитетом ИСО по эталонным материалам (Committee for Reference Materials, REMCO).

Многочисленный и увеличивающийся состав членов ТК 229 включает 28 представителей национальных организаций по стандартизации в статусе полноправных членов ИСО (Participating countries), 9 членов-наблюдателей (Observer countries), а также 20 наблюдателей.

Недавно состоявшееся создание связи категории А с Азиатским нанофорумом (Asia Nano Forum, ANF) дало возможность странам Юго-Восточной Азии получать информацию и вносить посильный вклад в деятельность ИСО/ТК 229, не принимая непосредственного участия в работе этого комитета.

Работа в региональной организации по нанотехнологиям посредством официально установленной связи может представлять модель для возникающих или развивающихся экономик в странах Африки и Южной Америки.

В соответствии с экономическими прогнозами, предполагающими к 2015 г. ежегодный экономический эффект от внедрения нанотехнологий в мировую экономику в размере более 1 трлн. долл., становится ясно, что нанотехнологии будут иметь глобальное и самое широкое воздействие и распространение в мире.

Нанотехнологии входят в интегрированную экономику международных цепочек поставок промышленной продукции и в финансовые взаимоотношения. Степень значимости добровольных стандартов, разработанных на основе консенсуса, увеличивается параллельно с развитием международной экономики, и они оказывают значительное влияние на публичное и частное международное право.

В соответствии с публичным правом и Соглашением ВТО о технических барьерах в торговле (ТБТ) требования, которые основываются на стандартах, разработанных ИСО на основе консенсуса, не являются предположительно запретительными нетарифными барьерами в торговле.

Это повышает степень влияния стандартов ИСО на международное и национальное законодательство, поскольку Соглашение о ТБТ эффективно поддерживает страны, использующие стандарты в своем законодательстве.

Следовательно, вполне естественным является тот факт, что национальные регулирующие органы, а также такие межправительственные организации, как ОЭСР, заинтересованы в тесном сотрудничестве с ИСО ТК 229.

Разработка стандартов по нанотехнологиям внесет значительный вклад в деятельность международного сообщества и позволит обеспечить успешную интеграцию нанотехнологий в структуру общества.

В России подобные задачи решаются в рамках Технического комитета по стандартизации ТК 441 «Нанотехнологии и наноматериалы» Ростехрегулирования,

созданного в марте 2001 года. Секретариат ТК 441 ведет Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума (НИЦПВ). В ТК 441 «Нанотехнологии и наноматериалы» входят подкомитеты и участвующие в его работе организации.

На 1 июля 2008г. разработано и принято шесть стандартов:

Все принятые стандарты связаны с методами измерений и испытаний. Кроме того, на стадии разработки находятся еще три стандарта, в том числе и стандарт на терминологию.

С целью активизации работ в области нанотехнологии, создания в Российской Федерации современной инфраструктуры национальной нанотехнологической сети для развития и реализации потенциала отечественной наноиндустрии Правительством РФ была принята Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008— 2010 годы».

В области стандартизации данная программа предусматривает гармонизацию национальных стандартов с требованиями международных стандартов в области нанотехнологий и обеспечения безопасности создания и применения объектов наноиндустрии.

Работу по реализации этой программы необходимо осуществлять при тесном взаимодействии с международными организациями, осуществляющими деятельность в области стандартизации и обеспечения единства измерений, — Международной организацией по стандартизации, Международной электротехнической комиссией, Международной организацией законодательной метрологии, Международным бюро мер и весов.

Программой предусмотрено финансирование работ по метрологическому обеспечению и стандартизации нанотехнологий на 2008—2010 годы в объеме 1,5 млрд. руб. Однако по рекомендации Европейского экономического комитета (ЕЭК) ООН рекомендовала правительствам стран поддерживать разработку и обновление национальных первичных эталонов в объемах 0,005 % от ВВП.

То есть указанного финансирования недостаточно для преодоления отставания России в области метрологического обеспечения и стандартизации нанотехнологий и обеспечения их опережающего развития, необходим объем финансирования 3— 4 млрд. рубл.

К основным проблемам в области стандартизации, которые необходимо решать для развития сферы нанотехнологий, относятся:

- отсутствие единой терминологии; отсутствие системной классификации нанопродукции и наноматериалов;

- низкая интенсивность разработки национальных стандартов, ограниченность объема и низкие темпы пополнения фонда стандартов и нормативных документов в области нанотехнологий;

- недостаточный объем научных исследований и нехватка профессиональных кадров для проведения работ по стандартизации нанотехнологий, недостаточное финансирование;

- низкая активность разработчиков стандартов и технических комитетов по стандартизации в части создания и применения нанотехнологий.

Для решения этих проблем, на наш взгляд, необходимо вести работу по следующим основным направлениям:

- ускоренная разработка терминологического стандарта в области нанотехнологий;

- интенсивная разработка национальных стандартов на нанопроизводство и наноматериалы и участие России в работе международных организаций по стандартизации;

- реализация федеральной программы в части научных исследований и подготовки кадров в области нанотехнологий;

- планирование работ НИИ и предприятий различных отраслей, занимающихся вопросами по разработке нанопроизводства и нанопроцессов, и их финансовое обеспечение.

Таким образом, в данной главе мы сформулировали основные проблемы стандартизации в области нанотехнологий, определили направления их решения и оценили современное состояние и аспекты стандартизации применительно к нанотехнологиям, в том числе и на международном уровне.

Разработка единых требований позволяет активнее развивать nanoиндустрию как в России, так и зарубежом, а также способствует повышению конкурентоспособности в данной области.

Не менее важна в области нанотехнологий и роль метрологии. В силу специфики наномира в средствах и методиках измерений существуют свои особенности, о которых подробнее будет изложено в следующей главе.

Размер зерна

Большинство технических материалов являются поликристаллическими. Они состоят из отдельных зерен-микрокристаллов, ориентация которых отличается от ориентации соседей. Микрозерна имеют различный размер и форму подобно песчинкам на морском побережье. Мы можем определить размер зерна как среднее расстояние D_c между двумя случайно ориентированными параллельными плоскостями, касающимися поверхности зерна. Можно также сосчитать число зерен N_v в единице объема образца, а затем определить средний размер зерен как $D_v = N_v^{-1/3}$. Это определение не зависит от степени однородности и анизотропии материала. Однако обычно размер зерен рассчитывают путем сечения образца некоторой плоскостью, после чего поверхность полируют, считают количество зерен, определяют их число на единицу площади сечения N_A и вычисляют средний размер зерна как $D_A = N_A^{-1/2}$. Наконец, можно провести ряд линий на «случайной» полированной поверхности и вычислить количество пересечений линий с границами зерен. Если линии на поверхности и сечение проведены действительно случайно, то количество пересечений на единицу длины линии N_L позволяет определить размер зерен D_L при помощи формулы $D_L = L/N_L$. Этот способ определения размера зерен используется наиболее часто. С размерами, определенными другими способами, он связан некоторым коэффициентом пропорциональности. В промышленности при контроле качества используют еще один способ определения размера зерен. В этом случае микроструктуру образца сравнивают с набором стандартных микроструктур (диаграммами размеров зерна ASTM), и на основе наилучшего, по мнению наблюдателя, соответствия с одной из диаграмм определяют размер зерна D_{ASTM} .

Что происходит, если зерна имеют различные размеры? Плоскость сечения проходит на различном расстоянии от их центров масс, и даже при равном объеме зерен их площадь зависит от того, насколько далеко прошла плоскость от центра зерна. Это распределение по площади сечений связано с «истинным» распределением размера зерна, и определить распределение зерен по размерам не слишком просто (но вполне возможно). Однако если зерна удлинены (это может произойти вследствие зависимости энергии границы зерен от их ориентации), и удлиненные зерна частично ориентированы (как при пластическом деформировании металла), то придется серьезно задуматься о значимости размера зерен, определенного на основании выбранного сечения.

Разрешающая способность оптического микроскопа

Солнечный свет содержит широкий спектр волн, от инфракрасных до ультрафиолетовых, причем максимальная интенсивность приходится на «зеленый» свет. Глаз также имеет максимальную чувствительность к зеленому свету длиной волны 0,56 мкм. Чтобы определить разрешающую способность линзы, предположим, что точечный источник расположен на бесконечности, и рассмотрим *распределение интенсивности* прошедшего через линзу света вблизи фокальной точки.

Изображение точечного источника Аббе

Эрнст Аббе — немецкий физик, создавший теорию образования изображения в оптическом микроскопе. Он рассмотрел плоскую световую волну, прошедшую через тонкую линзу и собранную в ее фокусе. Если волна распространяется параллельно оптической оси линзы, для цилиндрически симметричной линзы отношение интенсивности главного максимума к интенсивности следующего максимума равно приблизительно 9:1. Ширина главного (нулевого) максимума определяется уравнением Аббе:

$$\delta = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

где λ - длина волны, α — *апертура* линзы (половина углового размера), определяемая отношением радиуса линзы к фокусному расстоянию и n — показатель преломления среды, в которую помещен объект. Для воздуха $n \sim 1$.

Разрешающая способность и числовая апертура

Рэлей связал разрешающую способность с возможностью различить два точечных источника, расположенных на бесконечности. Согласно критерию Рэля, два точечных источника (равной интенсивности) разрешаются, если дифракционный максимум нулевого порядка одного источника совпадает с первым дифракционным минимумом второго источника. При выполнении этого условия изображение двух точечных источников имеет небольшой (13%), но вполне обнаружимый минимум интенсивности в центре. Заметим, что критерий Рэля по своему виду практически совпадает с формулой Аббе $\delta = 0,61\lambda/n \sin \alpha$, описывающей ширину нулевого максимума интенсивности.

Отметим фундаментальное значение формулы Аббе. В любой системе, основанной на волновой оптике, предел разрешения ограничен длиной волны. Из этого следует, что для

получения максимальной информации об объекте нужно собрать максимально возможный сигнал, что достигается увеличением апертуры линзы. Для получения разрешения, находящегося за пределами возможности волновой оптики, можно использовать дуализм природы фотона, являющегося не только волной, но и частицей. Это является основой конфокальной микроскопии, в которой поверхность образца сканируют световой трубкой. Разрешение конфокального микроскопа ограничено диаметром световой трубы и ее расстоянием до поверхности образца. В этом случае разрешение может быть заметно выше, чем определяется формулой Аббе.

Следует различать разрешающую способность и предел детекции микроскопа. При уменьшении интенсивности сигнала точечный источник все труднее отличить от шума. В микроскопе отраженного света мелкие детали объекта рассеивают свет за пределы объектива, приводя к уменьшению интенсивности сигнала. По мере уменьшения размера детали ее контраст уменьшается, а видимый размер (ширина Аббе) остается неизменным. В определенный момент деталь перестает регистрироваться, но это может произойти, только когда ее размер станет значительно меньше предела разрешения, определяемого длиной световой волны и числовой апертурой объектива NA. Одна из причин использования темнопольного освещения состоит в том, что в этом случае легче, чем в светлом поле, обнаружить детали.

"Shear-force" метод контроля расстояния зонд-поверхность в ближнепольном оптическом микроскопе

Для работы БОМ необходимо удерживать зонд над поверхностью на расстояниях порядка 10 нм и менее. Существуют различные решения данной проблемы, однако наиболее широкое распространение получили БОМ с так называемым "shear force" методом контроля расстояния между зондом и образцом.

Чаще всего применяются схемы "shear-force" контроля с использованием пьезодатчика на основе кварцевого резонатора камертонного типа. Зонд БОМ крепится к кварцевому резонатору с помощью клея. Вынужденные колебания камертона на частоте, близкой к резонансной частоте системы зонд – кварцевый резонатор, возбуждаются с помощью дополнительного пьезовибратора. При этом зонд совершает колебательное движение параллельно поверхности образца. Измерение силы взаимодействия зонда с поверхностью производится посредством регистрации изменения амплитуды и фазы изгибных колебаний кварцевого резонатора на частоте возбуждения (по переменной составляющей напряжения на электродах резонатора

$U(t)$). Теория "shear force" контроля достаточно сложна, и здесь мы ограничимся лишь качественными соображениями. При сближении зонда и образца наблюдаются несколько эффектов. Во-первых, появляется дополнительное диссипативное взаимодействие зонда с поверхностью за счет сил вязкого трения (в тонкой прослойке воздуха, прилегающего к поверхности, и в тонком слое адсорбированных молекул на поверхности образца).

Это приводит к уменьшению добротности системы, а следовательно, к уменьшению амплитуды колебаний и уширению АЧХ И ФЧХ системы зонд-резонатор на резонансной частоте. Во-вторых, при малых расстояниях зонд-поверхность происходит изменение моды колебаний в системе зонд – резонатор. В свободном состоянии мода колебаний соответствует колебаниям стержня со свободным концом, а при сближении с образцом (в пределе при касании зонда поверхности) переходит в колебания стержня с закрепленным концом. Это приводит к увеличению резонансной частоты в системе зонд-резонатор, т.е. сдвигу АЧХ в сторону более высоких частот.

Экспериментально данные явления наблюдались в работах. Изменения амплитуды и фазы изгибных колебаний в системе зонд-резонатор используются в качестве сигналов обратной связи для контроля расстояния зонд-поверхность в ближнепольных оптических микроскопах.

Электронная микроскопия. Сканирующая электронная микроскопия.

Сканирующий электронный микроскоп создает изображение, максимально близкое к тому, что мы видим глазами. Это связано с тем, что глубина резкости микроскопа намного больше его разрешения в поперечном направлении, что характерно и для изображения, создаваемого человеческим глазом. Если изображение в оптическом или просвечивающем электронном микроскопах является «плоскостным», то в растровом электронном микроскопе создается изображение, похожее на игру света и тени на возвышениях и углублениях. Для создания полной «оптической иллюзии» не хватает лишь двух деталей. Во-первых, отсутствует ощущение глубины (которое, впрочем, можно получить, регистрируя два изображения из немного различающихся точек и создавая стереоскопическое изображение). Во-вторых, отсутствуют цвета (хотя их иногда и используют для увеличения контраста или сравнения изображений, получаемых в различные моменты времени).

Высокое качество изображения растрового электронного микроскопа и большая глубина резкости, т.е. возможность наблюдать детали, значительно смещенные по оптической оси, привели к ее быстрому распространению практически во все области науки и техники. Мы опишем различные сигналы, которые появляются при взаимодействии сфокусированного пучка электронов с твердым образцом и которые могут использоваться для построения изображения. Кроме того, мы опишем информацию, которая может быть извлечена из этих сигналов, а также специальные методы усиления сигнала и интерпретации изображения.

Взаимодействие электронного пучка с образцом

Высокоэнергетичный электрон при взаимодействии с твердым телом испытывает как упругое, так и неупругое рассеяние. Конечный результат этого взаимодействия состоит в уменьшении энергии электрона до уровня тепловой энергии kT .

Управляющая линза, фокусирующая и направляющая электронный пучок на поверхность образца в растровом электронном микроскопе, аналогична линзе объектива в просвечивающем электронном микроскопе. В некотором смысле геометрическая схема растрового электронного микроскопа обратна схеме просвечивающего микроскопа. Например, источник электронов находится там, где создается изображение в просвечивающем микроскопе. Конденсор уменьшает размер пучка (вместо увеличения изображения), а управляющая линза формирует пучок в месте, где находится источник

электронов в просвечивающем микроскопе. Кроме того, пучок представляет собой уменьшенное изображение источника.

Имеются три ограничения, не позволяющие уменьшить размер электронного пучка ниже некоторого предельного уровня:

(а) сферическая и хроматическая абберация управляющей линзы, причем доминирует сферическая абберация;

(б) при фиксированной величине тока из-за кулоновского отталкивания электронов существует некоторый размер пучка, ниже которого диаметр пучка уменьшить не удастся;

(в) необходимо иметь некоторый объем за полюсами управляющей линзы для размещения образцов (обычно диаметром порядка 20 мм, а в некоторых случаях и 100 мм).

На практике минимальный размер пучка ограничивается его током, который пропорционален кубу диаметра пучка. Как следствие, ток пучка сильно снижается при уменьшении толщины пучка. Однако расстояние между источником электронов и образцом также является важным фактором, ограничивающим минимальный размер пучка. Обычно исходя из требуемого разрешения прибора (диаметра пучка) определяют допустимую величину сферической абберации, а из нее устанавливают максимальное рабочее расстояние.

Использование эмиссионно-полевых источников электронов резко уменьшило размер источника и увеличило плотность тока пучка приблизительно на четыре десятичных порядка величины. Это позволило уменьшить диаметр пучка (улучшить разрешение) а также, что часто бывает даже важнее, использовать более низкие энергии пучка. В результате, можно получить разрешение 2 нм при энергии пучка 200 эВ. Для сравнения, до этого растровый электронный микроскоп с трудом разрешал объекты размером 20 нм при энергии пучка 5 кэВ. Отметим, что разрешение растрового электронного микроскопа зависит не только от самого прибора, но и объекта. Например, разрешение полимерных объектов лимитируется их подгоранием и вследствие этого разрешающая способность оригинала 50- 100 нм.

Важное значение имеет также распределение электронов по сечению пучка и стабильность тока пучка. Диаметр пучка обычно определяют как ширину распределения, на которой плотность тока снижается вдвое по сравнению с максимальным значением. Однако следует иметь в виду, что распределение электронов обычно имеет длинный хвост, простирающийся на нескольких микрон от оси пучка. Во многих случаях это не имеет большого значения. Тем не менее, при количественном анализе состава межфазной

границы этот «хвост» может влиять на информацию, извлекаемую из рентгеновского сигнала.

Несколько слов следует сказать о системе сканирования. Изображение получают, сканируя пучок по поверхности образца и собирая полученный сигнал. Скорость получения данных ограничена не только током пучка и эффективностью сбора сигнала, но и скоростью сканирования. Слабые сигналы требуют медленного сканирования. Например, при регистрации характеристического рентгеновского сигнала (когда мало не только поперечное сечение взаимодействия, но и эффективность сборки данных) предельное разрешение определяется необходимостью получения статистически достоверного сигнала. В этом случае на точность анализа часто влияет стабильность тока пучка

Неупругое рассеяние и поглощение энергии

Процесс неупругого рассеяния электронов можно моделировать методом Монте-Карло, пренебрегая анизотропией решетки и процессами «каналирования» вдоль некоторых кристаллографических направлений. При случайных столкновениях электрон в кристалле движется нерегулярно, причем потери энергии возрастают при увеличении длины пути. В этом случае нельзя точно определить траекторию движения электрона, но можно ввести (и измерить) два критических параметра длины, описывающих глубину проникновения электрона, а также границу области его движения («ограничивающий конверт»). Длину свободного пробега x_D определяют как глубину, при достижении которой электрон движется равновероятно во всех трех направлениях. На глубинах менее x_D имеется преимущественное движение электрона вдоль оси первичного пучка. Глубину проникновения определяют как уровень x_R , на котором энергия уменьшается до теплового уровня kT . И x_D , и x_R уменьшаются при увеличении атомного номера Z мишени и уменьшении энергии пучка E_0 . Отметим, что от энергии пучка эти параметры зависят более или менее гладко, а от атомного номера - нет. Форма ограничивающего конверта также зависит от атомного номера. Это объясняется тем, что поперечный размер ограничивающего конверта примерно равен $x_R - x_D$, а глубина проникновения x_R менее чувствительна к изменению Z , чем длина свободного пробега x_D . Эти эффекты схематично показаны на рисунке.

Возбуждение рентгеновского излучения

Электрон можно выбить с внутренней оболочки атома, если энергия первичного электрона выше энергии, требуемой для такого процесса. В результате этого атом ионизируется, а его энергия увеличивается на величину энергии ионизации. Затем начинается релаксация возбужденного состояния путем перехода на образовавшийся уровень более высоко лежащих электронов. Такие переходы сопровождаются излучением фотона. Если электрон был выбит с внутренней оболочки атома, то энергия фотона будет соответствовать рентгеновской области спектра.

Релаксация возбужденного состояния имеет несколько стадий, на которых излучаются несколько фотонов различной энергии. При каждом таком процессе электрон теряет часть своей энергии. Энергия уменьшается как минимум на величину порога ионизации, а максимальная энергия испущенного фотона всегда немного ниже порога возбуждения. Если рассмотреть определенную электронную оболочку атома (например, внутреннюю К-оболочку), то по мере увеличения атомного номера Z энергия выбивания электрона с этой оболочки возрастает. Процесс схематически иллюстрируется рисунком.

При облучении материала электронным пучком возбуждается рентгеновский спектр, который содержит все длины, начиная с минимальной $A_0 = hc/eV$, где h постоянная Планка, c — скорость света, e — заряд электрона и V — ускоряющее напряжение электронного пучка.

Длины волн характеристических рентгеновских линий представляют собой «отпечаток пальцев» химических элементов. Это служит основой мощного метода идентификации химических элементов и их распределения по образцу. Однако следует иметь в виду, что одновременно излучается целый ряд линий, причем линии различных химических элементов могут накладываться.

Помимо рентгеновских спектров излучения, можно изучать и спектры поглощения, так как рентгеновские фотоны сами имеют некоторую вероятность поглощения. Например, К-фотон, излученный тяжелым атомом, может выбить К-электрон из атома с меньшим атомным номером, что приводит к поглощению исходного фотона. В свою очередь, возбужденный атом может излучить новый фотон меньшей энергии. Это явление называют рентгеновской флуоресценцией. Поглощение первичных фотонов характеризуют коэффициентом поглощения μ . Этот коэффициент зависит от длины рентгеновской волны и атомного номера мишени. Критические края спектра поглощения соответствуют энергиям фотона, которые возбуждаются флуоресцентным излучением твердого тела.

Электронные и рентгеновские спектры возбуждения и поглощения можно использовать для получения информации о химическом составе образца.

Создание изображения характеристическим рентгеном

Сфокусированный электронный пучок возбуждает рентгеновское излучение в той части объема «ограничивающего конверта», где энергия электронов превышает порог возбуждения излучения. При снижении ускоряющего напряжения этот объем уменьшается, что улучшает пространственное разрешение, но снижает интенсивность рентгеновского сигнала. Поэтому необходим компромисс между необходимостью получения статистически значимого сигнала и требуемой разрешающей способности. При достижении порога возбуждения дальнейшее увеличение энергии электронов сначала приводит к возрастанию интенсивности рентгена, но затем она начинает снижаться. Это снижение связано с поглощением рентгена образцом, так как при высоких энергиях пучка фотоны возбуждаются значительно ниже поверхности. Интенсивность рентгена максимальна, если энергия электронов равна примерно четырехкратной величине порога. Как следствие, «оптимальная» энергия пучка равна примерно четырем пороговым энергиям возбуждения самого короткого характеристического рентгеновского излучения.

Эффективность возбуждения характеристического рентгена очень низка. Кроме того, рентген излучается изотропно в широком диапазоне углов и поглощается образцом. Система его детекции также малоэффективна. Обычно это делают при помощи твердотельных детекторов. Иногда используют спектрометр, использующий различные изогнутые кристаллы для определения длины волны. Его преимуществом является очень высокая разрешающая способность, что позволяет однозначно идентифицировать элементы.

Работа твердотельного детектора основана на том, что в охлажденном до криогенных температур полупроводнике при поглощении фотона появляется заряд, пропорциональный энергии фотона. Таким образом, импульс тока пропорционален энергии фотона. Эффективность регистрации рентгена в этом случае гораздо выше, чем в спектрометре. Недостатком твердотельных детекторов является частое наложение сигналов, хотя его можно снизить за счет соответствующего выбора характеристических линий излучения. Твердотельный детектор обычно защищают от загрязнения тонким рентгенопрозрачным окном. Такие датчики позволяют регистрировать фотоны с длиной волны более 5 нм, соответствующей излучению легких элементов (В, С, N и О).

Все датчики имеют конечную скорость регистрации фотонов, поскольку после прохождения импульса тока для релаксации системы требуется некоторое время. В течение времени релаксации последующие фотоны не регистрируются. Его величина обычно не превышает 1 мкс. Таким образом, скорость счета равна примерно 10^6сек^{-1} . Часть фотонов теряется из-за взаимного наложения импульсов. Суммарная доля времен релаксации («мертвого» времени) подсчитывается системой регистрации. Приемлимая доля «мертвого» времени равна 20%. Ее уменьшение приводит к снижению скорости накопления информации. Влияние скорости излучения на эффективность системы регистрации иллюстрируется рисунком.

Рентгеновский сигнал можно представить в трех различных видах: (а) в виде спектра. Он позволяет определить химический состав мишени (рис. 4.33). Спектр можно получить, направив пучок в определенную область поверхности образца. Этот способ называют точечным анализом. Кроме того, спектр можно получить, сканируя пучком по выбранной области. Типичное время экспозиции, требуемое для обнаружения всех элементов с концентрацией выше нескольких процентов, равно 100 секундам

(б) в виде линии сканирования. В этом случае пучок движется вдоль выбранной области образца (обычно путем дискретных шагов). Количество событий, соответствующих одной или нескольким характеристическим рентгеновским линиям, показывается в зависимости от координаты пучка. Чтобы регистрировать лишь сигналы выбранной длины волны, устанавливают окна детектирования

(в) в виде элементной карты, в которой регистрация определенного характеристического рентгеновского фотона отображается появлением белой точки на экране. Координаты этой точки на экране соответствуют положению пучка на поверхности образца. Диапазон изучаемых длин волн определяется выбором «окна детектирования», в которое должно попасть характеристическое излучение данного химического элемента. В разных окнах одновременно может быть показано распределение нескольких элементов, которые на изображении обычно демонстрируются различными цветами.

При использовании рентгеновского сигнала в растровом электронном микроскопе первостепенное значение имеет статистическая значимость сигнала. Статистика подсчета для каждой точки описывается распределением Пуассона. В этом случае относительный статистический разброс данных равен $1/\sqrt{N}$, где N — количество зарегистрированных событий.

Точечный анализ демонстрирует полный рентгеновский спектр. Данные можно получить или из одной точки, или проводить усреднение по некоторой области. Статистическая значимость в этом случае обычно очень высока. Кроме того, из

полученного сигнала может быть вычтен средний фоновый сигнал. Данные в этом случае обычно характеризуют величиной $N = N_T - N_B$, где N_T и N_B - количество событий в выбранной области и средний фон соответственно.

Линейное сканирование характеризуется более низкой статистической значимостью информации, которая убывает обратно пропорционально квадратному корню из количества точек на выбранной линии. Тем не менее, оно чрезвычайно полезно для анализа изменения концентрации элементов около свободных поверхностей и границ зерен.

Рентгеновские элементные карты дополняют информацию, представляемую изображениями, создаваемыми вторичными или отраженными электронами (см. ниже). Изображение, создаваемое вторичными электронами, может содержать до 10^6 точек (пикселей). Как следствие, время построения рентгеновской элементной карты того же разрешения в 10^6 раз больше, чем требуется для одной точки. Из-за большого времени получение очень высокого разрешения непрактично. Отметим, что время получения изображения ограничено нестабильностью пучка и постепенным загрязнением образца.

Если изображение должно быть построено за 100 сек, а статистическая значимость должна соответствовать 95-% уровню доверия, то минимальное число принимаемых рентгеновских фотонов для одной точки должно быть равно приблизительно 1000. При скорости счета 10^4 сек^{-1} (разумной при концентрации элемента около процента) за 100 сек полное количество событий равно 10^6 . Это соответствует приблизительно 10^4 разрешенным точкам. Таким образом, разрешающая способность прибора при построении рентгеновской элементной карты примерно в 10 раз ниже, чем при использовании сигнала вторичных электронов (порядка 10^6 точек). Кроме статистических причин, пространственное разрешение ограничивается размером области излучения рентгена. Этот размер определяется глубиной проникновения высокоэнергетических электронов. Она зависит от ускоряющего напряжения и плотности образца. Для стандартных условий работы растрового микроскопа она равна 0,5 — 2 мкм. Принимая величину 1 мкм и используя полученное выше количество точек 10^4 , мы заключаем, что элементные карты могут быть получены для областей размером порядка $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. Попытки получить элементные карты более крупных областей (увеличением меньше 100) будут успешны лишь при увеличении времени регистрации.

Попытки изучать меньшие области (при более высоких степенях увеличения) приводят к уменьшению количества точек изображения, так как разрешение лимитируется глубиной проникновения электронов.

Отраженные электроны

Некоторые электроны рассеиваются на угол, превышающий $\pi/2$, и могут выйти из материала. Доля отраженных электронов R зависит от атомного номера материала и почти не зависит от энергии пучка. Электроны отражаются назад в поверхностном слое, толщина которого примерно равна длине свободного пробега. Радиус этой области также близок к длине свободного пробега, которая значительно меньше полной глубины проникновения электронов.

Средняя энергия отраженных электронов меньше энергии первичного пучка, но имеет тот же порядок величины. Электроны принимаются кольцевым детектором, расположенным вблизи полюсов управляющей линзы. Эффективность их регистрации высока, но количество отраженных электронов составляет лишь небольшую долю от количества электронов в первичном пучке.

Создание изображения отраженными электронами

Обычно детектор отраженных электронов состоит из нескольких кольцевых сегментов, расположенных вокруг полюсов управляющей линзы. Контрастность изображения может быть обусловлена двумя причинами, а именно, рельефом поверхности и плотностью материала:

(а) Области поверхности, наклоненные по направлению к детектору, создают сигнал повышенной интенсивности. Напротив, если поверхность повернута в обратном направлении («от датчика»), то сигнал имеет меньшую величину. Сигналы, принятые диаметрально противоположными сегментами, сначала вычитаются, а затем усиливаются. В результате, контрастность изображения наклонных областей оказывается повышенной.

(б) Если полученный всеми сегментами сигнал суммируется, то контраст изображения, связанный с топографией образца, понижен. В этом случае контраст обусловлен в основном различием атомного веса.

При использовании отраженных электронов (ОЭ) разрешающая способность обычно на порядок выше, чем при использовании рентгеновского сигнала. Тем не менее, она ниже, чем в случае вторичных электронов. Наличие прямой связи между разрешающей способностью прибора при использовании отраженных электронов и длиной их свободного пробега обычно не позволяет получить разрешение лучше 10-20 нм при ускоряющем напряжении 10-20 кэВ. ОЭ-изображение позволяет получить информацию о

распределении фаз, отличающихся по плотности. В этом случае полученное изображение гораздо контрастнее, чем созданное вторичными электронами

Вторичные электроны

Электрический ток, появляющийся при облучении материала пучком электронов, обусловлен в основном эмиссией вторичных электронов с поверхности образца. Коэффициент эмиссии вторичных электронов определяется как количество электронов, выбитых из поверхности материала одним первичным электроном. Он всегда больше единицы и может достигать нескольких сотен. Энергия вторичных электронов обычно равна 10-50 эВ, но она может достигать и 200 эВ. По этой причине вторичные электроны легко отклоняются управляющей сеткой (запирающим напряжением) и собираются с очень высокой степенью эффективности (близкой к 100 %). Низкая кинетическая энергия вторичных электронов сильно ограничивает их длину свободного пробега. Как следствие, они могут покинуть образец, если появились очень близко к поверхности, на расстоянии не более 1-2 нм от нее. Поэтому при использовании сигнала вторичных электронов разрешающая способность микроскопа определяется лишь диаметром первичного пучка, а не рассеянием электронов в пучке.

СТМ методики.

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп. Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда φ_p и образца φ_s .

При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s).$$

Как известно из квантовой механики, вероятность туннелирования электрона (коэффициент прохождения) через одномерный барьер прямоугольной формы равна

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\Delta Z},$$

где A_0 - амплитуда волновой функции электрона, движущегося к барьеру; A_t - амплитуда волновой функции электрона, прошедшего сквозь барьер; k - константа затухания волновой функции в области, соответствующей потенциальному барьеру; ΔZ - ширина барьера. Для туннельного контакта двух металлов константу затухания можно представить в виде

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h},$$

где m - масса электрона, φ^* - средняя работа выхода электрона, h - постоянная Планка. При приложении к туннельному контакту разности потенциалов V между зондом и образцом появляется туннельный ток.

В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энергией в окрестности уровня Ферми E_F .

$$j_t = j_0(\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV} \Delta Z))$$

где параметры j_0 и A задаются следующими выражениями:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h (\Delta Z)^2}, \quad A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}$$

При условии малости напряжения смещения ($eV < \varphi^*$), выражение для плотности тока можно представить в более простом виде. Линеаризуя вторую экспоненту в выражении по параметру eV , получаем

$$j_t = j_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) \cdot \left(\varphi^* - (\varphi^* + eV) \cdot \left(1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\varphi^*}} \right) \right)$$

Наконец, пренебрегая членом eV по сравнению с φ^* , выражение для плотности тока можно записать следующим образом:

$$j_t = j_0 \frac{A\sqrt{\varphi^*} eV \Delta Z}{2} \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) = \frac{e^2 \sqrt{2m\varphi^*}}{h^2} \cdot \frac{V}{\Delta Z} \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z\right)$$

Поскольку экспоненциальная зависимость очень сильная, то для оценок и качественных рассуждений часто пользуются упрощенной формулой

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z},$$

в которой величина $j(V)$ считается не зависящей от изменения расстояния зонд-образец. Для типичных значений работы выхода ($\varphi \sim 4$ эВ) значение константы затухания $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$, так что при изменении ΔZ на $\sim 1 \text{ \AA}$ величина тока меняется на порядок. Реальный туннельный контакт в СТМ не является одномерным и имеет более сложную геометрию, однако основные черты туннелирования, а именно экспоненциальная зависимость тока от расстояния зонд-образец, сохраняются также и в более сложных моделях, что подтверждается экспериментально.

Для больших напряжений смещения ($eV > \varphi^*$) из выражения получается хорошо известная формула Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии электронов в вакуум:

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi\hbar\phi^* (\Delta Z)^2} \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}(\phi^*)^{\frac{3}{2}} \Delta Z}{3ehV} \right]$$

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне (I_0), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента.

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По методу постоянного туннельного тока зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения на Z - электроде пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x, y)$, а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по методу постоянной высоты $Z = \text{const}$. В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности. Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС отрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой.

При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который

локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки.

Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

С помощью таких зондов удастся получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

Зонды БОМ на основе оптического волокна

На сегодняшний день существует несколько схем реализации ближнепольного оптического микроскопа. Наиболее широкое применение нашли БОМ с зондами на основе оптического волокна, представляющего собой аксиально-симметричный оптический волновод из материалов с отличающимися показателями преломления .

Оптическое волокно состоит из сердцевины (core) и оболочки (cladding). Снаружи волокно покрывается защитным слоем. Сердцевина и оболочка изготавливаются, как правило, из особого кварцевого стекла. При этом стекло, используемое для оболочки, имеет меньший показатель преломления, чем стекло для сердцевины. (На практике показатель преломления стекла регулируется с помощью легирующих добавок, так что коэффициенты преломления сердцевины и оболочки различаются на величины порядка 1%). Такая система, вследствие явления полного внутреннего отражения, позволяет локализовать оптическое излучение в области сердцевины и практически без потерь транспортировать его на большие расстояния.

Зонды для БОМ изготавливаются следующим образом.

Очищенный от защитного слоя конец оптического волокна погружается в раствор, состоящий из двух несмешивающихся жидкостей – смеси HF, NH₄F, H₂O, которая является травителем для кварца, и жидкости с меньшей плотностью, например, толуола. Тoluол располагается поверх травителя и служит для формирования мениска смачивания на границе толуол-травитель-волокно. По мере травления толщина волокна уменьшается, что приводит к уменьшению высоты мениска. В результате в процессе травления на конце волокна происходит формирование конусообразного острия с характерными размерами меньше 100 нм. Затем кончик зонда покрывается тонким слоем металла. Покрытие наносится с помощью вакуумного напыления под углом порядка 30° к оси волокна, так что на кончике острия в области тени остается незапыленный участок малой апертуры, который и является ближнепольным источником излучения. Оптимальный угол при вершине зондов составляет порядка 20° .

Экзаменационные билеты по дисциплине " Методы диагностики микро- и наноструктур "

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №1

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра наноинженерии
Специальность 210100

**1. Контроль степени чистоты и
наношероховатости поверхности**

**2. Сканирующая зондовая микроскопия. СТМ
методики**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой наноинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №2

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра наноинженерии
Специальность 210100

**1. Влияние наношероховатостей на параметры
формируемых микро- и наноструктур**

**2. Сканирующая зондовая микроскопия. Типы
зондов**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой наноинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №3

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

**1. Оптическая микроскопия. Разрешение
оптического микроскопа**

**2. Сканирующая зондовая микроскопия.
Подготовка образца**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №4

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

**1. Микроинтерферометрия. Двухлучевая
интерференция**

**2. Микро- и наноструктура. Контролируемые
параметры структуры. Размер зерна.**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №5

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

**1. Микроинтерферометрия. Топография
поверхности и интерференционные полосы**

**2. Микро- и наноструктура. Контролируемые
параметры структуры. Дислокации и
плотность дислокаций**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №6

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

1. Ближнепольная оптическая микроскопия

**2. Подготовка микро- и наноструктур для
проведения диагностики**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №7

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра наноинженерии
Специальность 210100

1. Оптическая спектроскопия

2. Стандартизация и метрология в нанотехнологиях. Особенности стандартизации в нанотехнологиях

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой наноинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №8

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра наноинженерии
Специальность 210100

1. Сканирующая электронная микроскопия. Вторичные электроны

2. Стандартизация и метрология в нанотехнологиях. Метрологическое обеспечение измерений в нанотехнологиях

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой наноинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №9

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

1. Сканирующая электронная микроскопия. Подготовка образца

2. Выбор метода диагностики микро- и наноструктур

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №10

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

1. Просвечивающая электронная микроскопия. Природа контрастности изображения

2. Применимость методов диагностики микро- и наноструктур

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №11

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

**1. Просвечивающая электронная
микроскопия. Подготовка образца.**

**2. Ограничения применимости методов
диагностики микро- и наноструктур**

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №12

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

**1. Сканирующая зондовая микроскопия. АСМ
методики**

2. Оже-спектроскопия

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №13

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

1. Сканирующая зондовая микроскопия. СТМ методики

2. Сканирующая зондовая микроскопия. Подготовка образца

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный
аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)» (СГАУ)

Экзаменационный билет №14

По дисциплине «Нанoeлектроника»
Семестр 7
Кафедра нанoинженерии
Специальность 210100

1. Сканирующая зондовая микроскопия. Типы зондов

2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры №
« » 2011 года

Заведующий кафедрой нанoинженерии