

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

# **Мікроскопія в нанотехнологіях**

## **Монографія**

*Рекомендовано Вченою радою НТУУ «КПІ»*

Київ  
НТУУ «КПІ»  
2014

**Авторський колектив:**

*В. С. Антонюк*, д-р техн. наук, проф.,  
*Г. С. Тимчик*, д-р техн. наук, проф.,  
*О. В. Верцанова*, канд. техн. наук, доц.,  
*Ю. Ю. Бондаренко*, канд. техн. наук, доц.,  
*С. О. Білокінь*,  
*М. О. Бондаренко*, канд. техн. наук, доц.

**Рецензенти:**

*М. Д. Гераїмчук*, д-р техн. наук, проф.,  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»  
*Ю. Д. Філатов*, д-р техн. наук, проф.,  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля  
Національної академії наук України

**М59 Мікроскопія в нанотехнологіях: монографія / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, О. В. Верцанова та ін. – К. : НТУУ «КПІ», 2014. – 260 с. – Бібліогр. : с. 245–258. – 300 пр.**

**ISBN 978-966-622-621-4**

Систематизовано матеріали з використання мікроскопії в нанотехнологіях. Наведено основні відомості про засоби інструментальної мікроскопії від оптичної до найбільш сучасної – зондової. Розглянуто перспективи розвитку методів та засобів мікроскопії в прикладних додатках наноінженерії.

Наведено відомості про сучасне програмне забезпечення для отримання та обробки результатів мікроскопічних досліджень, а також методологія вимірювань за допомогою мікроскопічної техніки, що розглядає основні методики дослідження мікрорельєфу, поверхневих фізико-механічних і техніко-експлуатаційних властивостей матеріалів та нанометричних структур на таких поверхнях, а також їх оптичні, електричні та феромагнітні властивості.

Для студентів, магістрів та аспірантів вищих технічних навчальних закладів України, що спеціалізуються за напрямом підготовки «Приладобудування», а також може бути корисною викладачам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам та фахівцям у сфері оптичного приладобудування та мікроскопічного дослідження поверхонь функціональних матеріалів та нанорозмірних структур.

**УДК 681.72:620.3  
ББК 22.34**

ISBN 978-966-622-621-4

© В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик,  
О. В. Верцанова, Ю. Ю. Бондаренко,  
С. О. Білокінь, М. О. Бондаренко, 2014  
© НТУУ «КПІ» (ПБФ), 2014

## З М І С Т

	Вступ .....	6
<b>Розділ 1</b>	<b>МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ МІКРОСКОПІЇ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ .....</b>	<b>8</b>
	1.1. Лазерна скануюча конфокальна мікроскопія .....	8
	1.2. Близньопольна оптична мікроскопія .....	15
	1.3. Іонно-польна мікроскопія .....	23
	1.4. Електронна мікроскопія високої роздільної здатності, що працює на просвітлення .....	29
	1.5. Скануюча тунельна мікроскопія .....	41
	1.6. Атомно-силова мікроскопія .....	45
	1.7. Магнітно-силова мікроскопія .....	55
	1.8. Електросилова мікроскопія .....	59
	1.9. Вимоги до підготовки та проведення мікроскопічних досліджень .....	66
	1.9.1. Підготовка зразків до мікроскопічних досліджень .....	66
	1.9.2. Підготовка приладу до проведення мікроскопічних вимірювань .....	69
	1.9.3. Вимоги до умов навколишнього середовища при проведенні мікроскопічних досліджень .....	73
	1.9.4. Основні етапи проведення мікроскопічних досліджень .....	77
	1.9.5. Математичний аналіз результатів мікроскопічних досліджень ...	82
<b>Розділ 2</b>	<b>МЕТОДОЛОГІЯ МІКРОСКОПІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ .....</b>	<b>91</b>
	2.1. Визначення розмірів наночасток та вивчення наноstrukturованих поверхонь .....	91
	2.1.1. Вивчення мікрогеометрії поверхні композиційних матеріалів методом атомно-силової мікроскопії .....	91
	2.1.2. Дослідження параметрів біологічних об'єктів методом атомно- силової мікроскопії .....	98

2.2.	Визначення пружних характеристик плівок Ленгмюра-Блоджет методом статистичної силової спектроскопії .....	108
2.3.	Кількісний мікроаналіз нанорозмірних матеріалів високопросторовим електронним потоком .....	113
2.4.	Електронна нанокристалографія матеріалів методом електронної зворотнорозсіяваної дифракції в скануючому електронному мікроскопі .....	127
2.5.	Вивчення поверхневих електромагнітних властивостей наноматеріалів та структур .....	143
2.5.1.	Дослідження поверхонь накопичувачів інформації та відновлення даних методом скануючої зондової мікроскопії .....	143
2.5.2.	Дослідження феромагнітних властивостей напівпровідникових шарів методом магніто-силової мікроскопії .....	148
2.6.	Чотирьохвимірна електронна томографія .....	153

<b>Розділ 3</b>	<b>ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ .....</b>	<b>160</b>
	3.1. Оптичні інструментальні мікроскопи .....	160
	3.2. Фотонні мікролітографи .....	167
	3.3. Електронні нанолітографи .....	173
	3.4. Зондові наноскани та нанолітографи .....	176
	3.5. Тривимірні нанолітографи .....	186

<b>Розділ 4</b>	<b>ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ МІКРОСКОПІЇ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ .....</b>	<b>198</b>
	4.1. Основні ознаки нового покоління мікроскопів .....	198
	4.2. Оптична ультраскопія .....	201
	4.3. Голографічна мікроскопія .....	205
	4.4. Сучасні методи електронної мікроскопії .....	216
	4.5. Акустична мікроскопія .....	219

4.6. Маніпуляція окремими атомами та просторове копіювання нанометричних структур .....	223
4.7. Принципи та засоби самоорганізації та самоскладання в нанотехнологіях .....	230
4.8. Застосування атомно-силової мікроскопії для знаходження техногенних наночасток в біологічних зразках .....	237
Список літературних джерел .....	245

## ВСТУП

Розвиток сучасного приладобудування спрямований на збільшення швидкодії, надійності, розширення функціональних можливостей та економічної привабливості елементів систем наноелектроніки, мікрооптики, мікропотомеханіки тощо з поступовим зменшенням їх розмірів до нанометричного та далі – до атомарного рівнів. Сучасні теоретичні, а незабаром і практичні здобутки у прикладній нанотехнології дозволяють створювати пристрої, елементи яких будуть збиратися із окремих атомів та молекул – шар за шаром. Це, в свою чергу, дозволить значно покращити техніко-експлуатаційні характеристики цих пристроїв та розширити їх функціональні можливості [1-8].

Проте розвиток елементної бази нанотехнологій неможливий без контролю та діагностики техніко-експлуатаційних характеристик цих елементів. Без сумніву найперспективнішими серед таких методів контролю є методи мікроскопії, які здобули лідерство в напрямку неруйнуючого контролю та діагностики нанометричних матеріалів і дозволяють найбільш точно описати фундаментальне розуміння явищ та механізмів наномасштабних елементів та структур [9-11].

Таким чином, довідникове видання присвячене узагальненню і систематизації існуючих на сьогодні методів та засобів мікроскопії, що знайшли прикладне застосування в сучасних нанотехнологіях, є актуальним і в першу чергу адресується студентам, магістрам та аспірантам вищих технічних закладів освіти України, що спеціалізуються за напрямком підготовки «Приладобудування», а також може бути корисним для викладачів вищих навчальних закладів, наукових співробітників та фахівців, що спеціалізуються в областях оптичного приладобудування та мікроскопічного дослідження матеріалів.

В розділі 1 даного видання наведено методи та засоби мікроскопічних вимірювань, які знайшли застосування в нанотехнологіях, а саме: оптичних,

електронних та зондових; та алгоритм проведення досліджень за допомогою цих приладів. Також в даному розділі розглядається сучасне програмне забезпечення для отримання та обробки результатів мікроскопічних досліджень.

Розділ 2 довідника присвячено методології вимірювань за допомогою мікроскопічної техніки, що розглядає основні методики дослідження мікрорельєфу, поверхневих фізико-механічних та техніко-експлуатаційних властивостей матеріалів та нанометричних структур на таких поверхнях, а також їхні оптичні, електричні та феромагнітні властивості.

В розділах 3-4 розглянуто питання розвитку методів та засобів інструментальної мікроскопії, а також подальші перспективи їх використання.

Автори висловлюють подяку науковцям – фахівцям в області прикладних нанотехнологій та мікроскопічних досліджень, а саме: директору навчально-наукового Центру «Мікронанотехнології та обладнання», д.т.н., професору Ващенко В.А., академіку Національної академії наук Білорусі, завідувачу лабораторії нанопроцесів та технологій Інституту тепло- та масообміну ім. О.В.Ликова НАН Білорусі, д.т.н., професору Чижіку С.А., провідному науковому співробітнику відділу магнітних наноструктур Інституту фізики мікроструктур РАН, д.ф.-м.н. Міронову В.Л., завідуючій сектором скануючої зондової мікроскопії Інституту кристалографії РАН ім. О.В.Шубнікова, д.ф.-м.н. Толстихіній А.Л., директору ТДВ «Мікротестмашини» (м. Гомель, Білорусь), к.т.н. Суслову А.А. за допомогу у підготовці матеріалів довідникового видання, а також багаторічну плідну співпрацю в області нанотехнологій та наноструктурного дослідження матеріалів.





Облаштування сучасних ЛСКМ-мікроскопів набагато складніше і включає лазерні модулі, декілька фотопомножувачів, акустооптичні тунельні фільтри, світлоділильні пластинки, модуль сканера та багато іншого (рис. 1.3).

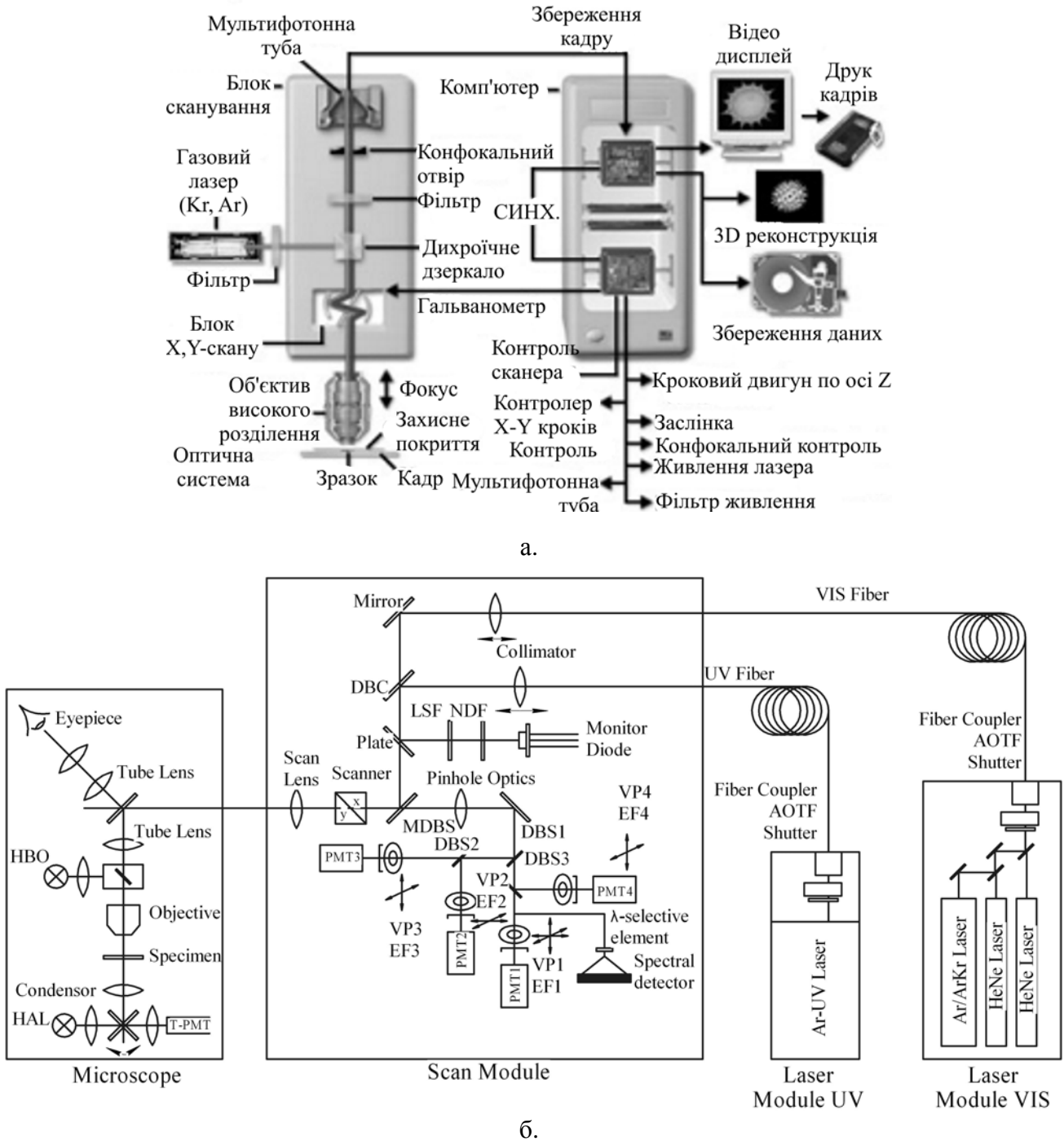


Рис. 1.3. Загальна принципова схема конфокального скануючого мікроскопа (а) та структурна схема мікроскопу LCM 510 (б) [14]

Подібне ускладнення забезпечує широкий вибір спектральних ліній

когерентного освітлення і можливість паралельної реєстрації флуоресценції з різними довжинами хвиль. Швидкість сканування залежить від роздільної здатності і, наприклад, для мікроскопу LCM 510 при роздільній здатності  $512 \times 512$  складає приблизно 1/5 секунд на шар [14]. При максимальній роздільній здатності  $2048 \times 2048$  сканування кожного шару займає більше секунди і зчитування об'ємного зображення може тривати десятки хвилин.

Максимальна глибина сканування при використанні об'єктивів з мінімальним збільшенням і водною імерсією досягає 3...4 мм, що цілком прийнятно для не занадто товстих зразків, але для сканування великих об'єктів з високим розділенням потрібна панорамна зйомка об'ємних блоків з подальшим комп'ютерним стикуванням декількох десятків або сотень тривимірних зображень. Навіть при мінімальній роздільній здатності мікроскопу тривалість такого сканування вимірюватиметься годинами, що неприйнятно для більшості біологічних об'єктів.

Значно більш висока швидкість сканування характерна для конфокальних мікроскопів обертового диску (КМОД, SDCM – Spinning Disk Confocal Microscopy) [15]. У мікроскопах подібного типу використовується диск, що обертається, з тисячами отворів. Його прототипом став датований ще 1884 роком винахід німецького ученого П.Ніпкова (нім. Paul Nipkow), що забезпечує передачу зображень на відстань. Принцип такої передачі показаний на рис. 1.4.

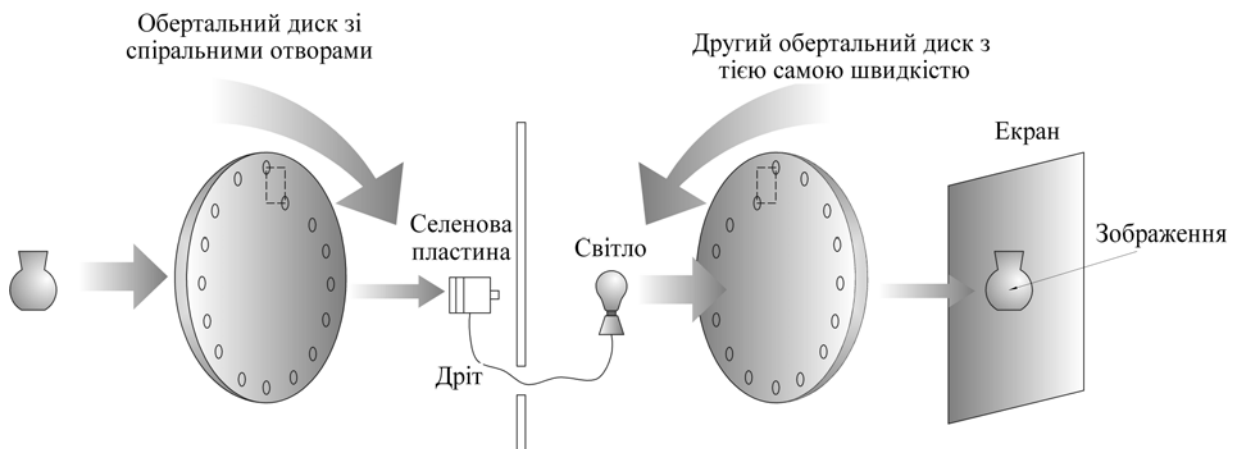


Рис. 1.4. Принцип передачі зображення на відстань за допомогою диску Ніпкова

Сучасний аналог диску Ніпкова містить 20 тисяч розташованих по спіралі

отворів, причому лазерний промінь фокусується на них за допомогою додаткового диска з 20 тисячами мікролінз. При обертанні такого подвійного диску об'єкт сканується відразу багатьма (~1000) світловими фокусами, забезпечуючи зчитування 360 кадрів (площин) в секунду [16] або навіть 1 кадр за мілісекунду [17]. Схема цього пристрою показана на рис. 1.5.

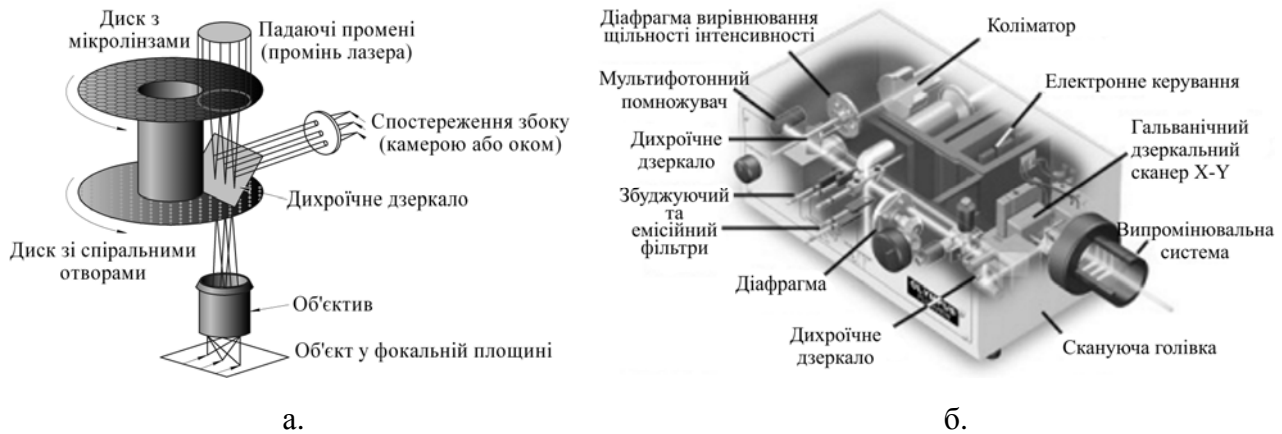


Рис. 1.5. Схема дискової системи (а) та її реалізація у вигляді читаючої голівки (б) мікроскопу CSU10 (Yokogawa Electric Corporation, Японія)

Кожен оптичний фокус, що формується парою мікролінза – отвір і об'єктивом, при обертанні диска переміщається за злегка викривленою (дуговою) траєкторією. Лінзи і отвори розташовані на диску по спіралі, тому траєкторія кожного наступного фокусу трохи зміщена і обертання диска забезпечує сканування усієї фокальної площини об'єкту. Реєструючим пристроєм в такій системі служить камера з ПЗЗ-матрицею (CCD-matrix) – приладі із рядових зв'язком, на якому конфокальна оптика формує плями фокусів, що переміщуються.

Дисковим скануючим мікроскопам властиві два основні недоліки. Перший пов'язаний з необхідністю точної синхронізації швидкості обертання диска (наприклад, 1800 об/хв. у мікроскопі CSU10) і частоти зчитування сигналу ПЗЗ. Без такої синхронізації на зображенні з'являються численні смуги. В моделі дискової системи мікроскопу CSU22 (Yokogawa, Японія) передбачене варіювання швидкості обертання диска, що спрощує його налаштування [18].

Друга проблема полягає в недостатній чутливості звичайних ПЗЗ при високих швидкостях сканування і необхідності застосування підсиленого ПЗЗ (ICCD – Intensified CCD), що мають вбудований фотопомножувач, або ПЗЗ з електронним помножувачем (EMCCD – Electron Multiplying Charge-Coupled Device), здатних працювати в режимі лічильника фотонів [19]. Це істотно підвищує вартість реєструючої системи.

Загальним недоліком скануючих мікроскопів типу ЛСКМ та КМОД є помітна фонова флуоресценція об'єктів, що знаходяться не у фокусі лазерного променя. Позафокусна флуоресценція фільтрується мікроотвором, що знаходиться перед реєструючим пристроєм, але далеко не повністю. Більш контрастні об'ємні зображення можна отримати за допомогою скануючої двохфотонної або мультифотонної мікроскопії (МФМ, МРЕ – MultiPhoton Excitation).

У МФМ-мікроскопах флуорофори збуджуються тільки у фокусі лазерного променя, де завдяки високій концентрації фотонів можливе підсумовування їх енергії [20]. Наприклад, в мікроскопі LSM510 NLO (Carl Zeiss, Німеччина) флуорофори з максимумом поглинання в районі 400 нм можуть збуджуватися лазерним променем з довжиною хвилі 800 нм, а фемтосекундний лазер t-Pulse з довжиною хвилі близько 1030 нм (Pro-Lite, Великобританія) [21] дозволяє отримати дві основні спектральні лінії збудження: ~500 нм (двохфотонну) та ~340 нм (трьохфотонну). При двохфотонному або мультифотонному збудженні флуоресценція поза фокусом відсутня (рис. 1.6).

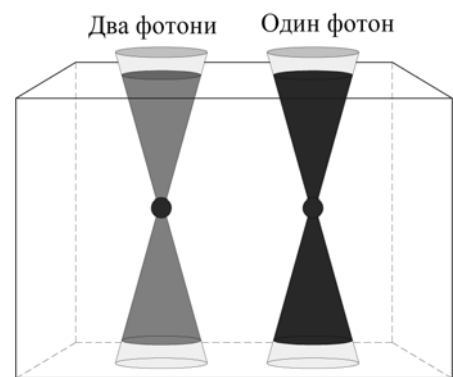


Рис. 1.6. Відмінність двохфотонної мікроскопії від однофотонної. Зони збудження флуорофорів виділені темним фоном

Джерелами освітлення в МФМ-мікроскопах служать фемтосекундні лазери. Їх загальна потужність порівняно невисока, але концентрація світлової

енергії в коротких імпульсах дозволяє значно підвищити ефективність двохфотонного збудження флуорофорів, яка пропорційна квадрату щільності енергії світлового потоку. Нелінійність залежності МФМ від інтенсивності освітлення забезпечує максимальну флуоресценцію центральної частини світлового фокусу та підвищує роздільну здатність мікроскопів цього типу і контрастність зображення (рис. 1.7).

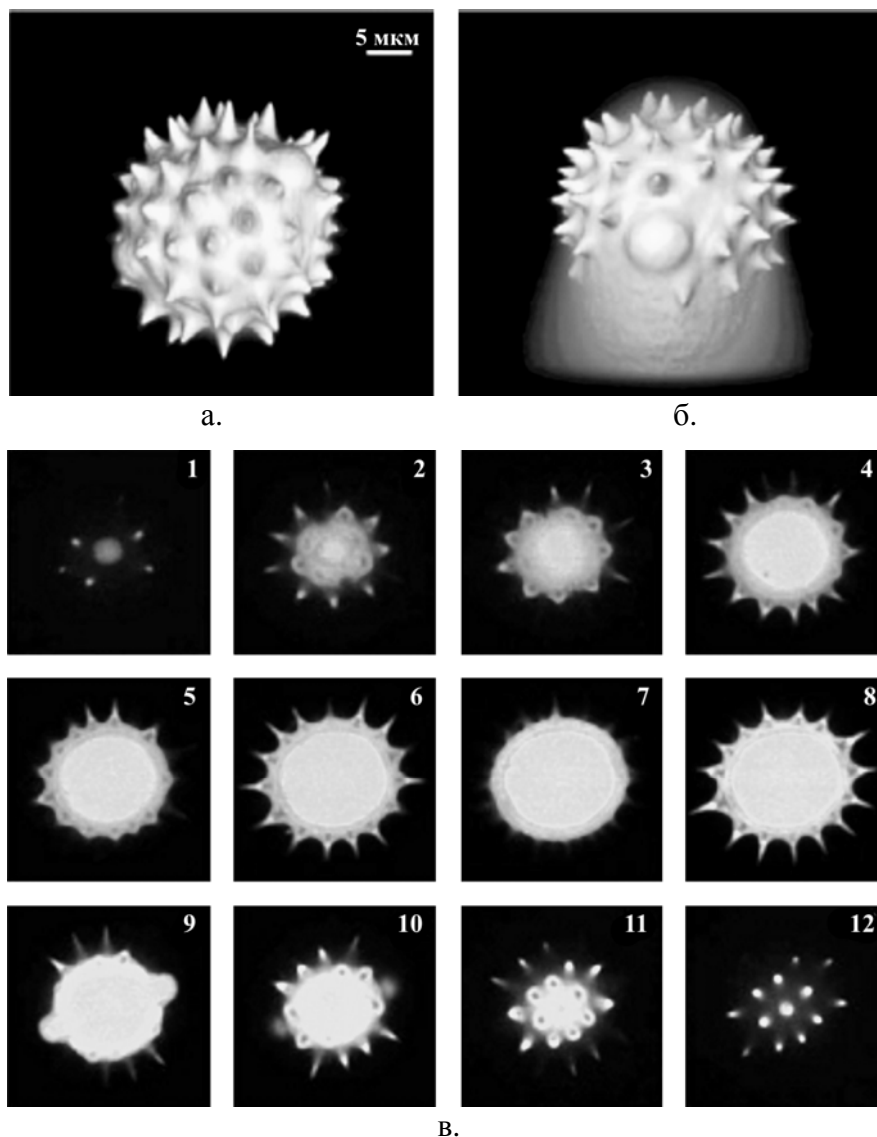


Рис. 1.7. Тривимірні зображення поверхні гранул пилку [17]: а) мультифотонна скануюча мікроскопія; б) звичайна конфокальна скануюча мікроскопія; в) серія кадрів, що відображає пошарове сканування гранул пилку

Завдяки відсутності позафокусної флуоресценції МФМ-мікроскопи можуть працювати без звичайного для ЛСКМ фільтрування світла через

мікроотвір. У мультифокусних системах сканування при мультифотонному збудженні флуорофорів диск з отворами теж зайвий. Досить одного диску з мікролінзами (рис. 1.8).

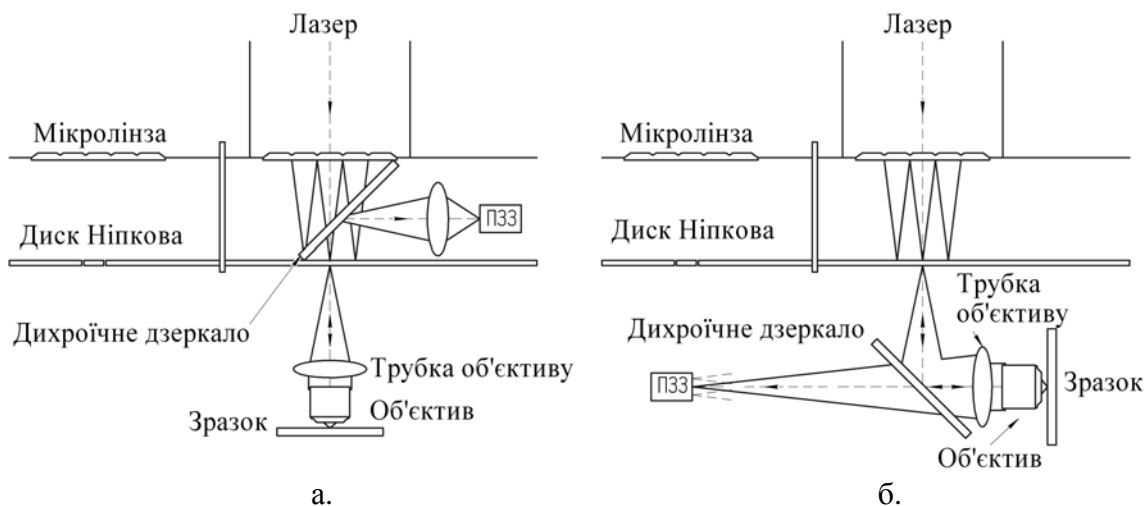


Рис. 1.8. Схеми пристрою співфокусного сканеру Ніпкова та багатофокального багатофотонного мікроскопів [22]: а) ССН – співфокусний сканер Ніпкова; б) ББМ – багатофокальний багатофотонний мікроскоп; ПЗЗ – ПЗЗ-матриця (матриця з зарядовим зв'язком)

Сучасні 3D-мікроскопи, як правило, здатні працювати і в звичайному, і в МФМ режимах. Крім того, в них зберігається можливість візуального спостереження сканованих об'єктів. Наслідком є надзвичайно висока (для України) вартість приладів цього типу. Отримувані за їх допомогою віртуальні тривимірні зображення високого розділення дозволяють заглянути в мікросвіт і за інформативністю непорівнянні із звичайними двомірними картинками, але навіть при мінімальній базовій комплектації скануючих мікроскопів ця опція коштує сотні тисяч доларів.

У Росії скануючі лазерні мікроскопи були розроблені в Державному оптичному інституті ім.С.І. Вавілова (м.Санкт-Петербург) [23] та в спеціальному конструкторському бюро інституту радіотехніки і електроніки РАН (м.Фрязіно) [24]. Проводиться розробка конфокального мікроскопа з субмікронним дозволом на кафедрі оптичних інформаційних технологій Новосибірського державного технічного університету [25]. На жаль, інформація

про українські розробки подібних приладів у авторів відсутня.

## 1.2. Близькопольна оптична мікроскопія

Окрему увагу серед методів дослідження наноматеріалів заслуговує скануючий оптичний мікроскоп ближнього поля (СБОМ, SNOM – near-field scanning optical microscope). СБОМ був винайдений Полем (голова групи лабораторії ІВМ у Цюріху) в 1982 році, відразу після винаходу скануючого тунельного мікроскопу (СТМ). Історія СБОМ почалася з ідеї дуже малого отвору для джерела світла (менше, ніж  $\lambda/2$ ). Як відомо, оптичні мікроскопи обмежені дифракційною межею. Проте, якщо в якості зонда взяти мініатюрну діафрагму з отвором у кілька нанометрів – апертуру [26], то відповідно до законів хвильової оптики, видиме світло (з довжиною хвилі кілька сотень нанометрів) проникає в такий маленький отвір, але не далеко, а на відстань, порівнянну з розмірами отвору (рис. 1.9).

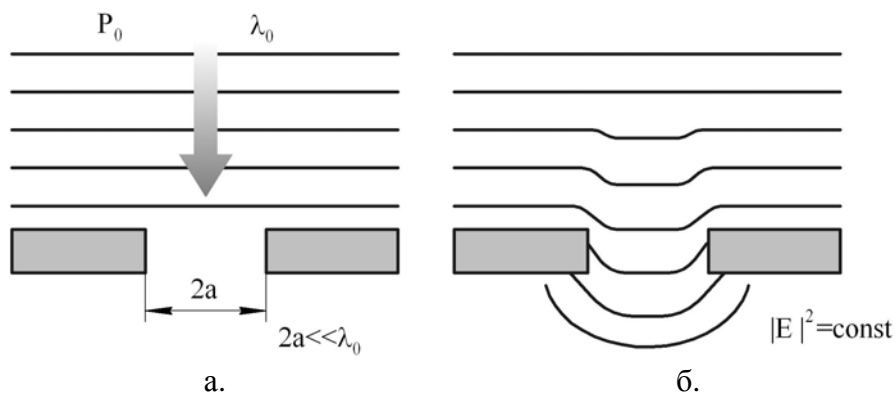


Рис. 1.9. Проходження світла через апертуру

Якщо в межах цієї відстані, в так званому «ближньому полі», поставити зразок, розсіяне від нього світло буде реєструватися. Переміщуючи діафрагму в безпосередній близькості до зразка, отримуємо растрове зображення поверхні. Таким чином, близькопольне зображення формується при скануванні досліджуваного зразка діафрагмою і субхвильовим отвором і реєструється у вигляді розподілу інтенсивності оптичного випромінювання в залежності від положення діафрагми. Контраст на СБОМ зображеннях визначається

процесами відбиття, заломлення, поглинання і розсіювання світла, які, у свою чергу, залежать від локальних оптичних властивостей зразка.

Конструкція СБОМ включає такі компоненти: джерело світла, систему зворотного зв'язку, скануючий зонд, датчик і п'єзoeлектричну платформу. Світло (зазвичай – лазер) фокусується на оптичному волокні та проходить крізь поляризатор, світлодільник і пристрій зв'язку. Поляризатор і світлодільник служать для відділення розсіяного світла від зворотного відбитого світла.

Унікальність ближньопольної оптичної мікроскопії порівняно з іншими скануючими методами полягає в тому, що зображення формується безпосередньо в оптичному діапазоні, в тому числі в діапазоні видимого світла, а роздільна здатність багаторазово перевищує роздільну здатність традиційних оптичних систем, рис. 1.10.

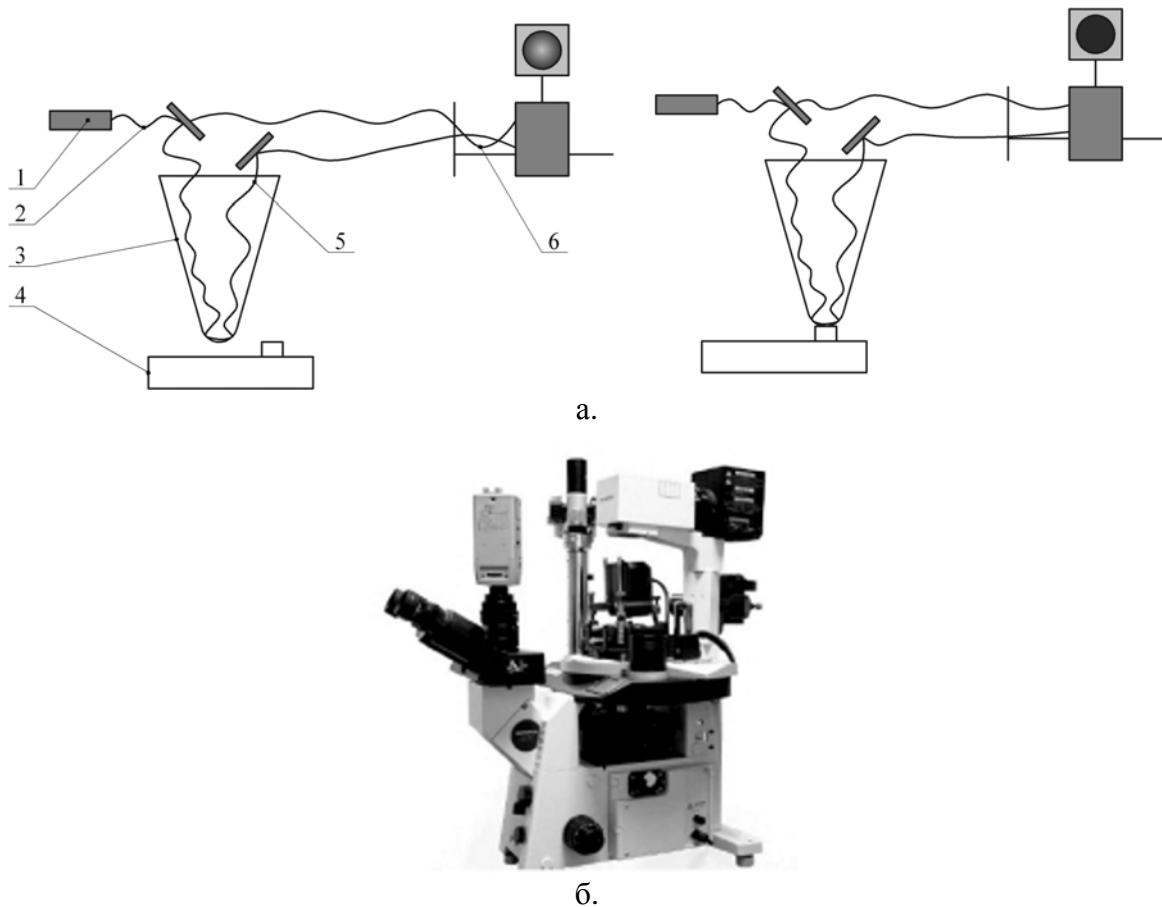


Рис. 1.10. Принцип роботи (а) та загальний вигляд (б) скануючого оптичного мікроскопу ближнього поля: 1 – лазер; 2 – промінь лазера; 3 – оптоволокно; 4 – досліджуваний зразок; 5 – відбите від вільного кінця хвилеводу світло; 6 – фотоприймач



На сьогоднішній день СБОМ має здатність давати тривимірні результати оптичного сканування і високу роздільну здатність сканування. Проте є й деякі проблеми, пов'язані з використанням такого методу сканування:

1) Чим менше апертура, тим більше нагрівається зонд. У гострих покритих алюмінієм зондах можна досягти температури плавлення зонда і пошкодити досліджуваний зразок.

2) Існує безліч технічних проблем, пов'язаних з виготовленням зондів, тому що для уникнення витоку світла потрібен зонд з товстим металевим покриттям, інакше світловий витік покритих металом зондів викликає артефакти і зменшує контраст, і ці ефекти можуть бути тільки частково згладжені методами модуляції.

3) Через високі температури і тупість зонду важко контролювати режим постійної висоти.

На практиці використовують кілька конструктивних схем СБОМ. Основні конфігурації СБОМ показані схематично на рис. 1.11.

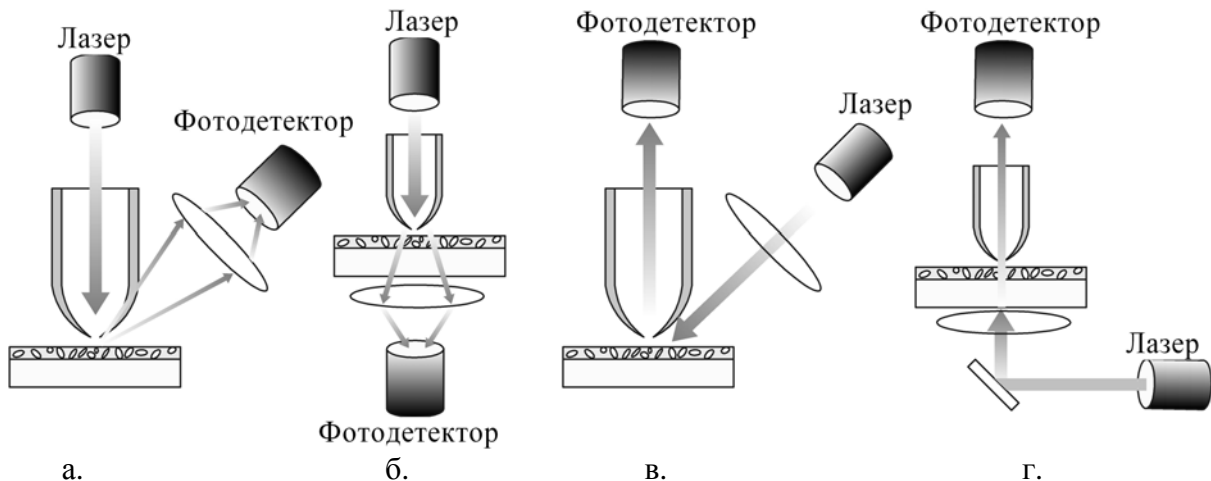


Рис. 1.11. Конфігурації оптичного мікроскопу ближнього поля

Найбільш часто використовується схема, в якій оптичне випромінювання лазера локалізується за допомогою волоконного зонда. Така схема дозволяє отримати максимальну потужність випромінювання в області субхвильового отвору і проводити дослідження зразків як на відображення (рис. 1.11, а), так і на просвіт (рис. 1.11, б). Для збільшення чутливості випромінювання, відбите

від зразка або те, що пройшло крізь зразок, збирається на фотоприймачі за допомогою фокусувального дзеркала або лінзи. Крім того, дана конфігурація СБОМ широко використовується в експериментах з ближньопольною оптичною літографією.

У випадках, коли необхідний високий рівень оптичного накачування (як наприклад, при дослідженні локальних нелінійних властивостей зразка), реалізується схема, в якій потужне лазерне випромінювання направляється на досліджувану структуру, а прийом здійснюється за допомогою ближньопольного зонда (рис. 1.11, в, г).

Цікава, але менш поширена схема, в якій збудження структури і прийом ближньопольного випромінювання здійснюється через зонд мікроскопа (рис. 1.12).

Таке розміщення ближньопольного джерела з ближньопольним приймачем є вельми перспективним методом, що забезпечує дуже високу просторову роздільну здатність. Однак у даній схемі випромінювання проходить двічі крізь субхвильовий отвір. Це призводить до того, що на фотоприймачі приходить сигнал з дуже низькою інтенсивністю, і потрібні високочутливі методи його реєстрації.

Існують також безапертурні режими сканування [27], хоча вони менш популярні, ніж апертурні. Їх можна розділити на чотири групи:

Тунелювання фотона. Цей метод заснований на випромінюванні світла крізь зразок під кутом в діапазоні загальної кількості відбиття гострим прозорим, або непрозорим зондом на плоскій поверхні (рис. 1.13, а, б). Але в такому методі відбувається інтерференція між полем зонда і фоновим полем, це може призвести до затемнення зображення. Крім того, топологія і показник

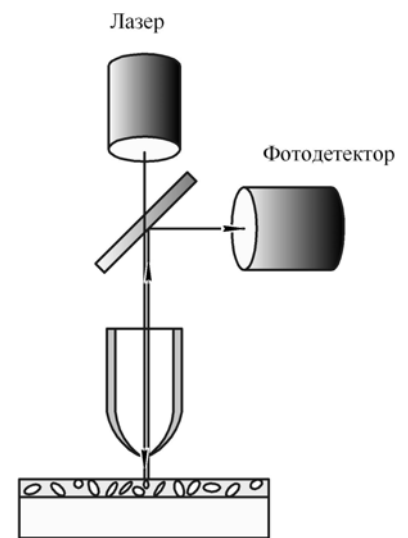


Рис. 1.12. Конфігурація СБОМ з зондом в якості приймача і джерела світла

заломлення локальних змін об'єднуються в оптичний сигнал, що призводить до артефактів, які важко виправити.

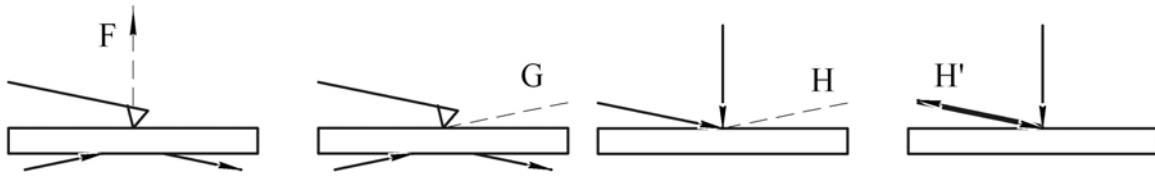


Рис. 1.13. Схема безапертурного методу сканування

Другий метод використовує подвійну модуляцію (вертикальну вібрацію зонда і латеральну зразка) з віддзеркаленням світла від інтерферометра назад до інтерферометра (рис. 1.13, г).

Третій метод використовує ближньопольне розсіювання (рис. 1.13, в). Відбувається фокусування лазерного пучка на вершині металевого зонда. Тут зонд виступає в ролі розсіючого пристрою, який знаходиться в коливальному режимі з метою посилення сигналу. Через розсіювання від освітлення зонда і зразка відбувається спотворення сигналу, уникнути цього можна шляхом демодуляції. Такий метод не підходить для застосування до поверхонь з нерозвиненим рельєфом.

Четвертий безапертурний метод – заснований на освітленні та зворотному відбитті від гострого конічного волокна. Гострий зонд без покриття виступає в ролі випромінювача і детектора.

Максимальна роздільна здатність, що може бути отримана таким методом, досягає 10...50 нм, що набагато перевершує аналогічний параметр традиційних оптичних мікроскопів (0,2...0,3 мкм), проте в цьому плані СБОМ значно поступаються СТМ, АСМ. Перевагою цього методу є те, що при використанні світлових хвиль об'єкт не піддається руйнівній дії (на відміну від АСМ, де можливе механічне ушкодження зразка, або електронній мікроскопії з іонізуючим опроміненням). Тому оптична мікроскопія ближнього поля ідеально підходить для дослідження різних біооб'єктів. СБОМ є перспективним приладом для застосування в області оптичних пристроїв, що запам'ятовують, з

високою щільністю запису інформації, а також для технологій оптичної обробки поверхні. У приладах останнього покоління чутливий фотоприймач і лазер розташовують на кінчику голки атомно-силового мікроскопа, що дозволяє об'єднати можливості обох методів.

Зображення з надвисокою роздільною здатністю може бути отримане шляхом реєстрації випромінювання, що проходить через отвір з розмірами меншими за довжину хвилі при скануванні об'єкту. Скануюча ближньопольна мікроскопія, заснована на цьому принципі, була уперше запропонована Е.Сінгом (англ. E.H.Synge) [28] і продемонстрована із застосуванням мікрохвильового випромінювання Е.Ешем та Г.Ніколсом (англ. E.A.Ash and G.Nicholls) [29, 30]  $1/60$  довжин хвиль [31]. У світловій області довжин хвиль цей принцип (оптичної стетоскопії, ближньопольної оптичної мікроскопії, СБОМ) був продемонстрований Д.Полем (англ. D.W.Pohl) та іншими [31, 32]. У [33] автори продемонстрували використання оптичного волокна для відображення ряду зразків з різними механізмами отримання оптичного контрасту.

Для того, щоб така система могла бути використана для зразків з найрізноманітнішим рельєфом потрібний механізм, що забезпечує автоматизоване підведення малорозмірної діафрагми до досліджуваної поверхні на задану відстань і що підтримує цю відстань постійною в процесі сканування. Були запропоновані цілий ряд таких механізмів для СБОМ і відповідні методики, засновані на використанні затухаючих хвиль, включаючи тунелювання електронів, фотонне тунелювання, вимірювання ємності, ближньопольне відображення тощо.

Нині найбільш використовуваний метод підтримки відстані зонд-зразок ґрунтується на вимірюванні поперечно-силової взаємодії ближньопольного зонду і зразка [27]. Використання основаної на поперечно-силовій взаємодії системи вимірювань дозволяє проводити визначення рельєфу поверхні зразка, або разом з поперечно-силовою мікроскопією проводити ближньопольні

вимірювання з використанням методу пропускання для прозорих зразків, методу відображення для непрозорих зразків і люмінесцентного методу для додаткової характеристики зразків.

### Особливості виготовлення вимірювального інструменту БОМ.

Виготовлення оптоволокон. Існують два основні методи загострення оптоволокон: за допомогою хімічного травника (наприклад, у 30%-вому водному розчині тіосульфату натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) і за допомогою нагріву і витягування [34]. На рис. 1.14 представлені фотографії загострених волокон.

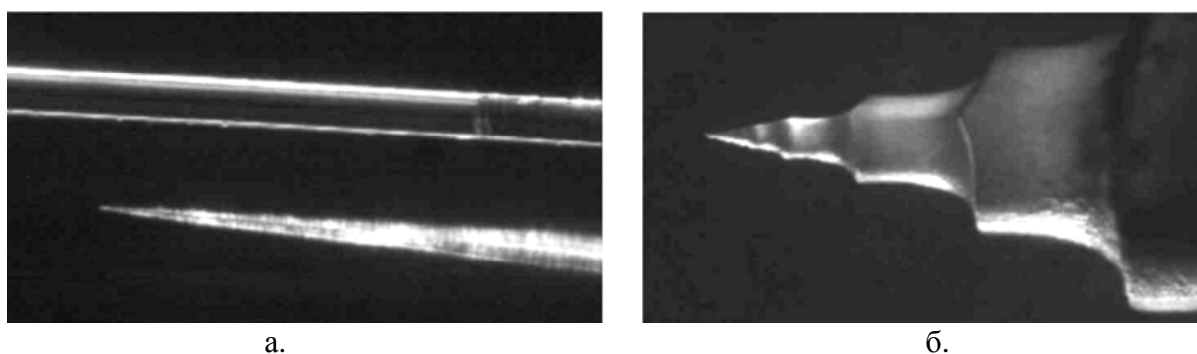


Рис. 1.14. Фотографії загостреного ІЧ-оптоволоконна на основі  $\text{AgClBr}$  (CeramOptec, США) і кварцового оптоволоконна діаметром 125 мкм (а), загостреного багатомодового ІЧ-оптоволоконна (б) на основі  $\text{AgClBr}$  (НЦВО РАН, Росія)

На рис. 1.15 представлені зображення зондів, отримані за допомогою електронного мікроскопу. Ці зображення дозволяють оцінити гостроту зонду на вершині. Видно, що радіус кривизни зонду на вершині складає приблизно один мікрон, що дозволяє створити апертуру на вершині приблизно такого ж радіусу.

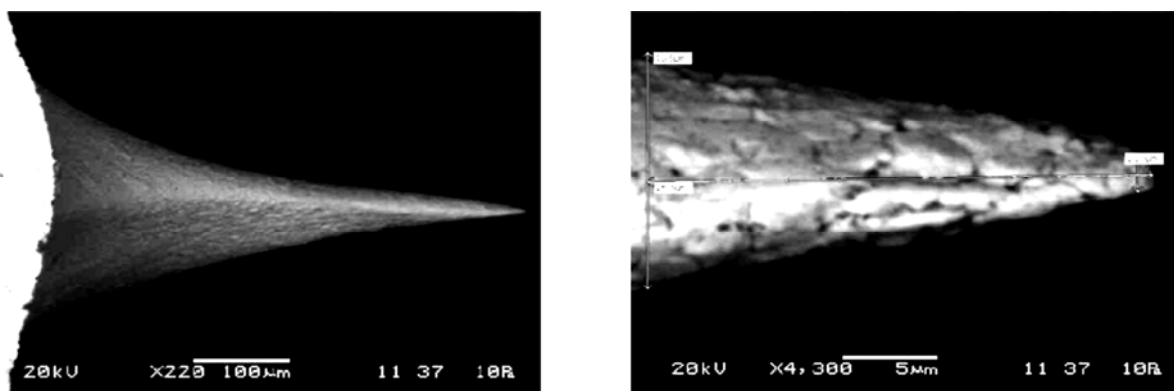


Рис. 1.15. Зображення ІЧ-зонду (НЦВО РАН, Росія), отримані за допомогою електронного мікроскопу при різних збільшеннях

Датчики сили. Нині в СБОМ найбільше поширення отримав датчик сили на основі кварцового камертона. Ці датчики сили в основному використовуються з кварцовими оптоволоконними зондами. При цьому існують різні модифікації з'єднання кварцового камертона з оптоволоконним зондом. Використання зонду на основі ІЧ-оптоволокна в такій схемі не очевидне, оскільки механічні властивості ІЧ-оптоволокна значно відрізняються від таких для кварцового оптоволокна. Так, наприклад, модуль Юнга для кварцового оптоволокна складає 70 ГПа, а для оптоволокна на основі AgClBr – всього 0,14 ГПа, при цьому щільність кварцового оптоволокна дорівнює 2,20 г/см<sup>2</sup>, а волокна на основі AgClBr – 6,39 г/см<sup>2</sup> [34]. Таким чином, за механічними властивостями оптоволокно на основі AgClBr є значно менш пружним і значно важчим в порівнянні з кварцовим оптоволоконном.

Приклеювання ІЧ-зондів до кварцового камертона здійснювалося декількома методами. Перший метод – приклеювання через перемичку за аналогією з кварцовим оптоволоконном (рис. 1.16.а). При цьому використовувалося досить тонке оптоволокно фірми CeramOptec, яке для додаткового полегшення було заточене методом динамічного травлення з довжиною конуса порядку 10 мм.



а.

б.

в.

Рис. 1.16. Фотографії кварцового камертона з приклеєним загостреним ІЧ-оптоволоконном на основі AgClBr: а – через перемичку; б – до ніжки камертона; в – волокно обрізане

На рис. 1.16.б представлений варіант, коли оптоволокно приклеєне безпосередньо до камертона [30]. В обох випадках добротність такого

камертонного датчика дуже низька, що не дозволяє використати його в СБОМ. Для полегшення камертона довга частина оптоволокна відрізається (рис. 1.16.в). Добротність в цьому випадку значно краще.

В якості альтернативних варіантів створення датчика сили можна розглядати варіанти на основі біморфних п'єзоелементів [32]. Був виготовлений також датчик сили на основі біморфного п'єзокерамічного елемента та ІЧ-зонду. На рис. 1.17 представлений один з варіантів такого датчика.

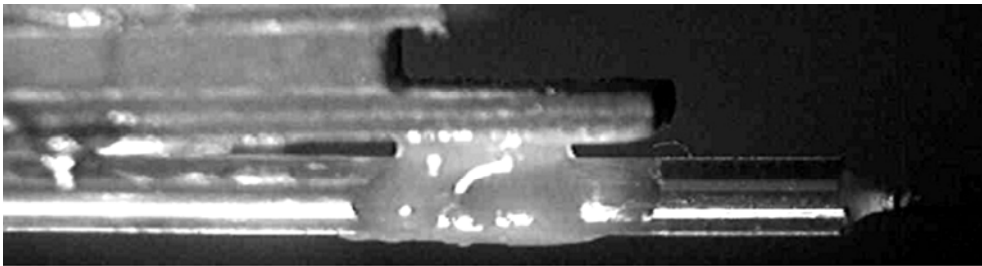


Рис.1.17. Фотографія біморфного п'єзокерамічного елемента з ІЧ-зондом

Надалі при реалізації п'єзокерамічного СБОМ необхідно приділити особливу увагу альтернативним варіантам реалізації ІЧ-зондів. Серед цих варіантів слід згадати оптоволокно на основі халькогенідів, варіанти створення зондів на основі порожнистих світлопроводів (наноіпетки) або кремнієвих порожнистих зондів типу воронки. Представляє також інтерес варіант реалізації ІЧ-зонда на основі призми з ІЧ-матеріалу, що може бути отримана шляхом сколювання гострого кута прямокутної заготовки [36]. Такий варіант зонда добре зарекомендував себе у видимому діапазоні спектру при використанні призми з кварцу.

### 1.3. Іонно-польна мікроскопія

Мікроскопічна техніка, що має роздільну здатність, яка наближається до міжатомних відстаней, це іонно-польна мікроскопія. Іонно-польна мікроскопія була винайдена Е. Мюлером (нім. E.Müller) у 1951 році [37].

Принципова перевага іонного мікроскопа перед електронним полягає в тому, що маса іона у багато разів більше маси електрона, тому дебройлевська довжина хвилі за формулою  $\lambda = \frac{h}{mv}$ , у такої частки виявляється в стільки ж разів менше (при однаковій прискорюючій напрузі), що теоретично повинно привести до відповідного збільшення роздільної здатності.

Нині створено лише декілька дослідних зразків іонних мікроскопів. Річ у тому, що отримання зображення в іонному мікроскопі відбувається в дуже специфічних умовах: бомбардування поверхні важкими іонами призводить до спотворення досліджуваної поверхні, відбувається швидке «залікування» вакансій, відрив атомів, що виступають, і тому подібне, що призводить до отримання рівномірної картини з ідеально впорядкованим розташуванням атомів [38]. Дослідження живих об'єктів за допомогою такого мікроскопа неможливе. Крім того, під дією інтенсивного іонного пучка відбувається руйнування люмінофора екрану.

Установка для польної іонної мікроскопії схематично показана на рис. 1.18.а.

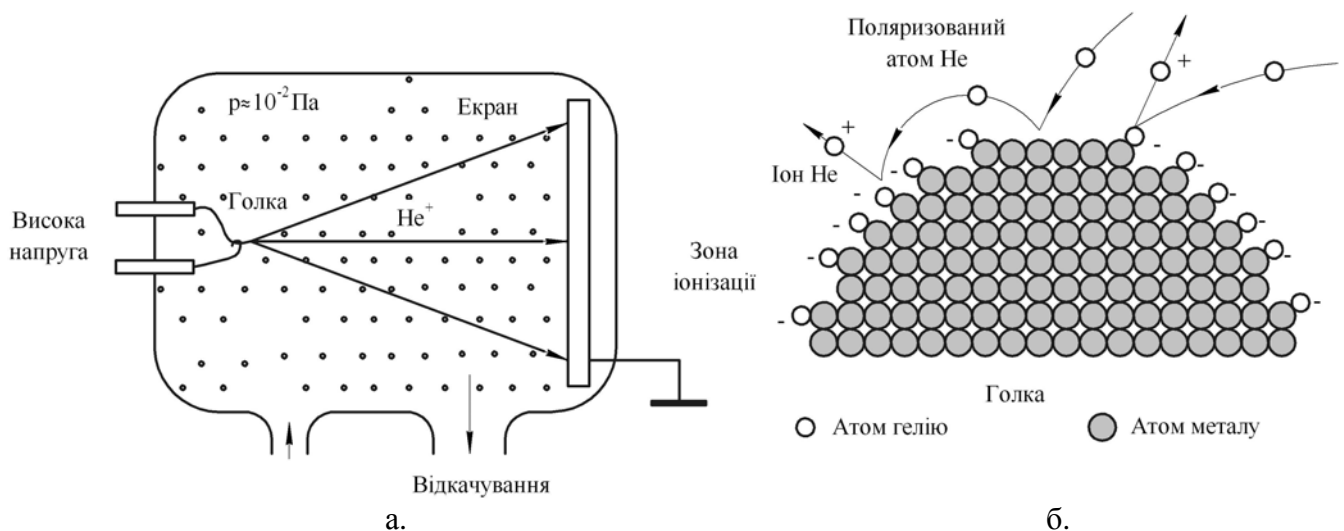


Рис. 1.18. Експериментальна установка для польної іонної мікроскопії (а); схематична діаграма, що ілюструє процес отримання зображення в мікроскопі (б) [39]



Основними її елементами, які поміщаються у відкачувану камеру, служать зразки у вигляді гострих голок, що знаходяться під високим позитивним потенціалом (1...10 кеВ), і флуоресцентний екран, що в сучасних установках замінений на мікроканалну пластину. Камера заповнена «зображуючим» газом, зазвичай гелієм або неоном при тиску від 0,133...0,00133 Па. Зразок охолоджується до низьких температур (~20...80 К).

Позитивним електродом і одночасно об'єктом, поверхня якого зображується на екрані, служить вістря тонкої голки. Атоми газу, що заповнює внутрішній об'єм приладу, іонізуються в сильному електричному полі поблизу поверхні вістря, віддаючи йому свої електрони. Позитивні іони, що виникли внаслідок цього, отримують під дією поля радіальне (перпендикулярне поверхні вістря) прискорення, і спрямовуються до флуоресціюючого екрану (потенціал якого негативний), бомбардуючи його. Яскравість кожного елементу екрану пропорційна щільності іонного струму, що приходить на нього. Тому розподіл яскравості на екрані відтворює у збільшеному масштабі розподіл вірогідності виникнення іонів поблизу вістря.

Масштаб збільшення  $m$  дорівнює відношенню радіусу екрану  $R$  до радіусу кривизни вістря  $r$ :  $m = R/r$  (чим тонше вістря, тим більше збільшення).

Поблизу вістря електричне поле неоднорідне – над прошарками кристалічної ґратки або окремими атомами, що виступають, його локальна напруженість збільшується: на таких ділянках вірогідність іонізації вище і кількість іонів, що утворюються в одиницю часу, також більше. На екрані ці ділянки відображаються у вигляді яскравих точок (рис. 1.19).

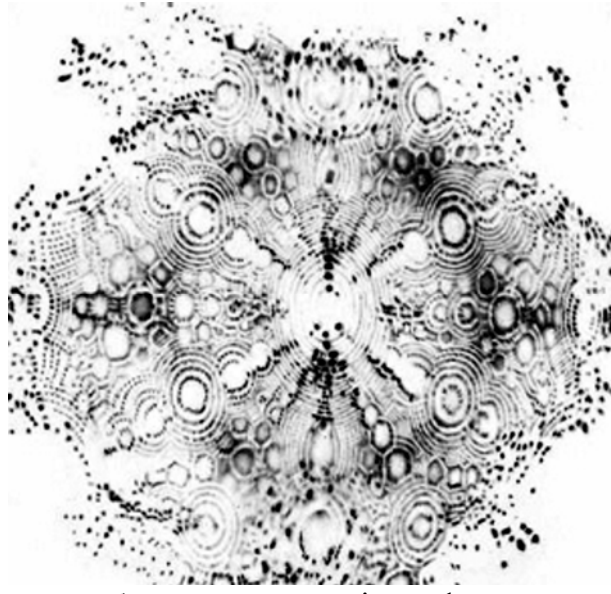


Рис. 1.19. Інверсне зображення поверхні вольфрамового вістря радіусом 950 Å при збільшенні в  $10^6$  разів при температурі 22 К

Утворення контрастного зображення поверхні визначається наявністю у неї локального мікрорельєфу. За допомогою іонного проектора за рахунок роздільної здатності окремих атомів (світлі точки на кільцях) можна розрізнити бісерно-ланцюжкову структуру східців кристалічної ґратки. Іонний струм, а отже, контрастність зображення збільшується з підвищенням тиску газу, який в іонному проекторі зазвичай не перевищує приблизно 0,133 Па.

Зображуючий газ поблизу голки поляризується в полі, а оскільки поле неоднорідне, то поляризовані атоми газу притягуються до поверхні голки. Адсорбовані атоми можуть іонізуватися за рахунок тунелювання електронів в голку, а іони, що утворилися, прискорюються полем у бік екрану, де і формується зображення поверхні-емітера. Роздільна здатність польного мікроскопа визначається термічною швидкістю зображуючого іона і при охолодженні голки до низьких температур може складати до 1 Å, тобто мати атомний дозвіл.

Обмеження щодо матеріалу голки те ж, що і для польного емісійного мікроскопа. Внаслідок цього більшість досліджень за допомогою польного іонного мікроскопа пов'язана з тугоплавкими металами (W, Mo, Pt, Ir).

Найбільш вагомими результатами, отриманими за допомогою польної іонної мікроскопії, відносяться до дослідження динамічної поведінки поверхонь і поведінки атомів на поверхні. Предметом вивчення служать явища адсорбції і десорбції, поверхнева дифузія атомів і кластерів, рух атомних східців, рівноважна форма кристала тощо.

У іонно-польному мікроскопі на металеву голку з гострим кінчиком, який знаходиться в камері з високим вакуумом, подається позитивний потенціал. Електричне поле та його градієнт поблизу вістря дуже великі, так що залишкові молекули газу при наближенні до нього іонізуються, передаючи електрони голці, а самі заряджаються позитивно. Ці газоподібні катіони відштовхуються від голки і летять від неї уздовж ліній електростатичного поля на розташовану поблизу фотопластину, на якій при зіткненнях створюються засвічені точки, рис. 1.20.

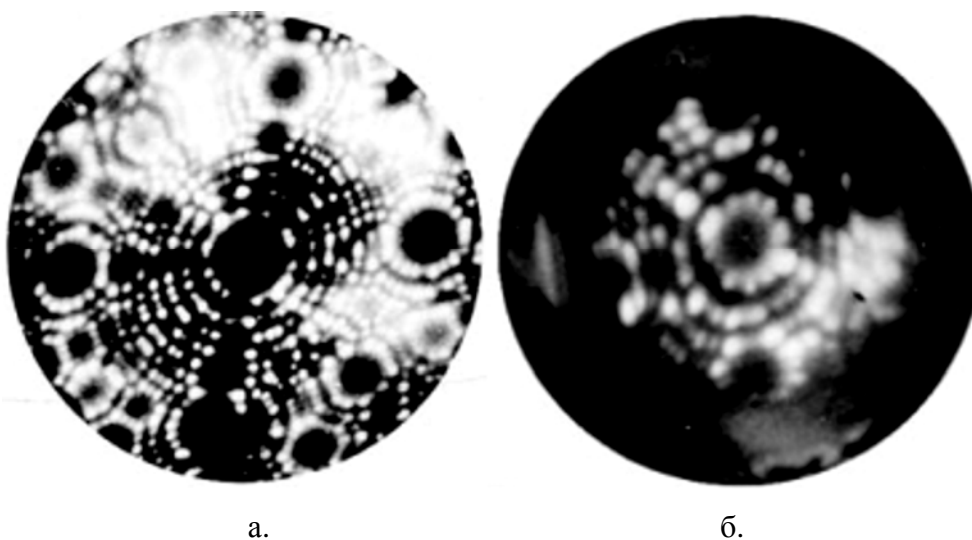
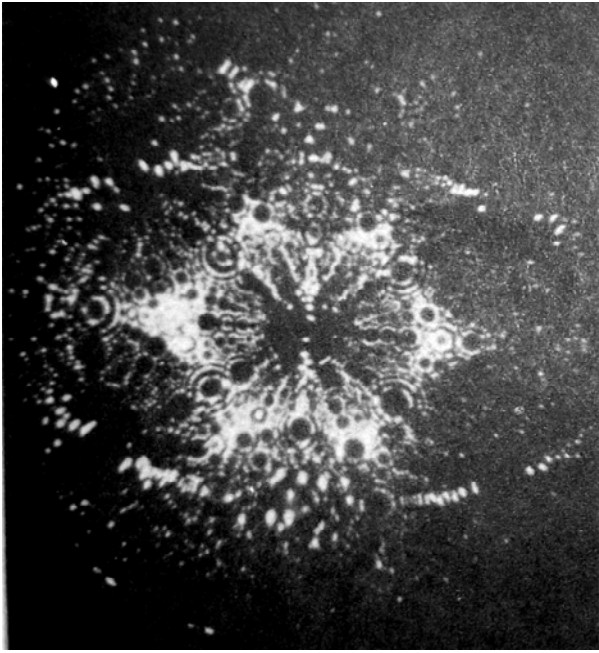
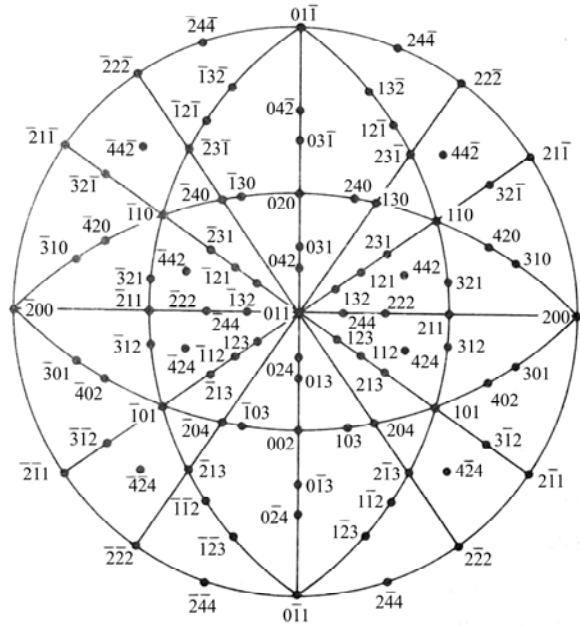


Рис. 1.20. Польне іонно-мікроскопічне зображення STM зонду до (а) і після (б) високопольного загострення

Кожна точка на пластинці відповідає атому на кінчику зонду, так що розподіл точок на фотопластині є сильно збільшеним зображенням розподілу атомів на вершині голки. На рис. 1.21 показаний іонно-польний мікроснімок вольфрамової голки [40].



а.



б.

Рис. 1.21. Іонно-польний мікроснімок (а) кінчика вольфрамової голки, розшифрований за допомогою стереографічної проекції (б) кубічного кристалу в напрямі [011]

Різновидом іонного мікроскопа можна вважати іонний проектор – безлінзовий іонно-оптичний прилад для отримання збільшеного в декілька мільйонів разів зображення поверхні твердого тіла. Принципова схема іонного проектора показана на рис. 1.22.

Іонний проектор широко застосовується для дослідження атомної структури чистих металів і різних сплавів та її зв'язку з їх механічними властивостями; дослідження будь-яких дефектів в кристалах, зокрема, дислокацій і ушкоджень, викликаних радіоактивним опроміненням; дослідження впливу способів обробки, наприклад пластичних деформацій, на властивості матеріалів. З його допомогою вивчають процеси корозії, адсорбції і десорбції, властивості тонких плівок, нанесених на поверхню металу. Нині ведуться роботи,

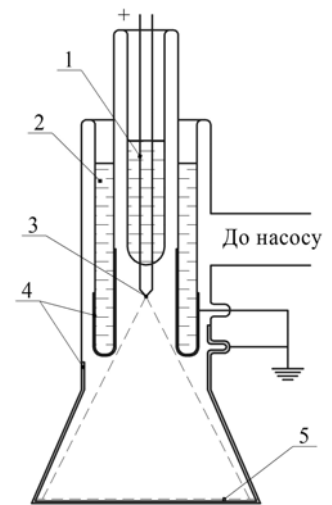


Рис. 1.22. Схема іонного проектора:  
1 - рідкий водень;  
2 - рідкий азот;  
3 - вістря; 4 - кільце, що проводить;  
5 - екран

що мають на меті вивчення за допомогою іонного проектора структури біологічних молекул. Роздільна здатність іонного проектора складає  $2 \dots 3 \text{ \AA}$ .

#### 1.4. Електронна мікроскопія високої роздільної здатності, що працює на просвітлення

Електронний пучок можна використати не лише для отримання кристалографічної інформації про поверхню наночастки, але й для створення зображення поверхні. Таку роль він має в електронному мікроскопі [41].

У електронному мікроскопі, що просвічує, електрони з деякого джерела, наприклад, електронної гармати, потрапляють на зразок, розсіюються при проходженні крізь нього, фокусуються об'єктивною лінзою, проходять крізь збільшувальну (проекторну) лінзу і, нарешті, створюють шукане зображення. Цю послідовність можна побачити на рис. 1.23 при розгляді зліва направо.

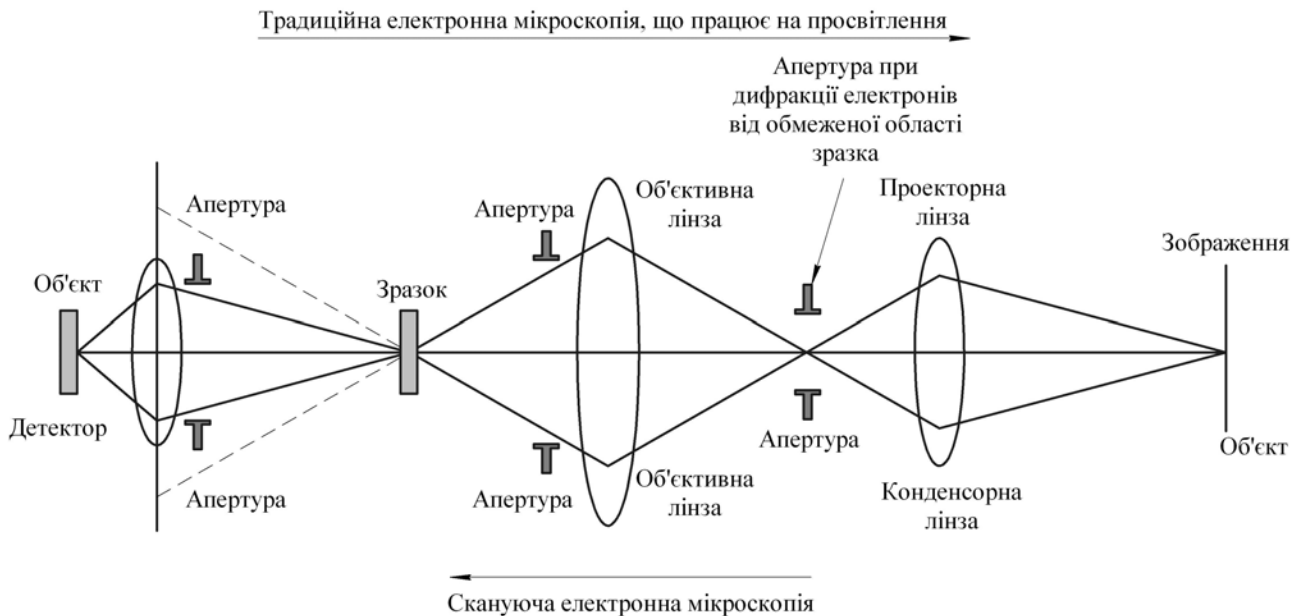


Рис. 1.23. Схема проходження в традиційному електронному мікроскопі, що працює на просвіт (шлях згори) та скануючому електронному мікроскопі, що працює на просвіт (шлях знизу). Вказані положення апертур при дифракції електронів від обмеженої області зразка та зразка, а також об'єктивної, проекторної чи конденсорної лінз

Довжина хвилі електронів (хвилі де Бройля) у падаючому пучку виражається формулою (1.1), яку зручніше використати у вигляді:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{0,0388}{\sqrt{U}}, \quad (1.1)$$

де  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – стала Планка;  $m$ ,  $e$  – відповідно, маса та заряд електрона ( $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $U$  – прискорююча напруга, кВ.

Якщо ж присутні віддалені один від одного важкі атоми, то вони дають основний вклад в розсіювання з середнім кутом розсіювання  $\theta \sim \lambda/d$ , де  $d$  – середній діаметр таких атомів. Для прискорюючої напруги 100 кВ і середнього діаметру атомів 0,15 нм отримуємо  $\theta \sim 0,026$  радіан, або  $1,5^\circ$ . Зображення формується внаслідок того, що різні атоми розсіюють і поглинають швидкі електрони з різною ефективністю. Коли окремі атоми важких елементів знаходяться на відстані, більшій за декілька параметрів ґратки, їх можна в деяких випадках розділити цією методикою.

Електрони набагато сильніше взаємодіють з речовиною, ніж рентгенівські промені або нейтрони з порівняною енергією або довжиною хвилі. Для звичайного пружного розсіювання електронів з енергією  $\sim 100$  кеВ середня відстань, яку проходить електрон між двома актами розсіювання в речовині, що називається довжиною вільного пробігу, складає від декількох десятків нанометрів (для легких атомів) до сотень нанометрів (для важких атомів). Кращі результати електронна мікроскопія дає для плівок з товщиною, порівнянною з довжиною вільного пробігу [42]. Істотно тонші плівки розсіюють занадто мало для отримання корисних зображень, тоді як в товстих плівках переважає багатократне розсіювання, що розмиває зображення і робить його важко інтерпретованим.

На електронному мікроскопі, що працює на просвітлення [43], можна отримувати зображення і за допомогою електронної дифракції від обмеженої області, якщо розмістити апертуру в пучок між об'єктивною і проекторною лінзами, як показано на рис.1.23. Основна частина електронного пучка, що пройшов крізь зразок, складається з електронів, що взагалі не зазнали розсіювання. У цьому пучку також присутні електрони, що втратили частину енергії через непружне розсіювання без зміни напрямку польоту, і електрони, відбиті від різних кристалографічних площин. Для отримання зображення на світлому полі, апертура вводиться так, щоб крізь зразок проходив тільки основний не відхилений пучок, як показано на рис. 1.24.

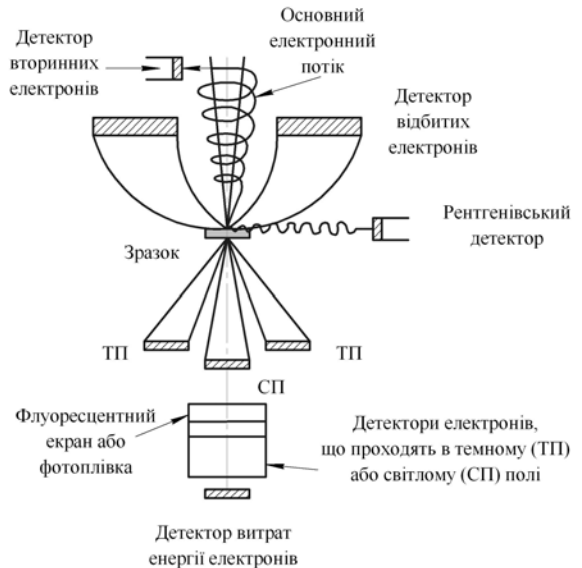


Рис. 1.24. Розташування детекторів сигналу в колоні електронного мікроскопу

Зображення на світлому полі спостерігається на детекторі або екрані. Деталі зображення в темному полі залежать від конкретного променя (конкретної кристалографічної площини), вибраної для отримання зображення.

Для збільшення кількості інформації, що отримується зі знімка, і вивчення деталей, інтенсивність яких близька до шуму, можна використати спеціальні прийоми обробки зображень. Якщо провести обробку зображення високоефективним методом швидкого перетворення Фур'є, можна отримати інформацію, аналогічну результату такого перетворення для звичайної дифракційної картини. Приклад переваги обробки зображень показаний на ряді зображень наночастки нікелю в діоксиді кремнію субстраті на рис. 1.25.

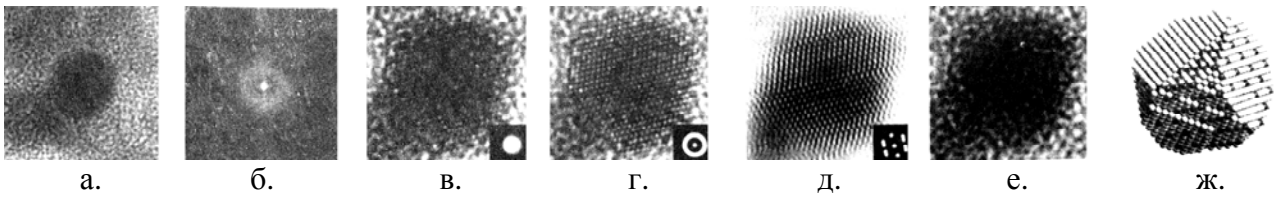


Рис. 1.25. Обробка зображення часток Ni на SiO<sub>2</sub> субстраті з електронного мікроскопа, що працює на просвітлення: а – початкове зображення, б – просторове швидке перетворення Фур'є знімка (а), в – зображення, отримане з апертурним фільтром, показаним на врізанні, г – подальша обробка зображення з іншим апертурним фільтром, показаним на врізанні, д – остаточне зображення, е – зображення SiO<sub>2</sub> субстрату, отримане відніманням зображення частки, ж – модель наночастки, відтворена на основі отриманих даних

В пучку присутні також електрони, що випробували в зразку непружні зіткнення і що втратили енергію, витрачену на створення збуджень в зразку. Це може статися при збудженні коливань атомів, що знаходяться біля траєкторії прольоту електрона, і, отже, збудженні фононів, що поширюються кристалом. Якщо зразок металевий, електрон може випробувати непружне розсіювання через колективне збудження в електронному газі в зоні провідності. Третім дуже важливим джерелом непружного розсіювання служить генерація одноелектронних збуджень атомів. Цей процес може зачіпати внутрішні електронні оболонки атомів, наприклад, може статися перекидання електрона з  $K$  ( $n = 1$ ) або  $L$  ( $n = 2$ ) рівня на більш високий квантовий рівень атома, в зону провідності або взагалі вибивання цього електрона із зразка (іонізація). Менші втрати енергії можуть статися при перекиданні електрона з валентної зони напівпровідника в зону провідності. Таке збудження може релаксувати за допомогою переходу електрона в основний стан з випусканням світла. Характеристики цього вторинного випромінювання часто можуть дати корисну інформацію про зразок. Цей тип переходів використовується у багатьох розділах електронної спектроскопії. Цю методику можна використати для дослідження поверхні, оскільки глибина проникнення електронів в зразок мала.



Аналіз структури наноматеріалів за допомогою електронної мікроскопії високого розрізнення, що працює на просвітлення (ПЕМ ВР). До наноматеріалів, за різними оцінками, відносяться об'єкти з розміром зерен менше 100 або менше 20 нм [44, 45], проте нещодавно були отримані матеріали з розміром нанокристалітів менше 1 нм [46-49].

Це значно утрудняє аналіз структури і фазового складу наноструктурних матеріалів. Середній розмір нанокристалітів зазвичай визначають або з напівширини дифракційних ліній на рентгенограмі за формулою Дебая-Шерера або за методом темнопольних зображень. Проте перший метод, особливо у разі наноструктур, може призводити до значних похибок внаслідок ефекту розширення дифракційних максимумів та їх складної форми. Це пов'язано з впливом цілого ряду чинників – суперпозиції дифракційних ліній від декількох фаз, присутності нанокристалітів змінного складу з різними параметрами кристалічної ґратки, наявності макро- і мікронапружень. Розмір нанокристалітів, визначений за методом темнопольних зображень, добре підтверджується прямими спостереженнями при проведенні електронної мікроскопії високого розділення, що працює на просвітлення.

Проте слід пам'ятати, що у разі використання масштабу близько 1 нм і менше розмір кристалітів співпадатиме з розміром світлих областей на темнопольному зображенні, що відповідають аморфному контрасту, а це не дозволить однозначно інтерпретувати результати. Розмір цих областей зазвичай складає 0,5...1,5 нм і залежить від дефокусування. Відмітимо, що в літературі немає однозначної відповіді на питання, який матеріал, виходячи з експериментально отриманих результатів, слід дійсно вважати аморфним. Так, в роботі [50] були представлені докази нанокристалічної структури «аморфного» германію в припущенні, що розмір нанокристалітів складає 1,4 нм, тоді як в роботі [51] для коректного опису цих матеріалів було запропоновано розглядати структуру як нерегульовану.

ПЕМ ВР є потужним інструментом для визначення кристалічної структури окремого зерна. У більшості випадків на зображенні високого розділення спостерігається періодичний смужчастий контраст, який може дати детальну інформацію про орієнтування кристала. Сучасні мікроскопи, які працюють за прискорюючої напруги 200...400 кВ, мають роздільну здатність 1,5...1,9 Å, що дозволяє спостерігати двомірний контраст від нанокристаліту, який знаходиться у відбиваючому положенні. У комбінації з іншими методами, такими, наприклад, як термодинамічні розрахунки, рентгенофазовий аналіз, спектроскопія енергетичних втрат електронів, ПЕМ ВР дозволяє ідентифікувати фазовий склад наноструктурних матеріалів [52]. Так, на рис. 1.26 представлена мікрофотографія високого розділення плівки  $\text{TiAlO}$ ,  $3\text{V}_{0,8}\text{N}_{1,2}$ , що показує окремий кристаліт  $\text{TiN}$  розміром 1,5 нм, орієнтований уздовж осі зони [001]. Значення кутів між площинами і міжплощинними відстанями є неспростовними доказами кристаліту з кубічною структурою.

Типовим прикладом наноструктурних матеріалів з лінійним масштабом в декілька нанометрів, є нанотрубки на основі графіту [53], нітриду бору [54] чи інших неорганічних з'єднань [55]. Середній розмір внутрішнього діаметру нанотрубок зазвичай складає 1 нм. Метод ПЕМ ВР дозволив встановити форму, структуру, число атомних шарів у бічних стінках і дефектну структуру вуглецевих нанотрубок [56, 57].

Зокрема, було отримано зображення високого розділення не лише одностінкових вуглецевих нанотрубок, але і меж розділу між нанотрубками і стержнями на основі  $\text{SiC}$  і карбідів перехідних металів [58].

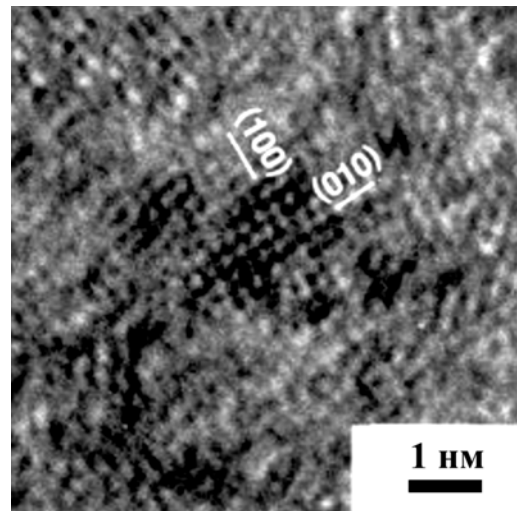


Рис. 1.26. Мікрофотографія високого розділення (вигляд зверху) плівки  $\text{TiAlO}$ ,  $3\text{V}_{0,8}\text{N}_{1,2}$ , що показує окремий кристаліт  $\text{TiN}$  розміром 1,5 нм, орієнтований уздовж осі зони [001]

В останні роки нанотрубки та фулерени все частіше стали робити не лише з вуглецю, але й з інших матеріалів. Детально описані структури нанотрубок на основі оксиду ванадію [59] та фулеренів на основі  $\text{MoS}_2$  [60]. Був виявлений [61] ряд специфічних особливостей атомної структури нанотрубок нітриду бору в порівнянні з вуглецевими нанотрубками: по-перше, переважно парне число трубчастих шарів; по-друге, переважне орієнтування осей нанотрубок уздовж напрямку [1010] (зигзагоподібне розташування графітних площин під кутом  $30^\circ$ ); по-третє, співіснування елементарних осередків в гексагональній і ромбоедричній конфігурації. Нещодавно вийшла збірка праць, в основному японських авторів, що містить прекрасний ілюстративний матеріал по ПЕМ ВР з мікрофотографіями нанотрубок C, BN і Pt, кластерів BN/C, фулеренів BN та  $\text{BC}_2\text{N}$ , ланцюжків кристалічних кремнієвих наносфер, квазікристалів, магнітної структури наночасток, а також різних нанокристалічних та наноструктурних матеріалів [62].

Наочним прикладом можливостей ПЕМ ВР в нанотехнологічних дослідженнях служить детальний опис  $sp^2$ -зв'язанного нітриду бору (турбостратний BN).

Відмітимо хороший збіг теоретичного зображення високого розділення, отриманого за допомогою зворотного Фур'є перетворення (рис. 1.27, д) і експериментального (рис. 1.27, в).

Виконання комп'ютерного моделювання є обов'язковою процедурою для інтерпретації зображень високого розділення. Хоча існують різні методи моделювання зображення високого розділення [44], загальний підхід полягає в наступному. Передбачається деяка мікроструктура об'єкту, виконується розрахунок зображення, отриманий результат порівнюється з експериментальною картиною, змінюється початкова мікроструктура об'єкту і так доти, поки розрахункове зображення точно не співпаде з експериментальним.

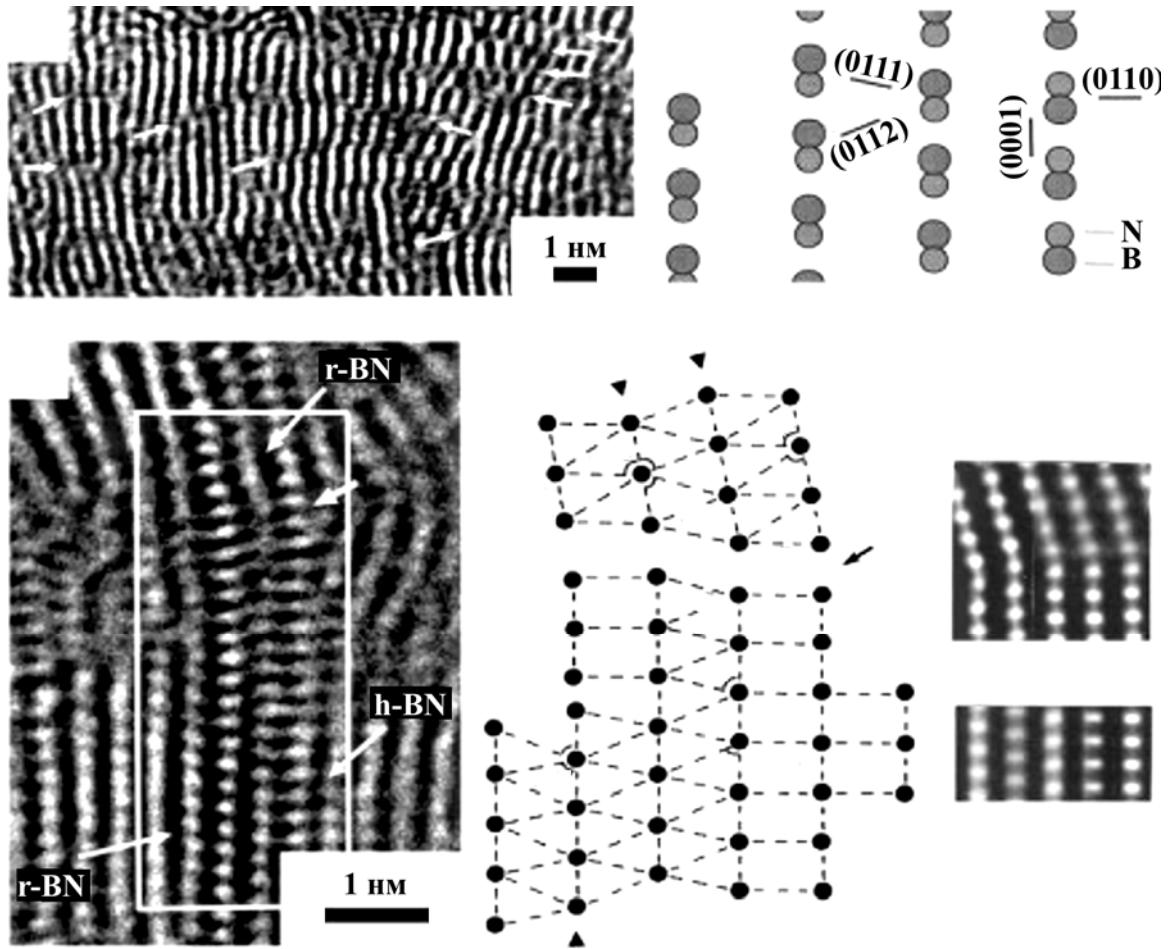


Рис. 1.27. Електронно-мікроскопічне зображення (а), що показує, що  $sp^2$ -зв'язаний BN складається з тонких підшарів завтовшки 0,5...3 нм, що ростуть паралельно поверхні підкладки (стрілками показані положення меж розділу підшарів); проекція розташування атомів на площині (б) [0001]; ПЕМ зображення високого розділення (в) (поперечний переріз), що показує структуру  $sp^2$ -зв'язаного BN (напрямок пучка, що падає, співпадає з напрямом [0112]); схематична діаграма (г), що показує кути між проекціями атомних площин на площину зображення; розраховане зображення (д) (товщина фольги 5 нм, дефокусування 90 нм) [63]

Складність цієї процедури полягає в тому, що зображення чутливе до наступних чинників: положення електронного пучка відносно об'єкту і оптичної осі приладу; товщини зразка, значення дефокусування об'єктивних лінз, хроматичної аберації, когерентності пучка і внутрішньої вібрації матеріалу. Для проведення коректних обчислень необхідно володіти по можливості повною інформацією як про зразок, так і про використовуваний мікроскоп, оскільки багато з цих параметрів використовуються в програмах

розрахунку. Кількісна обробка зображень високого розділення дає можливість зберігати зображення в комп'ютері в цифровому виді. Це дозволяє не лише відтворювати 3D-структуру матеріалу, але й здійснювати мікроскопію у власному комп'ютері, наприклад, отримувати електронну дифракцію або темнопольне зображення.

Ще одним цікавим напрямом застосування ПЕМ ВР є структурний аналіз біологічних об'єктів [64, 65]. Отримані дані включають розмір, морфологію і просторовий розподіл бактерій. Важливим етапом в розробці нових біоелектронних матеріалів стало спостереження спіралевидної кристалізації протеїнів на вуглецевих нанотрубках [65]. Велике число мікрофотографій високого розділення поверхневих шарів з кристалічними осередками бактерій міститься в роботі [66].

Проводилися також дослідження структури меж розділу і дислокаційної структури в наноматеріалах з допомогою ПЕМ ВР. Структура меж розділу досить часто аналізується за допомогою ПЕМ ВР, оскільки, з одного боку, цей метод забезпечує високу роздільну здатність на атомному рівні, а з іншого, межа розділу є ідеальним об'єктом. Якщо площини з низькими індексами в обох суміжних зернах строго паралельні поверхні фольги, то можна отримати практично ідеальне 2D-зображення і моделювати структуру за допомогою комп'ютера. На жаль, це досить окремий випадок і дослідник вимушений задовольнятися тим, що електронний промінь паралельний осі зони з низькими індексами тільки одного з суміжних зерен; в цьому випадку в сусідньому зерні може спостерігатися лише смугастий контраст від проекції атомних площин на площину зображення. Різні методи і підходи до аналізу структури меж розділу метал-кераміка викладені в роботі [67].

Одна з привабливих особливостей наноструктурних матеріалів полягає в тому, що джерела розмноження дислокацій не можуть існувати в нанокристалітах розміром менше 10 нм [68]. За даними [69], цей характерний розмір стосовно ряду металевих нанокристалів складає 2...24 нм. Наявні в

літературі експериментальні дані з цього питання є досить обмеженими і суперечливими. В той же час ПЕМ ВР є ідеальним інструментом для аналізу дефектів. Так, при вивченні структури плівок Ti-B-N з допомогою ПЕМ ВР відзначалося існування великої кількості внутрішніх крайових дислокацій в кристалітах розміром 5...15 нм [70]. При зменшенні наномасштабу дислокації усередині нанокристалітів як правило не спостерігаються, хоча на межах розділу часто є присутніми дислокації невідповідності, що призводять до появи полів далекої дії пружного напруження в наноматеріалах [71].

ПЕМ ВР на поперечних зрізах. До наноматеріалів відносяться не лише матеріали з малим розміром зерен, але й багат шарові покриття з товщиною шарів від одиниць до декількох десятків нанометрів. Багат шарові покриття є новою категорією матеріалів для поліпшення механічних властивостей поверхні, в першу чергу твердості та зносостійкості. ПЕМ ВР на поперечних зрізах дозволяє отримувати інформацію про послідовність шарів, їх структуру, епітаксціальний зв'язок, дифузію між шарами, структуру меж розділу і дислокаційну структуру [72, 73]. Застосування цього методу стало можливим головним чином завдяки прогресу в приготуванні об'єктів для структурних досліджень. Хоча потрібне тривале і досить копітке приготування зразків за допомогою спеціальних методів і методик [74, 75], проте витрачений час може з лишком окупитися тією інформацією, яку вдасться отримати.

Для наочної демонстрації можливостей методу ПЕМ ВР на поперечних зрізах розглянемо два приклади. На рис. 1.28 показана структура плівки BN, отримана шляхом магнетронного розпилення мішені h-BN [63].

На мікрофотографії видно, що структура плівки складається з аморфного шару завтовшки 6 нм, текстурованого шару sp<sup>2</sup>-зв'язанного BN завтовшки 6 нм, і шару c-BN. ПЕМ ВР на поперечних зрізах також дозволяє аналізувати межу розділення покриття/підкладина, що дає можливість судити не лише про їх кристалографічний зв'язок, але і про механізм росту плівок.

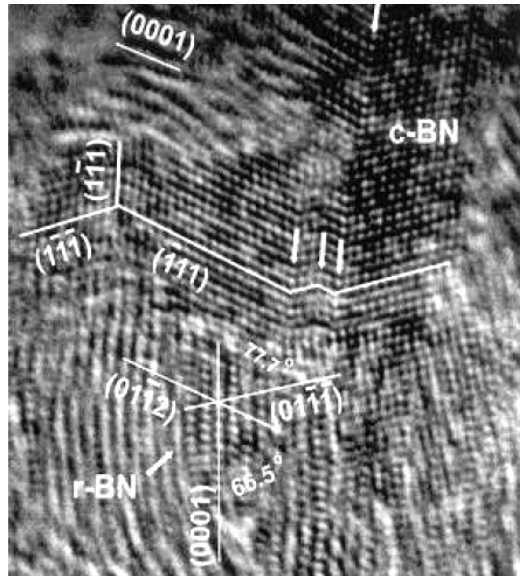


Рис. 1.28. Електронно-мікроскопічне зображення високого розділення (поперечний переріз), що показує кристалографію  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перетворення. Площини двійникування  $[111]$  c-BN паралельні базисними площинами  $sp^2$ -зв'язаного BN. Напрямок електронного пучка, що падає, співпадає з напрямом  $[110]$  (Si),  $[111]$  (c-BN),  $[0112]$  (r-BN) [76]

Відомо, що поверхня підкладки як правило не є атомарно плоскою і може містити різні нерівності (сходинки росту, дефекти поліровки тощо). У літературі є досить обмежене число даних щодо впливу нанорельєфа поверхні підкладки на морфологію тонких плівок, рис. 1.29 [77, 78].

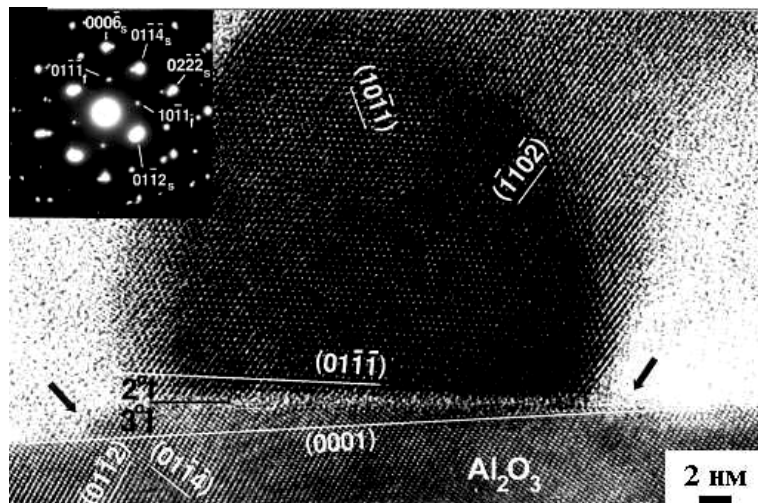


Рис. 1.29. Електронно-мікроскопічне зображення високого розділення (поперечний переріз), що показує зародження кристаліту  $\text{LiNbO}_3$  на плоскій терасі виступу, розташованого на поверхні підкладки сапфіра. Напрямок електронного пучка, що падає, співпадає з напрямом  $[0112]$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; бічні межі виступу показані стрілками [74]

Деякі додаткові можливості отримання зображень. Відносну просторову глибину деталей на зображенні можна оцінити за допомогою стереомікроскопії. Для цього отримують два знімки з однієї і тієї ж ділянки, що повернуті один відносно одного не менше, ніж на  $5^\circ$ , і розглядають отримані картинки за допомогою стереопроєктора. У разі, коли дослідник має справу з багатофазним матеріалом, який містить декілька фаз з близькими параметрами ґраток, корисним може виявитися застосування методу 212D [79]. Якщо спостерігати два темнопольні зображення, отримані при різних установах фокусу, через стереопроєктор, то можна розрізнити різні фазові складові на різних глибинах. Проте слід пам'ятати, що метод 212D не відбиває реального просторового положення фаз.

З появою мікроскопів, обладнаних автоелектронною емісійною гарматою, все більше значення набуває метод електронної голографії [80]. На відміну від звичайного ПЕМ, при отриманні голографічного зображення записуються як амплітуда, так і частота електронного пучка; таким чином, зберігається повна інформація про об'єкт. Проте слід зазначити, що інтерпретація інтерференційної картини не є тривіальним завданням. Інформацію про поверхню матеріалу можна отримувати з допомогою ПЕМ в скануючому режимі або методу «топографічного контрасту». Скануюча ПЕМ не вимагає приготування тонкої фольги, проте поверхня матеріалу має бути відносно плоскою і не містити домішок або оксидного шару. До переваг методу слід віднести можливість дослідження поверхні при нагріві або охолодженні [81]. Додаткова інформація може бути отримана за допомогою зображення, сформованого вторинними або назад розсіяними електронами в скануючому ПЕМ режимі.

Останніми роками помітний значний прогрес в аналізі структури наноматеріалів за допомогою методу ПЕМ ВР. Цей прогрес пов'язаний з розробкою не лише нових мікроскопів таких, наприклад, як мікроскопи з



автоелектронною емісійною гарматою, але і нових методів приготування тонкої фольги та комп'ютерного моделювання зображень високого розділення.

ПЕМ ВР ефективно використовується для аналізу структури різних матеріалів: металів, сплавів, кераміки, полімерів, нанотрубок, фулеренів, наноструктурних і багат шарових тонких плівок, різних біологічних об'єктів. Можливості методу значно розширюються з використанням «аналітичної електронної мікроскопії», що об'єднує унікальні можливості зображення високого розділення і хімічного аналізу (рентгенівській енергодисперсійній спектроскопії і спектроскопії енергетичних втрат електронів) з локальністю до 1 нм. Дослідження структури меж розділу фактично виділилося в самостійний напрям ПЕМ ВР. Очікується, що подальші електронно-мікроскопічні дослідження високого розділення в області наноструктурних матеріалів приведуть до нових цікавих наукових результатів і технологічних розробок.

### 1.5. Скануюча тунельна мікроскопія

Робота скануючого тунельного мікроскопа (СТМ, STM – Scanning Tunneling Microscope) заснована на реєстрації надзвичайно малих тунельних струмів ( $I_t \sim 1 \dots 10$  нА), обумовлених квантовими ефектами, що виникають між металевим зондом і зразком, що знаходяться на відстані  $z \sim 10$  Å при прикладанні між ними невеликої напруги ( $U = 0,01 \dots 10$  В), рис. 1.30 [82-87].

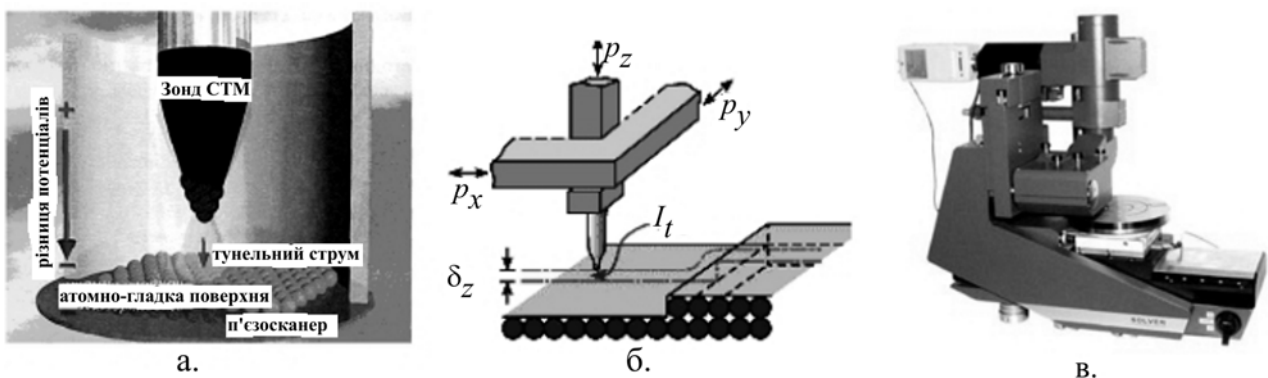


Рис. 1.30. Принцип реалізації скануючої тунельної мікроскопії: а – загальна схема роботи СТМ; б – принцип дії СТМ:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  – п'єзоелементи;  $z$  – відстань між вістря-зондом і зразком;  $I_t$  – тунельний струм; в – загальний вигляд СТМ серії Solver (NT-MDT, Росія)

Виникнення тунельних струмів (ефект тунелювання) обумовлено квантовим ефектом переходу часток (електронів) крізь область, заборонену класичною механікою (потенційний бар'єр). У СТМ цією областю є проміжок між вістрям голки і найближчою точкою поверхні зразка. Принцип дії скануючого тунельного мікроскопа кардинально відрізняється від усіх попередніх методик, що застосовувалися у фізиці поверхні, і полягає в наступному.

Взагалі СТМ можна розглядати як поєднання трьох концепцій: сканування, тунелювання і локального зондування. Саме сканування, як засіб відображення об'єкту, широко застосовується і в інших типах мікроскопів, наприклад в растровому електронному мікроскопі, а також в телевізійній техніці, а електронне тунелювання з успіхом використовувалося для вивчення фізичних властивостей твердого тіла задовго до появи СТМ (як і контактна спектроскопія). Усе це робить СТМ унікальним мікроскопом, який не містить лінз (тобто зображення не спотворюється через аберації), енергія електронів, що формують зображення, не перевищує декількох електрон-вольт (тобто менше енергії типового хімічного зв'язку), що забезпечує можливість неруйнівного контролю об'єкту, тоді як в електронній мікроскопії високого розділення вона досягає декількох кілоелектронвольт і, навіть, мегаелектронвольт, викликаючи утворення радіаційних дефектів.

Тонке металеве вістря, змонтоване на електромеханічному приводі (X, Y, Z-позиціонері, п'єзосканері), служить зондом – робочим інструментом для дослідження ділянок поверхні зразка, рис. 1.30, а, б. Коли вістря підводиться до поверхні на відстань не більше  $10 \text{ \AA}$ , то при прикладенні між вістрям і зразком напруги (від 0,01 до 10 В) через проміжок  $\Delta z$  починає протікати тунельний струм ( $I_t \sim 1 \dots 10 \text{ нА}$ ). Величина тунельного струму експоненціально залежить від відстані між зондом і зразком, тобто при збільшенні відстані лише на 0,1 нм сила струму зменшується майже в 10 разів. Саме це забезпечує високу роздільну здатність мікроскопа. Завдяки реалізації тунельного ефекту СТМ

дозволяють спостерігати і контролювати положення окремих атомів, тобто працювати з точністю до долей нанометра. У СТМ можлива реалізація двох режимів: при вимірюванні тунельного струму і підтримці постійної відстані  $\Delta z$  від вістря до поверхні зразка (режим постійної висоти вістря голки) або при вимірюванні зміни положення вістря (тобто відстані до поверхні зразка) при постійному тунельному струмі (режим постійного струму СТМ), рис. 1.31.

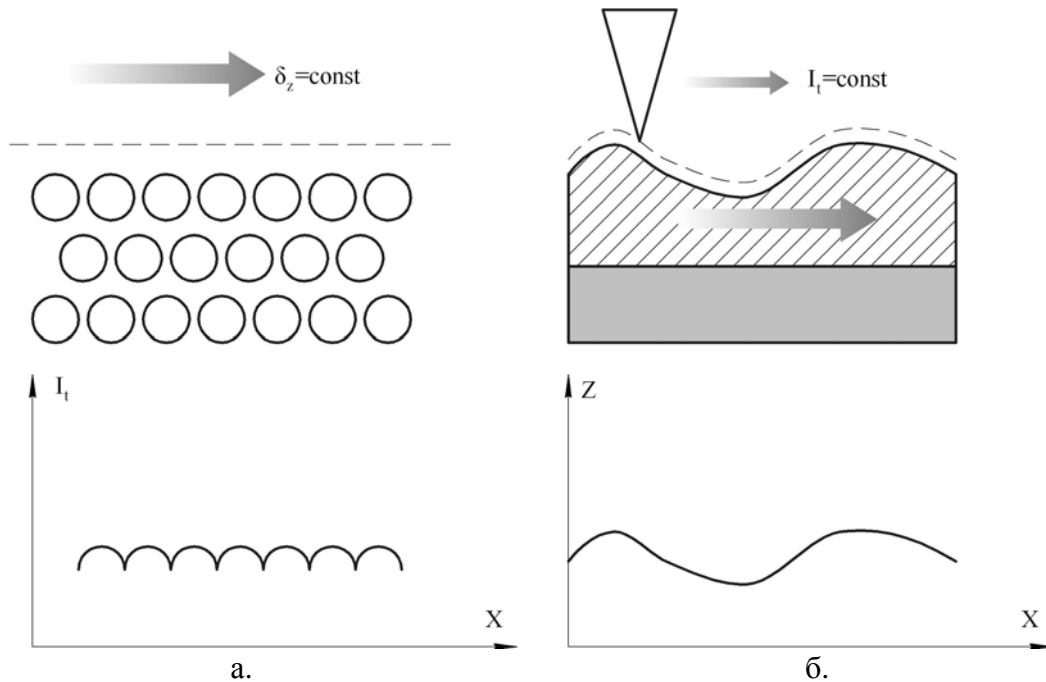


Рис. 1.31. Принципи формування зображення в СТМ в режимі постійної відстані від зонду до поверхні (а) і в режимі постійного тунельного струму (б)

У кожного з режимів є свої позитивні та негативні сторони. Режим постійної висоти відрізняється експресністю, проте корисна інформація може бути отримана тільки з атомарногладких поверхонь; режим постійного струму вимагає більшого часу, але дозволяє досліджувати нерегулярні поверхні. Цей режим використовується частіше.

Конструкція сучасних маніпуляторів – п'єзоелементів забезпечує діапазон переміщень зонду до 100...200 мкм в площині (з точністю в долі ангстрема) і до 5...12 мкм – по висоті (з точністю в соті долі ангстрема). Інформація відстежується комп'ютером і програмно відображається, щоб дослідник міг побачити на екрані об'єкт з потрібною роздільною здатністю.

В цілому СТМ, що поєднує концепції сканування, тунелювання і локального зондування, є унікальним мікроскопом, який не містить лінз. Можливі різні варіанти СТМ: ті, що працюють на повітрі та у вакуумі, низькотемпературні СТМ та ті, що працюють в умовах кімнатних температур.

Основна сфера застосування СТМ – фізика поверхні твердих тел. Вже перші експерименти щодо дослідження поверхні золота Au [100], відносно якої з отриманих даних було відомо, що вона випробовує реконструкцію  $1 \times 2$ , дозволили спостерігати різні надструктури і сходинок моноатомної висоти (рис. 1.32), що безперечно свідчило про високу роздільну здатність приладу, яка досягає декількох ангстремів (самі дослідники чекали отримати геометричний дозвіл по площині спостереження не більше  $45 \text{ \AA}$ ).

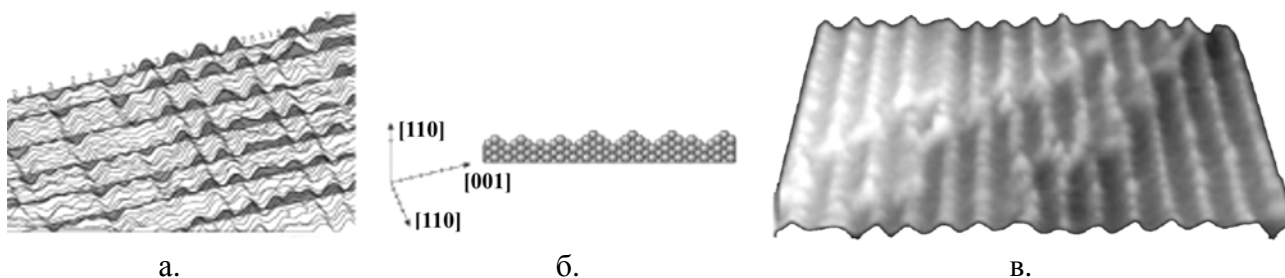


Рис. 1.32. СТМ-зображення поверхні золота Au [110]: а – зображення, отримане в режимі лінійної шкали, на якому виразно видно ряди атомів і в той же час спостерігається певне розупорядкування: вузькі смуги з реконструкцією  $1 \times 2$  перемішані із смугами  $1 \times 3$  і  $1 \times 4$  (показані цифрами), а також з лініями східців; б – структурна модель поверхні Au [110]; в – атомна структура поверхні Au [110], що спостерігається в режимі «сірої» шкали

Так, в руках вчених з'явився унікальний інструмент, що дозволяє спостерігати на поверхні окремі атоми. Але щоб переконати широкі кола наукової громади в тому, що отримувані дані є реальними експериментальними результатами, а не даними комп'ютерного моделювання, знадобилося провести дослідження поверхні кремнію.

Дуже важливо, що окрім дослідницьких функцій, скануюча тунельна мікроскопія може виконувати ще і функції активні – конструювання наноструктур. Тунельний мікроскоп при усіх його перевагах має істотний

недолік – заснований на тунельному ефекті, він може застосовуватися тільки для вивчення матеріалів, що добре проводять електричний струм. Цього недоліку позбавлені атомно-силові мікроскопи.

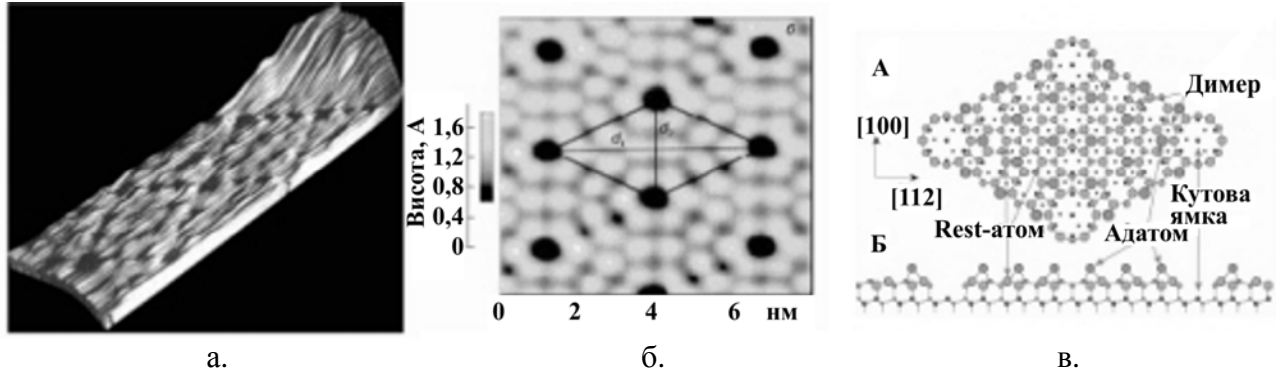


Рис. 1.33. СТМ-зображення реконструйованої поверхні кремнію Si [111] – 7×7: а – рельєф поверхні, отриманої із записів осцилограм напруги  $V_z$ ; напруга зміщення  $V_s = +2,9$  В; б – СТМ-зображення такої ж поверхні, але отримане в режимі «сірої» шкали після фільтрації сигналу і його математичної обробки;  $V_s = +1,96$  В, тунельний струм  $I_t = 4 \cdot 10^{-10}$  А. Чорним ромбом виділений елементарний осередок, усередині якого знаходиться 12 адатомів; в – DAS-модель реконструкції (А – вигляд згори, Б – вигляд збоку); Елементарний осередок містить 12 адатомів та 9 димерів

## 1.6. Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія (АСМ, АФМ – atomic force microscopy) заснована на зміні сил тяжіння і відштовхування, які виникають при наближенні вістря зонду до поверхні зразка на міжатомні відстані та є результатом взаємодії електронних орбіталей атомів зонду і зразка [88-92]. Голка-зонд має форму конуса або піраміди і виконується найчастіше з алмазу (можуть бути також застосовані фулеренова, кремнієва голка, голка з нанотрубок).

У міру наближення голки до поверхні її атоми притягуються до атомів зразка. Сили тяжіння зростатимуть доти, поки голка і поверхня не зблизяться настільки, що їх електронні хмари почнуть відштовхуватися електростатично. При подальшому зближенні електростатичне відштовхування експоненціально

послабляє силу тяжіння. Ці сили урівноважуються на відстані між атомами близько 2 нм, рис. 1.34, а.

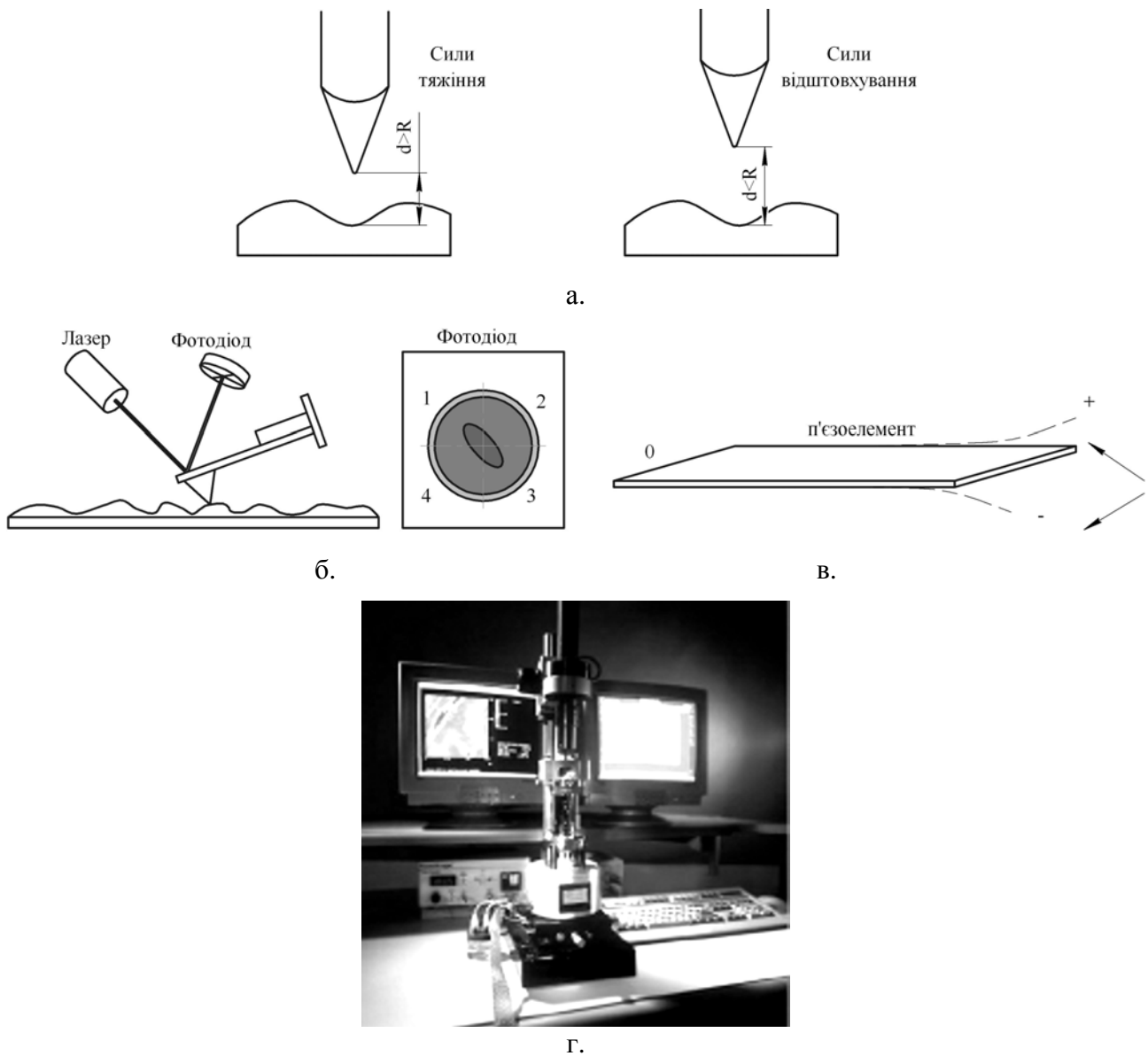


Рис. 1.34. Принцип взаємодії зонду і поверхні в АСМ (а); схема роботи АСМ (б); вигин кантилевера (в); загальний вигляд АСМ (г)

У сучасних конструкціях АСМ можлива реєстрація сил взаємодії між зондом і поверхнею (сил далекої дії Ван-дер-Ваальса) при їх видаленні на десятки і сотні ангстрема. Для вимірювання величини силової взаємодії використовується схема, рис. 1.34, б, в, що включає в якості мініатюрного динамометра пружну консоль – кронштейн (чи кантилевер – від англ. cantilever) – кремнієву пластинку, на одному вільному кінці якої закріплений зонд, інший

кінець закладений в утримувачі. Типові розміри кантилевера: довжина 10...100 мкм, ширина 3...10 мкм, товщина 0,1...1 мкм.

При скануванні баланс сил взаємодії зонду і зразка призводить до вигину кантилевера, рис. 1.34, в, величина якого фіксується прецизійним датчиком, у більшості атомно-силових мікроскопів – оптичним, що працює за наступною схемою, рис. 1.34, б: промінь напівпровідникового лазера падає під кутом на поверхню кантилевера і відбивається в центр чотирьохпозиційного фотодіода.

При вигині кантилевера відбувається зміщення променя лазера відносно секцій фотодіода. Така система дозволяє вимірювати відхилення променя лазера з точністю до 1", що відповідає відхиленню кантилевера на кут  $2 \times 10^{-7}$  рад. Для поліпшення відбивної здатності на кантилевер з боку, зворотного до вістря, наносять вакуумним осадженням покриття металу (золото, алюміній). Слабка пружна напруга, яка виникає в кронштейні, реєструється з досить високою точністю (близько  $10^{-9}$  Н), що відповідає атомарній роздільній здатності структури. Ультратонкі (завтовшки в 60 нм) монокристалічні кантилевери, отримані у фірмі ІВМ, здатні реєструвати сили величиною навіть в  $10^{-18}$  Н. АСМ дозволяє отримувати зображення поверхні з точністю до ангстрема, що, навіть, вище за точність СТМ, оскільки в АСМ немає обмежень на близькість розташування зонду до досліджуваної поверхні.

У роботі АСМ, аналогічно СТМ, можлива реалізація різних режимів – контактного (вістря зонду безпосередньо контактує з поверхнею), безконтактного (зонд не торкається поверхні); режиму постійної сили взаємодії зонду з поверхнею, режиму постійної середньої відстані між вістрям зонду і поверхнею. Процес сканування може здійснюватися на повітрі, в деяких газах, у вакуумі і навіть крізь плівку рідини. АСМ можуть бути також використані для вивчення не лише структури, але і магнітних, електростатичних характеристик, адсорбційних властивостей й інших параметрів. На основі атомно-силової мікроскопії створена значна кількість скануючих зондових мікроскопів (СЗМ, SPM – scanning probe microscopy) [88]: магнітно-силовий мікроскоп, скануючий

тепловий мікроскоп, скануючий фрикційний мікроскоп, атомно-силовий акустичний мікроскоп тощо. Однією з досить інформативних модифікацій АСМ є також тривимірний атомно-зондовий томограф, що дозволяє досліджувати поверхню і глибинні шари матеріалу.

Розглянемо детальніше, які сили діють між зондом і досліджуваною поверхнею. Спершу звернемося до взаємодії двох атомів (молекул).

На невеликих відстанях усі атоми і молекули притягуються. Це тяжіння має чисто квантову природу. Воно пов'язане з корельованими, тобто погодженими коливаннями електронів в обох атомах. Енергія пари атомів, де електрони зміщені (поляризовані) однаковою мірою – трохи менше, ніж енергія пари неполяризованих атомів і спадає з відстанню між атомами як  $r^{-6}$ .

Загальна енергія взаємодії атомів приблизно описується формулою

$$\text{Леннарда-Джонса: } U(r) = E_0 \cdot \left[ \left( \frac{r_{min}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right].$$

Тут перший доданок відповідає за відштовхування, воно починає «працювати» при малих відстанях, коли другим, тяжінням, вже можна нехтувати. При цьому  $r$  – це відстань між атомами, що відповідає мінімальній енергії системи, тобто є найбільш вигідною, а  $r_{min}$  – відстань, при якій енергія взаємодії перетворюється на нуль.

Під силами, діючими між зондом і зразком, в першу чергу мають на увазі сили далекої дії (сили Ван-дер-Ваальса), які спочатку є силами тяжіння, а при подальшому зближенні переходять в сили відштовхування, рис. 1.35 [96].

Силу взаємодії зонду із зразком можна отримати, якщо підсумувати усі такі елементарні взаємодії для кожного атома зонду.

Для зонду, що характеризується деяким радіусом кривизни  $R$  і абсолютно плоского зразка, в наближенні механіки суцільних середовищ сила тяжіння буде пропорційна  $R/z^2$  (формула Гамакера), відштовхування приблизно  $z^{-8}$ .



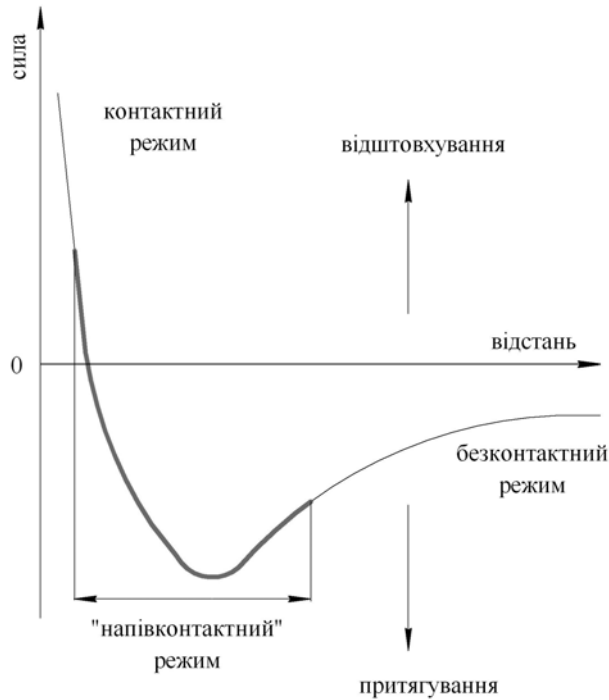


Рис. 1.35. Графік залежності сили Ван-дер-Ваальса від відстані між кантилевером і поверхнею зразка

Для того, щоб «відчути» цю взаємодію атома з атомом, необхідно, щоб зонд був атомних розмірів. Реальні зонди мають розміри від десятка нанометрів до розміру одного атома. Їх довжина складає 1...2 мкм.

Зонд (вістря, голка) розташований на вільному кінці кантилевера. Зонди в основному виготовляють з таких матеріалів, як кремній та його нітриди  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Чим менше радіус кривизни і кут сходження вістря, тим менше його вплив на зображення досліджуваного об'єкту на виході. Консоль – це пружна пластинка, по відхиленню якої в принципі можна судити про силу взаємодії вістря із зразком.

Коли вістря наближається до зразка, між ними починають діяти сили обмінної взаємодії. Залежно від того, наскільки мала відстань між вістрям і зразком, це буде або сила тяжіння, або сила відштовхування.

Залежно від відстаней від голки до зразка можливі режими роботи атомно-силового мікроскопа: контактний режим (contact mode); безконтактний режим (non-contact mode); напівконтактний режим (tapping mode).

Контактний режим роботи атомно-силового мікроскопа. При роботі в контактному режимі атомно-силовий мікроскоп є аналогом профілометра. Вістря кантилевера знаходиться у безпосередньому контакті між зразком і поверхнею.

При контактному режимі відстань від голки до зразка складає близько декількох десятків нанометрів. Таким чином, голка знаходиться в м'якому фізичному контакті із зразком і схильна до дії сил відштовхування. В цьому випадку взаємодія між голкою і зразком примушує кантилевер згинатися, повторюючи топографію поверхні. Топографічні зображення в атомно-силовому мікроскопі зазвичай отримують в одному з двох режимів: постійної висоти та постійної сили.

Сканування здійснюється, як правило, в режимі постійної сили, коли система зворотного зв'язку підтримує постійною величину вигину кантилевера. При дослідженні зразків з перепадами висот порядку одиниць ангстрема можливо застосовувати режим сканування при постійній середній відстані між зондом і поверхнею зразка. В цьому випадку кантилевер рухається на деякій середній висоті над зразком. Вигин консолі  $\Delta z$ , пропорційний силі, діючій на зонд з боку поверхні, і записується для кожної точки. Зображення в такому режимі є просторовим розподілом сили взаємодії зонду з поверхнею.

Основна перевага методу: найбільша, в порівнянні з іншими методами, завадостійкість. Недоліки методу: можливе механічне ушкодження як зонду, так і зразка; практично непридатний для вивчення об'єктів з малою механічною жорсткістю (органічні матеріали, біологічні об'єкти); найменша латеральна роздільна здатність.

Безконтактний режим роботи атомно-силового мікроскопа. При роботі у безконтактному режимі п'єзовібратором збуджуються коливання зонду на деякій частоті (найчастіше, резонансу). Сила, що діє з боку поверхні, приводить до зрушення зонду, при чому змінюються його амплітудно-частотна та фазово-частотна характеристики. Система зворотного зв'язку, як правило, підтримує

постійною амплітуду коливань зонду, а зміна частоти і фази в кожній точці записується. Проте можливе встановлення зворотного зв'язку шляхом підтримки постійної величини частоти або фази коливань.

Переваги методу: можливість досягнення атомарної роздільної здатності (в умовах вакууму); забезпечує найкраще збереження зонду і зразка.

Недоліки методу: у край чутливий до усіх зовнішніх шумів; попадання на кантилевер під час сканування частинки з поверхні зразка змінює його частотні властивості та налаштування сканування «пливуть».

Напівконтактний режим роботи атомно-силового мікроскопа. Цей режим використовується у багатьох випадках (в основному, при дослідженні м'яких матеріалів, таких як полімерні ланцюги та різні біоб'єкти) і дозволяє підвищити якість отриманого зображення. При такому способі сканування за допомогою ще одного п'єзоелектричного маніпулятора здійснюються вимушені механічні коливання кантилевера з частотою, близькою до резонансної (звичайно це десятки і сотні кілогерц) та з амплітудою близько 100 нм. У нижній точці коливань вістря «торкається» зразка. У цьому режимі, як і у будь-якому контактному режимі, можливе проминання зразка голкою. При пересуванні скануючої голки (чи зразка) відстежується зміна резонансної амплітуди кантилевера (вона залежить від зовнішньої сили). Цей метод дозволяє покращити роздільну здатність мікроскопа при спостереженні об'єктів зі зниженою механічною жорсткістю, оскільки тут усунений вплив капілярних сил. При такому методі також виключаються різні латеральні сили і сили тертя, які можуть призводити до зміщення структур на площині зразка.

Попри те, що при описі роботи атомно-силового мікроскопа, дуже часто згадуються лише сили Ван-дер-Ваальса, в реальності з боку поверхні також діють пружні сили і сили адгезії. Їх внесок особливо очевидний при роботі в напівконтактному режимі, коли внаслідок «прилипання» кантилевера до поверхні виникає гістерезис, який може істотно ускладнювати процес отримання зображення та інтерпретацію результатів. Крім того з боку поверхні

можлива дія магнітних і електростатичних сил. Використовуючи певні методики і спеціальні зонди можна розпізнати їх розподіл по поверхні.

Наочне тривимірне зображення поверхні виходить лише після відповідної математичної обробки цифрової інформації, якою виступають двовимірні масиви цілих чисел, наприклад, відхилення кантилевера. Існує безліч різних алгоритмів обробки, необхідність використання яких залежить від мети експериментатора і від конкретної ситуації. Адже процес сканування ідеальним не буває – обов'язково з'являються різні флуктуаційні викиди, які потрібно якось згладжувати або фільтрувати. Доводиться також враховувати тепловий дрейф зразка або нелінійності п'єзокерамічного маніпулятора. Зрозуміло, усю обчислювальну роботу виконує комп'ютер і формує в якості результату вже готове зображення.

Важливу роль в отриманні задовільного зображення в АСМ грає приготування зразків. У ряді випадків особливе приготування зразків не потрібно (наприклад, при спостереженні поверхні графіту). Проте при роботі з біо- або хімічними речовинами і молекулами, їх зазвичай якимсь чином адсорбують на підкладинці. Наприклад, для спостереження ДНК, її наносять на поверхню слюди, модифікованої іонами двовалентних металів.

Добру якість зображення молекул можна отримати також, коли вони занурені в рідину (зазвичай у воду). Це відбувається тому, що у воді помітно знижуються сили взаємодії між зондом і зразком, а, отже, не відбувається «залипання». Спостереження у водних середовищах дозволяє досліджувати процеси *in vitro*, наприклад, самоскладання актинових філаментів.

Дуже цікавим є вивчення за допомогою атомно-силового мікроскопу живих біологічних об'єктів – бактерій, вірусів, клітин [93-95]. Вже є роботи, в яких безпосередньо спостерігали динаміку того або іншого процесу, наприклад, утворення мікропор у бактерійній стінці при дії іонів кальцію. Таке використання АСМ також перспективно в медицині, наприклад, для отримання експрес-аналізів і діагностики захворювань. На рис.1.36

представлено зображення аденовірусів та рота вірусів, отримане на АСМ.

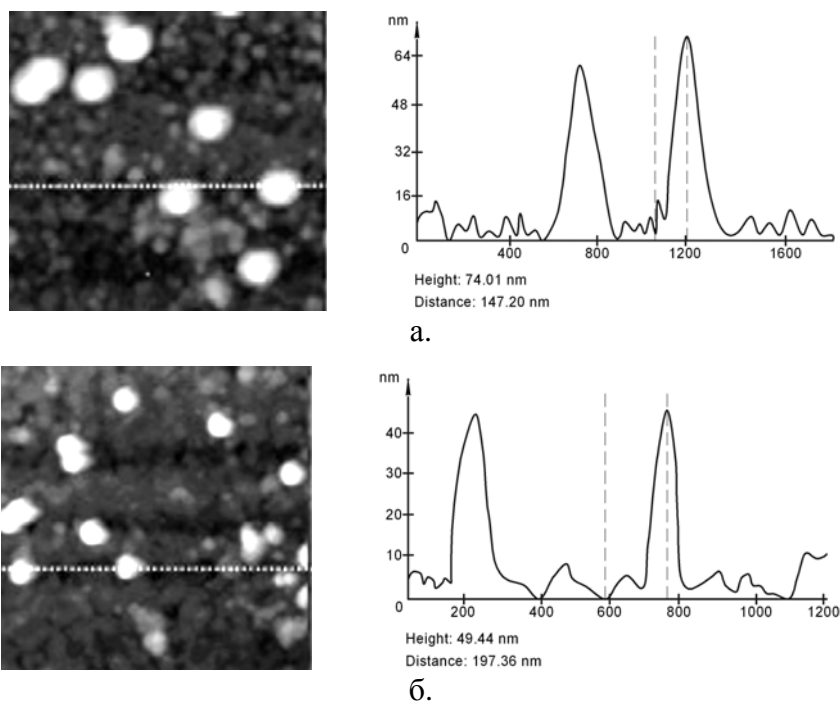


Рис. 1.36. АСМ зображення аденовірусів (а) та ротавірусів (б) на поверхні.

Справа показаний вертикальний профіль поверхні

Порівняно з растровим електронним мікроскопом атомно-силової мікроскоп має ряд переваг. Атомно-силова мікроскопія дозволяє отримати істинно тривимірний рельєф поверхні. Крім того, поверхня, що вивчається, не вимагає нанесення металевого провідного покриття, яке часто призводить до помітної деформації поверхні.

Для нормальної роботи растрового електронного мікроскопа потрібний вакуум, тоді як більшість режимів атомно-силової мікроскопії можуть бути реалізовані на повітрі або, навіть, в рідині. Ця обставина відкриває можливість вивчення біомакромолекул і живих клітин.

До недоліків атомно-силової мікроскопії слід віднести невеликий розмір поля сканування. Максимальний перепад висот складає декілька мікрон, а максимальне поле сканування у кращому разі складає близько  $150 \times 150$  мікрон. Інша проблема полягає в тому, що при високій роздільній здатності якість зображення визначається радіусом кривизни кінчика зонду, що при

неправильному виборі зонду призводить до появи артефактів на отриманому зображенні.

Звичайний атомно-силовий мікроскоп не в змозі сканувати поверхню так швидко, як це робить растровий електронний мікроскоп. Для отримання зображення, потрібно від декількох хвилин до декількох годин, тоді як растровий електронний мікроскоп після відкачування здатний працювати практично в реальному масштабі часу, хоча і з відносно невисокою якістю. Через низьку швидкість розгортки атомно-силового мікроскопа отримувані зображення виявляються спотвореними тепловим дрейфом, що зменшує точність вимірювання елементів сканованого рельєфу. Окрім термодрейфу отримувані зображення можуть також бути спотворені через такі властивості п'єзокераміки, як: нелінійність, кріп та гістерезис, а також перехресні паразитні зв'язки, що діють між X, Y, Z-елементами сканера. Для виправлення спотворень в реальному масштабі часу сучасні атомно-силові мікроскопи використовують програмне забезпечення або сканери, забезпечені замкнутими системами, що стежать, до складу яких входять лінійні датчики положення.

АСМ можна використати для визначення типу атома в кристалічній ґратці. За допомогою атомно-силового мікроскопа вдається спостерігати багато подій, що відбуваються на поверхні зростаючого кристала (особливо кристала білку), але, на жаль, не усе. Вістря голки кривизною 5 нм може розрізнити періодичну структуру молекул на порядок меншого розміру, але не може розрізнити адсорбовані поверхнею окремі молекули такого розміру. Поки в розчині вдається побачити елементарні акти з'єднання будівельних одиниць до кристалів білків, але не до кристалів неорганічних з'єднань. У останньому випадку невідомо, що приєднується до зламів, що є будівельною одиницею – іони, молекули або їх групи. Це стримує розвиток теорії і не дозволяє передбачити вплив різних чинників на кінетику кристалізації. Немає також способу дізнатися, що відбувається у приповерхневому шарі розчину. Іони, що знаходяться в розчині, молекули та їх комплекси оточені оболонками гідратів,

незрозуміло де, як і в який момент відбувається звільнення від них. Зараз можна тільки гадати, який саме прилад дозволить розібратися в цьому.

Перспективним напрямом вважається поєднання скануючих зондових мікроскопів з іншими традиційними і сучасними методами дослідженнями, а також створення принципово нових приладів. Наприклад, поєднання СЗМ з оптичними мікроскопами (традиційними і конфокальними мікроскопами), електронними мікроскопами, спектрометрами (наприклад, спектрометрами комбінаційного розсіяння і флуоресцентними), ультрамікротомами.

### **1.7. Магнітно-силова мікроскопія**

Досить поширеним методом СЗМ є також магнітно-силова мікроскопія (МСМ, MFM – magnetic force microscopy). Популярність цього методу стимулюється перспективами його застосування для створення магнітних носіїв з високою щільністю запису інформації і можливим істотним зменшенням досягнутої роздільної здатності в площині носія (декілька десятків нанометрів) за рахунок використання фізичної межі – операції окремими електронними спінами (тобто власними моментами кількості руху елементарних часток). Особливістю МСМ є те, що зонд виконується з магнітного матеріалу (чи має покриття з феромагнітного матеріалу), він «відчуває» локальну магнітну структуру зразка і дозволяє реєструвати малі магнітні поля, а також робити «реконструкцію» магнітного матеріалу.

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) [97, 98] був винайдений І.Мартіном та К.Вікрамасінгхом (англ. Y.Martin and K.Wickramasinghe) у 1987 р. для дослідження локальних магнітних властивостей зразків.

Цей прилад є атомно-силовим мікроскопом, у якого зонд покритий шаром феромагнітного матеріалу з питомою намагніченістю  $M(r)$ , рис. 1.37.

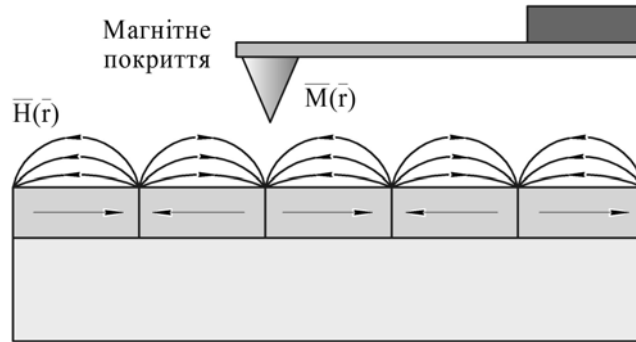


Рис. 1.37. Схема роботи магнітно-силового мікроскопу

Для отримання МСМ зображень зразків застосовуються квазістатичні і коливальні методики.

Квазістатичні методики МСМ. МСМ зображення поверхні зразків, що мають слабо розвинений рельєф поверхні, отримують таким чином: під час сканування зондовий датчик переміщається над зразком на деякій відстані  $h = \text{const}$ , при цьому величина вигину кантилевера, яка реєструється оптичною системою, записується у вигляді МСМ зображення  $F(x, y)$ , що є розподілом сили магнітної взаємодії зонду із зразком.

Для МСМ досліджень магнітних зразків з сильно розвиненим рельєфом поверхні застосовується двопрхідна методика. При цьому у кожному рядку сканування виконується наступна процедура: на першому проході знімається АСМ зображення рельєфу в контактному або «напівконтактному» режимі, потім зондовий датчик відводиться від поверхні на відстань  $z_0$ , і здійснюється повторне сканування, рис. 1.38. Відстань  $z_0$  обирається так, щоб сила Ван-дер-Ваальса була менше сили магнітної взаємодії.

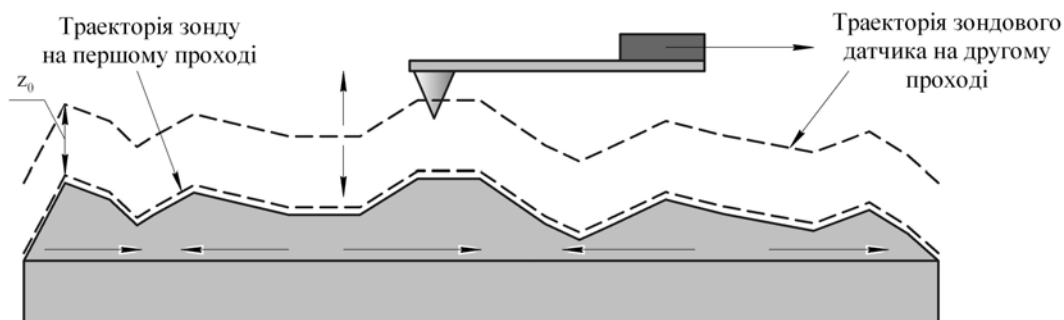


Рис. 1.38. Двопрхідна методика отримання МСМ зображення



На другому проході датчик переміщається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Оскільки в цьому випадку локальна відстань між зондовим датчиком і поверхнею в кожній точці постійна, зміни вигину кантилевера в процесі сканування пов'язані з неоднорідністю магнітних сил, діючих на зонд з боку зразка. Таким чином, підсумковий МСМ кадр є двовимірною функцією  $F(x, y)$ , що характеризує розподіл сили магнітної взаємодії зонду із зразком.

Коливальні методики МСМ. Застосування коливальних методик в магнітно-силовій мікроскопії дозволяє реалізувати велику (в порівнянні з квазістатичними методиками) чутливість і отримувати якісніші МСМ зображення зразків. При цьому, наявність градієнта сили призводить до зміни резонансної частоти, а отже, до зрушення амплітудно-частотної та фазово-частотної характеристик системи зонд-зразок. Ці зміни резонансних властивостей системи використовуються для отримання інформації про неоднорідний розподіл намагніченості на поверхні зразків.

Для отримання МСМ зображення поверхні використовується двопрхідна методика. За допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантилевера на частоті  $\omega$  поблизу резонансу. На першому проході в «напівконтактному» режимі записується рельєф поверхні. На другому проході зондовий датчик рухається над зразком по траєкторії, що відповідає рельєфу, так, що відстань між ним і поверхнею в кожній точці дорівнює величині  $z_0 = \text{const}$ , визначуваною оператором. МСМ зображення формується за допомогою реєстрації змін амплітуди або фази коливань кантилевера.

Як приклад на рис. 1.39 представлені МСМ зображення поверхні магнітного диска, отримані за допомогою різних методик.

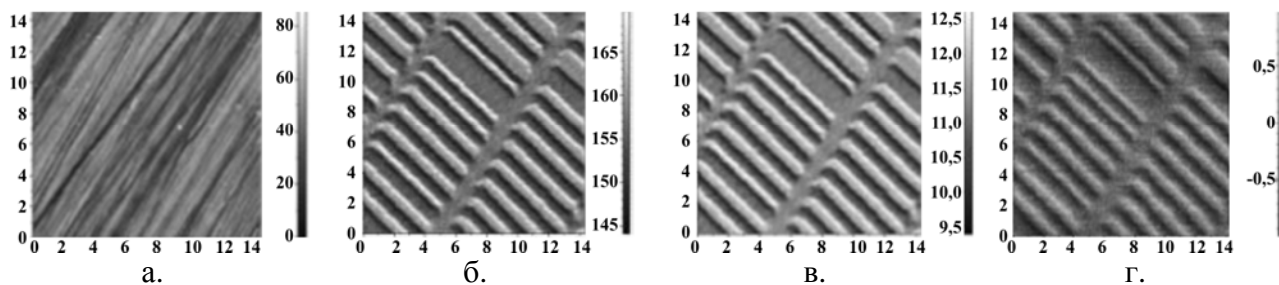


Рис. 1.39. МСМ дослідження поверхні магнітного диска: а – АСМ зображення рельєфу поверхні; б – МСМ зображення фазового контрасту; в – МСМ зображення амплітудного контрасту; г – МСМ зображення розподілу сили взаємодії зонду з поверхнею

Контраст на МСМ зображеннях пов'язаний, зрештою, з розподілом намагніченості в зразку. Особливості формування МСМ зображень магнітних структур проводяться за допомогою модельних розрахунків в наближенні диполь – дипольної взаємодії.

На рис. 1.40 як приклад представлені результати модельних розрахунків МСМ зображення для однорідно намагніченої частки у вигляді еліптичного циліндра.

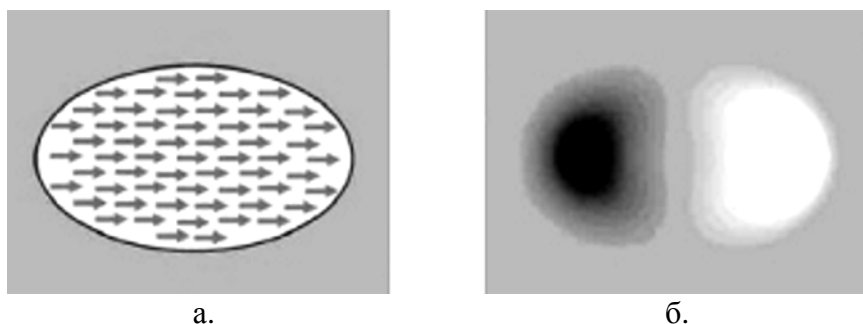


Рис. 1.40. Моделювання МСМ зображення однорідно намагніченої частки: а – розподіл намагніченості в частці; б – відповідне МСМ зображення

Експериментальне МСМ зображення впорядкованого масиву магнітних часток еліптичної форми наведене на рис. 1.41.

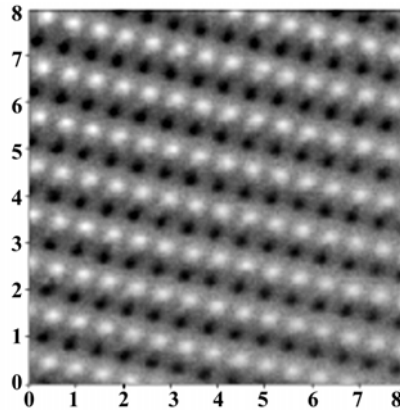


Рис. 1.41. МСМ зображення масиву магнітних наночасток, сформованих методом інтерференційного лазерного відпалу плівок Fe-Cr [99]

### 1.8. Електросилова мікроскопія

У електросиловій мікроскопії для отримання інформації про властивості поверхні використовується електрична взаємодія між зондом і зразком. Розглянемо систему, що складається із датчика, у якого зонд має провідне покриття, і зразка, що є тонким шаром матеріалу на провідній підкладинці, рис. 1.42 [100].

Нехай між зондом і зразком подана постійна напруга  $U_0$  і змінна напруга  $U_{\sim} = U_1 \sin(\omega t)$ . Якщо тонкий шар на підкладинці є напівпровідником або діелектриком, то він може містити поверхневий заряд, так що на поверхні зразка існує розподіл потенціалу  $\varphi(x, y)$ .

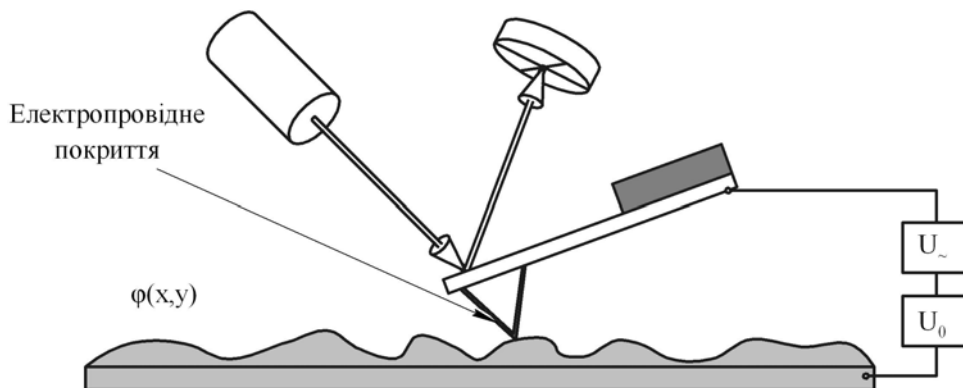


Рис. 1.42. Схема виміру електричної взаємодії зонду із зразком

Напругу між зондом і поверхнею зразка можна представити у вигляді:

$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y).$$

Система «зонд-зразок» має деяку електричну ємність  $C$ , так що енергія такої системи може бути представлена в наступному вигляді:

$$E = \frac{CU^2}{2}.$$

Тоді електрична сила взаємодії зонду і зразка дорівнює  $\vec{F} = -grad(E)$ , а її  $Z$ -компонента може бути представлена у вигляді:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Таким чином,  $Z$ -компонента електричної сили, діючої на зонд з боку зразка, дорівнює:

$$F_z = -\left\{ \frac{1}{2} \left( (U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2}U_1^2 \right) + [U_0 - \varphi(x, y)] \cdot U_1 \sin(\omega t) - \frac{1}{4}U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}$$

З останнього виразу виходить, що сила взаємодії має три складові: постійну складову, складову на частоті  $\omega$  та складову на частоті  $2\omega$ :

$$F_{z(\omega=0)} = -\left\{ \frac{1}{2} \left( (U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2}U_1^2 \right) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z};$$

$$F_{z(\omega)} = -[U_0 - \varphi(x, y)] \cdot U_1 \sin(\omega t) \times \frac{\partial C}{\partial z};$$

$$F_{z(2\omega)} = \left\{ \frac{1}{4}U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z},$$

щоб електрична сила в системі зондовий датчик – зразок визначалася, в основному, взаємодією між зондом і поверхнею. Сила взаємодії зонду з поверхнею на основі простої моделі плоского конденсатора може бути представлена у вигляді:

$$F_{PS} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong -\frac{1}{2}\alpha U^2 \frac{\pi R^2}{h^2},$$

де  $a$  – постійна величина,  $R$  – характерний радіус закруглення кінчика зонду,  $h$  – відстань «зонд-поверхня» (чи товщина плівки діелектрика на провідній підкладинці).

З іншого боку сила, діюча на кантилевер з боку зразка, дорівнює:

$$F_{cs} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong -\frac{1}{2}\alpha U^2 \frac{LW}{H^2},$$

де  $a$  – постійна величина,  $L$  – довжина кантилевера,  $W$  – ширина кантилевера,  $H$  – відстань до поверхні (визначається розмірами зонду).

$$\text{З умови } F_{ps} > F_{cs} \text{ витікає: } h < \sqrt{\frac{\pi R^2 H^2}{LW}}.$$

Звідси для типових значень параметрів зондових датчиків ( $L \sim 100$  мкм,  $W \sim 30$  мкм,  $H \sim 30$  мкм,  $R \sim 10$  нм) можна отримати наступну оцінку:  $h < 10$  нм.

Оскільки сама величина  $dC/dz$  залежить від відстані «зонд-зразок», для дослідження діелектричних властивостей зразків застосовується двопрхідна методика. У кожному рядку сканування виконується наступна процедура. На першому проході за допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантилевера на частоті, близькій до резонансної частоти  $\omega_0$ , і знімається АСМ зображення рельєфу в «напівконтактному» режимі. Потім зондовий датчик відводиться від поверхні на відстань  $z_0$ , між зондом і зразком, подається змінна (на частоті  $\omega = \omega_0$ ) напруга, і здійснюється повторне сканування (рис. 1.43). На другому проході датчик рухається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Оскільки в процесі сканування локальна відстань між зондовим датчиком і поверхнею в кожній точці постійна, зміни амплітуди коливань кантилевера на частоті  $2\omega$  будуть пов'язані зі зміною ємності системи «зонд-зразок» внаслідок зміни діелектричних властивостей зразка.

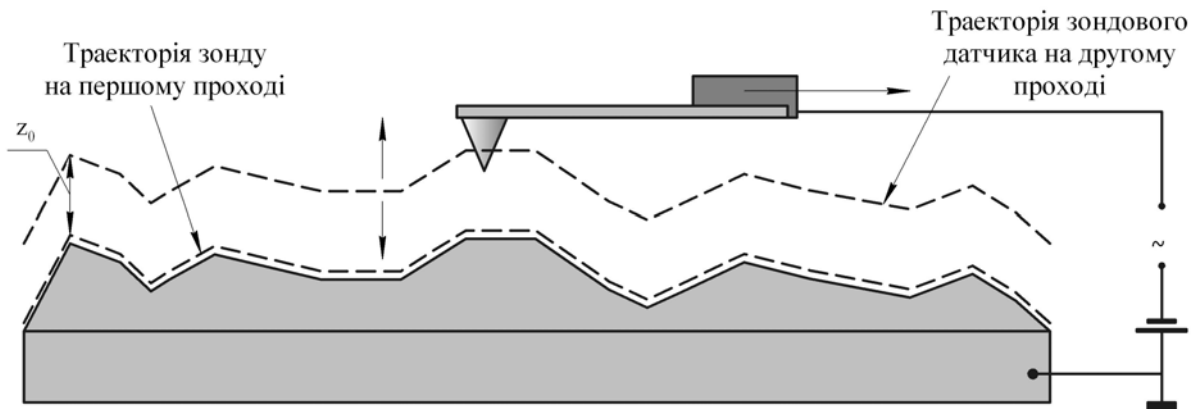


Рис. 1.43. Двопрхідна методика електростатично-силової мікроскопії

Таким чином, підсумковий для електростатично-силової мікроскопії (ЕСМ, ЕФМ – electrostatic force microscopy) кадр є двовимірною функцією  $z(x, y)$ , що характеризує локальні діелектричні властивості зразка.

Детектування сигналу на частоті  $\omega$  дозволяє вивчати розподіл поверхневого потенціалу  $\varphi(x, y)$  (так званий метод Кельвіна [101, 102]). Для цього при скануванні зразка на другому проході в кожній точці виконується наступна процедура. За допомогою перебудовуваного джерела постійної напруги підбирається величина  $U_0$  так, щоб амплітуда коливань кантилевера на частоті  $\omega$  ставала рівною нулю. Це відбувається у тому випадку, якщо  $U_0 = \varphi(x, y)$  у цій точці поверхні. На рис.1.44 як приклад наведені АСМ зображення рельєфу поверхні і розподіл поверхневого потенціалу для композитної плівки, що містить азобензол [102].

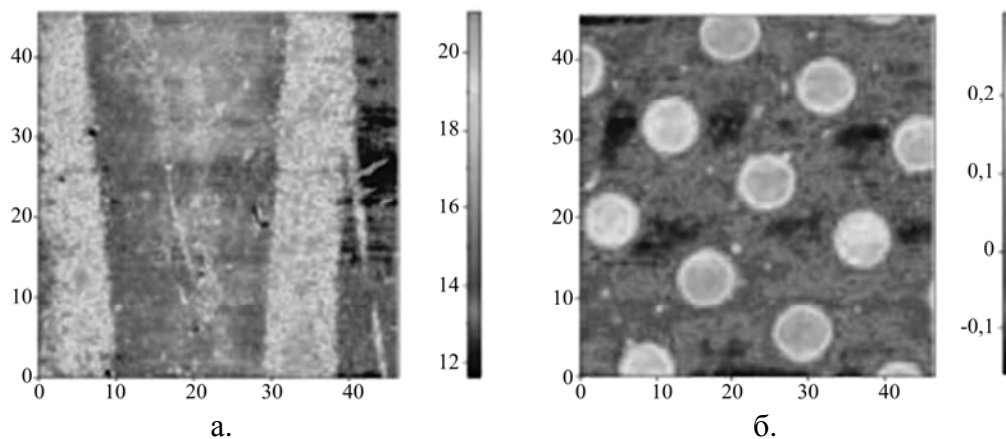


Рис. 1.44. Рельєф поверхні (а) і розподіл поверхневого потенціалу (б) плівки азобензолу

На зображенні поверхневого потенціалу виділяються молекули азобензолу, що мають сильний дипольний момент.

Система управління АСМ, ЕСМ, МСМ (коливальні методики). Спрощена схема системи управління АСМ, ЕСМ, МСМ, представлена на рис. 1.45.

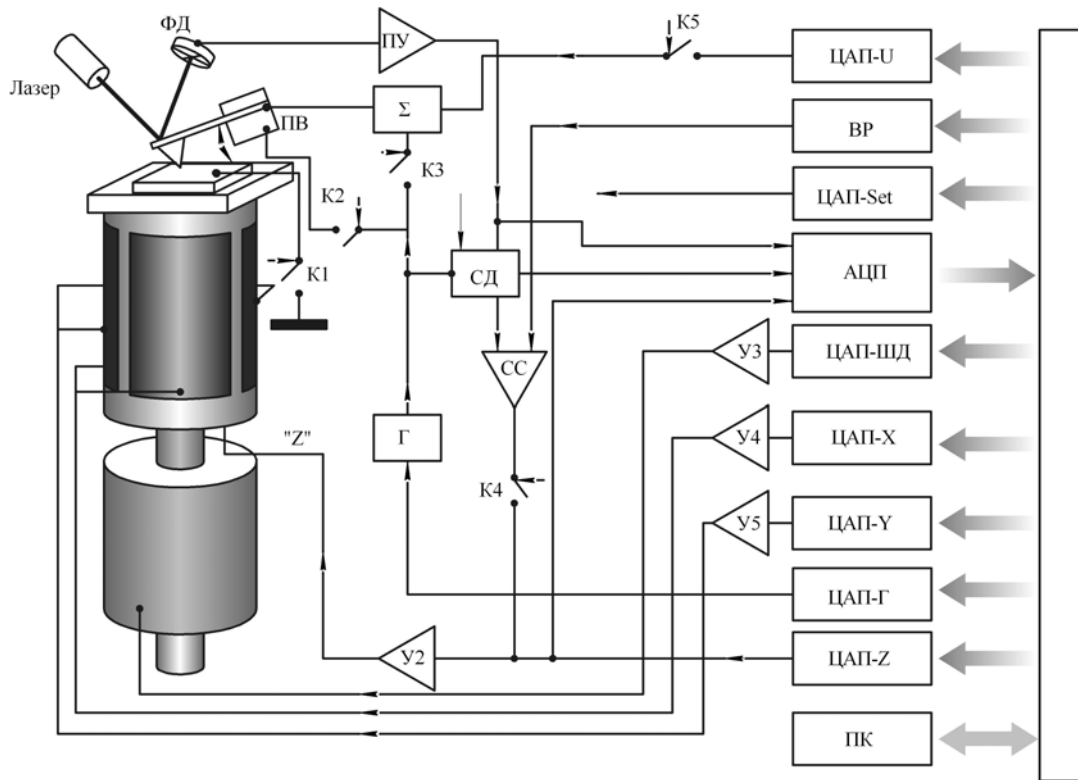


Рис. 1.45. Спрощена схема системи управління АСМ, ЕСМ, МСМ

(пояснення до схеми наведені в тексті)

Електронні ключі К1-К5 управляються напругою з вихідного регістра (ВР) і служать для конфігурації системи управління. Генератор (Г) формує гармонійні сигнали для збудження коливань кантилевера. Величина амплітуди і значення частоти сигналу генератора задаються за допомогою двоканального ЦАП-г. Механічні коливання кантилевера збуджуються за допомогою п'єзовібратора (ПВ). Амплітуда і фаза цих коливань детектуються за допомогою синхронного детектора (СД).

На першому етапі вимірюється амплітудно-частотна (АЧХ) і фазово-частотна (ФЧХ) характеристики кантилевера у вільному стані.

Для цього ключ К2 замикається, і синусоїдальна напруга з генератора подається на п'єзовібратор і одночасно в якості опорної напруги на синхронний детектор. Коливання кантилевера призводять до того, що струм фотодіода міститиме змінну складову на частоті збудження. За допомогою ЦАП-U формується пилкоподібна управляюча напруга, яка перебудовує частоту генератора у вибраному оператором діапазоні. Напруга з фотодіода

посилюється попереднім підсилювачем і подається на синхронний детектор. Амплітуда і фаза сигналу (синхронно з напругою ЦАП-U) записуються за допомогою АЦП в пам'ять комп'ютера. Потім АЧХ і ФЧХ характеристики відображаються на екрані монітора засобами комп'ютерної графіки.

АСМ зображення поверхні у безконтактному і «напівконтактному» режимах коливань кантилевера формуються таким чином. За допомогою генератора (Г) задається частота вимушених коливань кантилевера поблизу резонансу. Амплітуда цих коливань визначається за допомогою синхронного детектора, і напруга  $U$ , пропорційна амплітуді, поступає на вхід схеми порівняння (СП). На інший вхід схеми порівняння подається задана оператором за допомогою ЦАП-Set напруга  $U_0$ , що відповідає амплітуді коливань, яку повинна підтримувати система зворотного зв'язку ( $U_0 < U$ ). При замиканні петлі зворотного зв'язку сканер підсовуватиме зразок до зонду доти, поки амплітуда коливань кантилевера не зменшиться настільки, що напруга  $U$  стане рівною  $U_0$ . При скануванні зразка амплітуда коливань підтримується на заданому рівні, і управляюча напруга, в ланцюзі зворотного зв'язку записується в якості АСМ зображення в пам'ять комп'ютера. Як було показано вище, амплітуда коливань зменшується за рахунок зрушення АЧХ, обумовленого градієнтом сили взаємодії зонду з поверхнею. Тому АСМ зображення, що отримується при скануванні зразка в режимі постійної амплітуди коливань кантилевера, є поверхнею постійного градієнта сили, яка, у відсутність електричних і магнітних взаємодій, визначається силами Ван-дер-Ваальса і з великою точністю співпадає з рельєфом поверхні. Одночасно з рельєфом поверхні часто реєструють фазу коливань кантилевера. Це дозволяє будувати АСМ зображення фазового контрасту і аналізувати пружні властивості поверхні при «напівконтактному» режимі коливань кантилевера.

Дослідження магнітних зразків проводяться за допомогою спеціальних зондів з магнітним покриттям. Для отримання магнітних зображень застосовується двохпрохідна методика. У кожному рядку сканування на



першому проході реєструється рельєф поверхні в «напівконтактному» режимі коливань кантилевера. На другому проході зворотний зв'язок розривається, і при скануванні з допомогою ЦАП-Z зондовий датчик проводиться над зразком на деякій висоті по траєкторії, що повторює рельєф цієї ділянки поверхні. Оскільки середня відстань між зондом і зразком в кожній точці постійна, зміни амплітуди і фази коливань кантилевера будуть пов'язані тільки зі зміною градієнта магнітної сили, діючої між зондом і поверхнею.

Використання провідних зондів, дозволяє досліджувати локальні електричні властивості зразків методом ЕСМ. В цьому випадку змінна напруга з генератора (Г) і постійна напруга з ЦАП-U підсумовуються і подаються на зонд. Зразок заземляється за допомогою ключа К1. Коливання кантилевера збуджуються під дією періодичної електричної сили між зондом і зразком. Амплітуда і фаза коливань на частоті збудження і на подвоєній частоті визначаються за допомогою синхронного детектора.

При дослідженні неоднорідностей електричної взаємодії зонду із зразком також застосовуються двопрхідні методики. На першому проході реєструється рельєф цієї ділянки поверхні. На другому проході зондовий датчик рухається по траєкторії, що відповідає рельєфу, на деякій відстані над поверхнею. При цьому зміна амплітуди сигналу з фотодіода на подвоєній частоті записується в пам'ять комп'ютера як розподіл похідної електричної ємності системи «зонд-зразок»  $C'(x, y, z)$ . Для визначення локального потенціалу поверхні методом Кельвіна в кожній точці сканування постійна складова напруги змінюється за допомогою ЦАП-U доти, поки амплітуда коливань на частоті збудження (аналізована комп'ютером) не стане рівною нулю. Напруга, що відповідає цій умові, записується в пам'ять для формування файлу розподілу поверхневого потенціалу  $\varphi(x, y)$ .

## **1.9. Вимоги до підготовки та проведення мікроскопічних досліджень**

### **1.9.1. Підготовка зразків до мікроскопічних досліджень**

Препарати для мікроскопічних досліджень електронної мікроскопії мають бути дуже тонкими, не товще 0,1 мкм, оскільки інакше поглинатимуться електронні промені, що проходять через препарат. Це обумовлює особливу техніку виготовлення тонких препаратів.

Значно поширений спосіб нанесення суспензії на тонку органічну плівку, яка служить в цьому випадку «предметним склом». Плівки виготовляються з 0,5...1,5% розчину колодія в амілацетаті. Якщо краплю такого розчину опустити на поверхню води, то крапля розтікається по поверхні та після випаровування амілацетату залишається щонайтонша плівка завтовшки в 1...10 нм, крізь яку електронні промені проходять майже без поглинання. На металевий диск діаметром 2...4 мм і з отвором в центрі 0,05...0,1 мм або на диски з дрібної металевої сітки (до 100 отворів на 1 мм<sup>2</sup>) виловлюють колоїдну плівку.

Досліджуваний об'єкт наносять на плівку у вигляді суспензії або щонайтоншого зрізу. Краплю відповідної суспензії дротяною петлею або піпеткою наносять на плівку. Після випаровування рідини на плівці залишається тонкий шар досліджуваного об'єкту.

Новітнім способом збільшення контрастності зображення препарату є метод тіньових покриттів. Цей метод полягає в тому, що під малим кутом до площини препарату на нього наносять тонкий шар пари металу. На нерівностях об'єкту цей метал осідає, відкидаючи тінь на протилежний бік. Чим більше крутизна нерівності об'єкту, тим більше осяде металу. Такі препарати в електронному мікроскопі дають дуже контрастні зображення. Для тіньових покриттів застосовують золото і хром. Випаровування металу здійснюється у вакуумі розжареною спіраллю з цього металу. Правильний вибір електронних препаратів та розуміння їх мікрофотографій вимагає значного досвіду, оскільки

слід враховувати ряд змін, пов'язаних з особливостями приготування препарату і його перебуванням в потоці електронів.

У зв'язку з тим, що звичайні мікрошліфи для дослідження структури металів і сплавів за допомогою електронного мікроскопу, що працює на просвітлення непридатні, необхідно готувати спеціальні дуже тонкі, прозорі для електронів, об'єкти. Такими об'єктами є репліки (зліпки) з поверхні добре відполірованих і протравлених мікрошліфів (непрямий метод електронно-мікроскопічних досліджень металів і сплавів) або металева фольга, отримана

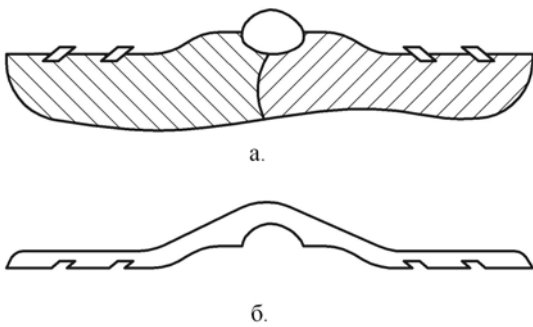


Рис. 1.46. Схема отримання електронно-мікроскопічних препаратів (реплік): а – початковий зразок в поперечному перерізі; б – готова репліка

шляхом стоншування досліджуваних масивних зразків (прямий метод електронно-мікроскопічних досліджень).

Репліка повинна повністю відтворювати рельєф поверхні мікрошліфу. Схема відтворення рельєфу поверхні мікрошліфу реплікою показана на рис. 1.46. Товщина репліки має бути близько 10 нм. Репліки можуть бути одноступінчатими (зліпки безпосередньо з досліджуваної

поверхні) або двоступінчатими (спочатку отримують відбиток поверхні, на який наносять репліку, що копіює рельєф поверхні першого відбитку).

Одноступінчаті репліки готують шляхом розпилювання речовини (вуглецю, кварцу, титану та інших речовин) у вакуумованій випарній камері та осадження її на поверхню шліфа. Для виготовлення вуглецевих реплік на поверхню шліфа у випарній камері напилують вугілля з вугільних стержнів, нагрітих пропусканням струму. Пари вуглецю конденсуються на поверхні шліфа, і утворюється тонка вуглецева плівка (репліка). Отримані репліки дозволяють відтворювати навіть найдрібніші деталі рельєфу поверхні досліджуваного зразка.

В якості репліки для ряду матеріалів (алюмінію і його сплавів, міді та ін.) можна використати оксидну плівку, яка створюється на підготовленій поверхні зразка шляхом анодування у відповідному розчині. Застосовують також лакові репліки, які отримують нанесенням на поверхню шліфа тонкого шару лаку (4% розчину колодія в амілацетаті).

При виготовленні двоступінчатої репліки (рис. 1.46, а) в якості матеріалу для першого ступеня можна використати, наприклад, відміту від фотоемульсії фотографічну або рентгенівську плівку. Її розм'якшують в ацетоні та накладають на досліджувану поверхню зразка під деяким тиском. Після висихання такий відбиток обережно механічно знімають з поверхні і на отриманий відбиток напилюють у вакуумі певну речовину, наприклад вуглець. Потім підкладинки (фотоплівку) розчиняють в ацетоні, а репліку промивають і піддають дослідженню.

Найбільшу інформацію про структуру металу дає прямий метод електронно-мікроскопічного дослідження, коли об'єктом дослідження служить тонка металева фольга. Фольгу найчастіше готують таким чином. Із зразка вирізують круглу заготовку діаметром 3 мм і завтовшки 0,2...0,3 мм, яку потім стоншують шліфуванням до 0,1...0,15 мм. Остаточне стоншування пластинки здійснюють хімічним або електролітичним (найбільш частий випадок) поліруванням у відповідному реактиві (за хімічним складом та температурою). Підготовлену пластинку занурюють в електроліт в якості анода. Катодами служать дві металеві пластинки, розташовані по обидва боки від зразка (фольги). Електрополірування при оптимальному співвідношенні струму і напруги продовжують до появи в центральній частині полірованої пластинки одного або декількох невеликих отворів (діаметром 0,2...0,8 мм). По краях таких отворів ділянки фольги виходять найбільш тонкими і можуть бути використані для дослідження в електронному мікроскопі.

При підготовці шліфів не можна використовувати абразивні матеріали, які містять елементи, що входять до складу досліджуваних матеріалів.

Абразивні частки можуть впроваджуватися в поверхню зразка. Наприклад, не можна використати традиційні абразиви – оксиди хрому, алюмінію або карбід кремнію, якщо до складу матеріалу входять хром, алюміній або кремній.

Необхідно мати на увазі, що при заливці шліфів у сплав Вуда або інші м'які композиції можливе їх «намазування» на поверхню зразка.

Слід уникати електрополірування і хімічного травлення, оскільки вони можуть привести до утворення рельєфу і викликати небезпеку збагачення або збіднення компонентів поверхні внаслідок селективного травлення. Для того, щоб відшукати необхідне місце зразка в рентгеноспектральному мікроаналізаторі, можна після поліровки слабо протравити зразок і відмітити необхідні місця відбитками мікротвердості. Потім зразок треба знову переполірувати до такої міри, коли травлення зникне, а маркування залишиться.

У тому випадку, коли при заливці шліфів використовується пластмаса, вона має бути видалена з поверхні зразка, оскільки під впливом електронного променя вона випаровується і забруднює апаратуру.

У будь-якому випадку досліджуваний зразок має бути ідеально чистим. Ця вимога відноситься як до растрової електронної мікроскопії, так і до рентгеноспектрального мікроаналізу. Передусім треба усунути контакт шліфованої ділянки зразка з пальцями. Якщо виявиться необхідність в додатковому очищенні поверхні зразка, то для цього використовують спеціальні промивальні засоби, у тому числі очищення із застосуванням ультразвуку.

### **1.9.2. Підготовка приладу до проведення мікроскопічних вимірювань**

Для установки мікроскопу необхідно підготувати спеціальну кімнату, де планується проводити дослідження за допомогою приладу. Основною умовою розташування комплексу є мінімальний рівень зовнішніх вібрацій, що

впливають на процес сканування. Виконання цієї умови забезпечить стійку роботу мікроскопа і високу точність отриманих результатів.

Оптимальним місцем установки приладу і його подальшої експлуатації є чиста суха кімната на першому поверсі будівлі (як можна ближче до фундаменту) площею як мінімум 10...20 м<sup>2</sup>. Слід також вибрати кімнату, розташовану якнайдалі від джерел зовнішніх вібрацій, таких як дороги, силове устаткування та ін.

Блок електроніки управління і персональний управляючий комп'ютер не вимагають спеціальних умов ізоляції від вібрацій, проте вони самі є джерелом вібрацій і не повинні знаходитися на одному столі з блоком управління. Відстань між столами, проте, обмежується довжиною кабелів, що сполучають блоки приладу.

Рекомендується зробити установку блоку управління на окремий вібростійкий стіл з жорсткою рамою і міцною сталевую або кам'яною кришкою. В якості віброізолятора можуть бути використані листи пористої гуми, поміщені під ніжки столу. Верхня поверхня столу, на яку встановлюється блок сканування, має бути плоскою і строго горизонтальною. Високий рівень віброізоляції можуть забезпечити спеціальні антивібраційні столи наявні на ринку. Блок управління може бути також розміщений на активній антивібраційній платформі, що пригнічує небажані вібрації. Альтернативою дорогим антивібраційним пристроям може служити пружинна підвіска блоку управління, яка також забезпечує високу міру захисту від вібрацій.

#### Алгоритм підготовки обладнання та структура проведення вимірювань.

Спершу необхідно запуснути програмне забезпечення, що поставляється разом з устаткуванням. Після запуску усіх необхідних сервісів і служб необхідно закрити камеру випромінювача заряджених часток і запуснути скрипт підведення предметного столика для установки досліджуваного зразка. Після чого потрібно натиснути кнопку «Pump» для створення вакууму в камері попереднього завантаження, аналогічного вакууму в основній камері.

Після того, як спалахне зелена лампочка з написом «Proceed», натисненням кнопки «Open» відкриваємо шлюз між основною і попередньою камерою. Після чого, використовуючи спеціальний завантажувач, необхідно витягнути предметний столик з основної камери і перевести його в камеру попереднього завантаження в спеціальний утримувач. Потім повертаємо завантажувач в початкове положення, щоб лампочка «Rod status» постійно горіла. Після цього необхідно закрити шлюз за допомогою кнопки «Close». Далі необхідно відкрити камеру попереднього завантаження. Для цього потрібно натиснути кнопку «Purge» на пульті управління камерою і відкрити балон із стислим повітрям, щоб було можливо відкрити камеру. Після відкриття камери балон необхідно закрити. Далі спеціальним пінцетом робиться завантаження зразків. Зразки можна розташовувати або на восьми маленьких, приєднаних предметних столиках, що поставляються в комплекті, або на основному столику за допомогою липкої зони. Після чого закриваємо камеру попереднього завантаження і натискаємо кнопку «Pump».

Завантаження зразків в камеру електронного мікроскопа робиться відповідно до інструкції по роботі з камерою попереднього вакууму і з включеною внутрішньою відеокамерою. Спершу необхідно перемістити предметний столик з камери вимірювання (КВ) в камеру попереднього вакууму (КПВ). Спочатку необхідно закрити шлюз камери електронної гармати. Для цього в програмі роботи з мікроскопом необхідно натиснути кнопку «Close chamber valve». Після чого виконати скрипт «Зміна зразка» (Change Specimen), який автоматично переведе предметний столик в положення вивантаження / завантаження. Натиснути кнопку «Pump» на панелі управління КПВ – для вирівнювання тиску між КВ і КПВ, потім натиснути кнопку «Open gate», дочекатися відкриття внутрішнього шлюзу, що розділяє КВ і КПВ. Ввести щуп в камеру, заздалегідь ослабивши фіксатор, підвести щуп до предметного столика і загвинтити в нього щуп, після чого перенести столик на стапелі в КПВ, не допускаючи перевероту столика, потім вигвинтити щуп і зафіксувати в

початковому положенні. Після можна закривати КПВ. Для цього необхідно натиснути кнопку «Close gate», заздалегідь відключивши кнопку «Open gate». Після того, як індикатор «Gate closed» безперервно горітиме, можна відкрити балон з азотом, натиснути кнопку «Purge», дочекатися, коли камеру можна буде відкрити, після чого перекрити доступ азоту.

Зразок, призначений для дослідження на АСМ, необхідно розміщувати на предметному столику мікроскопа. Розміри зразка мають бути в межах діаметру 30 мм і висоти 8 мм. Якщо зразок має занадто малі розміри, рекомендується фіксувати його на підкладинці. Проте загальні розміри зразка з підкладинкою не повинні перевищувати вказаних параметрів. Для отримання високоякісного зображення, досліджувана поверхня зразка має бути паралельна основі підкладинки (чи нижній поверхні самого зразка, якщо він встановлюється без підкладинки).

Перед установкою зразка на предметному столику необхідно забезпечити достатній простір між столиком і вимірювальною системою, щоб уникнути її ушкодження. Додатково перед установкою зразка можна пересунути вимірювальну голівку вперед по напрямній «ластівчин хвіст», звільнивши заздалегідь відповідний фіксувальний гвинт, що забезпечить більше вільного простору для маніпуляцій із зразком.

Предметний столик оснащений магнітами, що дозволяє зразки або підкладинки з феромагнітних матеріалів розміщувати на нім без додаткової фіксації. Зразки і підкладинки, що не притягуються магнітами столика, необхідно закріплювати на нім іншими способами, наприклад, за допомогою двосторонньої липкої стрічки. Рекомендується використати феромагнітні підкладинки (наприклад, шайби діаметром до 30 мм і завтовшки 0,5...1 мм із сталі) для усіх зразків, що не притягуються магнітами в предметному столику.

Безпосередньо перед установкою зразка необхідно очищати його досліджувану поверхню розчинниками або в установці ультразвукового



очищення, щоб видалити усі забруднення і сторонні об'єкти з неї, які можуть погіршити роботу вимірювальної системи і зіпсувати результати вимірювань.

При установці зразка необхідно пам'ятати, що область на поверхні, яку планується досліджувати, повинна знаходитися за можливістю ближче до центру предметного столика. В цьому випадку спотворення на отриманому зображенні будуть мінімальними.

Після розміщення зразка на предметному столику приладу необхідно встановити (повернути) в робоче положення вимірювальну голівку.

Азот в електронному мікроскопі потрібний для досягнення рівності зовнішнього тиску і внутрішнього (у КПВ). Помістити на предметний столик зразки (є спеціальні утримувачі з клейкою поверхнею, якщо буде необхідно провести сканування під кутом). Для торцевого сканування існує спеціальний утримувач. Туди можна помістити відразу два зразки для торцевого сканування. Після цього здійснюється закриття КПВ, натискаються кнопки «Purge» і «Pump» (кнопка «Purge» буде у вимкненому стані). У КПВ буде знову встановлений вакуум, порівняний з тиском в КВ. Натиснути кнопку «Open gate», необхідно буде дочекатися відкриття шлюзу між КПВ та КВ. Провести завантаження предметного столика за допомогою щупа. Повернути щуп в початкове положення. Вимкнути кнопку «Open gate», натиснути кнопку «Close gate». Після закриття шлюзу, коли спалахне індикатор «Gate closed», вимкнути кнопку «Pump» і натиснути «Purge». Запустити скрипт «Scanning» для переміщення столика до сканування.

### **1.9.3. Вимоги до умов навколишнього середовища при проведенні мікроскопічних досліджень**

Як електронний, так і атомно-силовий мікроскопи працюють в звичайних умовах. Проте, необхідно підтримувати температуру і вологість повітря на певному постійному рівні і уникати їх різких змін. Рекомендується температура

повітря  $22\pm 4^{\circ}\text{C}$  і відносна вологість повітря менше 50%. Не слід розташовувати прилад біля нагрівальних пристроїв.

У кімнаті, де встановлений прилад, рекомендується контрольоване середовище, оскільки коливання повітря (потоки, протяги) негативно впливають на точність вимірювань. Тому рекомендується додатково приготувати спеціальний чохол, щоб накривати блок сканування під час роботи мікроскопа. Цей чохол також слід використати для захисту блоку управління від пилу при зберіганні.

Вимоги до електричної мережі. Приміщення, в якому встановлюється мікроскопічне устаткування, має бути обладнане електричною мережею змінного струму напругою  $220\pm 10$  В із частотою  $50\pm 5$  Гц, здатною забезпечити навантаження потужністю не менше 500 ВА. Високочастотні стрибки напруги електричної мережі, в яку включений мікроскоп, не повинні перевищувати 500 В. Для гарантії надійної роботи приладу рекомендується застосовувати мережеві фільтри, що поглинають високочастотний шум.

Для захисту персоналу від ураження електричним струмом, а також для захисту електронного устаткування, рекомендується заземлити АСМ. При роботі з приладом необхідно виконувати загальні правила експлуатації з електричними установками.

Необхідно також враховувати фактори мікроклімату в приміщенні, адже від них залежить стан здоров'я працівників. Робота в умовах підвищеної температури призводить до прискорення серцебиття, зниження артеріального тиску. За низької температури може статися переохолодження організму, що спричинить простудне захворювання. Висока температура послаблює організм, викликає млявість, а низька – сковує рухи. За високої температури та вологості може статися перегрів тіла, навіть, тепловий удар. Він може бути викликаний також інфрачервоним випромінюванням.

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 мікроклімат в такому приміщенні повинен відповідати оптимальним (допустимим) умовам для постійних робочих місць:

1. У теплу пору року:

- температура повітря від + 23 до + 25 °С (від + 22 до + 28 °С).
- відносна вологість від 60% до 40% (55% при 28 °С).
- швидкість руху повітря 0,1 м/с (0,2 м/с – 0,1 м/с).

2. У холодну пору року:

- температура повітря від + 22 до + 24 °С (від + 21 до + 25 °С).
- відносна вологість від 60% до 40% (75%).
- швидкість руху повітря 0,1 м/с (не більше 0,1 м/с).

Мікроклімат значною мірою впливає на здоров'я працівників, а відповідно і на їхню працездатність, фактичні значення мікроклімату наступні:

1. У теплу пору року:

- температура повітря від + 23 до + 27 °С.
- відносна вологість 52%.
- швидкість руху повітря 0,2 м/с.

2. У холодну пору року:

- температура повітря від + 22 до + 25 °С.
- відносна вологість 46%.
- швидкість руху повітря 0,3 м/с.

У приміщенні з приладом має бути встановлено два радіатори наприклад, типу БРЭМ-500/80, які дозволять підтримувати температуру повітря в приміщенні в холодну пору року.

Загальний рівень шуму в приміщенні не має перевищувати норми наведеної в ДСН 3.3.6.037-99 «Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку», а саме до 50 дБА для даної трудової (розумової) діяльності або робочого місця.

Згідно НАПБ Би.03.002-2007 «Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою», приміщення відноситься до категорії В – пожежобезпечне.

Згідно НАПБ БИ.03.001-2004 «Типові норми належності вогнегасників», в приміщенні категорії В площею до 50 м<sup>2</sup> повинні знаходитися два вогнегасники вагою по 5 кг кожен, наприклад, ВВК-5, які закріплено в місцях вільного доступу. Також в приміщенні має бути встановлено автоматичну пожежну сигналізацію, в складі двох сповіщувачів СПД-3.4 призначених для виявлення загорянь, що супроводжуються появою диму і видачі звукових і світлових сигналів оповіщення про пожежу, світлозвукових сигналізаторів аварійних виходів та ПКП типу «Колокол-1», відповідно ДБН В.2.5-56:2010.

Ступінь впливу електромагнітних випромінювань на організм людини взагалі залежить від діапазону частот, тривалості опромінення, характеру опромінення, режиму опромінення, розмірів поверхні тіла, яке опромінюється, та індивідуальних особливостей організму.

Рівні електромагнітного випромінювання на робочих місцях від існуючого обладнання не перевищують нормативних значень відповідно ДСН 3.3.6-096-2002.

Для створення сприятливих умов зорової роботи, які б виключали швидку втомлюваність очей, виникнення професійних захворювань, нещасних випадків і сприяли підвищенню продуктивності праці та якості продукції, виробниче освітлення повинне відповідати наступним вимогам:

- створювати на робочій поверхні освітленість, що відповідає характеру зорової роботи і не є нижчою за встановлені норми;
- не створювати засліплюючої дії як від самих джерел освітлення, так і від інших предметів, що знаходяться в полі зору;
- забезпечувати достатню рівномірність та постійність рівня освітленості у виробничих приміщеннях, щоб уникнути частоті переадаптації органів зору;
- не створювати на робочій поверхні різких та глибоких тіней (особливо рухомих);
- забезпечувати достатній для розрізнення деталей контраст поверхонь, що освітлюються;

- не створювати небезпечних та шкідливих виробничих факторів (шум, теплові випромінювання, небезпечне ураження струмом, пожежо- та вибухонебезпеку світильників);
- забезпечувати надійність та простоту в експлуатації, економічність та естетичність.

Всі нові працівники повинні проходити обов'язковий медичний огляд (наказ МОЗ від 21.05.2007 №246) перед початком роботи, а вже працюючі також повторний огляд раз на два роки.

#### **1.9.4. Основні етапи проведення мікроскопічних досліджень**

Отримання попереднього зображення. Після створення вакууму в камері попереднього завантаження відкриваємо шлюз, переміщаємо предметний столик в основну камеру, фіксуємо на спеціальному утримувачі, і потім, повернувши завантажувач в початкове положення, закриваємо шлюз.

Запускаємо скрипт, що переводить столик в положення для вимірювань, і відриваємо камеру випромінювача заряджених часток. Після чого за допомогою пульта управління підводимо столик на відстань 4...5 мм від виходу випромінювача, ці дії виконуються за допомогою внутрішньої відеокамери, зображення з якою транслюється на монітори. Далі вибирається режим зняття даних – InLens, SE2. Це два основні режими, з яких переважним є режим зняття відбитих часток InLens, оскільки отримане зображення відрізняється високою чіткістю і контрастністю. Режим SE2 отримання даних є режимом зняття інформації за вторинним випромінюванням та переважний при дослідженні пористих і зернистих структур, оскільки відбувається зняття даних після проходження заряджених часток через деяку товщину матеріалу, але на результати може вплинути ефект «груші», коли велика кількість заряджених часток проходить на різну глибину і викликає різне вторинне випромінювання. Далі необхідно вибрати потужність прискорюючої напруги, вимірюваної в кілоелектрон-вольтах. При дослідженні діелектричних структур

використовується низька прискорююча напруга для запобігання зарядженню діелектрика. Ця напруга складає 1...8 кеВ. Для дослідження провідних структур використовується напруга 10...25 кеВ. Вибір напруги здійснюється в основному вікні програмного забезпечення. Після цього запускається прискорююча напруга, зразок поміщається під випромінювач, здійснюється фокусування лінз, налаштування стигми і на екран, в режимі реального часу, починає надходити інформація, що отримується від зразка.

Далі виконують детальне вивчення зразка шляхом збільшення його досліджуваної частини. Сумарне збільшення може складати 2,5 млн. разів. Предметний столик може переміщатися за допомогою трьох сервоприводів в трьох основних напрямки і обертатися в двох площинах. На отриманих зображеннях можна зробити вимірювання товщини, відстаней та інших параметрів за допомогою вбудованих утиліт. Для проведення таких вимірювань зображення на екрані можна «заморозити», тобто на якийсь час зупинити збір даних і отримати на екрані нерухоме зображення.

#### Проведення вимірювань на растровому електронному мікроскопі.

Для дослідження на растровому електронному мікроскопі проводимо підбір прискорюючої напруги:

Метод детектування	Прискорююча напруга, кВ	Робоча відстань, мм	Режим вакууму
InLens	100	< 10	ВВ
SE2	1...30	> 4	ВВ
ESB	0,1...20	2...9	ВВ
BSE	5...30	7...12	ВВ / HBВ
VPSE	5...30	7...12	HBВ
EDX	5...30	8,5	ВВ / HBВ

Примітка. ВВ – високий вакуум, стандартний режим роботи СЕМ. HBВ – надвисокий вакуум, особливий режим роботи, для його досягнення потрібне додаткове устаткування (насос підвищеної потужності).

InLens-метод – детектування первинного електронного променя за допомогою комбінування електростатичних і електромагнітних лінз для захоплення пучка електронів. Цей метод сканування дозволяє отримати найкращі дані про рисунки на поверхні сканованого зразка або торцевому зрізі зразка. Але цей метод дозволяє зробити лише попередні висновки про рельєф зразка (відноситься до структур з неяскраво вираженим рельєфом).

SE2-метод – детектор закріплений на стінці вимірювальної камери. Уловлює вторинне випромінювання електронів і повторно збуджене випромінювання, що надходить від зразка після попадання і проходження крізь нього первинного електронного пучка. Є найбільш прийнятним режимом для отримання точних характеристик про рельєф поверхні сканованого зразка.

ESB-метод – детектор розташований разом з останньою електромагнітною лінзою на конусі колони електронної гармати. Проводить сканування за енергією і кутом нахилу. Дає найкращі результати про наявність включень на поверхні сканованого зразка. Дозволяє робити контрастні знімки при низьких значеннях прискорюючої напруги.

BSE – аналогічно ESB. Але дозволяє отримати ще більш контрастним і рельєфним зображення поверхні сканованого зразка.

VPSE, EDX – спеціальні режими сканування. У цій роботі розглядатися і використовуватися не будуть.

У верхній частині основного вікна, в рядку з кнопками швидкого виклику, вибирається пункт «Прискорююча напруга» і встановлюється необхідне значення. У правому нижньому кутку основного вікна програми включається прискорююча напруга. Змінюють зображення на екрані на сканування у відповідному режимі. Здійснюють мінімальне збільшення, вибирають максимальну швидкість сканування, після чого здійснюють первинне фокусування. Наближають зразок до сканера відповідно до робочої відстані. Для цього перемикаються на відеокамеру і за допомогою джойстика піднімають зразок до сканера. Потім проводять підстроювання фокусування.

Збільшують зображення, поки не буде охоплена область, необхідна для детального сканування. Встановлюють четверту швидкість сканування, що дасть хорошу якість зображення. На екрані з невеликою швидкістю розпочнеться малювання зображення в хорошій якості. Коли один кадр відмалюється, натискають на клавіатурі кнопку «Freeze» для постановки сканера в режим очікування. Зображення на екрані й буде попереднім зображенням.

Надалі збілюють край зразка. За ним проводять точне налаштування фокусування та стигматій за допомогою обертання відповідних ручок на управляючій клавіатурі. Після отримання найбільш чіткого зображення можна переходити до безпосереднього сканування зразка. Важливо пам'ятати, якщо зразок має значну диференціацію висот поверхні, то для отримання якісних зображень буде необхідно своєчасно налагодження фокусу.

Для попереднього фокусування можна використовувати тестовий зразок (рис. 1.47).

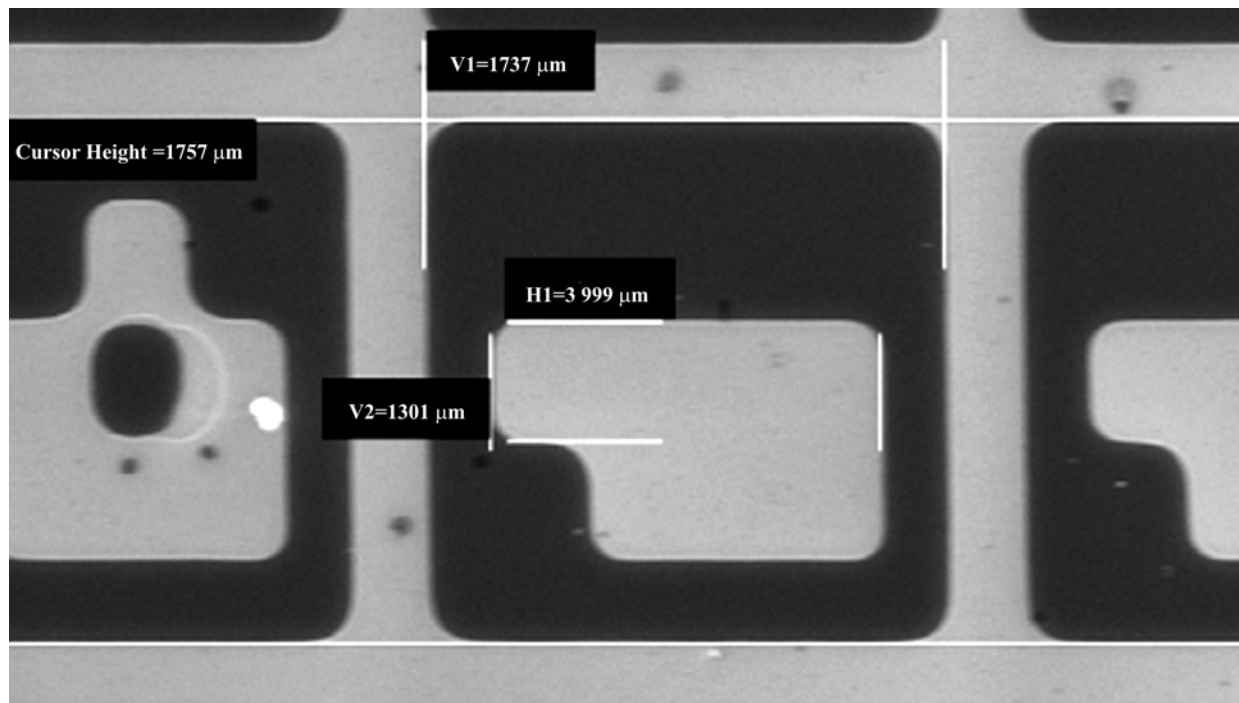


Рис. 1.47. Зображення ділянки тестового зразка



Тестовий зразок завантажується спільно з досліджуваним зразком. Основною перевагою налаштування фокусу і стигмацій за тестовим зразком є легкість виявлення, чіткі межі контурів фігур і об'єктів, достовірно виміряні геометричні розміри об'єктів.

Далі необхідно перемістити сканер на необхідну ділянку зразка. Збільшити і провести детальне сканування зі збереженням зображень. Провести сканування у вказаних в завданні режимах.

Проведення вимірювань на атомно-силовому мікроскопі.

Після з'єднання компонентів АСМ і підключення їх до електричної мережі, прилад може бути включений в наступному порядку.

1. Включається управляючий комп'ютер, у тому числі й монітор.

2. Включається блок електроніки управління за допомогою кнопки «Power» на його передній панелі.

3. Запускається програма управління АСМ SurfaceScan.

4. Активізується панель «Laser» в програмі управління і включається лазер. Після цього комплекс готовий до подальшого налаштування і роботи.

АСМ повинен вимикатися в наступному порядку.

1. Відводиться зразок від зонду, натисканням кнопки відведення в автоматичному режимі в панелі «Main» програми управління АСМ SurfaceScan.

2. У панелі «Laser» управляючої програми SurfaceScan вимикається лазер.

3. Закривається програма управління АСМ SurfaceScan, заздалегідь зберігаються необхідні результати вимірювань.

4. Вимикається блок електроніки управління, за допомогою кнопки «Power» на його передній панелі.

5. Вимикається ПК, дотримуючись послідовності, передбаченої операційною системою («Shut Down» в меню «Start» для Win32). Заздалегідь завершаються усі виконувани на управляючому ПК програми.

**1.9.5. Математичний аналіз результатів мікроскопічних досліджень**

Обробка і форми представлення результатів вимірювання. Розглянемо групу з  $n$  незалежних спостережень випадкової величини  $x$  такої, що має нормальний розподіл. Результат вимірювань – середнє арифметичне значення результатів окремих спостережень:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (1.2)$$

Оцінку розсіювання відносно середнього значення називають середнім квадратичним відхиленням (відповідний міжнародний термін – стандартне відхилення) вимірюваної величини і обчислюють за формулою:

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (1.3)$$

Оскільки число спостережень  $n$  в групі обмежено, то наново повторивши серію спостережень цієї ж величини, отримаємо нове значення середнього арифметичного. Характеристикою його розсіювання є стандартне відхилення середнього арифметичного:

$$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}. \quad (1.4)$$

Величину відхилення  $S(x)$  використовують для оцінки похибки результату вимірювання з багатократними спостереженнями.

При нормальному законі розподілу щільності вірогідності результатів спостережень і обмеженому числі спостережень середнє арифметичне підкоряється закону розподілу Стюдента з тим же середнім значенням. Особливістю цього розподілу є те, що довірчий інтервал зі зменшенням числа спостережень розширюється в порівнянні з нормальним законом розподілу при тій же довірчій вірогідності. Для оцінки довірчих меж випадкової похибки вводиться коефіцієнт  $t_q$ . Коефіцієнт  $t_q$  розподілу Стюдента залежить від числа

спостережень  $n$  і вибраної довірчої вірогідності  $P_\delta$ ; його значення є табличними даними.

Правила обробки результатів багатократних спостережень враховують наступні чинники: обробляється обмежена група з  $n$  спостережень; результати спостережень  $x_i$  можуть містити систематичну похибку; у групі спостережень можуть зустрічатися грубі похибки; розподіл випадкових похибок може відрізнятися від нормального.

Обробку результатів проводять в наступному порядку [103]:

1. Виключають усі відомі систематичні похибки з результатів спостережень; введенням поправок отримують виправлені результати.

2. Обчислюють середнє арифметичне виправлених результатів спостережень  $x$  і приймають його за результат вимірювань.

3. За формулою (1.3) обчислюють оцінку стандартного відхилення результатів спостережень  $S(x)$ .

4. Перевіряють наявність в групі спостережень грубих похибок, використовуючи відповідний критерій. Виключають результати спостережень, що містять грубі похибки, і наново обчислюють  $x$  і  $S(x)$ .

5. Обчислюють оцінку стандартного відхилення  $S(x)$  середнього арифметичного серії вимірювань за формулою (1.4).

6. Перевіряють гіпотезу про те, що результати спостережень належать до нормального закону. Приблизно про характер розподілу можна судити за гістограмою. При числі спостережень  $n < 15$  приналежність результатів до нормального розподілу не перевіряють, а довірчі межі випадкової похибки результату визначають лише у тому випадку, якщо відомо, що результати спостережень належать до нормального закону.

7. Обчислюють довірчі межі  $\varepsilon$  випадкової похибки результату вимірювань при довірчій вірогідності  $P_\delta$ :

$$\varepsilon = t_q \cdot S(\bar{x}), \quad (1.5)$$

де  $t_q$  – коефіцієнт Стюдента.

8. Обчислюють межі невиключної систематичної похибки (НСП) результату вимірювань. НСП результату утворюється з невиключних систематичних похибок методу і засобу вимірювання, похибок поправок тощо. При підсумовуванні ці складові розглядають як випадкові величини. За відсутності інформації про закон розподілу невиключних складових систематичних похибок їх розподілу приймають за рівномірні, і межі НСП результату вимірювань обчислюють за формулою:

$$\theta = k \sqrt{\sum_{i=1}^n \theta_i^2}, \quad (1.6)$$

де  $\theta_i$  – межа  $i$ -тої невиключної складової систематичної похибки;  $k$  – коефіцієнт, що визначається прийнятою довірчою вірогідністю;  $m$  – кількість невиключних станів для обчислення меж НСП приймається такою ж, як і при обчисленні меж випадкової похибки результату вимірювань.

9. Обчислюють довірчі межі похибки результату вимірювань.

Якщо  $\frac{\theta}{S(\bar{x})} < 0,8$ , то межі похибки результату приймають рівними  $\Delta = \varepsilon$ .

Якщо  $\frac{\theta}{S(\bar{x})} > 8$ , то межі похибки результату вимірювання приймають

рівними  $\Delta = \theta$ .

Якщо обидві умови не виконуються ( $0,8 < \frac{\theta}{S(\bar{x})} < 8$ ), то обчислюють

сумарне стандартне відхилення результату як суму НСП і оцінки стандартного відхилення:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^m \theta_i^2 + S(\bar{x})^2}. \quad (1.7)$$

Межі похибки результату вимірювання в цьому випадку обчислюються за формулою  $\Delta = \pm t \cdot S_{\Sigma}$ . Коефіцієнт  $t$  визначається за емпіричною залежністю:

$$t = \frac{\theta + \varepsilon}{0,577 \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^m \theta_i^2 + S(\bar{x})^2}}. \quad (1.8)$$

Міждержавним стандартом ГОСТ 8.207-76 регламентована також форма запису результату вимірювання. При симетричному довірчому інтервалі результат вимірювання представляють у формі  $\bar{x} \pm \Delta P_a$ ; за відсутності даних про види функції розподілу, що становлять похибки результату, представляють або поліномами:  $y = A + Bx + Cx^2 + \dots + Hx^m$ , або експоненціальними функціями:  $y = A \cdot e^{Bx}$ , де  $A, B, C, \dots, H$  – постійні коефіцієнти.

Оцінювання достовірності результату випробувань. Згідно з прийнятим визначенням, випробування – це експериментальне визначення характеристик продукції в заданих умовах її функціонування. Випробування є найважливішим етапом створення зразків нової техніки, і їх результати служать підставою для ухвалення рішень щодо доопрацювання конструкції та технології, ухвалення рішення про запуск в серійне виробництво тощо.

З метрологічної точки зору, мета випробування полягає в знаходженні за допомогою вимірювання істинного значення контрольованого параметра і оцінюванні міри довіри до нього (заштрихована область на рис. 1.48).

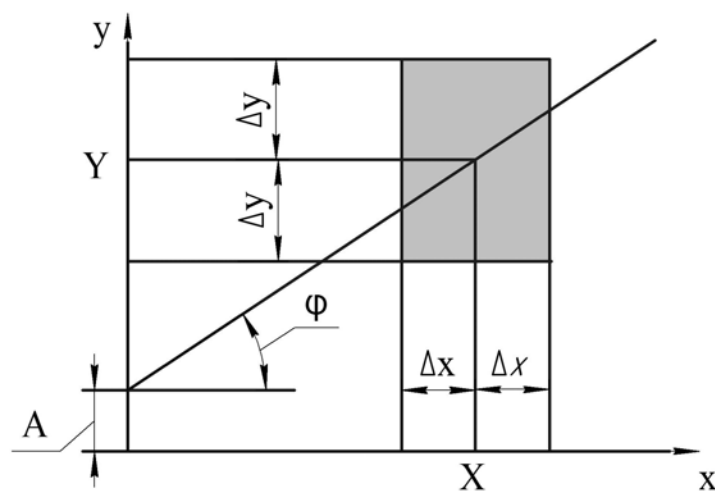


Рис. 1.48. Апроксимація лінійної функціональної залежності

Як і при вимірюванні, результат випробування контрольованого параметра відрізняється від свого істинного значення унаслідок похибки вимірювання параметра, а також тому, що неможливо точно витримати задані номінальні умови випробування.

Для оцінки якості результату випробування введено поняття похибки випробування  $\Delta_{\text{вип}}$ . Формування похибки випробування показано на рис. 1.49.

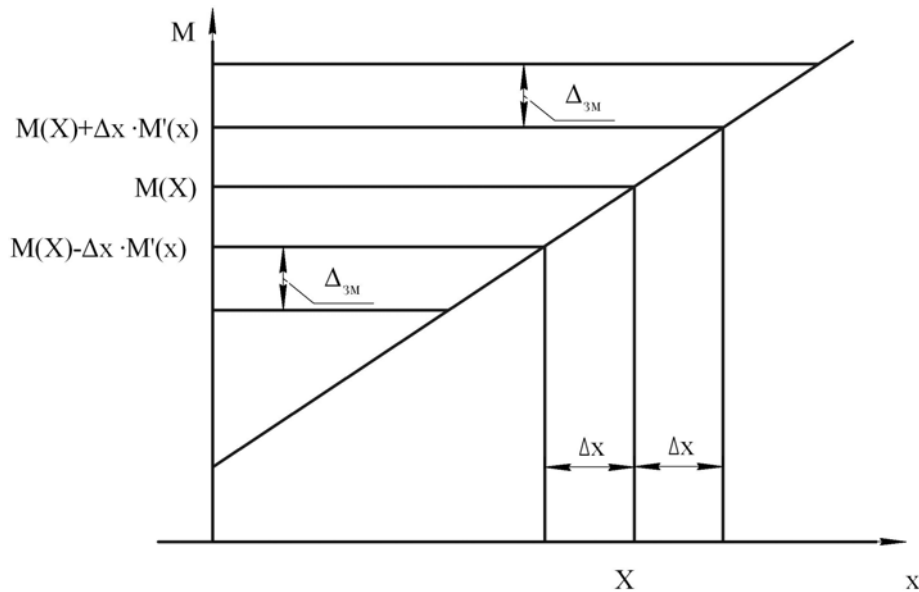


Рис. 1.49. Формування похибки випробування

Вимагається визначити істинне значення контрольованого параметра виробу  $M(X)$  в умовах, що характеризуються номінальним значенням випробувальної дії (установки)  $X$ . Допустимо, що залежність  $M = M(x)$  — лінійна. Нехай похибки вимірювання параметра і похибка його установки задані своїми межами: відповідно  $\Delta_{3M}$  та  $\Delta x$ .

За відсутності похибки вимірювання  $\Delta_{3M}$  параметра  $M$  можливий результат випробування знаходиться в межах  $\dot{I}_{\dot{a}} = M(X) \pm \Delta x \cdot M'(x)$ , де  $M'(x)$  — похідна від  $M(x)$ . Наявність похибки вимірювання призводить до розширення інтервалу невизначеності результату випробування. З урахуванням похибки вимірювання  $\Delta_{3M}$  параметра  $M$  найбільше за абсолютною величиною значення похибки випробування буде:

$$\Delta_{\bar{a}} = \Delta_{\bar{a}_i} + \Delta x + M'(x). \quad (1.9)$$

Результат випробувань слід записати у вигляді:  $M_{\bar{a}} = M_{\bar{a}_i} \pm \Delta_{\bar{a}}$ .

У загальному випадку, коли при випробуванні вимагається задавати і підтримувати  $m$  параметрів випробувальних дій:

$$\Delta_{\bar{a}} = \Delta_{\bar{a}_i} + \sum_{i=1}^m \Delta x_i M'(x_i), \quad (1.10)$$

де  $\Delta x_i$  – похибка установки  $i$ -го параметра умов випробування.

Вважається, що похибки випробування мають усі принципіві властивості похибок вимірювання. Тому вони можуть описуватися тими ж характеристиками, що і похибки вимірювання.

Оцінювання результату вимірювального контролю. Стандартом на терміни і визначення в області випробувань і контролю якості продукції поняття контроль формулюється як перевірка відповідності показників якості продукції встановленим вимогам. Контроль, здійснюваний із застосуванням засобів вимірювання, називають вимірювальним контролем. Частковим випадком вимірювального контролю є допускний контроль, при якому ставиться завдання встановити, чи знаходиться контрольований параметр об'єкту контролю в межах заданого допуску.

Необхідною умовою вимірювального контролю є наявність в нормативно-технічній документації на об'єкт допустимих значень контрольованого параметра або граничних відхилень параметра від його номінального значення.

За своєю інформаційною сутністю процедури вимірювання і контролю містять загальну операцію отримання вимірювальної інформації, але відрізняються кінцевим результатом. Мета вимірювання полягає в знаходженні значення величини, а результатом контролю є логічний висновок (судження типу «придатний – не придатний», «брак – норма»), що отримується на основі вимірювальної інформації.

Результат контролю повинен супроводжуватися вказівкою показників достовірності контролю. Достовірність контролю – вірогідність відповідності результату контролю дійсному значенню контрольованого параметра. В якості оцінок достовірності контролю введені поняття вірогідності помилок 1-го і 2-го роду.

Ситуація, коли придатний насправді виріб за результатами контролю визнається непридатним («неправдивий брак»), називається помилкою 1-го роду. І навпаки, ситуація, коли непридатний насправді виріб за результатами контролю визнається придатним («невиявлений брак»), називається помилкою 2-го роду. Вірогідність отримання вірного результату контролю:

$$P_e = 1 - (P_1 + P_2),$$

де  $P_1$  та  $P_2$  – вірогідність помилок 1-го і 2-го роду.

Виникнення таких помилок пояснимо на прикладі контролю виробу, розсіювання вимірюваного параметра  $x$  якого описується деяким розподілом щільності вірогідності  $f$  (рис. 1.50), де  $X$  – номінальне значення параметра,  $X_e$  – його верхній граничний розмір,  $X_n$  – нижній граничний розмір,  $T_x = X_e - X_n$  – допуск параметра. На рис.1.50 показаний також розподіл щільності вірогідності похибки  $f(\Delta x)$  засобу вимірювання, застосованого для контролю.

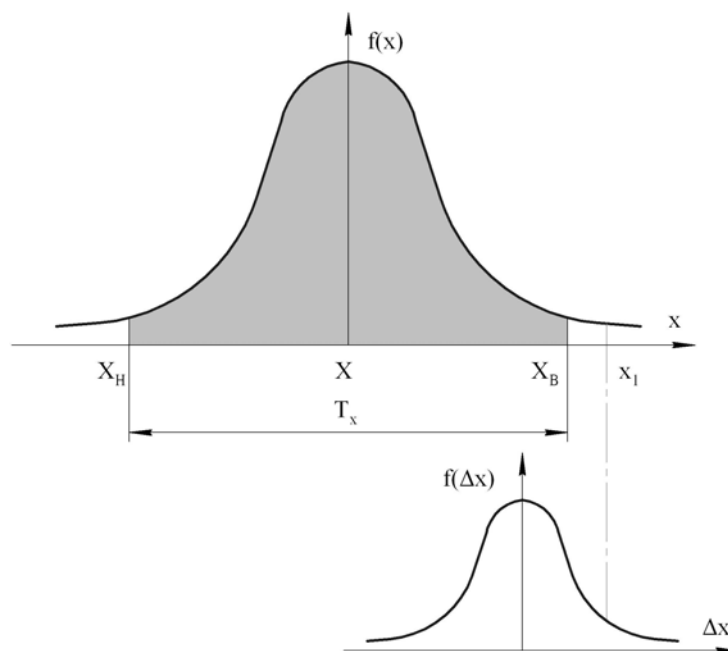


Рис. 1.50. Формування розподілу щільності вірогідності  $f(x)$  помилок контролю



Оскільки засіб вимірювання має власну похибку, то за результатами вимірювання частина бракованих виробів (наприклад, при  $x = x_l$ ) може бути прийнята як придатні. І навпаки, частина придатних виробів буде забракована.

Таким чином, при здійсненні вимірювального контролю виникає метрологічна проблема – оцінка впливу похибки вимірювання контрольованого параметра на результати контролю.

При контролі партії виробів вірогідність помилок 1-го і 2-го роду тим більше, чим більше дисперсія (чи стандартне відхилення) похибки вимірювання. У практиці контролю партій виробів вплив похибок вимірювання оцінюють двома параметрами:

1)  $m$  – число виробів (у відсотках від загального числа виміряних), що мають параметри, які виходять за допустимі межі, але такі, що були визнані за придатні (за рахунок помилок 2-го роду);

2)  $n$  – число виробів (у відсотках від загального числа виміряних), що мають параметри в межах допустимих, але такі, що були забраковані (за рахунок помилок 1-го роду).

Параметри  $m$  і  $n$  визначають за таблицями залежно від законів розподілу вимірюваного параметра і похибки:

$$A_{\sigma} = \left( \frac{\sigma}{T_x} \right) \cdot 100\%, \quad (1.11)$$

де  $\sigma$  – стандартне відхилення виміру;  $T_x$  – допуск контрольованого параметра (табл. 1.1).

Табл. 1.1. Параметри помилок контролю, %

$A_{\sigma}$	$m$	$n$	$A_{\sigma}$	$m$	$n$
1,6	0,87...0,90	0,70...0,75	8	2,55...2,81	3,46...3,74
3	0,87...0,90	1,20...1,30	12	3,75...4,10	5,40...5,80
5	1,60...1,70	2,00...2,25	16	5,00...5,40	7,80...8,25

Менші значення  $m$  і  $n$  в інтервалах відповідають розподілу похибки вимірювання за нормальним законом, більші – за законом рівної ймовірності; для

розсіювання значень вимірюваного параметра прийнятий нормальний розподіл. Таким чином, провівши аналіз сучасних методів та засобів мікроскопічних вимірювань в нанотехнологіях можна зробити такі висновки.

Серед існуючих на сьогодні методів мікроскопічних вимірювань, які знайшли широке застосування в нанотехнологіях, можна виділити методи лазерної скануючої конфокальної мікроскопії, ближньопольної оптичної, електронної та зондової мікроскопії, кожен з яких має як свої переваги, так і недоліки та призначений для проведення різноманітних досліджень. Проте, комплексне використання таких методів дозволить проводити високоточні вимірювання мікрорельєфу, фізико-механічних (мікротвердість, пружність, зносостійкість), електромагнітні (поверхневий заряд та намагнічуваність) та оптичні властивості поверхонь матеріалів з осадженими на них нанометричними неорганічними та органічними структурами, у тому числі – біологічними об'єктами. Це відкриває широкі перспективи в подальшому вивченні природи наносвіту та удосконаленні як засобів проведення мікрометричних досліджень, так і технологій створення нанооб'єктів.

**Розділ 2****МЕТОДОЛОГІЯ МІКРОСКОПІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ  
В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ****2.1. Визначення розмірів наночасток та вивчення наноструктурованих поверхонь****2.1.1. Вивчення мікрогеометрії поверхні композиційних матеріалів методом атомно-силової мікроскопії**

Методика вивчення мікропрофілю зразків композиційних матеріалів методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) призначена для отримання топограм і дослідження мікрогеометрії поверхонь композиційних матеріалів.

Розроблена методика вивчення мікрогеометрії поверхні композиційних матеріалів методом АСМ дозволить вивчати мікрогеометрію поверхні композиційних матеріалів з точністю фіксує мікронерівностей до 0,2 Å і чутливістю вимірювальної консолі до  $10^{-8}$  Н.

Методика АСМ апробована на прикладі вивчення зразка поверхні композиційного матеріалу, а саме: нанокристалічних плівок SiC, і дозволила показати реальний мікрорельєф поверхні, що добре корелює з даними, отриманими методами РЕМ і ПЕМ для таких зразків.

На основі отриманих результатів дослідження мікрогеометрії нанокристалічних плівок можна зробити наступний висновок: поверхня зразка сильно виражена, спостерігається періодичність піків. На основі отриманих результатів вивчення мікрогеометрії дифракційної ґратки (середній період ґратки – 375 нм, середня амплітуда збурення – 960 нм), середня шорсткість поверхні не більше 7...10 нм, максимальний розкид висот – 100 нм.

Вимірювальна техніка, допоміжне обладнання, реактиви і матеріали:

1. Атомно-силовий мікроскоп NT–206V (виробник: ТДВ «Мікротестмашини», м. Гомель, Білорусь)
2. Довгофокусний мікроскоп Logitech (виробництво США)

3. Кремнієвий зонд Ultrasharp CSC (виробник: «MikroMasch», США)
4. Персональний комп'ютер «Athlon 1800+», 256 DD RAM, 80 Gb, USB 2.0
5. Гумова груша №3 (60 мл), тип А, ТУ 38.106.003-95
6. Шайба діаметром 20 мм і товщиною 0,5...1 мм із сталі 20ХН5, ГОСТ 4543-71
7. Двостороння клейка стрічка 3М Scotch 508 (19×10 мм), Атр.55821

*Умови виконання вимірювань.* Згідно технічного опису та інструкції з експлуатації атомно-силового мікроскопу NT-206V робочі умови експлуатації приладу такі:

- умови роботи – відкрите повітря;
- температура навколишнього повітря  $22 \pm 4$  °С;
- відносна вологість повітря (при температурі 22 °С) не більше 50%;
- атмосферний тиск  $760 \pm 40$  мм.рт.ст.;
- напруга в електронній дузі  $220 \pm 10$  В при частоті струму  $50 \pm 5$  Гц;
- вміст агресивних домішок в повітрі приміщення не повинний перевищувати санітарні норми для «чистої кімнати»;
- додаткова віброізоляція приладу для діапазону частот 4...100 Гц.

Підготовка до вимірювань мікропрофілю зразків композиційних матеріалів на прикладі нанокристалічної плівки SiC (надалі – SiC) методом атомно-силової мікроскопії відбувається в наступному порядку:

- підготовка зразка до дослідження;
- підготовка атомно-силового мікроскопа до роботи;
- отримання топограми ділянки зразка методом АСМ;
- завершення роботи атомно-силового мікроскопу.

*Підготовка зразків до дослідження.* Підготовка зразків до дослідження починається з виготовлення тримача, що досягається наклеюванням на одну із сторін металевої шайби діаметром 20 мм двосторонньої клейкої стрічки. Потім на вільній стороні клейкої стрічки кріпиться зразок, або, у випадку, коли зразок порошкоподібний – розпилюється з допомогою гумової груші. Залишки порошку, які не приклеїлись ретельно здувають з клейкої стрічки гумовою

грушею. Категорично забороняється кріпити клейку стрічку безпосередньо на п'єзосканер приладу.

*Підготовка атомно-силового мікроскопу до роботи.* Після з'єднання модулів АСМ між собою та їх підключення до ПЕОМ і до електричної дуги, прилад може бути включений, для цього виконуються такі дії:

- включається керуючий комп'ютер (в тому числі і монітор);
- включається блок електроніки управління безпосередньо кнопкою «POWER» на його передній панелі;
- запускається програма управління АСМ «SurfaceScan»;
- активізується панель «Laser» в програмі управління, включається лазер і освітлення предметного столика п'єзосканера.

Після цього комплекс готовий до налагодження і роботи.

Вивчення мікрогеометрії на прикладі зразка SiC та оцінка похибки методики.

Для обробки і аналізу даних мікрорельєфу використовується спеціалізована програма Surface Viewer v.6.2.

Після відкриття зображення, отриманого за допомогою АСМ (рис. 2.1, а), користувач має такі види сервісу:

- трьохмірна візуалізація поверхні (рис. 2.1, б);
- профілювання поверхні в необхідному перерізі (рис. 2.1, в);
- визначення розподілу висот поверхні (рис. 2.1, г);
- кутова гістограма (рис. 2.1, д);
- отримання інформації про геометричні показники поверхні.

*Обробка та оформлення результатів сканування.* Обробка результатів сканування зразка полягає в дослідженні профілю площадки за вибраним напрямком, дослідженні розподілення висот та кутової гістограми та обробці інформації про геометричні показники поверхні.

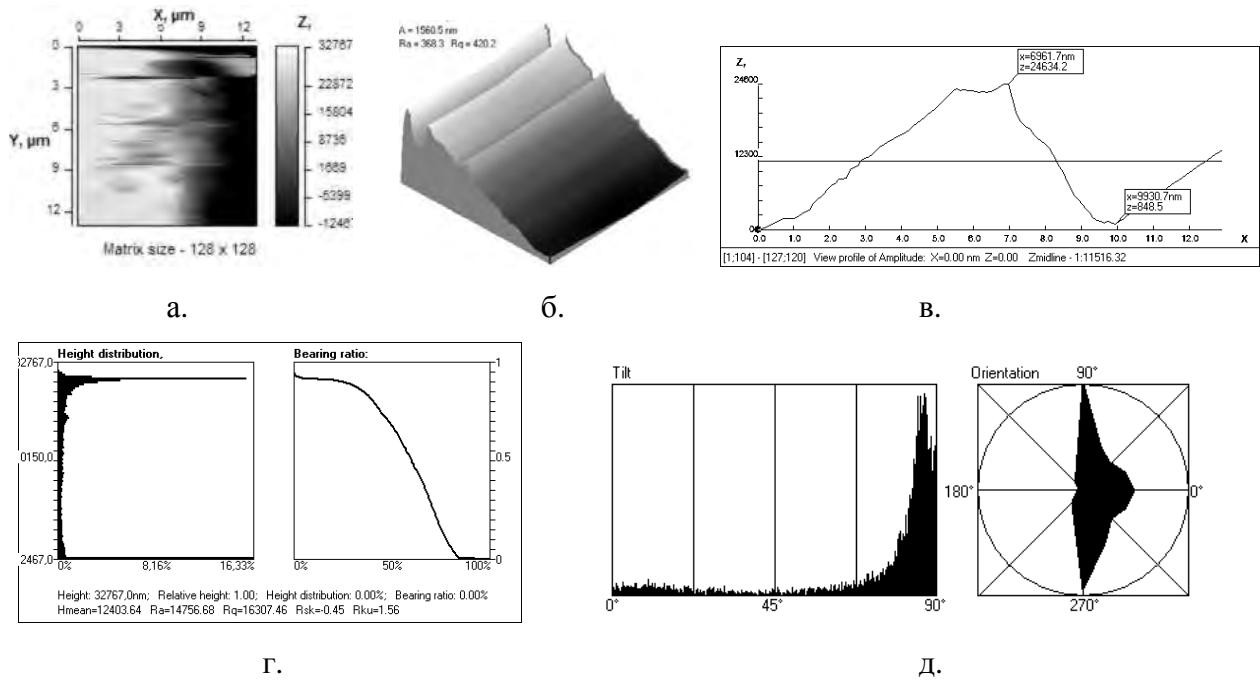


Рис. 2.1. Види сервісу, що надаються користувачу програмою Surface Viewer v.6.2.

(на прикладі зразка SiC): а – двомірне зображення площадки поверхні; б – трьохмірне зображення площадки поверхні; в – зображення профілю площадки; г – розподілення висот; д – кутова гістограма.

За допомогою програми Surface Viewer v.6.2. можна побудувати профіль поверхні в необхідному для нас перетині (рис. 2.2). Після вибору перетину програма, за допомогою списку, що випадає, дозволяє вивести на екран профіль для отриманих даних.

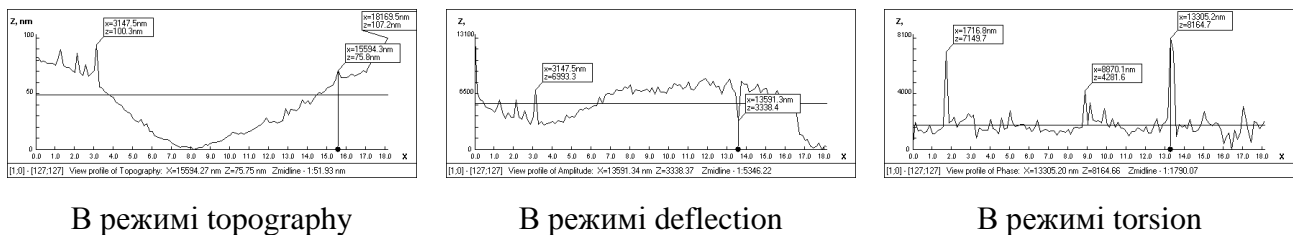


Рис. 2.2. Профілограма вздовж вісі OX відсканованої ділянки (відступ – 6 мкм) на прикладі зразка SiC

Є можливість роботи з одним або двома маркерами. Радіо-кнопки «One marker» і «Two markers» відповідають цим двом режимам роботи. В режимі «One marker» на профілі ми бачимо маркер. Цей маркер можна

переміщати вздовж профілю, при цьому в статусному рядку буде виводитися відстань вздовж профілю по  $OX$  і висота профілю відносно мінімальної по  $Z$ . В статусному рядку зліва також вказані координати лінії перетину у відносних одиницях. В режимі «Two markers» можна працювати таким же чином з двома маркерами, але при цьому в статусному рядку відображається відстань між маркерами вздовж лінії профілю (по  $X$ ) і різниця висот між цими маркерами (по  $Z$ ).

Функція «Show middle line» включає/виключає відображення середньої лінії профілю. Функція «Eliminate tilt» інтерактивно видаляє нахил середньої лінії профілю. Функція «Normalize» інтерактивно нормалізує профіль, що відображається (переміщує горизонтальну лінію початку відліку в нижню точку профілю).

Кнопка «Info» виводить на екран основні характеристики профілю: кількість точок, за якими був побудований профіль, максимальну висоту, довжину перетину і площу поверхні, середнє значення, середню висоту відхилення, середньоквадратичне відхилення, асиметрію, ексцес.

При необхідності можна зберегти дані профілю в текстовий файл. Для цього необхідно вибрати пункт меню «Сохранить» або відповідну кнопку. При цьому у файл будуть збережені дані профілю в текстовій формі, а також максимальна висота, довжина перетину і фізична довжина поверхні, середнє значення, середня висота відхилення, середньоквадратичне відхилення, асиметрія, ексцес.

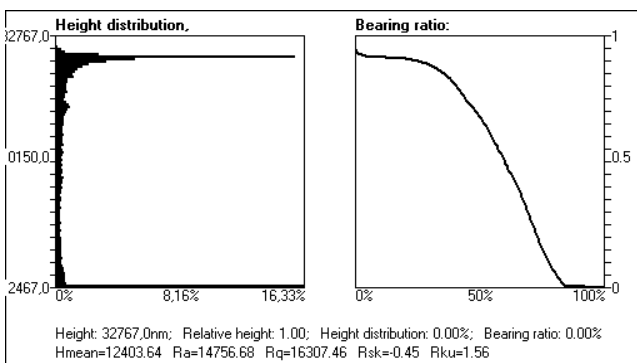


Рис.2.3. Розподілення висот поверхні SiC

Сервіс розподілення висот поверхні (рис. 2.3) має дві діаграми. Перша діаграма, розміщена зліва показує розподілення висот у відсотках від загального числа висот. Друга діаграма, яка

розміщується з правої сторони, показує розподілення суми висот нижче наступної. Число інтервалів і довжину інтервалу можна встановити на панелі, розміщеній внизу вікна. Там же можна встановити номер поточної позиції для маркера. Маркер також можна переміщувати мишкою. Під діаграмами розміщений статусний рядок, який показує поточне положення маркера в абсолютних і відносних одиницях, а також значення діаграми. Нижче вказані середні значення ( $H_{mean}$ ), середня висота відхилення ( $Ra$ ), середньоквадратичне відхилення ( $Rq$ ), асиметрія ( $Rku$ ). При натисненні кнопки «Save Tops» будуть записані всі висоти, розміщені вище значення маркера, інші висоти будуть мати значення маркера, тобто відбудеться відкидання впадин.

Сервіс «Кутова гістограма» (рис.2.4) виводить на екран гістограму розподілення кутів нормалей кожної точки поверхні відносно вісі Z, а також полярну

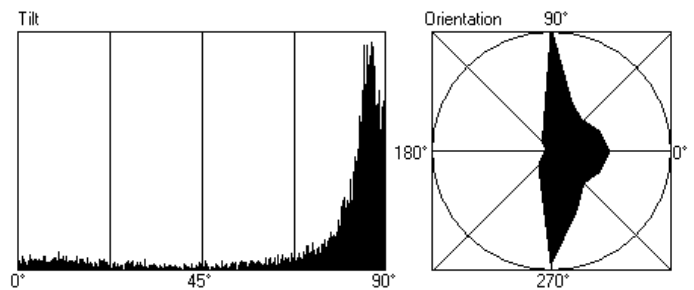


Рис. 2.4. Гістограма розподілення кутів нормалей кожної точки поверхні відносно вісі Z зразку SiC

діаграму розподілення орієнтацій проєкцій нормалей на площину XY. Розрахунок відбувається для висот вище значення маркера в розміщеному справа вікні. Таким чином, можна, наприклад, аналізувати піки. Під діаграмами виводиться середнє і очікуване значення. Число інтервалів розбивки редагується на панелі під діаграмою («Number bars» і «Number sectors»).

Сервіс «Surface Info» – виводить на екран інформацію про поверхню:

<b>Surface</b>	<b>Matrix</b>
<b>Scanning area :</b>	<b>Memory :</b> 32.768 Kb
- to X-direction : 12898.44 nm	<b>Step between measured points :</b>
- to Y-direction : 12898.44 nm	- to X-direction : 101.56 nm
<b>Min height :</b> -12467.00	- to Y-direction : 101.56 nm
<b>Max height :</b> 32767.00	
<b>Average value :</b> 12403.641	<b>Square</b>
<b>Ra :</b> 14756.676	<b>Nominal Square :</b> 166369689.941 sq.nm
<b>Rq :</b> 16307.463	<b>Full square :</b> 3396930070.690 sq.nm
<b>Rsk :</b> -0.449	<b>Ratio Nominal / Full :</b> 0.049751
<b>Rku :</b> 1.565	



За необхідності можна зберегти дані діаграм в текстовий файл. Для цього необхідно вибрати пункт меню «Сохранить» або відповідну кнопку. При цьому у файл будуть збережені дані діаграм в текстовій формі, а також середнє і очікуване значення.

Розрахований результат округлюють і записують до другої значимої цифри. Результат вимірювання повинен закінчуватися тим же десятковим розрядом, що і абсолютна похибка вимірювання.

*Оцінка точності методики.* Контроль відтворення вимірювань здійснюють за розходженням результатів повторних одиничних сканувань на 3...5 ділянках на різних частинках із одної партії зразків.

Значення відтворюваності приймається високим, якщо виконується умова:

$$\frac{\sum_{i=1}^{3...5} Z_{maxi} - Z_{mini}}{3...5} \leq 0,01 \cdot D,$$

де  $Z_{max} - Z_{min}$  – відхилення між найбільшим і найменшим значенням мікрорельєфу на дослідній ділянці;  $D$  – норматив оперативного контролю відтворення для двох повторних вимірювань і  $P=0,95$ , значення якого для діапазону вимірювань складають: для 3 точок на 3 різних зразках складає 56%; для 4 точок на 4 різних зразках складає 75%; для 4 точок на 2 різних зразках складає 65%; для 5 точок на 5 різних зразках складає 89%; для 5 точок на 3 різних зразках складає 78%; для 5 точок на 1 зразку складає 33%.

При незадовільних результатах контролю схожості та відтворюваності вимірювань, їх необхідно припинити, з'ясувати та усунути причини цієї невідповідності.

Зразками контролю похибки слугують затверджені в установленому порядку стандартні тест-зразки фірми «Micromasch».

Контроль похибки здійснюють кожний раз перед початком АСМ – дослідження кожного десятого зразка.

### **2.1.2. Дослідження параметрів біологічних об'єктів методом атомно-силової мікроскопії**

Наразі значна кількість дослідницьких робіт пов'язана з оцінкою структурних особливостей клітинної поверхні і локальних механічних властивостей за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ). Вимір локального модуля пружності представляє інтерес як з точки зору вивчення експериментальних впливів на клітину патогенних чинників або фармакологічних препаратів, так і з точки зору дослідження динаміки змін механічних властивостей клітин при клітинній міграції в процесі диференціювання і клітинного старіння [104].

Метод оцінки пружних властивостей матеріалів полягає у вимірюванні здатності матеріалу протистояти проникненню в нього жорсткого індентора під дією контрольованої прикладеної сили. Відомо, що при деформації поведінка еластомерів (в'язкопружних полімерних матеріалів) значною мірою визначається часом і швидкістю деформації [105, 106]. Цим ускладнюється визначення механічних характеристик біологічних мембран, оскільки, по-перше, важко створити еталонні зразки; по-друге, значення характеристик біологічних об'єктів залежать від швидкості руху індентора при завантаженні та від часу знаходження індентора в контакті. Крім того, актуальними є питання інтерпретації даних, отриманих в ході експерименту, і вибору адекватної моделі, що описує контактну взаємодію досліджуваного матеріалу з АСМ-зондом. Ця робота присвячена проблемі експериментального визначення модуля пружності біологічних об'єктів за допомогою атомно-силового мікроскопа. Пропонується новий спосіб визначення модуля пружності методом відриву сферичного індентора, в якості якого використовується зонд атомно-силового мікроскопа.

Силовa спектроскопія – це спосіб визначення модуля пружності матеріалів за силовими кривими (залежностями глибини впровадження індентора від прикладеного навантаження), отриманими за допомогою АСМ.

Суть цього метода полягає в реалізації контактної деформації досліджуваного об'єкту вістря АСМ-зонду і визначенні залежності сили взаємодії зонду з поверхнею зразка від відстані між ними [107]. Для визначення модуля пружності досліджуваного зразка найчастіше використовується математична модель Герца. Ця модель припускає, що матеріали тіл, які взаємодіють однорідні та ізотропні, навантаження викликає в зоні контакту тільки пружні деформації, площа контакту мала в порівнянні з поверхнями тіл, а сили тиску нормальні до поверхні зіткнення (силами тертя нехтують). Проте істотним недоліком цього способу є недостатня точність у разі дослідження в'язкопружних матеріалів, у тому числі і біологічних об'єктів. Це обумовлено тим, що математична модель Герца не відповідає реальній в'язкопружній поведінці матеріалів, і, крім того, при дослідженні біологічних об'єктів порушується умова однорідності та ізотропності.

Мета методики – оцінка модуля пружності біологічних клітин.

Матеріали і методи. Венозну кров, заздалегідь стабілізовану гепарином, фіксували 1,5%-вим розчином глутарового альдегіду впродовж 30 хвилин, після чого еритроцити відділяли від плазми шляхом центрифугування впродовж 3 хвилин при  $1500 \text{ хв}^{-1}$ . Отриманий еритроцитарний осад триразово відмивали від фіксатора у буферному розчині, а потім ще тричі в дистильованій воді. Після цього червоні клітини крові наносили на знежирену скляну поверхню і висушували на повітрі при кімнатній температурі.

Дослідження пружних властивостей мембрани еритроцитів здійснювали за допомогою спеціалізованого експериментального комплексу з функціями скануючої зондової (АСМ NT-206, ТДВ "Микротестмашини", Білорусь) і оптичної мікроскопії (оптична система, НПРУП "ЛЭМТ" БелОМО, Білорусь). Процедуру статичної силової спектроскопії виконували кремнієвим зондом CSC38 ("MikroMasch" Co., Росія) після деякого "затуплення" вістря. Радіус закруглення вістря складав близько 40 нм (визначали шляхом

сканування тестового зразка), а коефіцієнт жорсткості консолі – 0,03 Н/м (згідно специфікації виробника зондів).

*Результати і обговорення.* При визначенні модуля пружності різних матеріалів за допомогою АСМ вирішується контактна задача теорії пружності [108]. Якщо модуль пружності індентора на багато порядків перевищує модуль пружності досліджуваного матеріалу, то процес індентування може розглядатися як впровадження абсолютно жорсткої сфери в досліджуваний матеріал і для розрахунку локального модуля пружності в точці досліджуваної поверхні використовують наступну формулу:

$$E = \frac{3}{4}(1 - \nu^2) \cdot \frac{k}{\sqrt{R}} \cdot \frac{Z_{defl}}{(Z_{pos} - Z_{defl})^{3/2}}, \quad (2.1)$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона зразка;  $R$  – радіус закруглення вістря зонду;  $k$  – коефіцієнт жорсткості;  $Z_{pos}$  – положення зонду відносно початкового положення;  $Z_{defl}$  – величина вигину консолі.

Для визначення модуля пружності біологічних об'єктів пропонується використати вже відому процедуру силової спектроскопії, але розрахунок здійснювати з урахуванням сил адгезії, вплив яких є істотним у разі дослідження біологічних об'єктів. Пропонований спосіб визначення модуля пружності високоеластичних матеріалів методом відриву сферичного індентора розроблений на основі моделі Джонсона-Кендела-Робертса (ДКР) і включає в себе дослідження сили неконтактної взаємодії до моменту настання контакту вістря з поверхнею, а також після виходу вістря з контакту [109]. Спосіб полягає в обліку сил неконтактної взаємодії після виходу вістря з контакту. Неконтактні сили взаємодії визначаються таким чином:

$$F_{JKR} \left( \frac{z}{z_c} \right) = \left( \frac{z}{z_c} \left( \frac{F_{JKR}}{P_c} \right) \right)^{-1}, \quad (2.2)$$

де залежність контактних сил від проміжку вістря-зразок задана у вигляді:

$$\frac{z}{z_c} = \begin{cases} -\left(3 \cdot \sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1} - 1\right) \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{9} \cdot \left(\sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1} + 1\right)}, & \frac{z}{z_c} \leq 3^{-2/3}, \\ \left(3 \cdot \sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1} + 1\right) \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{9} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{F_{JKR}}{P_c} + 1}\right)}, & 3^{-2/3} \leq \frac{z}{z_c} \leq 1, \end{cases}$$

$$z_c = \frac{1}{3R} \cdot \left(\frac{3R \cdot P_c}{k_s}\right)^{2/3}, \quad P_c = \frac{3}{2} \pi R \Delta\gamma, \quad \Delta\gamma = \frac{|F_{IJ}|}{2\pi R}. \quad (2.3)$$

Тут  $z_c$  є точкою відриву при розділенні контакту зонду і зразка;  $z$  – положення вістря, нм;  $F_{IJ}$  – неконтактні сили взаємодії, нН;  $R$  – радіус закруглення вістря, нм;  $\Delta\gamma$  – питома поверхнева енергія.

Розглянемо систему зонд-зразок. Виразимо з (2.3) приведений модуль пружності:

$$k_s = \frac{3R \cdot P_c}{(3R \cdot z_c)^{3/2}}. \quad (2.4)$$

З іншого боку, приведений модуль пружності можна представити у вигляді:

$$\frac{1}{k_s} = \frac{3}{4} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right), \quad (2.5)$$

де  $\nu_1$  – коефіцієнт Пуасона зразка;  $\nu_2$  – коефіцієнт Пуасона вістря;  $E_1$  – модуль Юнга зразка, Па;  $E_2$  – модуль Юнга вістря, Па.

У припущенні, що матеріал вістря зонду є набагато жорсткішим в порівнянні з досліджуваним матеріалом, вираз для знаходження локального модуля пружності досліджуваного зразка має вигляд:

$$E = \frac{3}{4} \cdot \frac{z_{defl} \cdot k \cdot (1 - \nu^2)}{\sqrt{3R \cdot h^3}}, \quad (2.6)$$

де  $E$  – модуль Юнга зразка, Па;  $z_{defl}$  – вигин консолі, нм;  $k$  – жорсткість консолі, Н/м;  $\nu$  – коефіцієнт Пуасона зразка;  $R$  – радіус закруглення вістря, нм;  $h$  – різниця між координатою точки контакту вістря зонду з досліджуваною

поверхнею при підведенні та координатою точки відриву вістря зонду від досліджуваної поверхні, нм.

Оскільки точка відриву  $z_c$  не співпадає з точкою контакту  $z_{cont}$ , то ділянка від  $z_{cont}$  до  $z_c$  описує адгезійну взаємодію матеріалу з вістрям зонду (рис. 2.5).

Важливо відмітити, що  $h$  визначається як різницю між координатами точки контакту і точки відриву ( $z_{cont} - z_c$ ). Таким чином, на цій ділянці відбувається деформація шляхом розтягування поверхні досліджуваного зразка. Значення  $h$ , відмінне від нуля, демонструє гістерезис адгезії.

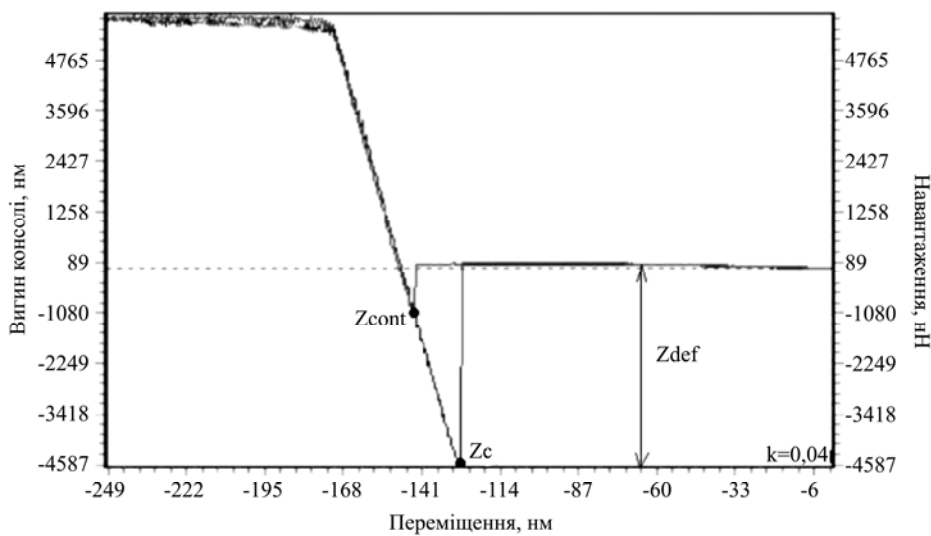


Рис. 2.5. Крива підведення-відведення, отримана в режимі силової спектроскопії:

$z_{cont}$  – точка контакту індентора з поверхнею клітини;  $z_c$  – точка відриву від поверхні

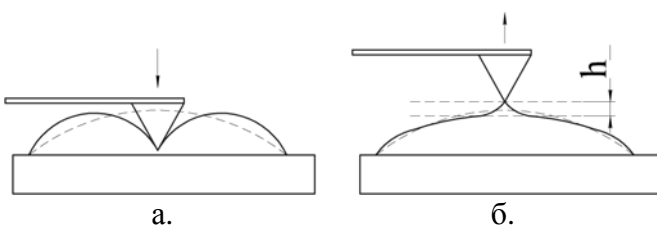


Рис. 2.6. Взаємодія індентора з клітиною при підведенні і відведенні зонду в режимі силової спектроскопії: а – деформація стискування (модель Герца); б – деформація розтягування (модель на "відрив")

Так, при віддаленні зонду від поверхні зразка в результаті адгезійної взаємодії вістря зонду з поверхнею зразка остання деформується шляхом розтягування аж до моменту відриву (рис. 2.6).

З використанням описаного вище методу, а також моделей

Герца і ДКР були досліджені в'язкопружні властивості еритроцитів.

При використанні моделі Герца під  $E$  розуміють не лише пружні властивості мембрани клітини, але й властивості цитоскелету, внаслідок чого значення, отримане при розрахунку по цій моделі, виходить вище, ніж на "відрив". У свою чергу, при використанні моделі ДКР значення навантаження занижене, оскільки при розрахунку модуля пружності не враховується навантаження, обумовлене дією сил тяжіння, і значення, що отримані в результаті виявляються завищеними.

Оцінка пружних властивостей біологічних клітин вимагає розробки не лише експериментальних, але й теоретичних підходів, які дозволяли б описувати процеси, що відбуваються при індентуванні. При використанні моделі Герца для оцінки механічних властивостей біологічних об'єктів порушуються деякі умови, що лежать в основі самої моделі, що, безумовно, впливає на отримувані результати. Пряме використання моделі ДКР обмежене, оскільки залежність контактних сил від відстані між зондом і поверхнею зразка задана в неявному вигляді. Крім того, значення модуля пружності виявляються завищеними через неможливість врахування дії сил тяжіння. Такий спосіб визначення модуля пружності високоеластичних матеріалів методом відриву сферичного індентора враховує дію адгезії, вплив якої є суттєвим при вивченні пружних властивостей біологічних об'єктів при їх розтягуванні.

Розглянемо методику визначення параметрів живих біологічних об'єктів методом безконтактної АСМ, а також дослідимо вплив середовища на результати АСМ-сканування. В якості експериментального зразка використовувалася біологічно активна добавка «Біфіформ® Малюк» (виробник – «Ферросан А/З», Данія), форма випуску – порошок. Цей порошок розводився дистильованою водою в співвідношенні 1:10. Дослідження здійснювалися з допомогою зондової нанолaboratorії Ntegra Vita (виробник – ЗАТ «Нанотехнология-МДТ», м. Зеленоград) з використанням приладдя, що поставлялося в комплекті та із застосуванням пакету програм

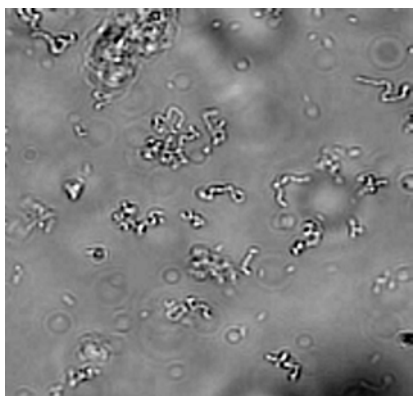


Рис. 2.7. Оптична фотографія розчину порошку "Біфіформ" зі збільшенням  $\times 25$

Nova (1.0.26.1324). В якості зонду застосовувався кремнієвий кантилевер марки NSG 10.

Під час спостереження цього зразка за допомогою вбудованого інвертованого оптичного мікроскопа було виявлено, що розчин порошку «Біфіформ» містив велику кількість рухливих бактерій, а також їх досить великі малорухомі скупчення, виділені чорною лінією (рис. 2.7).

Дослідження рухливих бактерій без застосування спеціальних фіксаторів було неможливе, тому сканування в напівконтактному режимі АСМ проводилося на малорухомих скупченнях, АСМ-зображення яких показано на рис. 2.8. Аналіз отриманих АСМ-зображень проводився з використанням програмного пакету Image Analysis 3.5 (ЗАТ «Нанотехнологія-МДТ», м. Зеленоград). В результаті було показано, що досліджуваний розчин містив об'єкти овальної форми розмірами 0,5...1,5 мкм, іноді в коротких ланцюжках завдовжки 1,0...5 мкм.

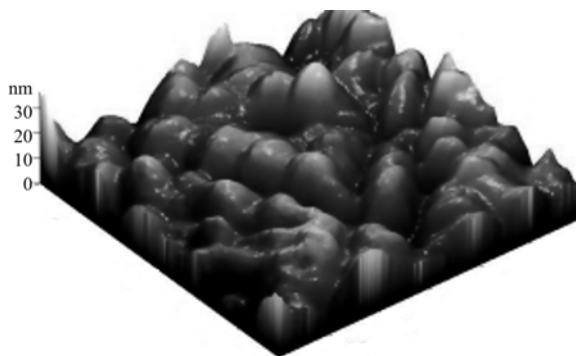


Рис. 2.8. АСМ-зображення розчину порошку "Біфіформ", отримане напівконтактним методом АСМ в рідині (ділянка  $3 \times 3$  мкм)

Наступним етапом роботи було дослідження залежності параметрів живих бактерій від часу інкубації. На рис. 2.9 показані АСМ-зображення біологічних об'єктів розчину «Біфіформ», отримані напівконтактним методом АСМ в рідині після однієї години інкубації (рис.2.9, а) та через 2 місяці інкубації (рис. 2.9, б).



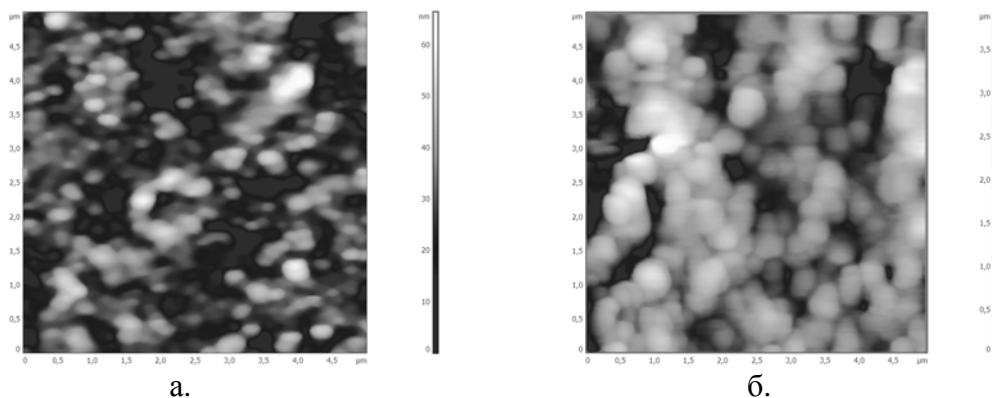


Рис. 2.9. АСМ-зображення розчину порошку «Біфіформ»:

а – час інкубації 1 година; б – час інкубації 2 місяці

Аналіз отриманих АСМ-зображень показав, що спостерігається значне збільшення кількості бактерій та їх розмірів після закінчення 2 місяців інкубації. Після однієї години інкубації спостерігалися об'єкти овальної і сферичної форми, об'єднані в ланцюжки довжиною 1...5 мкм. Після 2 місяців інкубації біологічні об'єкти переважно мали сферичну форму діаметром 0,5...1 мкм і висотою до 200 нм [110].

Оскільки досліджувані біооб'єкти мали м'яку поверхню, то для мінімізації ушкодження досліджуваного зразка в процесі сканування була розроблена методика, заснована на використанні безконтактного режиму роботи АСМ, який є частковим випадком напівконтактного методу, коли зонд в результаті підбору певних параметрів сканування взаємодіє з поверхнею зразка тільки за рахунок сил тяжіння, і його контакт з поверхнею тим самим виключається. Така методика має істотну перевагу при дослідженні м'яких, в'язких або крихких зразків, а також при використанні дорогих зондів.

Для дослідження впливу середовища, в якому проходить сканування, на отримувану за допомогою методу АСМ морфологію біоорганізмів проводилося сканування розчину порошку «Біфіформ® Малюк» безконтактним методом АСМ в двох різних середовищах: на повітрі та в рідині. У першому випадку розчин осідав на ситалову підкладку і висушувався впродовж 20 хвилин в закритій чашці Петрі, в другому проводилося безпосереднє сканування в краплі

цього розчину на підкладках з різних матеріалів: предметне скло, пластмаса (чашка Петрі), ситал і нержавіюча сталь (тримач рідкого осередку МР6LCNTF). Це дозволило досліджувати вплив властивостей підкладки, на яку осідає розчин, на результати сканування і виявити залежність міри адгезії досліджуваного зразка від вибору матеріалу підкладки.

Аналіз отриманих АСМ-зображень розчину порошку «Біфіформ» (рис. 2.10) показав, що бактерії при дослідженні на повітрі (рис. 2.10.а) мали менші геометричні розміри в порівнянні з бактеріями в рідині (рис. 2.10.б), що пов'язано з висиханням м'якої оболонки біооб'єкту і спотворенням його форми. Результати вимірювань в рідині, з використанням розробленої методики (рис. 2.10.б), добре корелювали з результатами, отриманими в напівконтактному режимі АСМ (рис. 2.9.а).

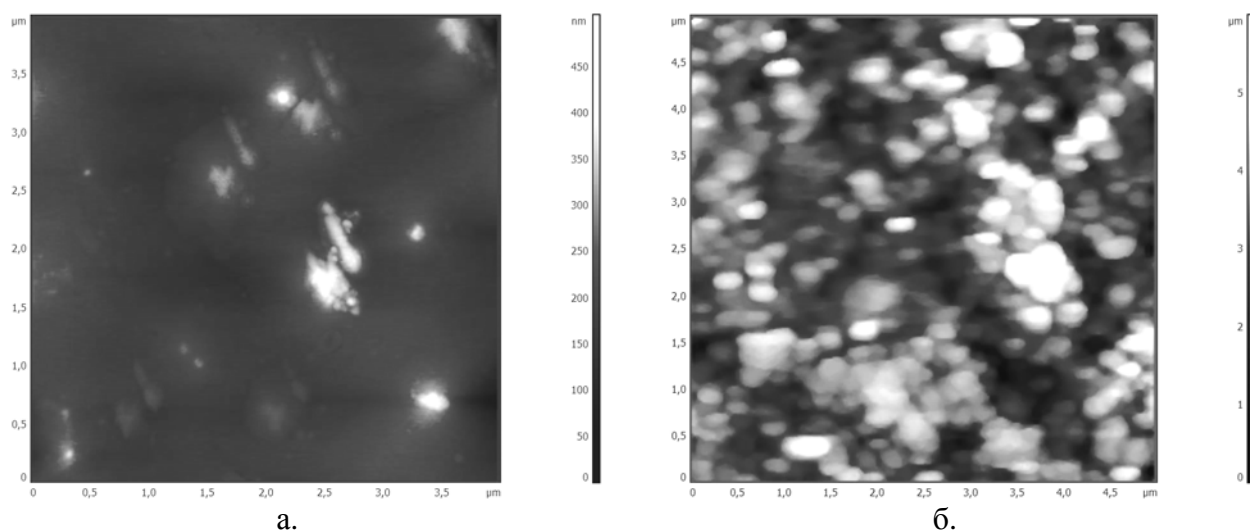


Рис. 2.10. АСМ-зображення розчину порошку «Біфіформ», отримані безконтактним методом АСМ: а – на повітрі; б – в рідкому середовищі

В ході проведених раніше експериментів було виявлено, що значний вплив на результати сканування біооб'єктів в рідині мають сили гідратації (гідрофобно-гідрофільна взаємодія підкладки і зразка). Відомо, що більшість біооб'єктів при взаємодії з водою виставляють гідрофільні групи на зовнішню поверхню, тому можна припустити, що для високої адсорбції біооб'єктів на підкладку необхідно використовувати гідрофільні підкладки [104].

Тому було проведено дослідження адсорбції бактерій з розчину порошку «Біфіформ® Малюк» на поверхню підкладки різних матеріалів. На рис. 2.11 приведені отримані АСМ-зображення.

Аналіз цих зображень показав, що на гідрофобній пластмасовій підкладці осадження бактерій не спостерігалось (рис. 2.11.а), на скляній – осадження було незначне (рис. 2.11.б) і сила зв'язку бактерій з підкладкою мала. Ситалова гідрофільна підкладка забезпечує осадження бактерій переважно в один шар і виступає хорошим адсорбентом для біооб'єктів (рис. 2.11.в). При використанні металевої підкладки спостерігалось значне осадження бактерій в декілька шарів, що пов'язано з високою гідрофільністю окисного шару на поверхні металу (рис. 2.11.г) [104].

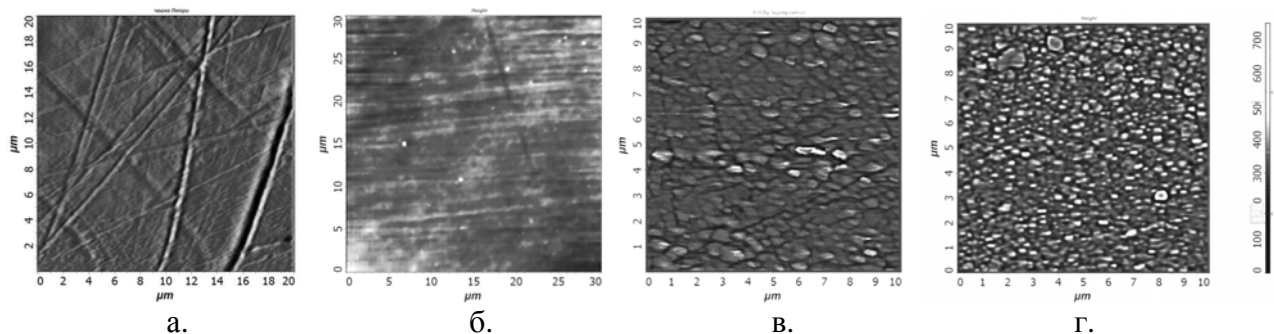


Рис. 2.11. АСМ-зображення поверхні розчину порошку «Біфіформ® Малюк», отримані на підкладці: а – скляної; б – пластмасової; в – ситалової; г – металевої

Таким чином встановлено, що безконтактний режим АСМ в рідині є найбільш перспективним режимом АСМ, який дозволяє проводити дослідження живих мікроорганізмів без застосування спеціальної пробопідготовки і з мінімальною дією на їх поверхню під час сканування. Встановлено, що для отримання достовірних результатів вимірювань методом АСМ сканування поверхні живих мікроорганізмів необхідно проводити в умовах, близьких до природних, в даному випадку – в рідкому середовищі.

Показано, що вибір підкладки грає визначальну роль при дослідженні біооб'єктів методом АСМ, і для отримання позитивних результатів сканування

необхідно використовувати гідрофільні підкладки, оскільки вони забезпечують необхідну адгезію зразка на свою поверхню.

## 2.2. Визначення пружних характеристик плівок Ленгмюра-Блоджет методом статистичної силової спектроскопії

В методиці проводиться оцінка пружних характеристик шарів нанометрової товщини, у тому числі градієнтних покриттів, за допомогою теорії контактної деформації шаруватих систем. Передбачається, що градієнтні покриття, у яких фізико-механічні властивості плавно змінюються по товщині, мають більшу міцність в порівнянні з шарами з незмінними характеристиками, що робить їх перспективними для застосування в деталях і пристроях, де потрібна підвищена надійність, наприклад у біоімплантатах.

Матеріалом дослідження були полімерні покриття: полівінілпірідин (ПВП) товщиною 14...19 нм (рис. 2.12); плівка поліметилметакрилату (ПММ А) (рис.2.13) товщиною 1,6...5 нм; двошарове покриття, що складається з шару ПММ А з нанесеним на нього шаром ПВП (ПММ А+ПВП), сумарною товщиною 15...20 нм. Покриття сформовані методом Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) при силі поверхневого натягу 11 мН/м на кремнієвій підкладці [105]. Плівка ПВП є сітчастою структурою, в якій присутні як осередки, так і ділянки суцільного шару (рис. 2.12, а, б). Аналогічна структура спостерігається і у градієнтного покриття "ПММ А+ПВП".

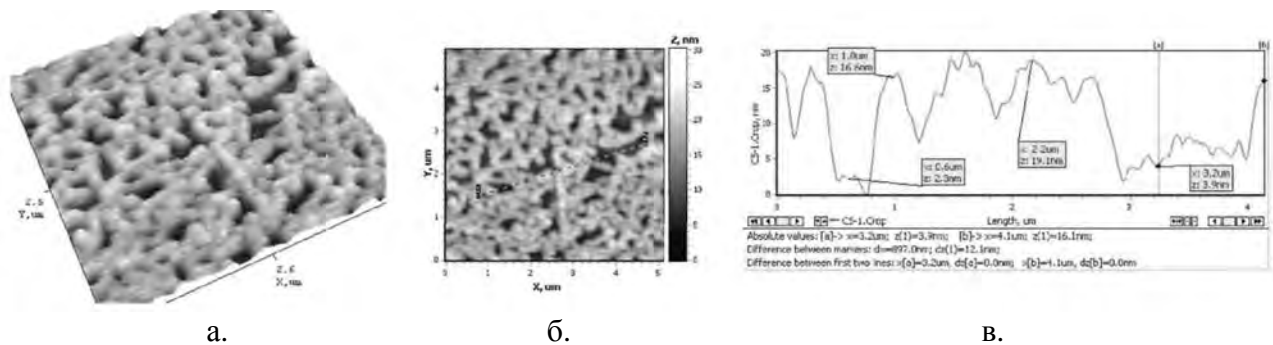


Рис. 2.12. 3D-зображення поверхні плівки ПВП (а), 2D-зображення поверхні ПВП з відміченою лінією профілю (б), зображення лінії профілю рельєфу поверхні ПВП, необхідне для визначення товщини покриття (в)

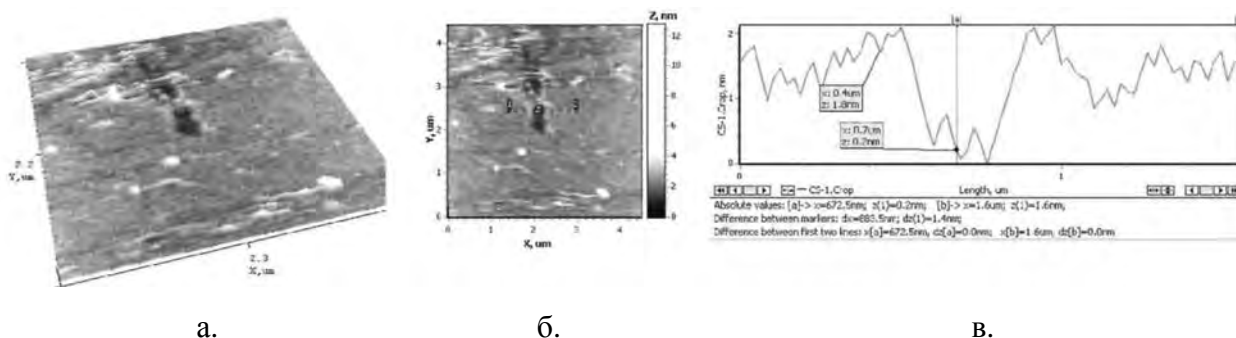


Рис. 2.13. 3D-зображення поверхні плівки ПММ А з поглибленням, отриманим АСМ для визначення товщини плівки (а), 2D-зображення поверхні ПММ А з відміченою лінією профілю (б), зображення лінії профілю рельєфу поверхні ПММ А (в)

Дослідження поверхонь ЛБ-плівок і проведення статичної силової спектроскопії, що дозволяє отримати криві залежності навантаження від відстані зонд-зразок [106], виконували з використанням атомно-силового мікроскопа «NT-206» (ТДВ «Микротестмашины», Білорусь) і стандартного кремнієвого зонду NSC-11 («Micromash Co», Естонія) з радіусом закруглення 30 нм для зразків ПВП і ПММ А і 40 нм для двохшарового покриття ПММ А+ПВП. Радіус закруглення контролювали за тестовими ґратками TGT (NT-MDT, Росія). Жорсткість консолі складала 50 Н/м. Калібрування вигину консолі проводилося за допомогою процедури зближення зонду з досить жорсткою поверхнею покриття WN.

Традиційно розрахунок пружних властивостей матеріалу проводився з використанням теорії Герца в припущенні однорідності механічних властивостей зразка по глибині. Коректна оцінка модуля пружності шарів малої товщини, особливо в нанометровому діапазоні, вимагає використання підходу, що враховує вплив підкладки, пружні властивості якої відрізняються від властивостей досліджуваного покриття.

Результати індентування оцінювали на основі отриманої експериментальної залежності глибини індентування  $h$  від величини прикладеного навантаження  $P$  [105]. При цьому важливим було оцінити

співвідношення радіуса кола контакту  $a$  з товщиною вимірюваного шару  $S$ . Деформацію покриттів в діапазоні  $a < 5$  прийнято вважати пружною.

Взаємодія зонду та зразка для малих радіусів плями контакту ( $a < 0,325$ ) описується за допомогою теорії Герца. У разі радіусу плями контакту, що знаходиться в діапазоні  $0,325 \dots 48$ , взаємодія описується за допомогою теорії контактної деформації шаруватих систем.

Кількісний опис пружної взаємодії зонду з поверхнею зразка за умови  $a > 48$  є некоректним. При проведенні експерименту слід також підбирати радіус індентора для певної товщини шару. Вирази для модуля пружності тонкого шару мають вигляд:

$$E_1 = \frac{3PR \cdot (1 - \mu_1^2)}{4a^3}; \quad \text{при } a < 0,328;$$

$$E_1 = \left[ \frac{0,58 \cdot \left( \frac{1 - \mu_2^2}{E_2 \cdot (1 - \mu_1^2)} \right)^{0,05}}{\mu_1^{0,36}} \cdot \left( \frac{\delta}{a} \right)^{0,33} \cdot \frac{3PR \cdot (1 - \mu_1^2)}{4a^3} \right]^{1/0,95}; \quad \text{при } 0,325 < a < 25;$$

$$E_1 = \frac{0,52 \cdot \delta}{\mu_1^{0,41} \cdot a} \cdot \left( \frac{4a^3}{3PR \cdot (1 - \mu_1^2)} - \frac{(1 - \mu_2^2)}{E_2 \cdot (1 - \mu_1^2)} \right)^{-1}; \quad \text{при } 25 < a < 45.$$

Тут  $R$  – радіус індентора;  $P$  – зовнішня сила (сила, прикладена до індентора);  $\delta$  – товщина шару;  $a$  – радіус контакту,  $\mu_1$ ,  $E_1$  – коефіцієнт Пуасона і модуль пружності тонкого шару відповідно;  $\mu_2$ ,  $E_2$  – коефіцієнт Пуасона і модуль пружності підкладки відповідно.

Залежність між глибиною  $h$  занурення індентора в поверхню тонкого шару і радіусом круга контакту  $a$  є виразом:

$$h = \frac{A \cdot a^2}{R},$$

де  $A = 1$  для блокових матеріалів та  $A = -0,0108(S/a) + 0,1805 S/a + 0,549 S$  для

шарів малої товщини. Радіус контакту визначається таким чином:

$$a = 0,9099 \cdot \left( -0,1805 \cdot \delta + 0,2373 \cdot \sqrt{\delta^2 + 39,0279 \cdot h \cdot R} \right).$$

Необхідно врахувати обмеження на радіус вістря сферичного індентора  $R$ . Обмежується також відношення характеристик шару і підкладки:

$$0,10323 \cdot \frac{\delta^2}{h} \leq R \leq 9,5 \cdot \frac{\delta^2}{h}, \quad \text{де } h < R; \quad 0,001 \leq \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{1 - \mu_2^2}{1 - \mu_1^2} \leq 2;$$

$$0,25 \leq \mu_1 \leq 0,5; \quad 0,25 \leq \mu_2 \leq 0,5.$$

Значення товщини шарів  $S$ , навантаження  $P$ , глибини занурення індентора в шар  $h$ , використовувані в розрахунках, визначалися експериментально методом АСМ. Параметр  $S$  визначався при дослідженні морфології поверхні для ПВП і ПММ А+ПВП по висоті складок плівки, для ПММ А – по глибині подряпини, нанесеної на поверхню. Параметри  $P$  і  $h$  знаходилися за кривими залежності величини вигину консолі від величини зближення зонду і поверхні.

*Результати дослідження.* Методом АСМ визначені морфологія поверхні плівок ЛБ: ПВП, ПММ А і ПММ А+ПВП. В результаті проведення статичного сканування досліджуваних зразків отримані їх 2D- і 3D-зображення і визначена товщина покриттів за лініями профілю рельєфу поверхні.

Поєднання експериментального методу статичної силової спектроскопії та теорії контактної деформації шаруватих систем дозволило розрахувати модулі пружності тонких покриттів ПВП, ПММ А і ПММ А+ПВП завтовшки 5...20 нм з урахуванням впливу підкладки (рис. 2.14, 2.15). Коефіцієнти Пуасона шарів становили 0,3. Значення модулів пружності шарів для ПММ А в діапазоні 2...4,5 нм склали 3,37...4,77 ГПа, для ПВП і двохшарового покриття ПММ А+ПВП в діапазоні 5...10 нм – відповідно 4,9...6 нм та 5,46...9 нм. Значення модуля пружності поверхневих шарів визначені в припущенні, що контакт між зондом і покриттям є пружним.

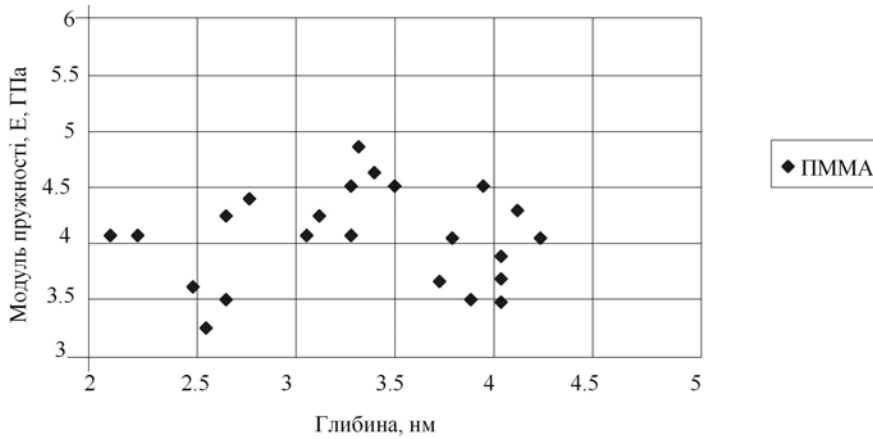


Рис. 2.14. Залежність локального модуля пружності зразків ПММ А від глибини деформування матеріалу

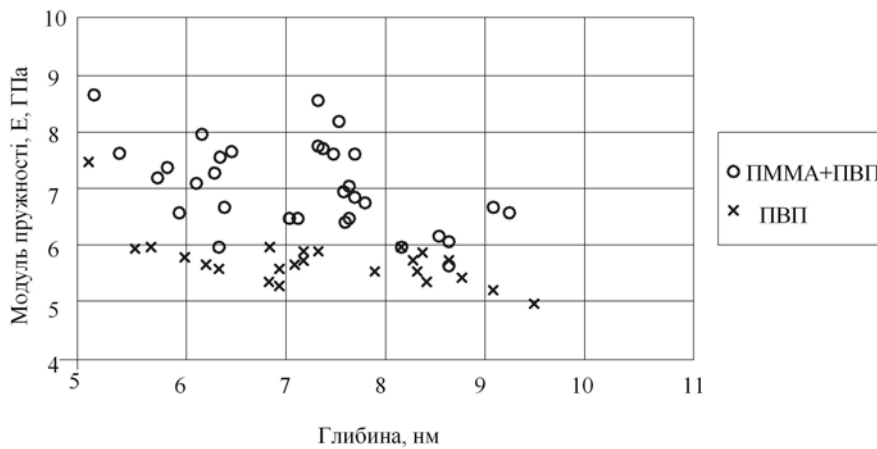


Рис. 2.15. Залежність локального модуля пружності зразків ПВП, ПММ А+ ПВП від глибини деформації матеріалу

Також слід зазначити, що зразок ПВП має менш пружні характеристики в порівнянні з градієнтним покриттям ПММ А+ПВП тієї ж товщини. Таким чином, наявність тонкого прошарку ПММ А завтовшки 1,6...4 нм між підкладкою і шаром ПВП є причиною більш пружної поведінки двохшарового покриття в порівнянні з одношаровим.

Таким чином, поєднання експериментального методу АСМ в режимі статичної силової спектроскопії при коректно вибраному радіусі вістря індентора з теоретичною моделлю контактної деформації шаруватих систем, що враховує товщину покриття і вплив підкладки, є ефективним при визначенні локального модуля пружності наноструктурних матеріалів.



### **2.3. Кількісний мікроаналіз нанорозмірних матеріалів високопросторовим електронним потоком**

Електронно-зондовий мікроаналіз, як випливає з назви, це аналіз на мікроскопічному рівні, що дозволяє отримати інформацію про структуру, фазовий та хімічний склад зразка.

Існує значна кількість аналітичних методів та устаткування, що дозволяють використати різноманітні типи сигналів, генерованих в зразку при взаємодії з електронним зондом. Рентгеноспектральний мікроаналіз дозволяє отримувати інформацію про елементний склад зразка – як про концентрацію елементів, так і про їх просторовий розподіл. Усе більш ширшого використання набуває також метод дифракції назадрозсіаних (відбитих) електронів (ДВЕ, EBSD – electron backscatter diffraction), що дозволяє отримувати кристалографічну інформацію для досліджень текстури і фазового складу матеріалів на мікро- та нанорівні.

Вже більше 30 років провідними світовими виробниками мікроаналітичного устаткування для розширення можливостей скануючих електронних мікроскопів, що працюють на просвічування, для отримання структурної та хімічної інформації на мікро- і нанорівні є компанії Oxford Instruments та її підрозділ Oxford Instruments NanoAnalysis.

Розглянемо деякі елементарні основи рентгенівського мікроаналізу та охарактеризовані особливості на прикладі найбільш удосконалених та використаних на практиці кількісного мікроаналізу, рентгенівських спектрометрів Inca Energy і Inca Wave, створених для надійного якісного та точного кількісного аналізу хімічного складу [107]. Сучасне програмне забезпечення і передові технології виробництва детекторів для енергодисперсійного (ЕДС) та хвиледисперсійного (ХДС) мікроаналізу, а також аналізу дифракції відбитих електронів інтегровані на базі єдиної програмної платформи INCA.

Введення в теорію кількісного рентгенівського мікроаналізу. Суть методу рентгенівського мікроаналізу полягає у якісному та кількісному аналізі спектрів рентгенівського випромінювання речовини внаслідок бомбардування останньої електронним променем (зондом) електронного скануючого мікроскопа. При цьому відбувається реєстрація характеристичного та гальмівного рентгенівського випромінювання, рис. 2.16.

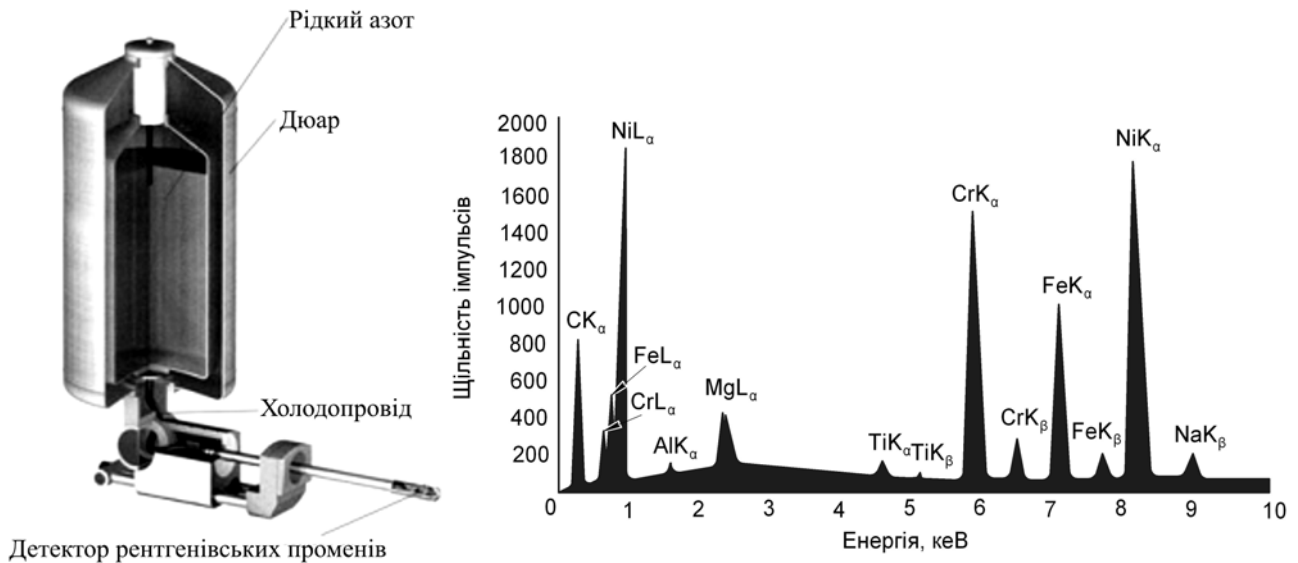


Рис. 2.16. Конструкція типового твердотільного енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора на базі електронного мікроскопу та енергетичний спектр рентгенівського випромінювання

Це можуть бути як якісні, так і кількісні вимірювання з реєстрацією домішок з чутливістю 0,1...0,01% по масі. Абсолютна чутливість методу лежить в межах  $10^{-15}$ ... $10^{-19}$  кг при контролі областей розміром 1...2 мкм.

Пучок електронів (електронний зонд) взаємодіє з приповерхневою ділянкою зразка глибиною менше декількох мікрон. В результаті взаємодії



Рис. 2.17. Типи сигналів, генерованих електронним зондом

з'являються численні сигнали, які можна виявити за допомогою різноманітних детекторів для отримання інформації про зразок. До цих сигналів належить емісія вторинних електронів низької енергії, генерація Оже-електронів, емісія характеристичного та гальмівного рентгенівського випромінювання, емісія назадрозсіяних (відбитих) електронів, катодолюмінісценція тощо, рис. 2.17.

Об'єм зони взаємодії пучка електронів із зразком безпосередньо визначає просторову роздільну здатність та глибину, на якій можна виконати аналіз. Він залежить від густини матеріалу зразка та прискорюючої напруги, рис. 2.18.

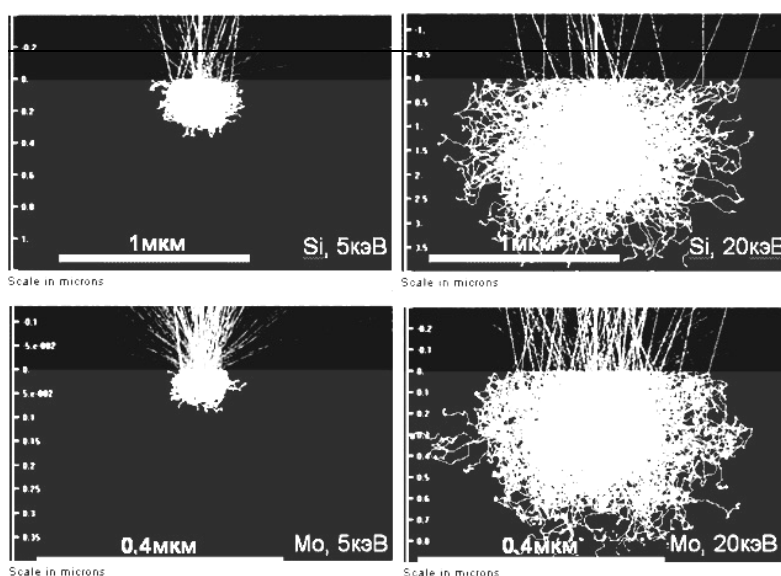


Рис. 2.18. Залежність розміру перерізів області взаємодії електронного зонду від густини матеріалу та прискорюючої напруги. Модель за методом Монте-Карло при напрузі 5 кеВ та 20 кеВ на прикладі кремнію (густина  $2,33 \text{ г/см}^3$ ) та молібдену (густина  $10,2 \text{ г/см}^3$ )

Генерація рентгенівського випромінювання є результатом непружної взаємодії між електронами і зразком. Рентгенівське випромінювання з'являється в результаті двох головних процесів: емісії характеристичного випромінювання та емісії фонового або гальмівного випромінювання.

Емісія фотонів рентгенівського випромінювання фону – гальмівного випромінювання – проявляється, коли електрон падаючого пучка, піддається впливу гальмування в електричному полі атома. Електрони, що взаємодіють з окремими атомами мішенями, втрачають різну кількість енергії. Енергія таких

фотонів має безперервний розподіл від нуля до величини прискорюючої напруги електронного зонду, тобто спектр, що випускається при цьому, має безперервний характер.

Характеристичне рентгенівське випромінювання обумовлене переходами електронів між внутрішніми і зовнішніми оболонками атома.

Коли електрон високої енергії взаємодіє з атомом, він може вибити один з електронів внутрішньої оболонки. В результаті атом перейде в іонізований або збуджений стан з вакансією («діркою») в оболонці. Мінімальна енергія, необхідна для вибивання електрона з певного рівня, відома під назвою «критична енергія іонізації  $E_c$ » або «енергія краю поглинання рентгенівського випромінювання». Таким чином, для того, щоб стався такий перехід у збуджений стан, енергія падаючого електрона має бути більшою або дорівнювати критичній енергії. Критична енергія має величину строго визначену для будь-якого конкретного рівня електронної оболонки атома – К, L, M, N. Відповідно, краї поглинання називаються К, L або M. Перехід в нормальний стан відбувається тоді, коли один з електронів зовнішньої оболонки заповнює цю вакансію. Величина зміни енергії визначається унікальною для кожного хімічного елементу електронною структурою атома.

Якщо спектр якого-небудь елемента містить лінії К, L і M-серій, то лінії К-серії мають найбільшу енергію, тобто розташовуються ближче до правого краю спектру за шкалою, вираженою в одиницях енергії.

За законом Мозлі для рентгенівських ліній усередині однієї серії існує пряма залежність енергії випромінювання від атомного номера хімічного елемента:

$$E = q (Z - q)^2, \quad (2.7)$$

де  $E$  – енергія,  $Z$  – атомний номер емітуючого атома,  $q$  – константа.

Якщо можна визначити енергії або довжини хвиль емітованого спектру, то можна зробити висновки про елементи, що містяться в зразку. Це основа рентгеноспектрального аналізу. Якщо за характеристичним спектром визначити

лінії елементів, що складають зразок, і виміряти їх інтенсивність, то на цій основі можна виконати кількісний аналіз елементів.

Аналогічні процеси внутрішньої іонізації атомів відбуваються не лише при бомбардуванні речовини електронами, але й при опроміненні рентгенівськими квантами, у тому числі квантами, утвореними при первинному бомбардуванні падаючими електронами (вторинна флуоресценція).

Об'єм матеріалу, в якому утворюється рентгенівське випромінювання, називається об'ємом зони генерації. Об'єм зони генерації ліній більш високих енергій, наприклад ліній К-серії, буде менше і ближче до поверхні, ніж для ліній меншої енергії, наприклад L-серії того ж елемента. В той же час випромінювання меншої енергії легше поглинається матеріалом зразка, у зв'язку з чим ефективний об'єм генерації випромінювання, що досягло детектора, може бути меншим для ліній меншої енергії.

Кількісний рентгеноспектральний мікроаналіз – це відносний метод, заснований на порівнянні виміряної інтенсивності рентгенівських ліній, генерованих в зразку, з інтенсивностями відповідних ліній в належному стандартному зразку відомого складу при відомих струмах зонду та ідентичних інших аналітичних умовах (однакова прискорююча напруга, однакова геометрія установки зразка та стандарту, однаковий стан поверхні тощо). Вміст елемента розраховується з відношення інтенсивностей на зразку та стандарті з відомою концентрацією визначуваного елемента в останньому. Для обліку відмінностей в складі зразка та стандарту вводиться поправка на матричні ефекти.

Якщо будь-які з цих умов не співпадають, то у випадку з енергодисперсійним спектрометром, зазвичай, можливе застосування додаткових автоматичних поправок. Для хвиледисперсійного спектрометра допустима лише відмінність в точно виміряних струмах зонду, а інші параметри мають бути однакові.

Стандарти (зразки порівняння) для мікроаналізу – це матеріали, використовувані для визначення співвідношень між інтенсивністю спектрального піку і концентрацією елементу в зразку. Це можуть бути чисті елементи або з'єднання.

Система енергодисперсійного мікроаналізу Inca Energy поставляється зі вбудованою базою даних, в якій записані готові дані про стандарти для усіх елементів (концентрації та інтенсивності, віднесені до інтенсивності кобальту за тих же умов). Це дозволяє виконувати кількісний мікроаналіз в широкому діапазоні умов (геометрії, прискорюючої напруги, струмів зонду), не використовуючи власний набір стандартів, а лише періодично проводячи кількісну оптимізацію за одним з обраних чистих елементів. Точність аналізу можна підвищити, включивши у базу даних власні виміряні стандартні зразки.

Для систем хвиледисперсійного мікроаналізу цей підхід невиправданий. Для кількісного аналізу оператор повинен мати набір стандартів на відповідні елементи і регулярно проводити їх повторні вимірювання.

Виміряна інтенсивність рентгенівського випромінювання, генерованого в зразку, залежить не лише від енергії і числа електронів, що потрапляють на зразок, але також від деяких властивостей самого зразка, що називаються матричними ефектами. Ними визначається ефективність генерації рентгенівського випромінювання і його поглинання матеріалом зразка, доля електронів падаючого пучка, які залишаються усередині зразка і не випробували відбиття, а також вклад в генерований сигнал від вторинної флуоресценції, що збуджується первинним рентгенівським випромінюванням.

Матричні поправки застосовуються для того, щоб перетворити виміряну інтенсивність від зразка по відношенню до стандарту у фактичну концентрацію елементу. Для їх правильного застосування необхідно мати інформацію про усі елементи в зразку і стандарти для розрахунку взаємних впливів.

Кастен першим запропонував для розрахунку матричних поправок використати функцію розподілу іонізацій (тобто генерації рентгенівського

випромінювання) по глибині –  $\phi(\rho z)$  («фі-ро-зет», PhiRhoZ), де  $\rho z$  це «масова глибина» з розмірністю  $[\text{г}/\text{см}^2]$ . Крива  $\phi(\rho z)$  визначається як відношення інтенсивності випромінювання, генерованого в тонкому шарі речовини на глибині  $z$ , до інтенсивності в ізолюваному у вакуумі шарі такої ж товщини.

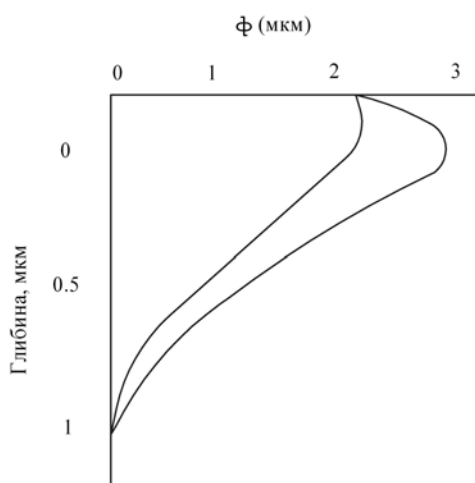


Рис. 2.19. Функції  $\phi(\rho z)$ , що представляють розподіл збудженого рентгенівського випромінювання по глибині. Після досягнення максимуму на деякій глибині інтенсивність якого знижується до нуля через розсіювання і витрати енергії електронами пучка

Типова форма кривої  $\phi(\rho z)$  представлена на рис. 2.19. Поблизу поверхні генерується більше рентгенівського випромінювання, чим в ізолюваній тонкій плівці, оскільки відбиті електрони також здатні збуджувати випромінювання при своєму русі вгору, тому значення функції там більше одиниці.

Чинники, що визначають точну форму кривої, пов'язані з поведінкою розсіювання і взаємодій електронів в зразку.

Перш ніж потрапити в спектрометр, рентгенівське випромінювання проходить деякий відрізок шляху усередині зразка. Частина випромінювання поглинається матеріалом зразка і, відповідно, не усі рентгенівські промені, що генеруються та описуються кривою  $\phi(\rho z)$ , будуть зареєстровані. Тому якщо описати виміряну інтенсивність  $I$ , генеровану на певній глибині  $Z$ , як  $I_0$ , то співвідношення між ними описуватиметься наступним виразом:

$$I = I_0 \exp(-m \cdot \rho \cdot s), \quad (2.8)$$

де  $m$  – масовий коефіцієнт поглинання,  $\rho$  – густина та  $s$  – шлях, пройдений рентгенівським квантом до виходу з поверхні зразка.

Значення масового коефіцієнта поглинання є функцією енергії рентгенівського кванта та складу матеріалу, через який квант проходить. Тому міра поглинання буде різною для різних рентгенівських ліній. Рентгенівське поглинання має найбільш значний внесок у величину матричної поправки, тому його абсолютно необхідно враховувати при кількісному аналізі. Загальний вираз для корекції на поглинання позначається як  $f(c)$  і описується як:

$$f(c) = \frac{\partial \phi(\rho z) \exp(-c \rho z) d(\rho z)}{\partial \phi(\rho z) d(\rho z)}, \quad (2.9)$$

де  $c = m \cos \theta$ .

У знаменнику виразу знаходиться площа під кривою  $\phi(\rho z)$ , яка еквівалентна загальному числу генерованих рентгенівських квантів та використовується для нормування виразу.

Формула (2.3) визначає, що речовина на шляху рентгенівського кванта має той же склад, що і речовина, в якій відбувалася генерація рентгенівських квантів. Довжина шляху, який проходять рентгенівські кванти з області взаємодії з електронами, залежить від кута, під яким розташований детектор, від нахилу поверхні зразка по відношенню до детектора та від топографії поверхні.

Атомний номер матеріалу і енергія падаючого пучка електронів значно впливають як на число електронів, що випробували зворотне розсіювання і покинули зразок, так і на ефективність, з якою електрони втрачають енергію усередині зразка. Величина поправки на атомний номер досягає максимальних значень при розрахунку концентрації легких елементів у важкій матриці.

Флуоресценція – вторинне збудження – виникає в результаті іонізації атомних оболонок рентгенівськими фотонами, а не електронами. В результаті спостерігається емісія характеристичних рентгенівських променів, додаткових до рентгенівського випромінювання, що виникло під дією безпосередньо електронів. Оскільки внесок флуоресценції у зразку і у стандарті зазвичай різний, необхідно вносити поправку на флуоресценцію. У більшості випадків ця поправка найменш значна в порівнянні з поправками на атомний номер та



поглинання. Проте, до впливу на сумарну інтенсивність емісії рентгенівських піків флуоресценція сприяє також появі випадкових піків у прилеглих ділянках зразка, оскільки "пробіг" рентгенівських фотонів в зразку набагато перевищує розмір області взаємодії електронів із зразком.

У літературі описуються різні наближення для процедур розрахунку матричних поправок, серед яких найбільш розповсюджені ZAF і Phi-Rho-Z. Програмне забезпечення INCA Energy використовує сучаснішу схему корекції матричних ефектів, розроблену Дж. Пучоу та Ф. Пічау (англ. J.L. Pouchou, F.A. Pichoir). Це підхід на основі методу Phi-Rho-Z, в якому використовуються експоненціальні функції для опису форми кривої  $\phi(\rho z)$ . Поправки на атомний номер та ефект поглинання входять в інтегровану модель для  $\phi(\rho z)$ . Метод корекції ХРР був обраний завдяки хорошій точності розрахунків, особливо, для випадків сильного поглинання, таких як аналіз легких елементів у важкій матриці. Більше того, метод ХРР дозволяє обчислювати корекцію матричних ефектів для зразка, нахиленого по відношенню до електронного пучка.

Енергодисперсійна та хвиледисперсійна спектrometerія. Рентгенівські фотони мають властивості як часток, так і хвиль, тому їх властивості можна охарактеризувати, а, значить, і виміряти в термінах енергій або хвиль. Для рентгеноспектрального аналізу можна використати як енергодисперсійний спектрометр (ЕДС), який сортує фотони за їх енергією, так і хвиледисперсійний спектрометр (ХДС), що використовує принцип розділення рентгенівського випромінювання за довжинами хвиль.

ЕДС простий і зручний у використанні, дозволяє швидко визначати якісний і кількісний склад зразка, виконувати картирування одночасно усіх елементів в зразку, з його допомогою легко автоматизувати рутинні операції мікроаналізу (пошук часток та мікровключень тощо).

В той же час ЕДС має ряд недоліків, найбільш очевидними серед яких є низька спектральна роздільна здатність і недостатня чутливість. Навіть кращі напівпровідникові детектори не дозволяють розділяти близькі спектральні лінії,

наприклад:  $S\ K\alpha - Mo\ L\alpha - Pb\ M\alpha$ ;  $Si\ K\alpha - W\ M\alpha - Ta\ M\alpha - Rb\ L\alpha$ ;  $O\ K\alpha - V\ L\alpha$ .

Порівняння ЕДС та ХДС за спектральною роздільною здатністю наведено на рис. 2.20. Так, ХДС має високу спектральну роздільну здатність та чутливість, але відрізняється відносно низькою продуктивністю. По-суті обидва типи спектрометрів добре доповнюють один одного, будучи встановлені на одну і ту ж електронно-оптичну колону. Основні порівняльні характеристики ЕДС та ХДС наведені в табл. 2.1.

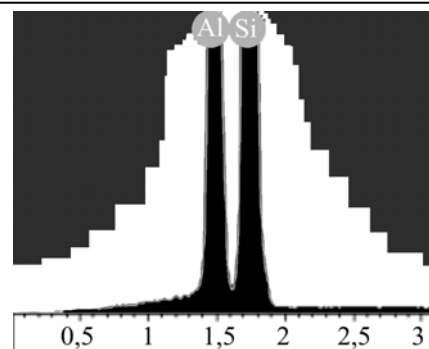


Рис. 2.20. Порівняння ЕДС (широкий білий пік) та ХДС (два чорних піки) за спектральною роздільною здатністю

Табл. 2.1. Основні порівняльні характеристики методів ЕДС та ХДС

Характеристики	ХДС	ЕДС
Ефективність збирання рентгенівського випромінювання	Низька – типовий тілесний кут приблизно 0,001 стерадіан	Більш висока – зазвичай 0,005...0,1 стерадіан
Необхідний струм зонду	Високий – зазвичай не менше 10 нА із-за низької ефективності збирання	Низький – аж до значень менше 0,1 нА
Спектральна роздільна здатність	Висока – залежить від кристала; зазвичай близько 5...10 еВ	Задовільна – залежить від енергії; наприклад, $Mn\ K\alpha \leq 140\text{ еВ}$
Межа виявлення елементів	Висока, зазвичай 0,1...0,5 %	Задовільна, зазвичай 0,1...0,5 %
Швидкість виконання аналізу	Повільна – елементи аналізуються послідовно один за іншим. Послідовний аналіз.	Швидка – усі елементи аналізуються одночасно. Паралельний аналіз.
Кількісний аналіз	Легко – вимірюється пік та віднімається фон	Складно для деконволюції піків, що перекриваються і віднімання фону потрібне використання складних алгоритмів
Застосування	Вимагає більш високої кваліфікації та більшої уваги від оператора.	Відносно простий при застосуванні завдяки високій мірі автоматизації
Типові моделі електронних мікроскопів, в яких використані дані спектрометри та їх фірми-виробники	JSM-6610 JEOL Ltd. (Японія)	Phenom proX Phenom-World BV (Нідерланди)

Багато растрових мікроскопів допускають одночасну установку ЕД та ВД спектрометрів за двома схемами:

- обидва детектори спрямовані в одну точку;
- забезпечуються необхідні величини робочої відстані та кута відбору.

Спільне використання двох спектрометрів істотно підвищує продуктивність і точність аналізу.

ХДС Inca Wave та ЕДС Inca Energy можна використати як окремо, так і спільно у складі комбінованої системи мікроаналізу, керованої з єдиної програмної оболонки Energy+. В інтегрованій системі мікроаналізу модулі управління ВДС включені в програму управління ЕДС. Програма дозволяє довільно вибирати тип спектрометра для кожного елемента як при кількісному аналізі, так і при картируванні.

Розглянемо декілька прикладів застосування ЕДС Inca Energy та ХДС Inca Wave при аналізі складних об'єктів та нанорозмірних матеріалів.

1. Аналіз кварцу проводили на приладі JSPM-4500 за допомогою ADD детектора Inca x-Act.

Лінії алюмінію та кремнію практично повністю перекриваються в спектрі ЕДС, рис. 2.21. Для їх надійного розділення за допомогою програми автоматичної деконволюції спектру потрібно мати високу стабільність спектрометра за шкалою енергій в широкому діапазоні швидкостей обліку (тобто при різних струмах зонду).

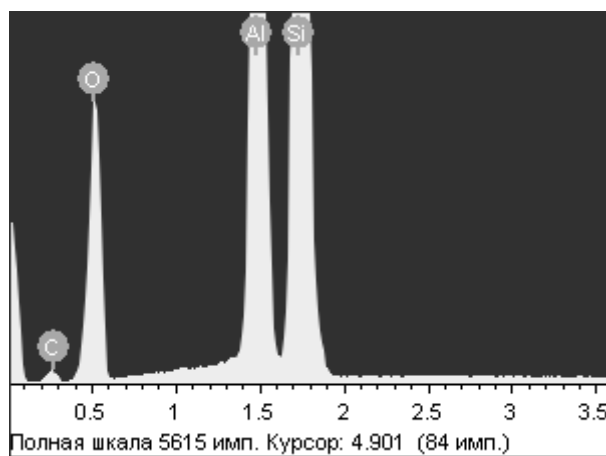


Рис. 2.21. Спектр кварцу

Отримані результати кількісного аналізу, в табл. 2.2 демонструють точність за будь-яких умов.

Табл. 2.2. Результати визначення елементного складу кварцу (ваг.%) методом ЕДС на приладі JSPM-4500 за допомогою детектора Inca x-Act

Режим \ Хім.склад	Si	Al	O	C
1 000 імп/сек	37,43	38,60	21,83	2,14
10 000 імп/сек	38,51	38,84	21,46	1,19
20 000 імп/сек	38,78	39,02	21,61	0,59
40 000 імп/сек	40,35	38,42	21,00	0,23
Сертифікований склад	39,37	38,93	21,57	0,13

2. Аналіз мінералу піропу (мінерал з групи гранатів, супутник алмазу) за допомогою комбінованої системи ЕДС-ХДС.

Необхідно визначити концентрацію заданого переліку елементів, включаючи як основні компоненти, так і домішки.

Якісний аналіз спектру, виконаний за допомогою Si(Li) детектора системи Inca Energy, не виявив домішки натрію і марганцю, які часто є присутніми в цьому мінералі. Якісний аналіз за допомогою ХДС Inca Wave 500 виявив наявність невеликих домішок натрію та марганцю. Порівняльний кількісний аналіз був виконаний з допомогою (1) тільки ЕДС, (2) одночасно ХДС (Na, Mn) та ЕДС (інші елементи).

Контрольний аналіз виконаний на мікроаналізаторі Camebax з хвилевими спектрометрами (3). За допомогою ЕДС домішку натрію не вдалося виявити, а концентрація марганцю виявилася завищеною. Комбінований ЕДС-ХДС аналіз за допомогою Energy+ демонструє високу збіжність з результатами контрольних вимірів, табл. 2.3.

Табл. 2.3. Порівняння результатів визначення елементного складу мінералу піропу методами ЕДС, ХДС та ЕДС/ХДС на спектрометрах Inca Energy, Camebax та Energy+

Метод \ Хім.склад	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Сума
1. ЕДС Inca Energy	ND	19,67	19,52	42,04	5,04	0,36	5,29	0,53	7,92	100,37
2. ЕДС/ХДС Energy+	0,06	19,56	19,34	41,96	4,99	0,28	5,31	0,37	7,85	99,72
3. ХДС Camebax	0,07	19,71	19,68	42,04	4,93	0,31	5,23	0,37	7,61	99,95

### 3. Аналіз домішок азоту та інших елементів в сталі.

Аналіз легких елементів, таких як азот, вимагає використання низької прискорюючої напруги. В таких умовах застосування детекторів ЕДС хоча й можливе, але аналіз ускладнюється, оскільки лінії відносно високих енергій К-серій (Fe, Mn, Cr та інші) слабкі, а сильніші лінії L-серій мають малу роздільну здатність. За допомогою ХДС можливий аналіз навіть таких елементів-домішок як молібден та сірка. Таким чином, переважним є використання ХДС. У цьому прикладі – спектрометр Inca Wave 500.

В таблиці 2.4 наведено склад ділянок сталі, нітриду та інших неметалевих включень, що не містить мікрровключень (повний час виконання аналізу – 8 хв, прискорююча напруга 10 кеВ, струм зонду 100 нА).

Таким чином, в результаті проведеного аналізу методів кількісного мікроаналізу нанорозмірних матеріалів високопросторовим електронним потоком, які знайшли широке використання у якості додаткових функціональних можливостей в засобах електронної мікроскопії можна зробити наступні висновки.

Методи ХДС та ЕДС окремо не є універсальними для вирішення усіх завдань кількісного мікроаналізу. При цьому метод ХДС має високу спектральну роздільну здатність та чутливість, але є відносно повільним послідовним методом. В той же час, метод ЕДС – високошвидкісний метод

одночасного аналізу, дуже гнучкий в застосуванні, проте навіть найкращі енергодисперсійні детектори не можуть порівнятися з роздільною здатністю методу ХДС.

Табл. 2.4. Результат визначення елементного складу сталі методом ХДС на спектрометрі Inca Wave 500

Елемент, ваг. %	1	2	3	4	5	Середнє значення	Середня розбіжність
N K $\alpha$	0,43	0,43	0,60	0,74	0,58	0,56	0,022
Si K $\alpha$	0,20	0,20	0,24	0,24	0,25	0,23	0,008
S K $\alpha$	0,038	0,036	0,051	0,035	0,041	0,04	0,005
Ti K $\alpha$	—	—	—	—	—	<0,009	—
Cr K $\alpha$	20,68	20,10	21,75	22,82	22,64	21,60	0,249
Mn K $\alpha$	9,29	9,02	11,09	11,77	11,76	10,59	0,134
Fe K $\alpha$	62,55	62,92	57,19	56,32	57,38	59,27	0,551
Co K $\alpha$	0,113	0,185	0,102	0,055	0,236	0,14	0,057
Ni K $\alpha$	4,99	5,44	6,13	6,50	6,85	5,98	0,177
Mo L $\alpha$	1,50	1,38	1,81	2,28	2,08	1,81	0,04
Всього	99,78	99,71	98,96	100,76	101,82	100,20	—

Оптимальним для високоточного кількісного мікроаналізу нанорозмірних матеріалів є одночасне використання методів ЕДС та ХДС, які можуть бути реалізовані в одному пристрої електронної мікроскопії, наприклад, на платформі спектрометру INCA Energy+, який комбінує переваги обох методів.

## 2.4. Електронна нанокристалографія матеріалів методом електронної зворотнорозсіяваної дифракції в скануючому електронному мікроскопі

При розробці нових високоефективних методик аналізу складу композиційних матеріалів (КМ) та покриттів на основі тугоплавких сполук, а саме мас-спектрометричного та електронно-мікроскопічного аналізу, одним із важливих методів, окрім енерго-мас-аналізу (ЕМАЛ) і РЕМ, є метод ТЕМ трансмісійної електронної мікроскопії або ПЕМ, що дозволяє досліджувати тонку структуру перехідних зон і шарів. Крім теоретичних методик [108] для аналізу кристалічних матеріалів в літературі відомості практично відсутні. Відома методика дослідження дислокаційної структури кольорових металів і сплавів [109] та різноманітні дані публікацій в журналах порошкової металургії.

В даній роботі при електронно-мікроскопічних дослідженнях субструктури використовується аналіз картин мікродифракції (КМД), що виникають при взаємодії пучка електронів з кристалічною структурою об'єкту. Оскільки у формуванні КМД приймає участь мікрооб'єм речовини об'єкта (один або декілька кристалів з однаковим орієнтуванням), то у випадку полікристалічного зразку вона є точковою картиною дифракції від монокристалу [112, 113].

Для того, щоб орієнтуватися в даних кристалографії, необхідно знати деякі терміни, що використовуються в ній, такі, наприклад, як: позначення кристалографічних площин ( $h k l$ ) та сукупність еквівалентних площин  $\{h k l\}$ , напрямлення прямої  $[h k l]$ , що йде від початку координат до точки з координатами  $U, V, W$ , набору еквівалентних напрямків, що утворюють множину  $\langle u v w \rangle$ . За допомогою кристалографічних понять і методу електронної дифракції можна описати як симетрію кристалу, так і розміщення атомів у вузлах кристалічної ґратки.

Дифракційна електронна мікроскопія, як метод вивчення структур, представляє собою досить складний комплекс різних конкретних

експериментальних прикладів отримання, розрахунку і тлумачення електронних мікрофотографій і мікродифракційних картин, і дозволяє проводити:

- пряму ідентифікацію фаз, зокрема, окремих структурних складових, мікровключень і т.п.;
- визначення орієнтаційних співвідношень кристалів однієї або різних фаз;
- аналіз напрямків і величин зміщень в ґратці, викликаних тими або іншими структурними або зовнішніми причинами;
- оцінку розорієнтування зерен, блоків, ідентифікації двійників, дефектів, дефектів упаковки і т.п.;

При цьому важливими в науковому і практичному відношеннях є можливість електронного дифракційного аналізу в кількісній атестації і порівнянні структур за допомогою статичних характеристик – розподілення за розмірами, орієнтуванням і формою тощо елементів тонкої структури, а також кореляції між орієнтирами та іншими параметрами таких елементів, розміщених на різних відстанях і в різних напрямленнях один від одного.

В даній роботі представлена зручна методика визначення кристалографічних параметрів тонкої структури досліджуваних матеріалів, що практично реалізується для кількісної та якісної оцінки їх стану на електронному мікроскопі ЭМ-200.

Розроблена методика дослідження тонкої структури фазового складу мікрозон порошоків складного складу та інших композиційних матеріалів методом трансмісійної електронної мікроскопії актуальна, оскільки дифракція електронів є важливим джерелом інформації про структуру фаз, вміст яких менше 5% в основі об'єкта.

Методика ТЕМ апробована на прикладі розшифровки тест – об'єкта Al показала, що отримана електронограма відповідає кристалічній структурі (кубічній) чистого алюмінію.



На основі дослідження екстракційних реплік AlN – покриття можна зробити висновок про відповідність отриманих кристалографічних характеристик гексагональної ґратки мононітриду алюмінію без викривлення параметрів ґратки.

Електронограми від зразків з різною кристалічною будовою.

Електронограма є своєрідним відображенням структури досліджуваного зразка. Якщо зразок є монокристалом, тобто має впорядковане розміщення атомів, то отримана від нього електронограма буде складатися із простої комбінації яскравих плям (рис. 2.22, а, б). Розміщення плям на електронограмі від монокристалу залежить від орієнтації атомної ґратки кристалу в електронному мікроскопі.

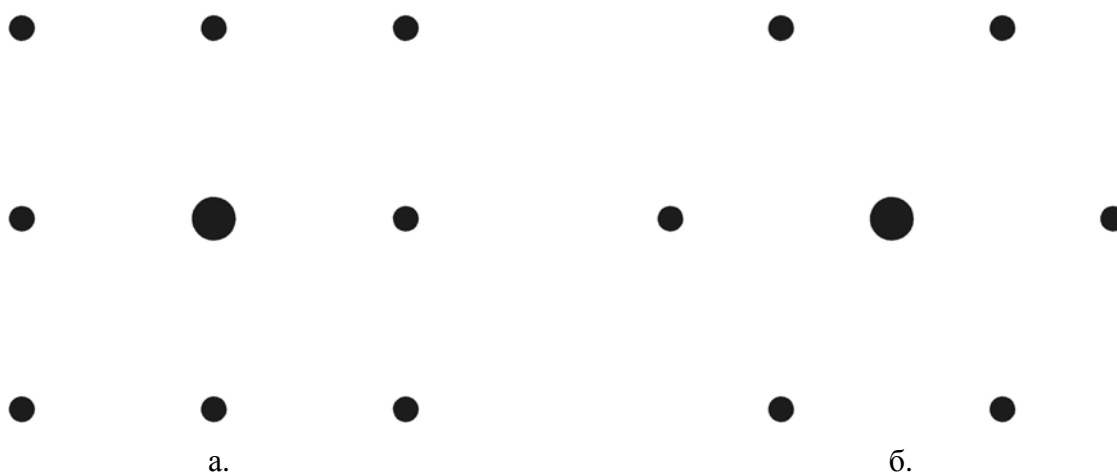


Рис. 2.22. Електронограми від монокристалу (прямокутне розміщення атомів) (а) та від полікристалічного зразка (кубічне розміщення атомів) (б)

Електронограма, отримана від полікристалічного зразка, складається із ряду концентричних кілець (рис. 2.23). Такого типу електронограма представляє собою безліч електронограм від монокристалів, повернутих на невеликий кут один відносно одного.

Зразок може складатися із великого числа

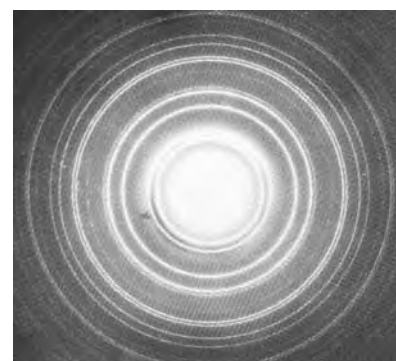


Рис. 2.23. Електронограма від полікристалічного зразка

дискретних областей, так званих зерен, що мають періодичну будову. Якщо зерна в зразку розміщені не зовсім безладно, а мають тенденцію

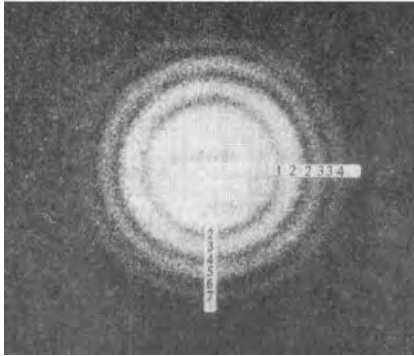


Рис. 2.24. Електронограма від зразка з переважаною орієнтацією

орієнтуватися вздовж якого-небудь напрямку з невеликими відхиленнями від нього, то кажуть, що такий зразок має переважаною орієнтацію або структуру. Електронограми від таких зразків складаються із концентричних кілець. Але деякі частини цих кілець доволі яскравіше інших, що свідчить про переваги кількості зерен з переважаною орієнтацією (рис. 2.24).

#### Точкові електронограми і зворотна ґратка.

Для розуміння контрастів електронно-мікроскопічного зображення кристалічних об'єктів необхідно знання основних закономірностей дифракції електронів на кристалічній ґратці. З'ясування цих закономірностей суттєво полегшується при використанні уявлень про зворотну ґратку, що витікають із аналізу так званих точкових електронограм. Розглянемо рис. 2.25.

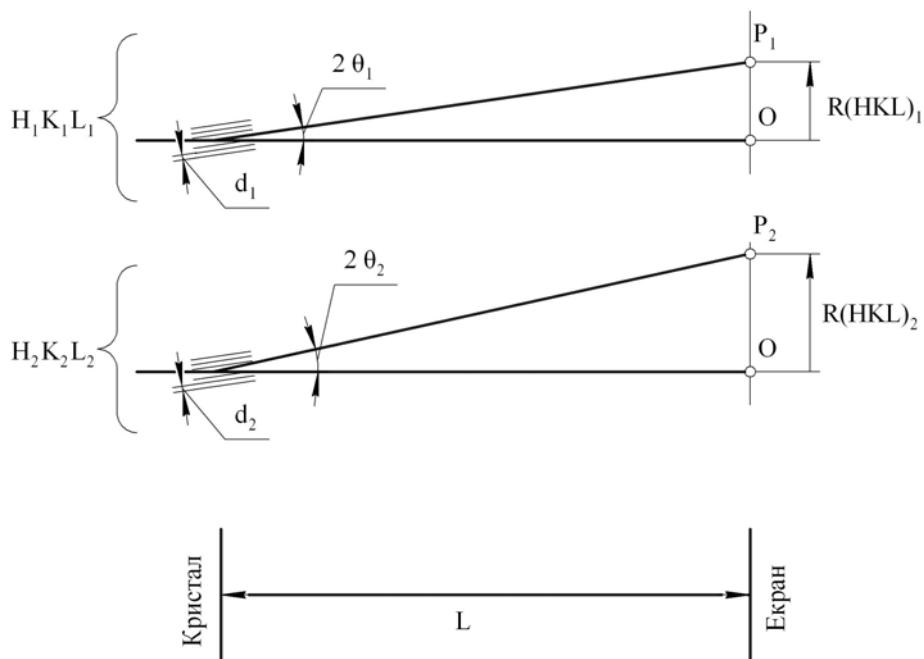


Рис. 2.25. Зв'язок між положеннями рефлексів на електронограмі і множиною відбитих площин

Внаслідок малої довжини хвилі  $\lambda$  і кута  $\Theta$  можна рахувати, що  $2 \sin \Theta \approx 2\Theta = R/L$ . Заміна  $2 \sin \Theta$  у формулі  $2d \sin \Theta = n\lambda$ , де:  $d$  – відстань між атомними площинами;  $\Theta$  – кут ковзання електронного пучка по відношенню до даної системи атомних площин;  $n\lambda$  – добуток, що відповідає цілому числу довжини електронної хвилі на  $R/L$  приводить до рівняння:

$$d_{hkl}R = n\lambda L. \quad (2.10)$$

Із рис. 2.25 і рівняння (2.10) видно простий зв'язок між розміщенням рефлексів на електронограмі та атомними площинами кристалу; рефлекс ( $P$ ) розміщений від центральної плями на відстані, пропорційній зворотній величині міжплощинної відстані в кристалі ( $d_{hkl}$ ). Якщо прийняти відрізок  $OP$  за вектор  $R$ , то його напрямок співпадає з напрямком нормалі до відбиваючих площин ( $n$ ).

Таким чином, знаючи кристалічну структуру, тобто положення в просторі відбиваючих площин і міжплощинних відстаней, можна представити вид дифракційної картини як своєрідну ґратку (зворотну ґратку). Ця ґратка будується як система точок, радіус-вектори яких паралельні нормалям до площин в кристалі та зворотно пропорційні міжплощинним відстаням.

Періоди такої ґратки для випадку ортогональних кристалів зв'язані простими співвідношеннями з періодами кристалічної ґратки:

$$|\bar{a}^*| = \frac{1}{a}; \quad |\bar{b}^*| = \frac{1}{b}; \quad |\bar{c}^*| = \frac{1}{c}.$$

На рис. 2.26 жирними лініями виділені елементарні комірки кристалу (зліва) і зворотної ґратки (справа). Сімейства площин (100), (200), (110), (210) в кристалі відповідають радіус-вектори  $\bar{r}^*_{100}$ ,  $\bar{r}^*_{200}$ ,  $\bar{r}^*_{300}$  и т.п.

Аналіз електронограми. Електронограма містить таку інформацію:

а) просторове розміщення, тобто відстань  $R$  між центральною плямою, дифракційними плямами і кільцями та кутом  $\phi$  між лініями, що сполучають центральну пляму з іншими плямами;

б) інтенсивність дифракційних максимумів по відношенню до інтенсивності центральної плями.

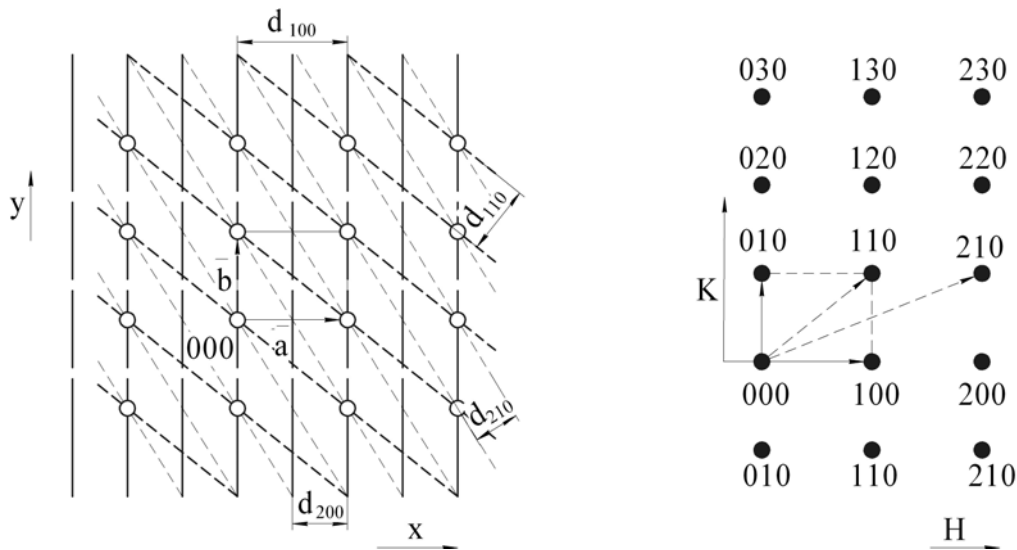


Рис. 2.26. Схема кристалічної ґратки (зліва) і зв'язаної з нею зворотної ґратки (з правої сторони)

Крім того, в електронограмах можуть бути й інші елементи тонкої структури, але величина відстаней  $R$  і кутів  $\varphi$ , є джерелом швидкої і легкої інтерпретаційної інформації.

Індукування простої електронограми від відомого зразка. Перш за все дифракційні плями або кільця повинні бути індуковані, тобто їм повинні бути прописані індекси Міллера площин ґратки, що відповідають за їх виникнення.

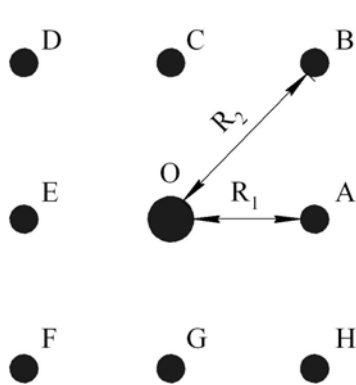


Рис. 2.27. Схематична електронограма від монокрystalічного зразка кубічної структури з параметром ґратки,  $a = 0,25$  нм

Оскільки електронограми від полікрystalічного зразка представляють собою суперпозицію електронограм від всіх монокристалів зразка, то процедура індукування зводиться до індукування електронограми від монокристалу. Спочатку необхідно визначити їх міжплощинну відстань  $d$ . Вимірюються по черзі відстані між центральною плямою і всіма іншими дифракційними плямами електронограмами. При розгляді електронограми рис. 2.27 видно, що дифракційні плями А, С, Е, G

розміщені на однаковій відстані від центру, також як і В, D, F, H. Таким чином необхідно виміряти тільки відстань  $R_1$  і  $R_2$ . Знаючи прискорюючу напругу в мікроскопі (наприклад, 75 кВ) за таблицями залежності величини  $\lambda$  від прискорюючої напруги знаходимо  $\lambda$  ( $\lambda = 0,004$  нм). За відомими  $\lambda$  і дифракційною довжиною  $L$  ( $L = 800$  нм) визначаються міжплощинні відстані:

$$d_1 = \frac{\lambda \cdot L}{R_1} = 0,25 \text{ нм}; \quad d_2 = \frac{\lambda \cdot L}{R_2} = 0,177 \text{ нм}$$

Використовуючи формулу для визначення міжплощинних відстаней кристалографічної системи (в залежності від системи) і знаючи параметри кристалографічної ґратки, можна визначити величину  $(h^2 + k^2 + l^2)$ . В нашому випадку (кубічної ґратки):

$$h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = \frac{a^2}{d_1^2} = 1;$$

$$h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 = \frac{a^2}{d_2^2} = 2.$$

Потім визначаємо множину чисел, до яких можуть належати значення  $h$ ,  $k$ ,  $l$ :  $h_1 \ k_1 \ l_1 - \{100\}$ , тобто (100), (010) або (001);  $h_2 \ k_2 \ l_2 - \{110\}$ , тобто (110), (101) або (011).

Потім індекси Міллера приписуються дифракційним плямам електроннограм. Центральній плямі приписуються індекси (000), плямі А абсолютно довільні із трьох можливих значень  $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ , наприклад, (100), плямі В одне із трьох значень  $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ . Враховуючи, що індекси всіх плям повинні представляти собою результат векторного складання окремих індексів, приписуємо іншим дифракційним плямам відповідні індекси.

Слід пам'ятати два правила:

а) якщо при переміщенні вздовж прямої, що сполучає плями електроннограми від однієї до іншої, один із індексів  $h$ ,  $R$  або  $l$  змінився, то подібна зміна цього ж

індексу повинна мати місце і при подальшому переміщенні в цьому напрямку до наступної плями;

б) якщо дифракційні плями розміщені на одній прямій з центральною плямою, з різних сторін і на однаковій відстані, то індекси однієї плями можна отримати, помножив індекси другої на 1.

Користуючись цими правилами і векторним сумуванням (наприклад,  $(010) + (100) = (110)$ ) дуже просто проідентифікувати всю картину, після того як проідентифіковані перші дві плями електронограми.

Після ідентифікації слід перевірити правильність кутів між деякими плямами електронограми. В залежності від системи за таблицями обираємо значення  $\cos \Phi$  в нашому випадку (для кубічної структури):

$$\cos \Phi = \frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + l_1 \cdot l_2}{\sqrt{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]}}$$

Наприклад,  $\Phi_{(100)(010)} = 90^\circ$ , що відповідає дійсності.  $\cos \Phi_{(100)(110)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ;  $\Phi = 45^\circ$ , що також вірно.

Визначення осі зони електронограми. У випадку простої електронограми, розглянутої нами раніше, індекс 1 був рівний нулю для всіх дифракційних плям. Якщо  $l = 0$ , то всі площини паралельні осі Z, тобто дифракційні плями на цій електронограмі обумовлені тільки площинами, паралельними осі Z (рис. 2.28). Якщо розглянути кожну із площин окремо і припустити, що електронний пучок розсіюється обома сторонами кожної площини, стає зрозумілим походження кожної дифракційної плями. Центральна пляма утворюється тими ж електронами, які пройшли через кристал без розсіювання. Значить, зразок орієнтований так, що електронний пучок проходить вздовж осі Z, тобто

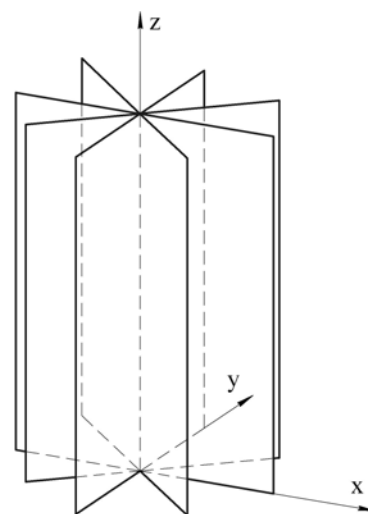


Рис. 2.28. Площини, розміщені в кристалічній гратці паралельно осі Z

перпендикулярно до площини [001]. Як наслідок, твердження того, що ось зони електроннограми є ось [001], де квадратні дужки означають особливе направлення в кристалі, визначають орієнтацію зразка.

Можна привести і математичне визначення осі зони  $[u \ v \ w]$ , користуючись виразами:

$$u = k_1 l_2 - k_2 l_1, \quad v = l_1 h_2 - l_2 h_1, \quad w = h_1 k_2 - h_2 k_1,$$

де  $h_1 k_1 l_1$  та  $h_2 k_2 l_2$  – індекси двох різних дифракційних плям електроннограми, крім центральної плями або двох дифракційних плям, розміщених з одного боку від центральної.

Спосіб математичного визначення осі зон простий і полягає в наступному: в рядок записуються індекси якої-небудь дифракційної плями два рази. Під цим рядком індекси іншої дифракційної плями. Перший і останній стовпці викреслюються:

$$\begin{array}{cccc} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{array}$$

Потім, переміщуючись зліва на право, складаємо діагональні добутки і кожний наступний добуток віднімаємо із попереднього:  $k_1 l_2 - k_2 l_1$ ,  $l_1 h_2 - l_2 h_1$ ,  $h_1 k_2 - h_2 k_1$ .

*Приклад.* Розглянемо електроннограму на рис.2.6. Кожній зоні дописуємо індекси. Для зон  $[0 \bar{1} 0]$  та  $[1 \bar{1} 0]$  маємо:

$$\begin{array}{cccc} 0 & \bar{1} & 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 & 1 & \bar{1} & 0 \end{array} \Rightarrow (0 - 0), (0 - 0), (0 - 1).$$

Осі зони визначаються індексами  $[\bar{0} 0 1]$ .

Ідентифікація електроннограми від невідомого зразка. Для полегшення процедури ідентифікації зазвичай необхідно мати декілька електроннограм з різними осями зон. Симетрія електроннограм може вказувати на визначену структуру зразка, наприклад:

- а) точкові гексагональні ( $60^\circ$ ) розміщення дифракційних плям, достовірно вказують на те, що зразок має або гексагональну або кубічну структуру;
- б) квадратне ( $90^\circ$ ) розміщення дифракційних плям, достовірно отримується від зразку з кубічною, тетрагональною або ромбічною структурою;
- в) якщо серед великого числа електронogram, отриманих від однієї й тієї ж області зразка не має картин з високою симетрією, то це є підтвердженням того, що віссю зони електронogram є ось  $[001]$ , де квадратні дужки означають особливі напрямлення в кристалі, визначають орієнтацію зразка.

На конкретну структуру може також вказувати існування численних залежностей між значеннями величин  $d$ , отриманих із різних електронogram. Методика полягає в тому, щоб, використовуючи різні електронogram, визначити всі значення міжплощинних відстаней  $d$ , з врахуванням різних змін постійної приладу, які можуть мати місце при нахилі зразка, і скласти таблицю значень  $\lambda L$  в порядку зростання. Потім встановлюють, існує в цьому списку значень  $1/d^2$  який-небудь загальний множник або явна числова послідовність.

*Кубічні структури.* Згідно з формулою для визначення міжплощинних відстаней:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2}, \text{ де } N = (h^2 + k^2 + l^2).$$

Табл. 2.5. Можливі значення величин  $(h^2 + k^2 + l^2)$

$h^2+k^2+l^2=N$	$\{h, k, l\}$	$h^2+k^2+l^2=N$	$\{h, k, l\}$	$h^2+k^2+l^2=N$	$\{h, k, l\}$
1.	100	10	310	19	331
2.	110	11	311	20	420
3.	111	12	222	21	421
4.	200	13	320	22	332
5.	210	14	321	23	–
6.	211	15	–	24	422
7.	–	16	400	25	500
8.	220	17	410	26	510
9.	221 або 300	18	411 або 330	27	511 або 333



а) для гранецентрованої кубічної ґратки  $h, k, l$  повинні бути або всі парні або не парні. Як наслідок, із всіх значень, приведених в табл. 2.5 дозволеними є:

$(h k l)$	$N$	$(h k l)$	$N$	$(h k l)$	$N$
111	3	311	11	331	19
200	4	222	12	420	20
220	8	400	16	422	24

Таким чином, дана числова послідовність дозволяє передбачити в невідомій структурі з існуючим набором  $1/d^2$  гранецентровану кубічну ґратку;

б) у випадку об'ємноцентрованої кубічної ґратки  $(h + k + l)$  повинна бути парною. Як наслідок  $(h^2 + k^2 + l^2) = N$  парне. В даному випадку дозволеними рефлексами є:

$(h k l)$	$N$	$(h k l)$	$N$	$(h k l)$	$N$
110	2	220	8	321	14
200	4	310	10	400	16
211	6	222	12	411	18

Таким чином, числовою послідовністю, характерною для об'ємноцентрованої кубічної ґратки, є послідовність парних чисел.

*Тетрагональна структура.* Для визначення міжплощинних відстаней тетрагональної структури використовується формула:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{M}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

де  $M = (h^2 + k^2)$  може приймати значення 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17, 18, 20 ...

Для більшості членів цієї послідовності характерним є відношення 2:1. Таким чином, якщо серед таблиці значень переважає це відношення, то ймовірно структура є тетрагональною. Міжплощинні відстані, для яких відношення величин  $1/d^2$  рівні 2:1, відповідає рефлексам  $\{h k 0\}$ . Ці величини міжплощинних відстаней використовується для визначення  $h, k, a$ . Міжплощинні відстані, для яких відношення  $1/d^2$  не рівне 2:1, відповідає рефлексам  $\{h k l\}$  і служить для визначення  $l$  і  $c$ .

*Гексагональна структура.* Для визначення міжплощинних відстаней гексагональної структури застосовується формула:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4}{3} P/a^2 + \frac{l^2}{c^2},$$

де  $P = (h^2 + hk + k^2)$  може приймати значення 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 19, 21 ...

Для членів цієї послідовності домінуючим відношенням є 3:1, тобто якщо для таблиці значень  $1/d^2$  це відношення переважає, то структура, напевне, буде гексагональною і вище приведені рівняння може бути використано для розрахунків  $\{h k l\}$ ,  $a$  і  $c$ . Як і раніше, міжплощинні відстані та переважаюче відношення величин  $1/d^2$  рівне 3:1, відповідає рефлексам  $\{h k 0\}$ , що може бути використано для визначення  $h$ ,  $k$ ,  $a$ . Інші міжплощинні відстані відповідають рефлексам  $\{h k l\}$  і використовуються для визначення  $l$  і  $c$ .

В тому випадку, якщо симетрія структури не так яскраво виражена, аналіз вимірних міжплощинних відстаней з метою визначення структури зразка проводиться або узагальнюється методом розшифровки, запропонованим державним науково-виробничим об'єднанням порошкової металургії НАН Білорусі, або за допомогою покажчика Американської організації матеріалів ASTM [110].

Вимоги до ідентифікації кільцевих мікроелектронограм від напівкристалічних ділянок. Якщо немає сумнівів в тому, що кільця на електронограмі належать множині кристалів від одної фази, тобто немає точкових або інших побічних рефлексів, то для ідентифікації фази і електронограми потрібно:

- вирахувати міжплощинні відстані  $d_i$  із наближеного співвідношення  $d_i = \lambda L/r_i$ ;
- знайти серед імовірних фаз таку, в ґратці якої дотримується знайдена послідовність  $d_i$ .

Розшифровка електроннограм на прикладі дослідження зразків композиційних матеріалів. Для розшифровки електроннограм використовуються матеріали і прилади:

1. Електронний мікроскоп ЭМ-200;
2. Напилювальна установка ВУП-5;
3. Тест-об'єкт Al' – плівка (електрохімічне осадження);
4. Тест-об'єкт Al'' – осадження на ВУП-5;
5. AlN – порошок ТУ 6-09-110-75 (Донецький завод хімреактивів);
6. Репліка з екстракцією, наплавляючий матеріал сплав (WC(WC<sub>2</sub>)) з монельметалом (ТУ 4842-118-71).

Режими дослідження:

- 1) прискорююча напруга – 150 кВ;
- 2) струм об'єктивної лінзи – 2,1 А;
- 3) струм пучка – 25 мА;
- 4) апертурна діафрагма – введена;
- 5) проєкційна і проміжна лінза – виключені;
- 6) довжина хвилі електрону – 0,0031 нм.



Рис. 2.29. Електроннограма від тест-об'єкта Al' плівка (електрохімічне осадження),

*Визначення постійної приладу.* На рис. 2.29 приведена електроннограма тест-об'єкта Al', отримана на ЭМ-200. Для визначення міжплощинних відстаней:  $d = C/R$ , де  $C$  – постійна приладу.

$$C_{cp} = 28,97$$

Табл. 2.6 – Кристалографічні характеристики

№	$d_{hkl}$	$R_i$	$C = dR_i$
1.	2,33	13,8	32,15
2.	2,02	15,3	30,9
3.	1,43	16,8	25,02
4.	1,219	23,6	28,8

За тест-об'єктом (алюміній) вираховуємо  $C$ . Для цього знаходимо добуток:  $dR_i = C$ , де  $d$  – знайдена за таблицею міжплощинна відстань для алюмінію,  $R_i$  – радіуси кілець дифракції електронів на електронограмі.

Розшифровка електронограми об'єкту на основі Al". Вимірюємо  $R_i$  для електронограми об'єкта Al", осадженого на ВУП-5 (рис. 2.30).

Табл. 2.7. Кристалографічні характеристики (Al")

(мм)	розраховане	табличне	
14,3	2,026	2,02	211
20,8	1,392	1,43	220
28,6	1,012	1,01	400
35,5	0,816	0,826	430



Рис. 2.30. Оптичні дифрактограми від електронних зображень AlN

$$d_1 = \frac{\tilde{n}}{R_1} = \frac{28,97}{14,3} = 2,026;$$

$$d_2 = \frac{c}{R_2} = \frac{28,97}{20,8} = 1,392;$$

$$d_3 = \frac{c}{R_3} = \frac{28,93}{28,6} = 1,012;$$

$$d_4 = \frac{c}{R_4} = \frac{28,97}{35,5} = 0,816.$$

За таблицями ASTM знаходимо схожий набір міжплощинних відстаней ( $d_{табл.}$ ), визначаємо, якому елементу вони відповідають. В нашому випадку це – Al". Для визначення  $h k l$  за таблицею кристалічних структур визначаємо кристалічну структуру (Al" – кубічна) і виписуємо період ґратки  $a = 4,0496$ .

Використовуючи формулу для визначення міжплощинних відстаней кристалографічної системи (в нашому випадку – кубічної) визначаємо величину

$$(h^2 + k^2 + l^2): (h^2 + k^2 + l^2) = \frac{a^2}{d^2},$$

$$(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) = \frac{(4,0496)^2}{(2,026)^2} = 3; \quad (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) = \frac{(4,0496)^2}{(1,392)^2} = 8;$$

$$(h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) = \frac{(4,0496)^2}{(1,012)^2} = 16; \quad (h_4^2 + k_4^2 + l_4^2) = \frac{(4,0496)^2}{(0,816)^2} = 25.$$

Визначаємо множину чисел, до якої можуть належати значення  $h k l$ :

$h_1 k_1 l_1 - \{2, 1, 1\}$ , тобто (211), (121), (112);

$h_2 k_2 l_2 - \{2, 2, 0\}$ , тобто (220), (202), (022);

$h_3 k_3 l_3 - \{4, 0, 0\}$ , тобто (400), (040), (004);

$h_4 k_4 l_4 - \{4, 3, 0\}$ , тобто (430), (043), (304), (403);

і заносимо в таблицю довільний із отриманих наборів.

Визначення осі зони електронограми об'єкта на основі Al.

Використовується математичний спосіб визначення осі зони згідно [111]:

$$2 \mid 1 \ 1 \ 2 \ 1 \mid 1 = (0 - 2), (2 - 0), (4 - 2).$$

$$2 \mid 2 \ 0 \ 2 \ 2 \mid 0; u = -2, v = 2, w = 2.$$

Вісь зони визначається індексами  $[-2 \ 2 \ 2]$ .

Розшифровка електронограми (припустимо AlN). Припускається, що досліджувався об'єкт на основі AlN. Постійна прилада:  $C = 23,12$ .

$$d_1 = \frac{\tilde{n}}{R_1} = \frac{23,12}{8,4} = 2,688; \quad d_2 = \frac{\tilde{n}}{R_2} = \frac{23,12}{13,5} = 1,713; \quad d_3 = \frac{\tilde{n}}{R_3} = \frac{23,12}{19,6} = 1,1795.$$

Табл. 2.9. Кристалографічні характеристики

$R_i$	$d_{\text{розрах.}}$	$d_{\text{табл.}}$	$h k l$
8,4	2,688	2,694	010
13,5	1,713	1,714	110
19,6	1,1795	1,189	013

За таблицею ASTM [110] знаходимо AlN і перевіряємо наявність розрахованих міжплощинних відстаней  $d_{\text{розрах.}}$ . Такі значення в таблиці

присутні. Визначаємо індекси Міллера для гексагональної структури. Періоди ґратки AlN:  $a = 3,110$ ,  $C = 4,975$ .

Тепер обираємо ті міжплощинні відстані, для яких переважає відношення величини  $1/d^2$  рівне 3:1. В нашому випадку це  $d_1$  та  $d_2$ :

$$1/d_1^2 = 0,1384; \quad 1/d_2^2 = 0,34078; \quad 1/d_1^2 : 1/d_2^2 = 3:1.$$

Ці міжплощинні відстані відповідають рефлексам  $\{h k l\}$ , тобто  $l = 0$ .

Рівняння:  $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$  прийме вигляд:  $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2}$ .

Із даного рівняння визначаємо  $h$  та  $k$ :

$$\frac{1}{d_1^2} = \frac{1}{(2,688)^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h_1^2 + h_1 \cdot k_1 + k_1^2)}{(3,11)^2} \Rightarrow h_1^2 + h_1 \cdot k_1 + k_1^2 = \frac{3 \cdot (3,11)^2}{4 \cdot (2,688)^2} \approx 1$$

$$h_1^2 + h_1 \cdot k_1 + k_1^2 = 1 \Rightarrow h_1 \cdot k_1 \cdot l_1 - \{0,1,0\}$$

Як наслідок:  $(h_1 k_1 l_1) = (010) (100)$ ;

$$\frac{1}{d_2^2} = \frac{1}{(1,713)^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h_2^2 + h_2 \cdot k_2 + k_2^2)}{(3,11)^2} \Rightarrow h_2^2 + h_2 \cdot k_2 + k_2^2 = \frac{3 \cdot (3,11)^2}{4 \cdot (1,713)^2} \approx 3$$

$$h_2^2 + h_2 \cdot k_2 + k_2^2 = 3 \Rightarrow h_2 \cdot k_2 \cdot l_2 - \{1,1,0\}$$

$(h_2 k_2 l_2) = (110)$ .

Інші міжплощинні відстані відповідають рефлексам  $\{h k l\}$  і використовуються для визначення  $l$ :

$$\frac{1}{d_3^2} = \frac{1}{(1,1795)^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{(3,11)^2} + \frac{l^2}{(4,975)^2} \Rightarrow l^2 = 14,3 \Rightarrow l = 3.$$

Індекси Міллера для  $d_3$  будуть  $(013)$ .

## **2.5. Вивчення поверхневих електромагнітних властивостей наноматеріалів та структур**

### **2.5.1. Дослідження поверхонь накопичувачів інформації та відновлення даних методом скануючої зондової мікроскопії**

Нові технології з переходом в область субмікронних і нанометрових масштабів вимагають відповідного діагностичного інструментарію, що дозволив би забезпечувати контроль параметрів і діагностику робочих поверхонь і елементів накопичувачів. Винайдені порівняно недавно методи скануючої мікроскопії дозволяють працювати з субмікронними і, навіть, з атомарними структурами, забезпечуючи високу швидкість і точність вимірювання. Тому не дивно, що нині вони широко використовуються для дослідження, діагностики і модифікації поверхонь, у тому числі і робочих поверхонь носіїв запису.

АСМ є потужним метрологічним інструментом для отримання зображень топографії, вимірювання шорсткості поверхонь, вивчення різних органічних і біологічних об'єктів з атомарним дозволом.

Для вивчення з субмікронним розділенням магнітних властивостей і полів розсіювання феромагнітних зразків використовуються методи магнітної силової мікроскопії – однієї з багатьох модифікацій АСМ. По суті, магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) є атомно-силовим мікроскопом, що працює у безконтактному режимі. Відмінність полягає в тому, що для МСМ голка покрита тонкою феромагнітною плівкою.

Зображення, що приймається магнітною голкою, містить інформацію як про топографію, так і про магнітні властивості поверхні. Який з ефектів домінуватиме, залежить від відстані голки до поверхні, оскільки міжатомна магнітна сила зберігається для відстаней "голка – зразок" більших, ніж сили Ван-дер-Ваальсова. Якщо наконечник розташовується близько до поверхні, де використовується стандартна безконтактна АСМ, переважатиме зображення топографії. При збільшенні відстані "наконечник – зразок" відображаються

магнітні властивості зразка.

Тому реєстрацію магнітних сил зазвичай проводять з використанням двохпрохідної методики. Суть цієї методики полягає в тому, що голка проходить над однією і тією ж ділянкою двічі: під час першого проходу відбувається торкання з поверхнею, профіль якої запам'ятовується, а під час другого проходу голка, піднявшись на задану висоту, рухається по траєкторії, що запам'ятовано, реагуючи вже тільки на магнітні взаємодії. Ця висота має бути досить великою, щоб уникнути дії Ван-дер-Ваальсових сил. Отримуваний магнітний контраст відповідатиме карті сил магнітної взаємодії між поверхневими структурами і голкою. При роботі за такою методикою можна отримувати одночасно і топографію ділянки поверхні досліджуваного зразка, і магнітний образ тієї ж ділянки.

Знайшла застосування така методика в техніці запису інформації. Наприклад, атомно-силові мікроскопи успішно використовуються при налагодженні технології виготовлення компакт-дисків. На зображенні поверхні основи компакт-диска (рис. 2.31) добре помітні усі дефекти, що виникають при виготовленні диска.

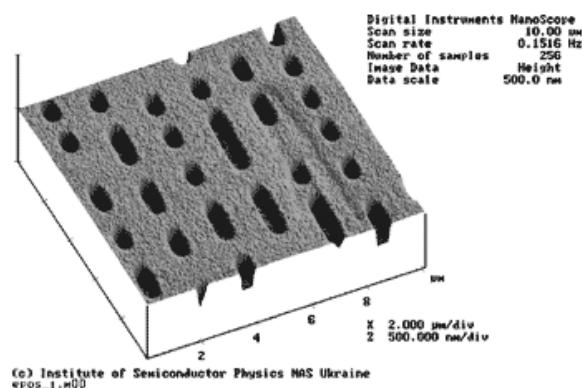


Рис. 2.31. Дефекти на поверхні основи CD-ROM (виміри виконані за замовленням компанії ЕПОС в НАН України)

У зв'язку зі збільшеним інтересом до захисту авторських прав і боротьби з піратством ведуться роботи щодо розробки методики ідентифікації компакт-дисків. Дрібні дефекти існують завжди і практично не впливають на якість роботи диска. Проте вони унікальні для кожної матриці, за якою виготовлений цей диск. Тому, аналізуючи розподіл дефектів, можна однозначно визначити матрицю, з якої був виготовлений диск.



Магнітні силові мікроскопи відразу викликали інтерес як прилади з великими потенційними можливостями для діагностики магнітних характеристик робочих поверхонь накопичувачів інформації з субмікронним дозволом. Як вже згадувалося вище, сучасні технології магнітного запису досягли надвисокої щільності запису і для контролю технологічних параметрів жорстких дисків вже недостатньо існуючих раніше методів. Магнітні силові мікроскопи широко використовуються, наприклад, для візуалізації сервоінформації, записаної на вінчестері. Магнітний рельєф поверхні жорсткого диска, отриманий за допомогою магнітно-силового мікроскопа виглядає так, як показано на рис. 2.32.

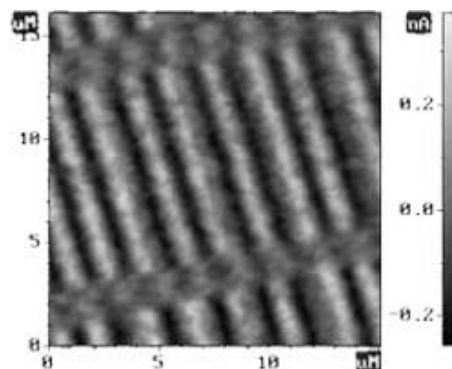


Рис. 2.32. Магнітний рельєф поверхні жорсткого диска

Крім того, нині проводяться дослідження можливості за допомогою МСМ відновлювати інформацію з жорстких дисків. Теоретично така можливість доведена, проте на практиці викликає ряд труднощів. По-перше, розмір одного "скана" складає, зазвичай,  $10 \times 10$  мкм, в мікроскопах із складнішими конструкціями сканера – до  $100 \times 100$  мкм. Тому після отримання серії даних щодо магнітного рельєфу різних ділянок диска ці дані необхідно "зшити" для отримання повного зображення. По-друге, перед записом на диск дані піддаються спеціальному перетворенню (RLL-кодування). Варіантів такого кодування існує дуже багато, і в жорстких дисках різних моделей, навіть одного виробника, вони можуть відрізнятися. Тому завдання витягання інформації з отриманого магнітного рельєфу поверхні також не відрізняється простотою. Проте, розробивши спеціальне програмне забезпечення і використовуючи високі обчислювальні потужності сучасних комп'ютерів, таке завдання цілком можливо вирішити.

Можливості магнітного силового мікроскопа можуть застосовуватися і для несанкціонованого отримання інформації. Траєкторія руху записуючої

голівки жорсткого диска ніколи точно не співпадає з доріжкою (рис. 2.33).



Рис. 2.33. Відхилення траєкторії голівки запису від центру доріжки

Тому між доріжками є залишки від попередніх циклів запису. Для нормальної роботи жорсткого диска це не має значення, оскільки у сучасних вінчестерів ширина голівки зчитування менше ширини голівки запису. Проте за магнітним рельєфом поверхні, отриманим за допомогою магнітно-силового мікроскопа можна відновити знищені дані, у тому числі і якщо на місце знищуваних даних записана нова (несекретна або просто випадкова) інформація. Тому для гарантованого знищення секретних даних використовуються спеціальні пристрої.

Оригінальне застосування методам атомної силової мікроскопії знайшла група дослідників компанії ІВМ, до складу якої увійшов і винахідник атомно-силової мікроскопії Г. Бініг (англ. G. Binnig). Вони представили проект із забавною назвою "Багатоніжка" (Millipede). Розроблений пристрій, що запам'ятовує, з високою щільністю запису (400 Гб/дюйм<sup>2</sup> у представленого чипа, до 1 Тб/дюйм<sup>2</sup> в перспективі) використовує принципи атомно-силової мікроскопії для запису, зчитування і видалення інформації.

"Багатоніжка" використовує новий термомеханічний зондовий метод запису, зчитування і видалення даних. Він заснований на механічному

скануванні масивом кремнієвих АСМ зондів тонкої полімерної плівки, нанесеної на кремнієву підкладку. В процесі запису голка нагрівається до температури 400°C і плавить полімерну плівку, роблячи в ній отвір діаметром 40 нм. При зчитуванні голки сканують так звану "область зберігання" і досягнувши отвору, утоплюються в нього. При цьому частина тепла вістря голки передається в підкладку, її температура зменшується, а опір змінюється. Зафіксована зміна опору відповідає реєстрації записаної одиниці. Для стирання голка знову нагрівається до високої температури, але не плавить отвір, а розігріває ділянку навколо нього, примушуючи його зникнути.

Представлений чіп використовує двовимірний масив з 1024 (32×32) АСМ зондів (рис. 2.34).

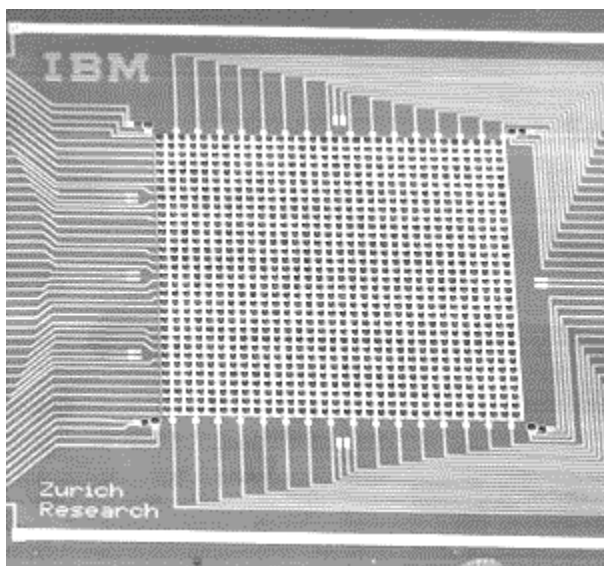


Рис. 2.34. "Багатоніжка". Масив АСМ зондів Швидко здолавши шлях від лабораторних експериментів, вже зараз вони вирішують широкий спектр прикладних завдань в науці і техніці. Це і контроль технологічних процесів виготовлення високомістких накопичувачів, і відновлення інформації, і різного роду вимірювання. Вже зараз методи скануючої зондової мікроскопії починають застосовуватися для створення абсолютно нових носіїв інформації.

Швидкість запису/зчитування складає 32 кб/с. Вже наступного року ІВМ обіцяє удосконалити "Багатоніжку", підвищивши щільність запису і швидкість передачі даних.

Таким чином, методи скануючої зондової мікроскопії, що з'явилися порівняно недавно, дозволили зробити ще один крок у світ нанотехнологій.

### **2.5.2. Дослідження феромагнітних властивостей напівпровідникових шарів методом магніто-силової мікроскопії**

Інтерес до феромагнітних наноструктур, обумовлений, передусім, перспективністю їх застосування в приладах спінтроніки, в системах запису інформації, а також в елементах гібридної магнітної логіки [88, 99]. У зв'язку з цим необхідним є вивчення магнітних станів в складних феромагнітних наносистемах і механізмів їх перемагнічування в локальних зовнішніх магнітних полях. В цьому випадку магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) надає унікальні можливості, оскільки, з одного боку, зонд МСМ має значні поля розсіювання, які викликають ефекти перемагнічування, а з іншого боку, МСМ одночасно дозволяє контролювати результати такої локальної дії.

*Методика експерименту.* Масиви феромагнітних наночастинок різного складу і форми виготовлялися методами електронної літографії й іонного травлення тонкоплівкових феромагнітних структур, вирощених методом магнетронного напилювання на підкладках Si. Початкові структури представляли собою або поодинокі шари С, або багат шарові структури Co/Si/Co або Co/Si/Co/Si/Co, в яких феромагнітні шари С розділялися тонким немагнітним прошарком з Si.

Згори структури покривалися маскуючим шаром V і шаром електронного резисту ФП-9102. Електронна літографія проводилася на установці "ELPHY PLUS" на основі скануючого електронного мікроскопа "Supra 50VP" (компанія "Carl Zeiss"). Формування захисної маски в шарі V здійснювалося іонним травленням в атмосфері фреону. На заключній стадії масиви феромагнітних наночастинок формувалися за допомогою іонного травлення в атмосфері  $Ar^+$ . Магнітні стани в наночастках і процеси локального перемагнічування досліджувалися за допомогою вакуумного зондового магнітно-силового мікроскопа "Solver HV" (компанія "NT-MDT"). Комп'ютерне мікромагнітне моделювання основних станів намагнічуваності часток і процесів їх перемагнічування зондом МСМ проводилося за допомогою

стандартного пакету OOMMF [114] і спеціально розробленого в Інституті фізики мікроструктур РАН пакету SIMMAG.

*Одношарові нанодиски.* У одношарових феромагнітних нанодисках, залежно від аспектичних співвідношень, реалізуються декілька типів розподілу намагніченості, такі, як однорідний (OC), вихровий (BC), квазіоднорідний C-стан. При цьому за допомогою алгоритмів проходу МСМ-зонду над частинками вдається переводити їх з одного стану в інший, досліджуючи процеси МСМ-перемагнічування круглих нанодисків CoPt з анізотропією [115].

Як приклад на рис. 2.35 наведені результати селективного МСМ-перемагнічування нанодисків CoPt діаметром 30 нм (просторовий період структури – 120 нм).

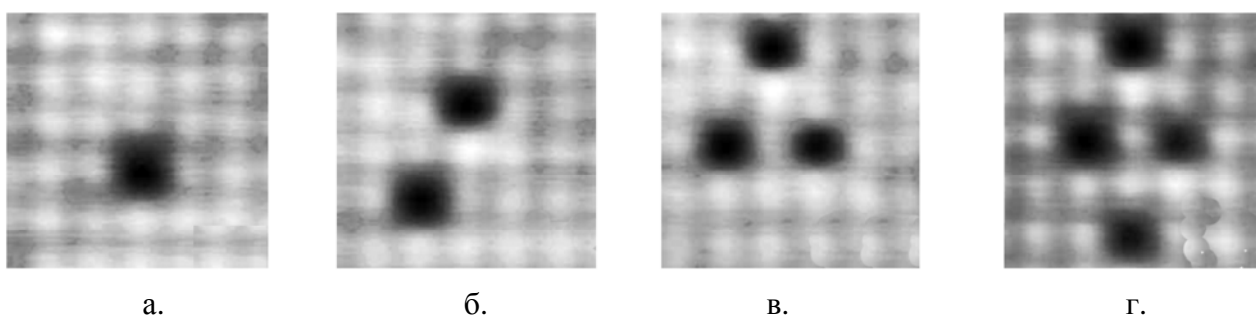


Рис. 2.35. Послідовні (а-г) МСМ-зображення однієї і тієї ж ділянки масиву нанодисків CoPt в процесі перемагнічування полем зонду (розмір кадру – 700×700 нм)

Мікромагнітне моделювання показало, що в усіх випадках перемагнічування часток відбувається через неоднорідні стани намагніченості [116].

*Двошарові нанодиски.* Були проведені дослідження процесів локального перемагнічування нанодисків Co/Si/Co під дією неоднорідного поля МСМ-зонду. У експериментах досліджувалися еліптичні нанодиски з латеральними розмірами 400×250 нм. Товщина шарів С складала 15 нм, товщина прошарку Si – 3 нм. В силу досить великого аспектного співвідношення в таких частках реалізуються дві сталі конфігурації магнітних моментів в сусідніх феромагнітних шарах. Основний стан відповідає

антиферомагнітній впорядкованості намагніченості шарів Со. Інший стан з феромагнітною впорядкованістю магнітних моментів в шарах С є метастабільним. Безпосередньо перед експериментом зразок намагнічувався в напрямку, паралельному довгій осі дисків, і усі частки опинялися в  $\uparrow\uparrow$  конфігурації (рис. 2.36. а). Потім центральна частка була переведена з  $\uparrow\uparrow$  в  $\uparrow\downarrow$  стан (рис. 2.36. б). З цією метою застосовувалося сканування на малій висоті ( $\sim 30$  нм) в напрямку, перпендикулярному напрямку магнітного моменту частки. Після цього було проведено повторне перемагнічування центрального нанодиска. При цьому спостерігалось інвертування МСМ-контрасту без зміни його амплітуди (рис. 2.36. в).

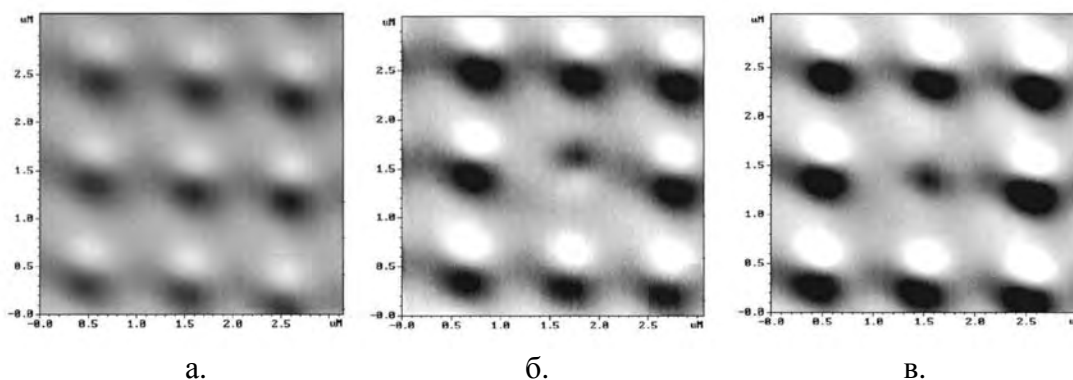


Рис. 2.36. Перемагнічування еліптичного нанодиска Со/Si/Со зондом МСМ.

Центральний диск переведений із стану  $\uparrow\uparrow$  (а) в стан  $\uparrow\downarrow$  (б), а потім в стан  $\downarrow\uparrow$  (в) з протилежним напрямом моментів

Це свідчить про одночасне перемагнічування верхнього і нижнього феромагнітних шарів. Отже, напрямок магнітних моментів в обох шарах змінюється на протилежний. Було проведено мікромагнітне моделювання, що показує динаміку перемагнічування подвійних часток в полі рухомого зонду.

*Тришарові нанодиски.* Нами були проведені експериментальні МСМ-дослідження станів намагніченості в круглих багат шарових дисках, що складаються з трьох шарів С, розділених немагнітними прошарками Si. Теоретично було передбачено, що в таких частках можлива реалізація як

колінеарних станів різної симетрії, так і станів з неколінеарним (гелікоїдом) розподілом намагніченості (рис. 2.37. а). Для спостереження неколінеарного стану була запропонована оптимальна структура частки, в якій значення товщини шарів  $C$  росте зі збільшенням відстані між шаром і зондом.

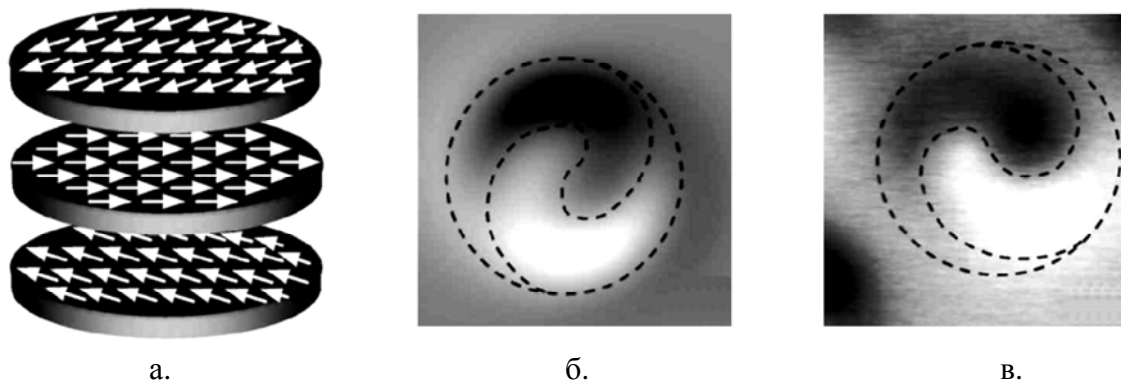


Рис. 2.37. Структура намагніченості тришарової частки в стані (а) гелікоїда: модельне МСМ-зображення стану (б) гелікоїда; експериментальне МСМ-зображення (в).

Пунктирні лінії розділяють області з темним і світлим контрастом

При цьому внески різних шарів у формування МСМ-контрасту ставали приблизно однаковими і робили можливим спостереження спірального МСМ-контрасту, що відповідає стану гелікоїда. Модельні розрахунки показали, що частки діаметром 300 нм з товщиною шарів  $C$  8, 11, 16 нм і товщиною  $Si$  прошарків 3 нм мають стан гелікоїда з кутами між магнітними моментами шарів  $109^\circ$  і  $257^\circ$ , що є оптимальними для спостереження спірального МСМ-контрасту (рис. 2.37. б). При дослідженнях оптимізованих часток було експериментально зареєстровано спіральний розподіл МСМ-контрасту, що відповідає конфігурації гелікоїда магнітних моментів шарів  $Co$  (рис. 2.37. в).

*Частки хрестоподібної форми.* Інтерес до магнітних станів феромагнітних часток хрестоподібної форми обумовлений декількома причинами. По-перше, складна форма часток призводить до формування сильно неоднорідних станів. По-друге, в таких частках реалізується так званий антивихровий розподіл намагніченості, який проявляється в незвичайній

спіновій динаміці при перемагнічуванні, а також може виражатися в топологічному ефекті Холу.

Залежно від аспектного відношення, тобто відношення довжини сектора хреста до його ширини, в таких частках можуть реалізовуватися різні стани намагніченості. У частках з досить великим аспектним відношенням  $g = a/b$  ( $g > 1$ ) реалізуються квазіоднорідні розподіли намагніченості (рис. 2.38).

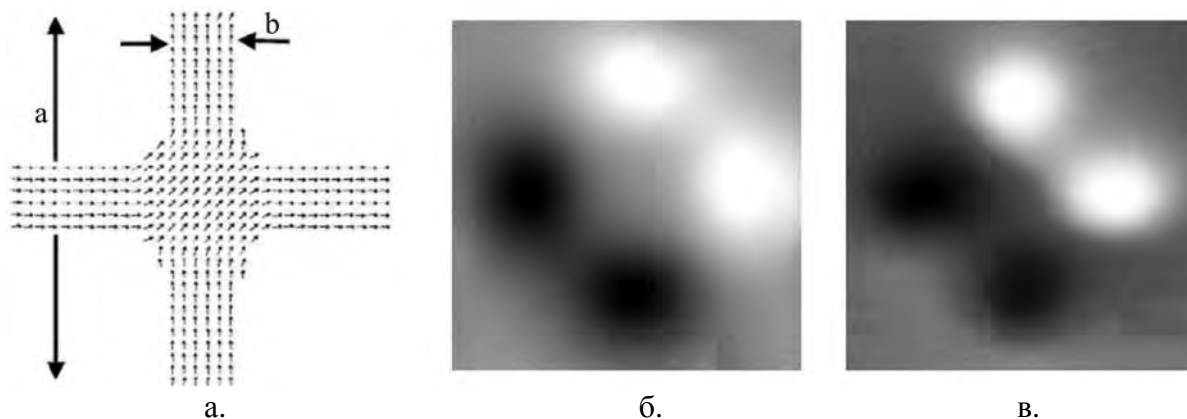


Рис. 2.38. Квазіоднорідний стан в хрестоподібній частці. Модельний розподіл намагніченості (а); модельний розподіл МСМ-контрасту (б); експериментальне МСМ-зображення хреста з латеральними розмірами  $a = 600$  нм,  $b = 100$  нм (в). Товщина частки – 40 нм

Для реалізації антивихрового стану були запропоновані та виготовлені хрестоподібні частки несиметричної форми, у яких два сектора мали на кінцях загострення, що підвищували коерцитивність, а ще два – потовщення, що знижували її. Латеральні розміри складали  $a = 1$  мкм,  $b = 100$  нм, ширина частини з потовщенням – 150 нм, товщина частки – 40 нм. Антивихровий стан реалізовувався в таких частках в процесі перемагнічування в зовнішньому однорідному полі за рахунок різної коерцитивності секторів (рис. 2.39, в) [88].

Експерименти з перемагнічуванням часток хрестоподібної форми під дією поля МСМ-зонду (рис. 2.40) показали, що спочатку зразок намагнічувався в зовнішньому магнітному полі, прикладеному уздовж діагоналі хреста. Усі частки мали стан з квазіоднорідною намагніченістю (рис. 2.40, а).



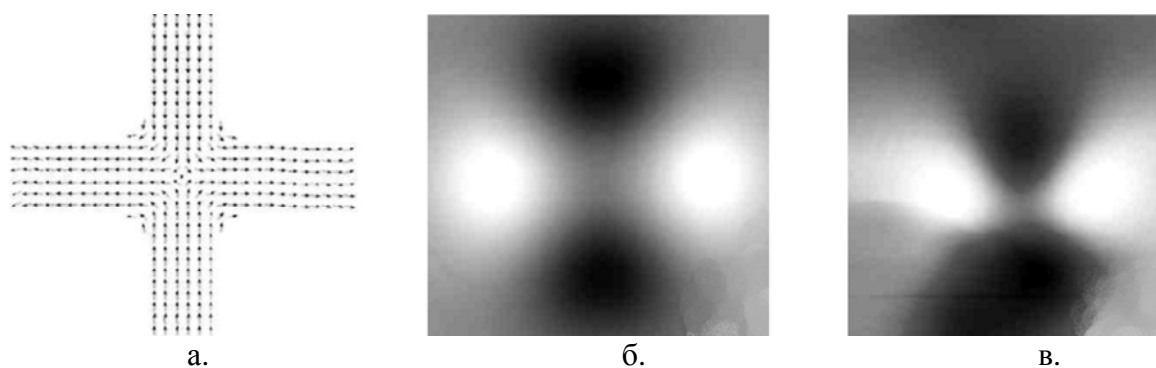


Рис. 2.39. Антивихровий стан в хрестоподібній частці. Модельний розподіл намагніченості (а); модельний розподіл МСМ-контрасту (б); експериментальне МСМ-зображення несиметричного хреста з латеральними розмірами  $a = 1$  мкм,  $b = 100$  нм (в).

Товщина частки – 40 нм

Далі, скануванням частинки на малій висоті вона переводилася в антивихровий стан (рис. 2.40, б).

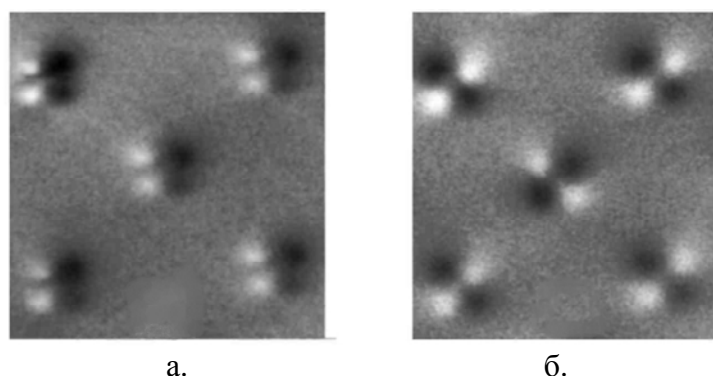


Рис. 2.40. Формування антивихрових станів під дією поля зонду МСМ. Початковий стан (а); антивихрові стани (б), сформовані МСМ-зондом

Таким чином, було проведено мікромагнітне моделювання, що показує динаміку перемагнічування часток хрестоподібної форми і формування антивихрового стану в полі зонду МСМ.

## 2.6. Чотирьохвимірна електронна томографія

Електронна томографія дозволяє візуалізувати тривимірну структуру різних мікро- і наноб'єктів, таких як: елементарні осередки кристалічної речовини, біологічні клітини або віруси. Учені з Каліфорнійського

технологічного інституту створили електронну 4D-томографію, зумівши інтегрувати в звичайну електронну томографію четвертий вимір – час. За допомогою 4D-томографії можна відстежувати просторово-часові характеристики структури об'єкту, що вивчається, з нанометровою фемтосекундною роздільною здатністю. Часто при вивченні якого-небудь об'єкту бажано не лише отримати зображення його структури на атомарному рівні, але й простежити в цьому масштабі за тим, як внутрішня будова об'єкту змінюється з часом.

З першим завданням технічна оснащеність наукових лабораторій дозволяє справлятися відносно легко. Основна "зброя" дослідників – рентгенівський електронний мікроскоп, що працює на просвітлення. Об'єкт, що вивчається, опромінюють або рентгеном, або електронами так, щоб отримати на екрані контрастне та чітке дифракційне зображення. Після цього спеціальними математичними методами обробляють значення інтенсивності розсіяного випромінювання на екрані та за ними візуалізують внутрішню будову зразка з того боку, з якого його опромінювали. Якщо ж обертати предмет або основу на якій він знаходиться перед рентгенівським або електронним мікроскопом, що працює на просвітлення, то можна отримати його тривимірне зображення (рис. 2.41).



Рис. 2.41. Принцип електронної томографії [117]

Електронна томографія зародилася наприкінці 60-х років минулого століття і довгий час через повільність комп'ютерів, що обраховували значення інтенсивностей, була дуже трудомістким процесом.

З появою потужних і швидкодіючих обчислювальних машин стало можливим практично вмить реконструювати за даними щодо дифракцій тривимірний вид досліджуваного зразка.

Вирішити друге завдання – тобто вбудувати в електронну томографію четвертий вимір (час) і отримувати не просто тривимірні статичні зображення тіл в мікро- та в наномасштабі, але й їх динаміку – довго не вдавалося. По-перше, для отримання відео вимагається обробити величезну кількість даних.

Припустимо, що в деякий момент часу  $t_0$  відбувається накопичення певної кількості двовимірних знімків об'єкту – його проєкцій на екран для різних кутів огляду. Потім з них формується 3D-картинка. Після цього відбувається повторення цієї процедури для наступного моменту часу  $t_0 + \Delta t$ . Потім для  $t_0 + 2\Delta t$  і так далі, поки не накопичиться бажана кількість тривимірних зображень, з яких потім, використовуючи стробоскопічний ефект, можна змонтувати "фільм". Отже, для отримання відео потрібні чималі обчислювальні ресурси.

По-друге, якщо йдеться про динаміку внутрішньої будови об'єкту в атомарному або молекулярному масштабі, то часовий проміжок  $\Delta t$  має бути дуже малим, на рівні нано та пікосекунд, а то й менше.

Здолати ці складнощі та інтегрувати четвертий вимір в електронну томографію вдалося колективу вчених з Каліфорнійського технологічного інституту США [117].

Принцип електронної 4D-томографії досить простий. На досліджуваній об'єкт, що знаходиться на прозорій для електронів основі, подається лазерний імпульс. Основне його призначення – створити в об'єкті структурні зміни, щоб їх потім зафіксувати. В принципі, ненульова температура і так робить будь-яке тіло в масштабі декількох нанометрів неспокійним. Проте під дією лазера зміни у будові як мінімум на порядок сильніші. А це означає, що за допомогою лазерного імпульсу можна ефектніше показати можливості електронної 4D-томографії.

Після цього з деякою контрольованою затримкою – від декількох фемтосекунд до декількох наносекунд по відношенню до лазерного імпульсу

запускається потік електронів. Розсіюючись на зразку, електрони створюють його дифракційне двовимірне зображення на екрані. Потім з деяким інтервалом часу, який може варіюватися від фемтосекунди до наносекунди (залежно від того, наскільки швидко змінюється структура об'єкту), відбувається поворот основи на кут  $1^\circ$ . Після опромінення електронами виходить нове двовимірне зображення об'єкту. Увесь процес повторюється для інтервалу кутів від  $-58^\circ$  до  $+58^\circ$  ( $0^\circ$  відповідає перпендикулярному падінню електронного променя на основу). В результаті обробки отриманих проекцій розраховується тривимірне зображення зразка, що вивчається.

Принцип роботи електронного 4D-томографа проілюстрований рис. 2.42, а.

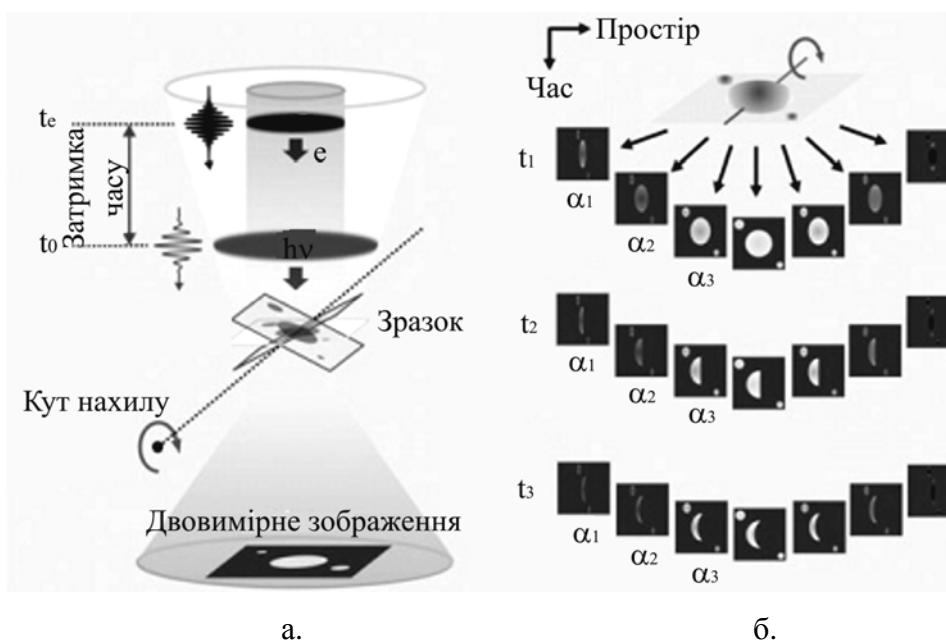


Рис. 2.42. Принцип роботи електронної 4D-томографії (а) та серія двовимірних проекцій об'єкту, отриманих для різних кутів нахилу (б)

Тепловий імпульс від лазера у момент часу  $t_0$  (початок відліку) створює в зразку структурні зміни. Після цього з деякою затримкою відбувається опромінення об'єкту потоком електронів. Зразок знаходиться на основі, повернений на деякий кут  $\alpha$  по відношенню до електронного променя. В результаті проходження електронів через зразок на екрані формується

дифракційна картина, з якої потім отримують його двовимірне зображення. Для чотиривимірної томографії використовується серія двовимірних зображень (проекцій) об'єкту (рис. 2.42, б), отриманих для різних кутів нахилу (кутів огляду від  $-58^\circ$  до  $+58^\circ$  з кроком  $1^\circ$ ) основи і різних часових інтервалів між проекціями і серіями проекцій. Часові проміжки варіюються від фемтосекунди до наносекунди. Для створення відео (4D-томограми) було використано біля 4000 2D-зображень зразка [118].

Через певний проміжок часу (від однієї фемтосекунди до наносекунди) після набору проекцій для першої 3D-картинки знову виконують описану процедуру, отримавши наступне тривимірне зображення об'єкту. Цю процедуру повторюють ще раз, потім ще раз і т.д. У результаті отримують набір тривимірних зображень, які монтують у вигляді фільму, що показує, як змінюється об'єкт під дією теплового удару від лазера.

В якості прикладу, розглянемо спробу авторів роботи [119] вивчити нестационарну поведінку багатостінної вуглецевої нанотрубки, скрученої у вигляді браслета. Середня товщина нанотрубки складає близько 50 нм, довжина – приблизно 4,4 мкм.

На рис. 2.43 приведені результати томографії – знімки вуглецевого браслета в різні моменти часу, що пройшли після пострілу лазером в нанотрубку. Енергія електронів в процесі томографії складала 200 кеВ (довжина хвилі 2,5 пікометра).

Чорний колір деяких областей нанотрубки на рис. 2.43 означає, що вони повернулися в початкове положення до теплового удару (при  $t = 0$ ). Вставки на кожному кадрі відповідають "необробленому" зображенню нанотрубки при нульовому куті нахилу основи (електронний промінь падає на неї перпендикулярно) [119].

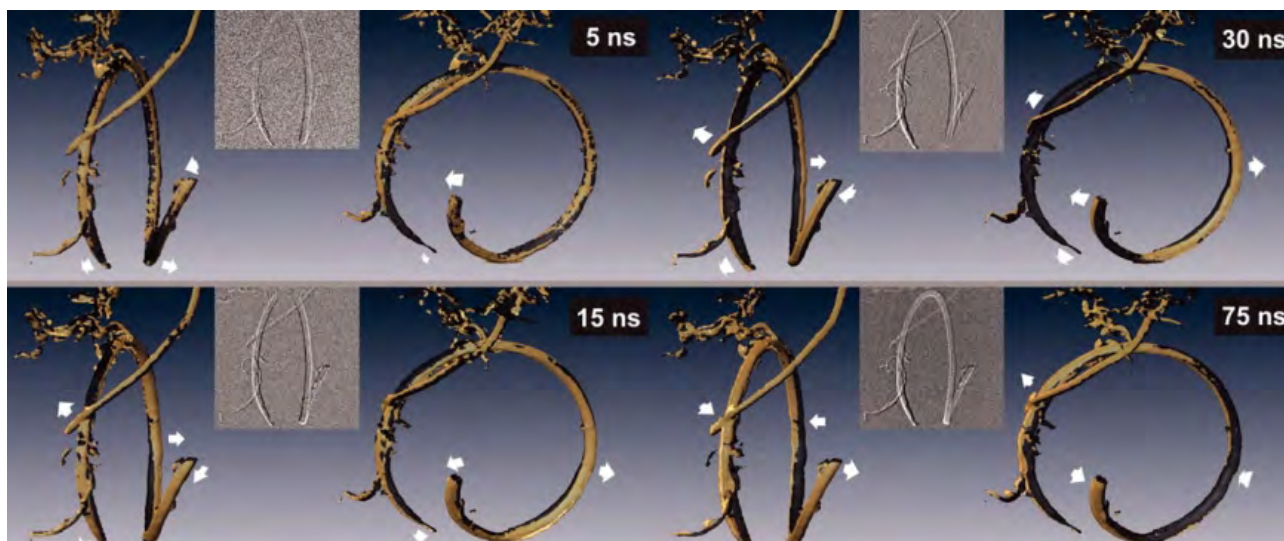


Рис. 2.43. Окремі кадри з електронної 4D-томограми вуглецевої нанотрубки для різних кутів огляду і в різні проміжки часу (5, 15, 30 та 75 наносекунд). Час відлічується з моменту подачі тепла на нанотрубку. Стрілки показують напрям руху ділянок об'єкту, що вивчається

Але основні досягнення методу – це відеоролики, що є результатом монтажу усіх накопичених тривимірних знімків вуглецевої нанотрубки. На першому відео паралельно показуються п'ять 4D-томограм, що демонструють зміни виду нанотрубки в проміжку від  $-10$  нс (тобто за 10 наносекунд до подання тепла на нанотрубку) до 85 нс для різних кутів огляду.

Сірий колір (на правій чотиривимірній томограмі) відповідає ділянкам браслета, які в ході свого руху повернулися до свого колишнього (як це було з ними до теплового імпульсу) місця розташування. На другому відео приведено пізніше "життя" нанотрубки, що охоплює проміжок від 1950 до 2230 нс (також для різних кутів огляду). Всього для створення усіх 4D-томограм було використано близько 4000 двовимірних знімків нанотрубки..

Потрібно відмітити, що процес електронної 4D-томографії не вносить непередбачених та істотних змін у будову нанотрубки. Середня доза, необхідна для отримання одного 2D-знімку зразка, не перевищувала 15 електронів на квадратний нанометр при проміжку між імпульсами близько наносекунди. При фемтосекундному проміжку ця величина зменшувалася на декілька

порядків. Сумарна ж доза, яку отримувала нанотрубка за весь час чотирирівірної томографії, на два порядки менше значення, при якому починається її безповоротна деформація.

Таким чином, проаналізувавши методологічні аспекти мікроскопічних досліджень в нанотехнологіях можна зробити висновок про перспективність цих методик, особливо розроблених для методу електронної та зондової мікроскопії. Розглянуті перспективно нові методики, які тільки починають знаходити застосування в науці та техніці, як-то: чотирьохвимірна електронна томографія та голографічна мікроскопія.

Проте слід відмітити, що для досягнення найбільшої ефективності результатів при дослідженні нанометричних об'єктів слід розробляти нові комплексні методики із залученням сучасних вимірювальних засобів, в тому числі, мікроскопії.

## Розділ 3

ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ  
ІНСТРУМЕНТАЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ

## 3.1. Оптичні інструментальні мікроскопи

До основних типів оптичних інструментальних мікроскопів, які найбільш розповсюджені слід віднести оптичні мікроскопи у приладах вимірювання мікротвердості та мікроскопи для мікрохірургії.

Мікроскопи для вимірювання мікротвердості. Додаткові дані про природу і властивості різних структурних складових сталей і сплавів отримують шляхом вимірювання мікротвердості. Для цього використовують спеціальні прилади (зазвичай ПМТ-3 і ПМТ-5), рис. 3.1, або пристосування до світлових мікроскопів.

Найбільш поширений метод виміру мікротвердості оснований на вимірі лінійної величини діагоналі відбитку  $d$  від втискування алмазної піраміди з кутом між гранями  $136^\circ$  під навантаженням  $0,02...2$  Н. Залежно від твердості досліджуваної фази і величини навантаження діагональ відбитку може змінюватися від декількох одиниць до декількох сотень мікрометрів, що дозволяє вивчати структурні складові розміром до 10 мкм.

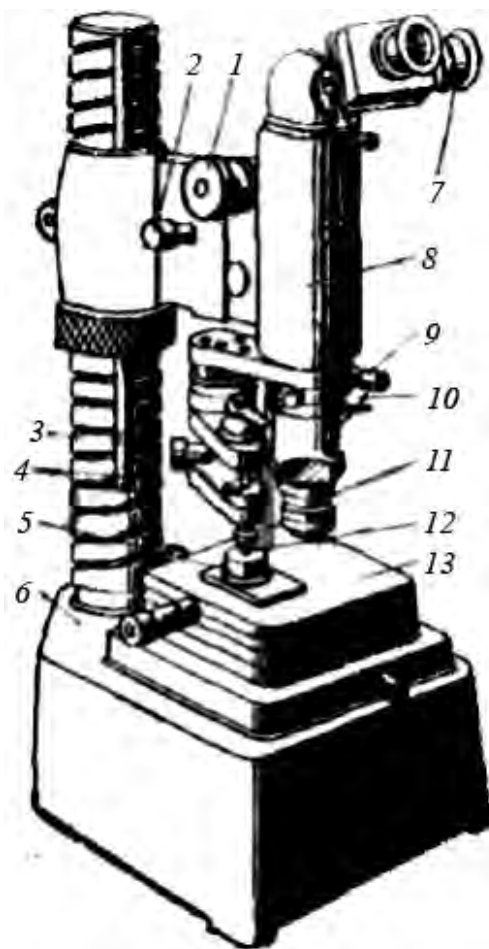


Рис. 3.1. Загальний вигляд ПМТ-3:  
1 – механізм макроподачі; 2 – механізм мікроподачі; 3 – стійка; 4 – механізм навантаження; 5 – предмет; 6 – станина;  
7 – окулярний мікрометр; 8 – тубус;  
9 – центрування; 10 – освітлювач;  
11 – об'єктив; 12 – алмазна піраміда;  
13 – столик



Величину навантаження при вимірі мікротвердості вибирають, виходячи з розмірів структурних складових, що вивчаються. Для правильного випробування необхідно, щоб відстань між відбитками і від краю відбитку до межі зерна або частки була не менше  $2d$ , що обмежує розмір відбитку (величину навантаження). Проте у випадку, якщо випробовувана фаза знаходиться в матриці з близькими механічними властивостями, допускається велика величина відбитку, оскільки слід враховувати, що зі зменшенням навантаження мікротвердість зазвичай підвищується, особлива в інтервалі навантажень нижче 0,2 Н (це може істотно понизити точність вимірів).

На мікротвердість металів і сплавів можуть значною мірою впливати такі чинники, як підготовка поверхні зразка, анізотропія властивостей матеріалу і мікронеоднорідність структури, пов'язана, наприклад, з ліквідацією або нерівномірною мірою деформації різних зерен. Для виключення впливу наклепання поверхневого шару шліфа, особливо у разі порівняно м'яких матеріалів, слід застосовувати електролітичне полірування зразків.

Анізотропія механічних властивостей кристалів може призводити до неоднакової величини відбитків по-різному орієнтованих по відношенню до площини шліфа кристалітах, до відмінності діагоналей одного і того ж відбитку і до неоднакової міри вгнутості різних сторін відбитку. При кількісному вивченні відхилень відбитків від правильної квадратної форми можна отримати важливу інформацію про анізотропію пластичної деформації кристалів.

Застосування методу виміру мікротвердості в металознавчих дослідженнях пов'язане в основному з проблемами оцінки властивостей і ідентифікації окремих фаз і структурних складових, що мають малий об'єм. Цей метод широко використовують при дослідженні поверхневих покриттів і шарів, а також впливі різної механічної, термічної або хіміко-термічної обробки на поверхневі властивості матеріалів. При дифузії, взаємодії металів з різними середовищами, ліквідаціях та інших процесах.

Мікроскопи для мікрохірургії. Прогрес науки і техніки сприяв виникненню такого напрямку сучасної хірургії як мікрохірургія, що має свої специфічні особливості. Для її розвитку знадобилося створення нових оптичних приладів, високоточних маніпуляторів, спеціальних інструментів, атравматичних голок та особливого шовного матеріалу.

Вперше запропонував використати операційний мікроскоп в хірургії середнього вуха німецький лікар-отоларинголог С.Пиляний в 1921 році. В 1922 році в співдружності з фірмою «Цейс» інший лікар, Г.Холмгрен (англ. G.D.Holmgren), розробив бінокулярний мікроскоп. Подальша робота в цьому напрямі призвела до створення стереомікроскопу з приставками для фотореєстрації, кольоровою телевізійною камерою, тубусами (оптичними трубками) для помічників хірурга і операційної сестри. З'явилася можливість навчання лікарів мікрохірургічній техніці. Операціям під мікроскопом вчилися довгі роки, випробовуючи різні інструменти і надтонкий шовний матеріал.

Нині мікрохірургія застосовується в найрізноманітніших розділах клінічної та експериментальної хірургії. Передусім, вона використовується в офтальмології, отоларингології, нейрохірургії, а також при операціях на судинах малого діаметру – реплантації пальців, кисті, кінцівки, в хірургії коронарних артерій, вен і лімфатичних судин. Широке поширення отримує вона і при пересадці ендокринних залоз, операціях на нервах, жовчних шляхах і у багатьох інших розділах хірургії. Крім того, вона застосовується при пересадці органів і тканин в експерименті на дрібних лабораторних тваринах.

Операційні мікроскопи, що збільшують зображення операційного поля в 40...50 разів, дозволяють з високою точністю працювати мікроманіпуляторами, що повторюють рух руки. Управління робочими функціями мікроскопа здійснюється ногою педаллю, а в деяких моделях так званими загубниками, пересування мікроскопа здійснюється ротом. Першими мікрохірургічними інструментами були створені для хірургії ока, рис. 3.2.



Рис. 3.2. Зовнішній вигляд мікроскопу YZ20T9 для проведення мікрооперацій на оці

Мікрохірургічна техніка розширила відомості про оперативне лікування багатьох форм патології і полегшила виконання таких тонких втручань, як посічення злоякісної меланоми райдужки і циліарного тіла. Мікроскоп використовують також для видалення чужорідних тіл з передньої камери ока. При операціях на повіках він допомагає отримати точніше зіткнення тканин.

Застосування мікроскопічної техніки в офтальмології дозволило не лише створити нові типи операцій, але і значно поліпшити техніку. Наприклад, зроблений під мікроскопом шов кришталика після видалення катаракти настільки

герметичний, що вже в день операції хворому можна вставати з ліжка. Це набагато зменшує кількість ускладнень в післяопераційному періоді.

У програмній доповіді на V Всесоюзному з'їзді офтальмологів в Ташкенті в грудні 1979 року академік АМН СРСР офтальмолог М.Краснов говорив, що завдяки мікрохірургії майже усі традиційні операції на оці як би пережили своє друге народження, стали набагато більше щадними, безпечними і ефективними. Відкрилися нові можливості дій на мікроструктуру ока, ураженого захворюванням. З'явився принципово новий підхід до лікування катаракти – факоемульсифікація, тобто роздроблення помутнілого кришталика усередині ока і відсмоктування емульсії, що утворилася при цьому. Абсолютно перетворилося і оперативне лікування глаукоми, розроблені і впроваджені в практику нові операції. Дослідження радянських офтальмологів отримали міжнародне визнання.

Набагато покращала техніка пересадки райдужки, хоча на шляху її подальшого розвитку стоїть бар'єр тканинної несумісності, у зв'язку з чим особливе значення придбаває створення методу імплантації штучної рогівки.

Досить добре розроблена і може бути впроваджена в практику пластика райдужки. По суті, завдяки мікрохірургії народжується нова область оперативної офтальмології. Велика роль в її розвитку належить членові-кореспондентові АМН СРСР С.Федорову.

Розробка спеціальних інструментів для мікрохірургії у нас в країні розпочалася з 1960 року. Для їх виготовлення застосовуються високоякісні сплави, деякі деталі мають алмазні покриття, анодовані і забарвлені в чорний колір щоб уникнути відблисків. Вузькі і тонкі частини інструментів не закривають операційного поля. Ручки інструментів різні по довжині і формі залежно від їх призначення.

Головною особливістю мікрохірургії, що забезпечує їй постійний розвиток і вдосконалення є експеримент на дрібних тваринах, в якому перевіряються усі основні етапи операцій; відпрацьовується методика шва, конструкція інструментів, шовний матеріал, вивчаються особливості загоєння рани, найближчі і віддалені результати накладення шва. У досліджах удосконалюються різні моделі операцій. Особливе значення мають вони при пересадці різних органів і тканин.

Хірург-експериментатор І.Кірпатовський в числі перших здійснив щонайтонші операції в області андрології і заклав основу для подальших операцій на лімфатичній системі і залозах внутрішньої секреції. Ним було випущено і перший посібник з мікрохірургічної техніки «Основи мікрохірургічної техніки» (1978 р).

Техніка в'язання вузлів під мікроскопом, координація рухів в оптичному полі, придбання навичок операції тільки пальцями, без участі кисті та передпліччя, уміння використати оптичні засоби різної міри збільшення і ряд інших нових для звичайної хірургічної техніки завдань вимагають спеціального тренування.

Можливості мікрохірургії розширюються у зв'язку із створенням нових інструментів і спеціалізованих наборів для судинної хірургії, трансплантології,

нейрохірургії, пластичних операцій. Нові завдання встають перед оперативною хірургією у зв'язку з розвитком хірургічної лімфології. Велике практичне значення придбаває анатомічне обґрунтування прямого і обхідного струму лімфи в регіонарних групах лімфатичних вузлів, а також морфології лімфатичного русла м'яких тканин кінцівок при ураженні кровоносних і лімфатичних судин. Результат операцій, пов'язаних з накладенням анастомозів, багато в чому залежить не лише від чіткості топографоанатомічних уявлень про хід лімфатичних судин і правильності визначення регіонарності лімфатичних вузлів, але і від акуратності і ретельності накладення на них швів, правильної оцінки здатності лімфатичного вузла пропускати лімфу.

Мікрохірургічна техніка дозволила відновлювати цілісність відторгнутої кінцівки і пальців зі збереженням їх функції. Такі операції робилися і раніше. У 1897 році німецький хірург К.Ніколадоні (нім. K.Nikoladoni) уперше здійснив пересадку великого пальця руки. Хоча в результаті операції і сталася імплантація пальця, функція його не відновилася, оскільки судини не зшивалися, і отже, не було магістрального кровопостачання; порушення чутливої і рухової іннервації спричинило атрофію тканин і функціональну неповноцінність пересаженого органу.

При операціях по возз'єднанню кінцівок і пальців важливо зберегти життєздатність відторгнутого органу. Тут допомагає метод охолодження, внаслідок чого період збереження його може бути продовжений до 10 годин.

Петрівський і Крилов у своїй монографії по мікрохірургії описують проведену ними успішну реплантацію відторгнутого пальця. Робітник – електротехнік, 37 років – поступив у відділення мікрохірургії через 4 години після травми. Його ліва рука потрапила в циркулярну пилу, і сталася ампутація великого пальця. Потерпілому запропонували реплантацію пальця.

Хірурги здійснили первинну обробку трансплантата, фіксацію кісток. Враховуючи тривалий термін ішемії (6,5 години), вирішили обмежитися відновленням магістрального кровообігу і з'єднанням кінців травмованих

нервів без шва сухожилля. Шов пальцевої артерії був виконаний під операційним мікроскопом вісьмома окремими швами. Зробили мікроанастомоз кожної з трьох тильних пальцевих вен. Час ішемії пальця до моменту відновлення кровообігу склав 8,5 години. Через 1...2 хвилини з послаблювальних розрізів на кінцевій фаланзі пальця почалося вільне витікання крові, палець порожевів і потеплів. Кінці розім'ятих нервів зблизили окремими швами, на шкіру наклали рідкі шви. На п'яту та дванадцяту добу методом ультразвуку виявилася поява артеріального кровообігу. Надалі хворому відновили сухожилля.

Мікрохірургічна техніка значно змінила принципи відтворення судин міокарду при ішемічній хворобі серця. Якщо при аутовенозному обхідному шунтуванні завжди є неспівпадання діаметру вени і вінцевої артерії, то при анастомозі внутрішньої грудної артерії з коронарними діаметр їх співпадає. Американські хірурги Д.Ошнер і Н.Мілс в 1975 році повідомили про 300 подібних операцій з використанням лупи чотирикратного збільшення. Загальна смертність після них склала всього 0,6 відсотка. За допомогою мікрохірургічної техніки можна абсолютно по-новому підійти до вільної пересадки шкіри. У багатьох випадках єдиним способом закриття великих шкірних дефектів є вільна пересадка шкіри з підшкірною клітковиною і судинами малого калібру, що живлять її, які відділяють від більших стволів. Шкірний клапоть ушивають хворому в те місце, де відсутня шкіра, і з'єднують при цьому кровеносні судини.

Мікрохірургічна техніка використовується також при операціях на вивідних протоках (загальний жовчний, сім'явивідний, сечовід). Жовчні шляхи теж зшиваються за типом «кінець в кінець» ручним швом або механічним за допомогою апарату для зшивання судин. При використанні механічного шва відбувається повна регенерація стінки протоки і швидко відновлюється прохідність.

Мікроскоп також значно покращує розпізнавання і лікування багатьох хронічних захворювань порожнини гортані і голосових зв'язок. Він використовується при видаленні доброякісних утворень на вільному краю голосових зв'язок. Відновлення нормального голосу вимагає повної ліквідації патологічного субстрату без ушкодження прилеглих структур, у тому числі і слизової оболонки голосової зв'язки, яка має у край важливу роль у функції голосу, повністю залежить від успіхів мікрохірургічної техніки, що дозволила значно поліпшити результати такої тонкої операції, як імплантація протезів голосових зв'язок.

В найближчому майбутньому мікрохірургія, поза сумнівом, займе гідне місце в практиці охорони здоров'я. Застосування великого збільшення під мікроскопом окремих ділянок операційного поля (стереоскопії), щонайтоншого інструментарію, спеціальної апаратури і приладів сприятиме розширенню круга операцій.

### **3.2. Фотонні мікролітографи**

Можливість створення дуже маленьких зображень з високим розділенням є надзвичайно важливою при виготовленні комп'ютерних мікросхем, а також ще і у багатьох галузях нанотехнології. Для того, щоб отримати високу роздільну здатність деталей таких зображень, виробникам все ще доводиться працювати з технологією фотолітографії, де використовується дороге і проблемне ультрафіолетове випромінювання.

Поза сумнівом, в сучасному мікроелектронному виробництві ключовою технологічною ланкою є нанолітографія. Вона визначає контури деталей елементів мікросхеми, плазмові процеси і імплантацію, використовувані у виготовленні цих елементів (приблизно 60...70% усіх процесів за маршрутом виготовлення кремнієвих інтегральних схем). Основні світові розробники і виробники устаткування для короткохвильової ультрафіолетової нанолітографії





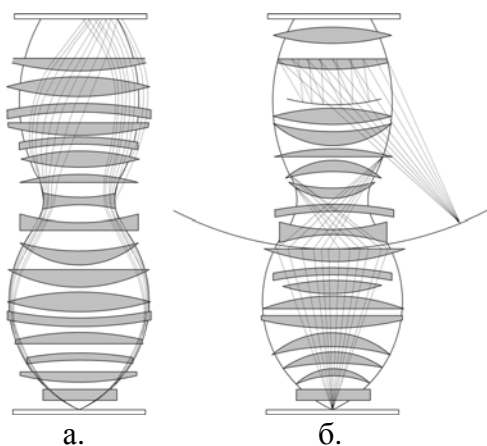


Рис. 3.5. Проекційні об'єктиви для нанолітографії: а) лінзовий  $NA=0,85$ ;

б) дзеркально-лінзовий  $NA> 0,85$

використовується деіонізована вода.

Відомо, що критерій Релея визначає теоретичну межу дозволу оптичних систем (для тест-об'єкта у вигляді періодичної структури). Він визначає мінімальний розмір ( $W$ ) елементу структури, який може бути реалізований в шарі фоторезиста на напівпровідниковій пластині при використанні оптичного випромінювання з числовою апертурою ( $NA$ ) на робочій довжині хвилі

випромінювання  $\lambda$  згідно виразу:  $W=k_1\lambda /NA$ . Де  $W$  – це загальний критерій оцінки рівня технології виробництва інтегральних схем, чисельно він дорівнює половині відстані між осередками мікросхем пам'яті з динамічною вибіркою (англ. DRAM – dynamic random access memory) або половині кроку (англ. HP – half pitch) щільної лінійчастої структури (DRAM half pitch) [122].

сировинних ресурсів. При цьому актуальне створення вітчизняного EUV-наносканера на базі лінзового і дзеркально-лінзового проєкційних об'єктивів (рис. 3.5) для варіантів «сухої» та імерсійної 193-нм літографії (рис. 3.6), відповідно.

При оцінці техніко-економічних показників і параметрів наносканерів їх технічні характеристики є визначними. Для імерсійної літографії як рідина

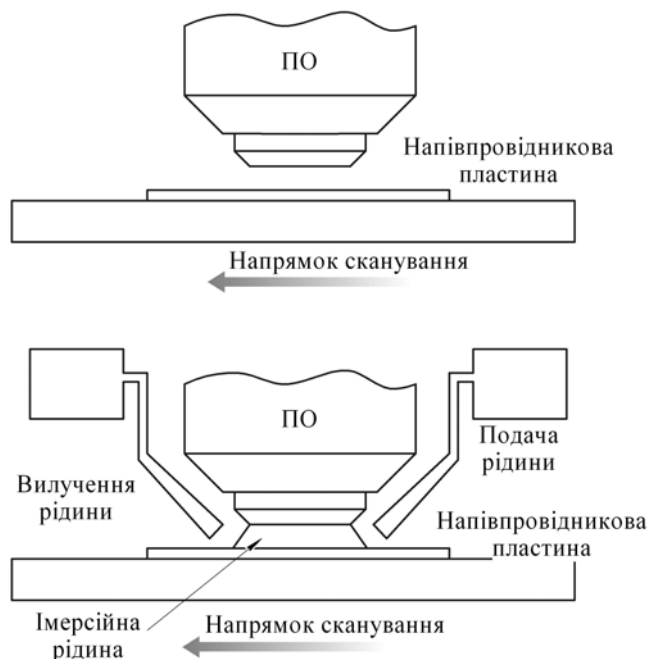
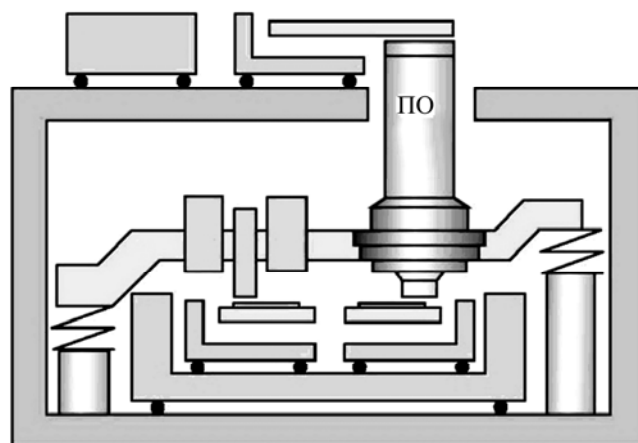


Рис. 3.6. Літографічні процеси: «сухий» варіант (вгорі) та імерсійний варіант (внизу)

Технологічність методу проєкційної фотолітографії, в першому наближенні, визначається значенням параметра  $k_1$ . Цей комплексний параметр залежить від якості (чутливості) фоторезиста і варіації технології поліпшення роздільної здатності (англ. RET – resolution enhancement technology). У разі одноразової експозиції її визначає тип освітлення фотошаблону і його структура. Згідно теорії дифракції мінімальне значення  $k_1=0,25$ . Але при цьому не ясно, чи можливо реалізувати в промислових масштабах такий технологічний процес.

У імерсійній літографії, якщо прийняти для води показник заломлення  $n=1,45$ , максимально досягне значення синуса половинного кута  $0,95$ . Тоді отримуємо  $NA=1,38$  і  $k_1=0,25$ . А роздільна здатність  $W=35$  нм. Порівняємо: у разі EUV-літографії ( $\lambda=13,5$  нм) така роздільна здатність може бути досягнута для значень  $NA=0,25$  та  $k_1=0,59$ .

Іншим критерієм, визначальним потенційні можливості технології в масштабах промислового виробництва є продуктивність, або кількість відпрацьованих напівпровідникових пластин (діаметри: 150, 200 або 300 мм) при заданому розмірі чипу (типові розміри:  $22 \times 22$  мм<sup>2</sup> або  $26 \times 32$  мм<sup>2</sup>). Цей показник (при заданій потужності джерела випромінювання) залежить від швидкодії технологічного циклу проходження напівпровідникових пластин в літографічній установці,



Положення для вимірювання

Положення для експозиції

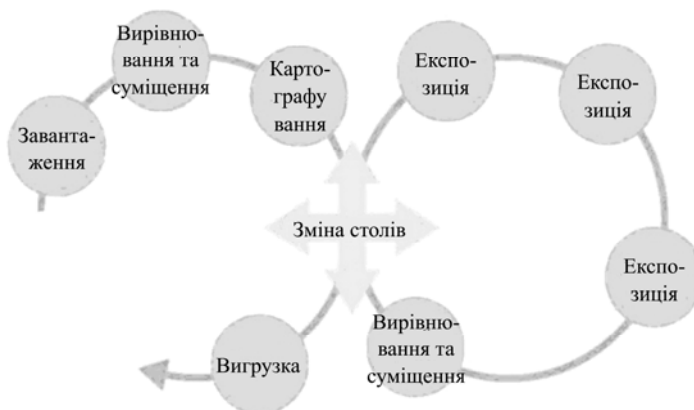


Рис. 3.7. Принцип роботи платформи TWINSKAN

визначається конструктивними особливостями її платформи. Так, фірма ASML цю задачу вирішує на базі платформи TWINSCAN (рис. 3.7), основна ідея якої полягає в наявності двох ідентичних столів для напівпровідникових пластин і реалізації паралельних процесів: експонування однієї напівпровідникової пластини (праве положення столу) і одночасна метрологічна підготовка і координатна прив'язка іншої напівпровідникової пластини.

У Європі, Японії і США роботи по EUV-літографії почали в 90-х роках для технології 100 нм. Подальше зменшення технологічних норм наприкінці 90-х призвело до технології 65 нм, а в 2000-х – послідовно до 45 нм і 32 нм. Впровадження описуваної технології в промислове виробництво виключно складна технічна проблема, що вимагає для свого розв'язання і значної фінансової підтримки. Зокрема, з цієї причини впровадження EUV-літографії для технологічної норми 32 нм намагаються замінити на нові технологічні варіанти 193 нм літографії (наприклад, технологію подвоєння щільності ліній мікроструктури (англ. DP – double patterning), відтворюваної в шарі фоторезиста на напівпровідникових пластинах і комп'ютеризовану літографію (англ. CL – computational lithography). Останніми роками EUV-літографія спрямувалася в область нижче 22 нм.

Відмітимо історичну закономірність в розвитку технології в частині значень  $NA$ , числової апертури і технологічного параметра  $k_1$  (рис.3.8).

У жовтні 2009 року пройшов міжнародний симпозіум з питань

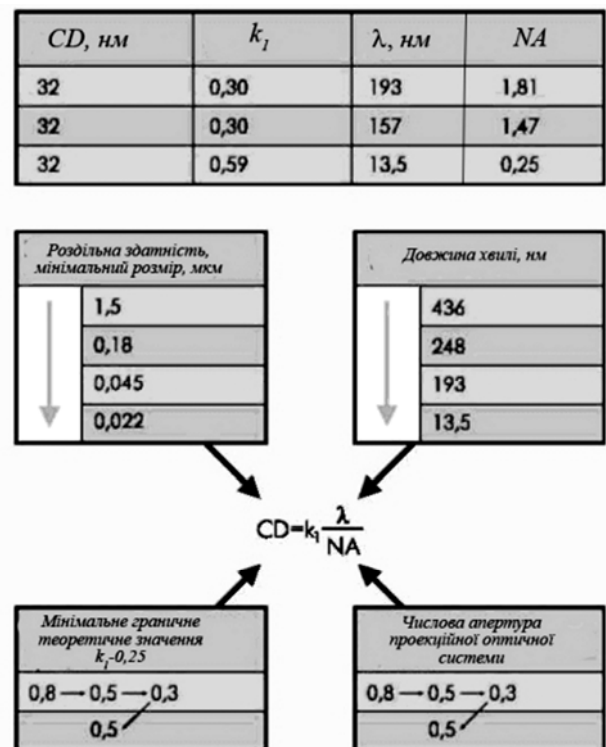


Рис.3.8. Еволюція характерних параметрів фотолітографічного процесу

193-нм імерсійної літографії та

EUV-літографії. Його учасники підкреслили її домінуючу роль над іншими техніко-економічними показниками при переході на норму 22 нм [123]. Виділили умови, необхідні для впровадження EUV-технології в промислове виробництво:

- наявність бездефектних масок, що зберігають свої параметри впродовж життєвого циклу і комплекс устаткування для контролю і класифікації дефектів масок;
- довготривалий режим роботи джерела випромінювання з потужністю 100 Вт в проміжному фокусі та енергією близько 5 МДж;
- матеріал резисту, який одночасно повинен задовольняти вимогам по дозволу, чутливості і розмиттю краю лінії (англ. LER – line edge roughness).

Вже помітні досягнення в розробках EUV-резиста. Наприкінці 2009 року з'явилося повідомлення про успіхи корпорації Toshiba (Японія) в розробці фоторезиста з високим розрізненням, призначеного для EUV-літографії з технологічною нормою 20 нм. У його основі – похідні низькомолекулярної речовини труксена (truxene).

Наукова група Мерілендського Університету (англ. University of Maryland) під керівництвом професора хімії і біохімії Джона Фуркаса (англ. J.Fourkas) розробила нову настільну технологію літографії, яку учені назвали RAPID (англ. Resolution Augmentation through Photo-Induced Deactivation) [124]. Така технологія дозволяє отримувати дуже високе розділення в літографічному зображенні, але не використовуючи при цьому ультрафіолетове випромінювання.

У техніці фотолітографії випромінювання використовується для створення зображення на світлочутливій поверхні. Відповідно до законів фізики завжди існує пряма залежність між розміром формованого зображення і довжиною хвилі випромінювання, що для отримання усе більш дрібних деталей зображення у свою чергу ставить процеси нанолітографії в залежність від короткохвильового ультрафіолетового випромінювання. Метод RAPID літографії дозволяє

отримувати розрізнення деталей зображення в 20 разів вищий, ніж при традиційній ультрафіолетовій літографії, що повинно істотно стимулювати нановиробництво і деякі інші області електроніки, оптики і біомедицини.

Обидва джерела лазерного випромінювання, використані групою професора Фуркаса, мали ту ж саму довжину хвилі. Відмінність полягала в тому, що лазер, використаний ученими для затвердіння матеріалу, генерував короткі імпульси випромінювання, а лазер, що зупиняв тверднення, працював у безперервному режимі. Пучок випромінювання від другого лазера пропускали через спеціальну оптичну систему для надання йому необхідної форми для формування деталей зображення.

Нині група професора Фуркаса працює над удосконаленням методу RAPID літографії, що зробить можливим підвищити дозвіл в зображенні ще, принаймні, удвічі.

### **3.3. Електронні нанолітографи**

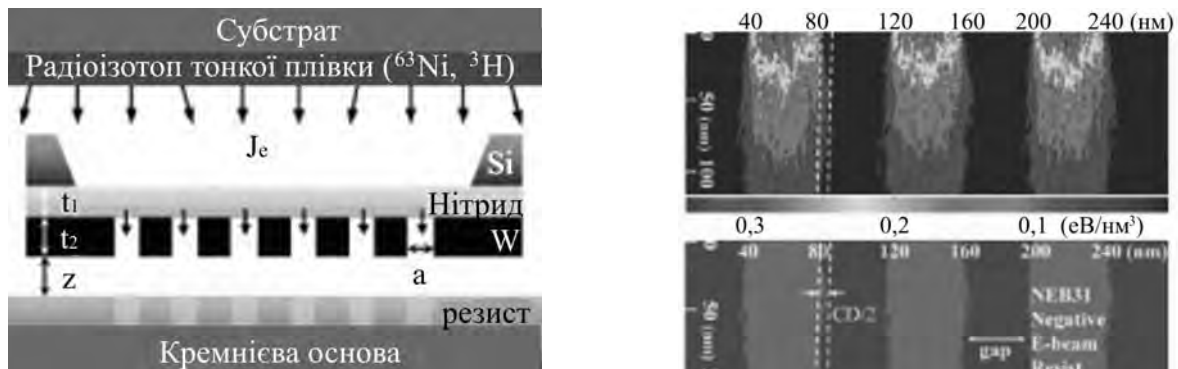
Електронна літографія або електронно-променева літографія – метод літографії з використанням електронного пучка. Електронний пучок сканує поверхню електронного резисту, повторюючи шаблон, закладений в керуючий комп'ютер, що дозволяє досягати розрізнення у 1 нм завдяки коротшій довжині хвилі електронів в порівнянні зі світлом [125]. Електронна літографія використовується для створення масок для фотолітографії, виробництві штучних компонентів, де потрібна нанометрова роздільна здатність, в промисловості і науковій діяльності.

Електронна літографія – один з перспективних, але доки ще досить складний і дорогий для комерційного застосування метод створення і промислового виробництва найрізноманітніших пристроїв і компонентів пристроїв, що дозволяє досягти розрізнення в 1 нм. Із-за цих особливостей електронної літографії, багато груп учених по всьому світу розробляють аналоги цього методу.

Так, американські учені в нещодавно опублікованій роботі в журналі NanoLetters запропонували використати в якості джерела електронів тонкі плівки випромінювачів  $\beta$ -електронів, як, наприклад,  $^{63}\text{Ni}$  та  $\text{Be}^3\text{H}_2$ , придумавши методу яскраву назву самопідсилююча електронна літографія (СПЕЛ, SPEL – self-powered electron lithography).

Виявилось, що в цьому випадку можна забезпечити розрізнення аж до 35 нм, що порівняно з тими технологічними процесами, які розробляються і використовуються на практиці провідними компаніями (Intel, AMD, IBM і так далі) для виробництва нових поколінь процесорів та інших напівпровідникових пристроїв. Схема установки, наведена на рис. 3.9, надзвичайно проста, легко масштабована і не вимагає додаткових модулів (вакуумної системи, високовольтного джерела живлення тощо).

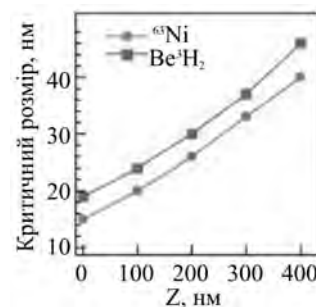
Тонка плівка нітриду кремнію дозволяє ослабити до прийнятних значень енергії потік  $\beta$ -електронів, а вольфрамова маска ефективно поглинає електрони в тих місцях, де це потрібно. Отримані результати говорять самі за себе (рис. 3.10), розрізнення в 35 нм не така вже й велика проблема.



а.

б.

Рис. 3.9. Схема установки для СПЕЛ (а), 3D-моделювання поведінки електронів за допомогою методу Монте-Карло (б) та залежність отриманого дозволу від  $Z$  (в).



в.

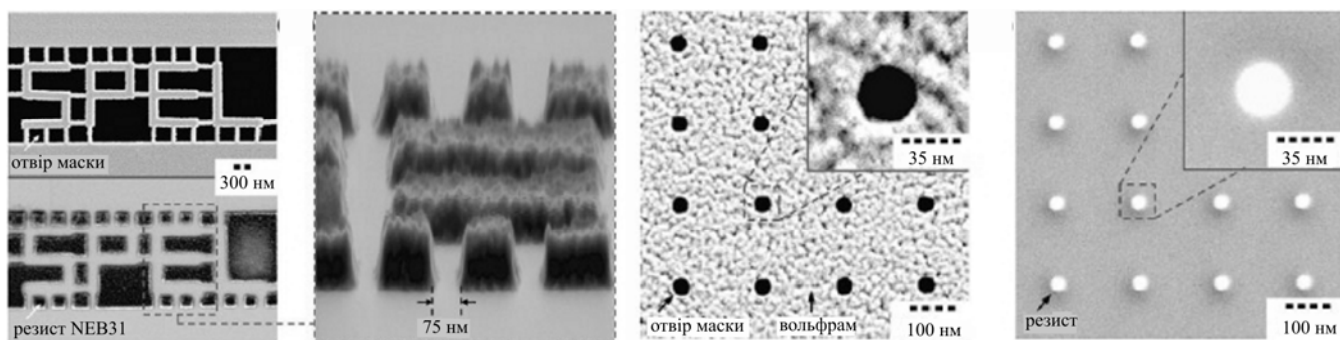


Рис. 3.10. Наноструктури, отримані методом СПЕЛ

Варто відмітити також, що ця система дозволяє відразу засвічувати великі площі підкладинок з фоторезистом, значно прискорюючи цю процедуру (рис. 3.11).

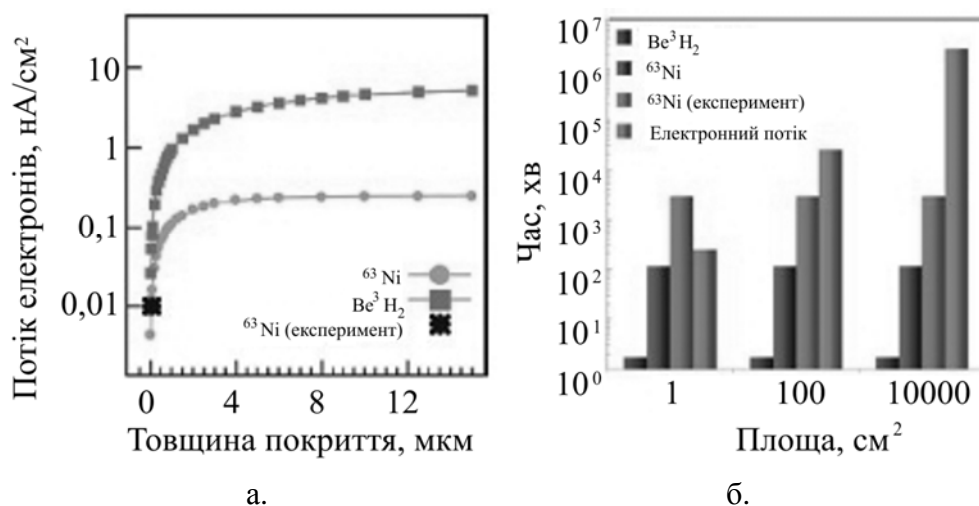


Рис. 3.11. Залежність потоку електронів від товщини використовуваної плівки джерела (а) і порівняльна характеристика «час опромінення – опромінювана площа» (б) для СПЕЛ методу з використанням  $^{63}\text{Ni}$ ,  $\text{Be}_3\text{H}_2$  і електронної літографії

Оскільки це не перша публікація цієї наукової групи по методу СПЕЛ, то вони вирішили продемонструвати усю потужність розробки і створили масив сантиметрових розмірів кремнієвих наностержнів (діаметр 50 нм і радіус кривизни вершини 5 нм), який відбиває менше 1% випромінювання, що падає на нього (рис. 3.12).

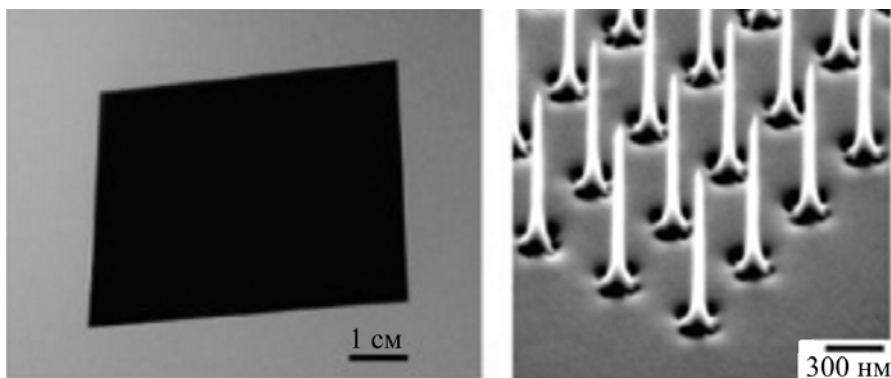


Рис. 3.12. Сантиметрових розмірів масив наностержнів, отриманий за технологією СПЕЛ

Безумовно ця розробка знайде своє гідне застосування в різних областях нанотехнологій, адже з такими вражаючими характеристиками її можна використати при створенні нанопристроїв для комп'ютерної техніки, у виробництві високоефективних сонячних батарей, і навіть при створенні кантилеверів для атомно-силової мікроскопії.

### 3.4. Зондові наноскани та нанолітографи

Ще одним незвичайним і цікавим способом використання методу скануючої зондової мікроскопії є те, що він може бути не лише інструментом дослідження, але й інструментом створення наноб'єктів (рис. 3.13). Цей метод дістав назву нанолітографії. Шляхом подавання підвищеної напруги або зусилля зонд може виривати (захоплювати) атом з поверхні зразка і потім переносити його в інше місце. Таким чином, виникає можливість по-атомного складання будь-яких молекул і наноструктур, а в перспективі – їх



Рис. 3.13. Портрет Ж.І. Алферова, Нобелівського лауреата з фізики (2000) (АСМ-літографія, зображення отримана за допомогою методики локального зондового електричного окислення на надтонкій титановій плівці)



виробництво в макроскопічних об'ємах.

У 1985 році в США був отриманий патент, в якому описувалася можливість перенесення атомів з вістря зонду СТМ на зразок.

У дослідницькому центрі корпорації ІВМ, співробітники якої винайшли СТМ, вдалося написати назву компанії за допомогою 35 атомів ксенону на золотій пластинці. Так був покладений початок зондової нанотехнології, або, як її ще називають, нанолітографії.

Нині існує декілька способів переміщення і зборки наноструктур з окремих атомів і молекул за допомогою зондових мікроскопів.

Перший метод полягає у прецизійній технології електронної (іонної) мікро- та нанолітографії. Так, роздільна здатність методу оптичної літографії в основному визначається довжиною хвилі використовуваного випромінювання та розміром елементів маски. Необхідність зменшення розмірів елементів мікроелектроніки накладає обмеження на довжину хвилі використовуваного випромінювання, тому методи сучасної прецизійної літографії ґрунтуються на використанні, як джерела випромінювання, рентгенівських променів або пучка електронів (рентгенівська, електронно-променева літографія). Метод прецизійної літографії на прикладі отримання квантової точки (чи дротинки) з квантової ями полягає в наступному, рис. 3.14.

Зразок з квантовою ямою, яка отримана, наприклад, методом молекулярно-променевої епітаксії, рис. 3.14, а, покривається шаром речовини, чутливої до конкретного виду випромінювання (фоторезисту). В якості радіаційно-чутливого шару при опроміненні електронним променем (електронно-променева літографія) використовують полімер, наприклад, поліметилметакрилат  $[C_5O_2H_8]_n$ . Потім зразок опромінюють (експонують) в області довжин хвиль використаного електронного променя на наноструктуру або через маску (шаблон), рис. 3.14, б, або шляхом сканування електронним променем.

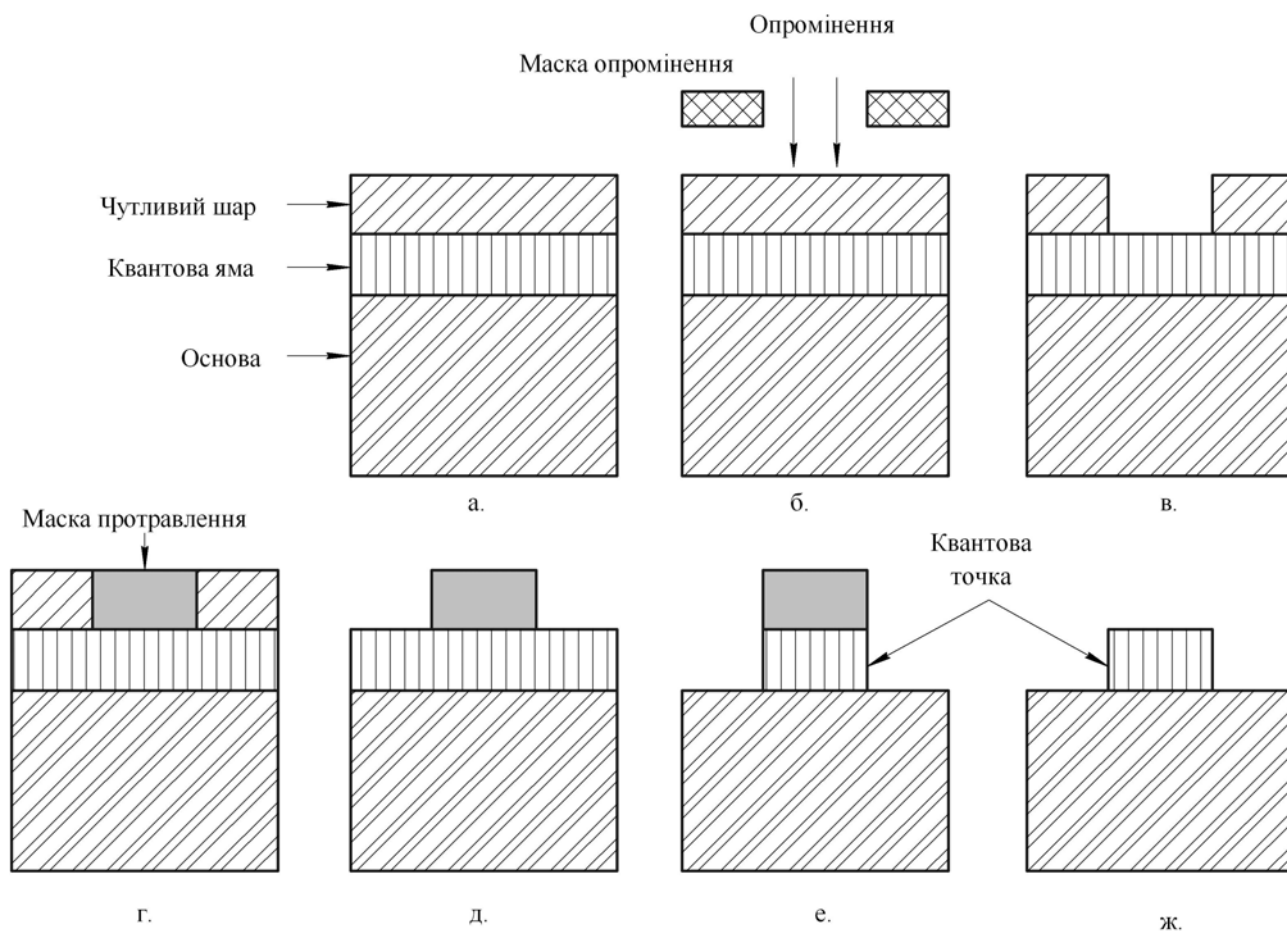


Рис. 3.14. Етапи формування квантової точки (дротинки) методом електронно-променевої літографії

Опромінення хімічно модифікує незахищені частини чутливого шару таким чином, що вони стають розчинними в спеціально підбраному проявнику. Наступна стадія – видалення опромінених ділянок шару за допомогою хімічного травника, рис. 3.14, в. Далі в поглиблення, що утворилося, наноситься маска для травника, рис. 3.14, г і віддаляється частина шару, що залишилася, рис. 3.14, д. Після цього хімічним травником віддаляються незакриті маскою ділянки шару, що складав спочатку квантову яму, і залишається квантова структура, покрита маскою для травника, рис. 3.14, е. Нарешті, віддаляється маска травника і залишається необхідна квантова структура – квантова точка, рис. 3.14, ж, або дротинка. В якості джерела променевої дії в методі літографії, окрім електронного променя і рентгенівського випромінювання, можуть бути застосовані пучки іонів або

нейтральних атомів тощо. За допомогою прецизійної літографії можна отримувати і складніші квантові структури, ніж ями, точки, дротинки, наприклад, багатошарові структури квантових ям або масиви квантових точок, рис. 3.15, які дозволяють досягти нового рівня властивостей.

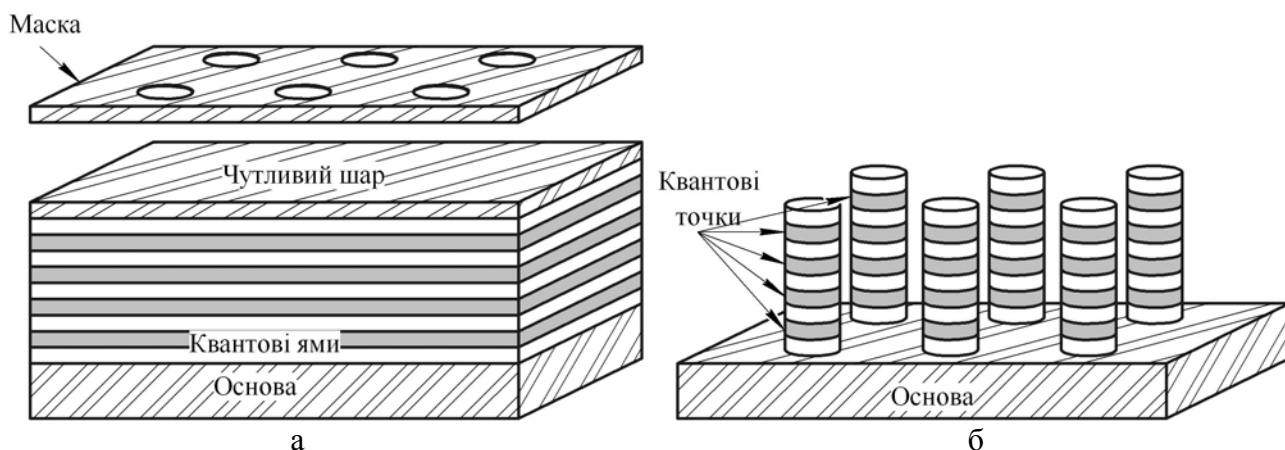


Рис. 3.15. Формування масиву квантових точок методом літографії: а – чотиришарова конструкція з квантових ям на основі, покрита радіаційно-чутливим шаром; б – масив квантових точок, отриманий з квантових ям

На рис. 3.15 показаний перехід чотиришарової конструкції квантових ям за допомогою літографії в масив квантових точок з шести стовпчиків, в кожному з яких укладені 4 квантові точки. Виготовлення квантових точок в даному випадку відбувається шляхом їх поперечного «вирізування» із структури з квантовими ямами. Отримані структури на основі багатошарових квантових точок ефективніші для різних приладів і пристроїв в порівнянні з початковою структурою у вигляді квантових ям. Приклади застосування: діоди, потужні генератори, каскадні лазери середнього і далекого діапазонів тощо.

Наступний метод полягає, як описано вище, в захопленні і переміщенні атомів шляхом подавання підвищеної напруги. При цьому зразок повинен знаходитися в глибокому вакуумі, інакше уся поверхня швидко покриється шаром атомів з довкілля. На основі цього методу був створений метод зондової нанолітографії в рідких і газових середовищах. Заповнюючи проміжок між зразком і зондом інертними газами, можна отримати майже такі ж результати,

як і у вакуумі. Крім того, вводячи в проміжок спеціально підібрані речовини і змінюючи напругу, можна добитися протікання хімічних реакцій в точці дотику зонду з поверхнею. Прикладом такої технології служить метод локального анодного окислення тонких металевих плівок. Метод дозволяє отримувати на поверхні металу малюнок з його оксидів з товщиною ліній всього декілька десятків нанометрів. Його використовують для створення електронних схем надмалих розмірів.

АСМ також можна використати не лише для вивчення, але і для модифікації поверхні. Найпростіший спосіб – «дряпання» поверхні. За допомогою безпосереднього контакту вістря зонду з поверхнею можна отримувати канавки на поверхні або розрівнювати нерівності. Для цього застосовують зонди з твердих матеріалів, наприклад з алмазу. Можливості АСМ модифікації поверхні можна розширити, якщо зробити зонд провідником. З появою можливості пропускання електричного струму між зразком і зондом з'являється можливість локального нагріву поверхні, процеси, що протікають в зоні протікання хімічних реакцій, перенесення атомів і молекул від зонду до зразка і навпаки. Можливості модифікації поверхонь за допомогою АСМ наближаються до можливостей СТМ, і в той же час зберігається можливість перегляду створених структур, у тому числі і тих, які не проводять електричний струм.

Однією з основних проблем зондових нанотехнологій є їх низька продуктивність. Окремий зонд, навіть при максимальній швидкості роботи, не може забезпечити випуск виробів у великих об'ємах.

Зараз цей недолік долається шляхом створення багатозондових пристроїв. У таких облаштуваннях наноструктури створюються одночасно декількома десяткам або навіть тисячами зондів.

*Атомно-силова мікроскопія.* Зонд АСМ може використовуватися для того, щоб змінити нанорозмірну фізичну структуру поверхні, або нанорозмірний хімічний склад [126]. Існує кілька методів для зміни поверхні:

метод вимушеної напруги, механічний метод і хімічне осадження. Зразки, які створені на поверхні АСМ в режимі літографії, як правило, генеруються з комп'ютерного файлу у форматі \*.bmp або \*.jpg. Після введення зразка, програмне забезпечення здійснює рух зонда для створення зображення на поверхні. АСМ – один з найбільш економічних методів для створення зображення на поверхні, але виробництво зразка в АСМ процес трудомісткий, тому займає багато часу [127]. Розглянемо детальніше методи нанесення малюнка.

*Метод вимушеної напруги.* У 1989 році було показано, що обмежений струм від невеликого зонда (як у СТМ) може викликати зміни на поверхні зразка. У АСМ струм, що тече від вершини зонда до зразка, може викликати хімічні реакції на поверхні.

Найбільш поширеним прикладом використання потенціалу між зондом і поверхнею є анодне окислення. Як правило, потенціал діє між зондом і кремнієвою пластинкою (рис. 3.16), внаслідок чого на поверхні кремнію відбувається електрохімічна реакція. У цьому прикладі ширина лінії залежить від кількості проходів зонда над поверхнею.

*Механічний метод.* Сила дії зонда на поверхню зразка може бути збільшена. Якщо поверхня зразка буде м'якша, ніж зонд, то зонд буде дряпати поверхню (рис. 3.17).

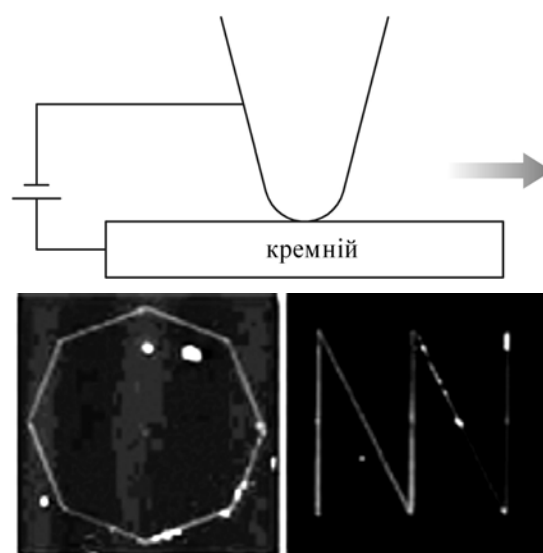


Рис. 3.16. Літографія методом вимушеної напруги

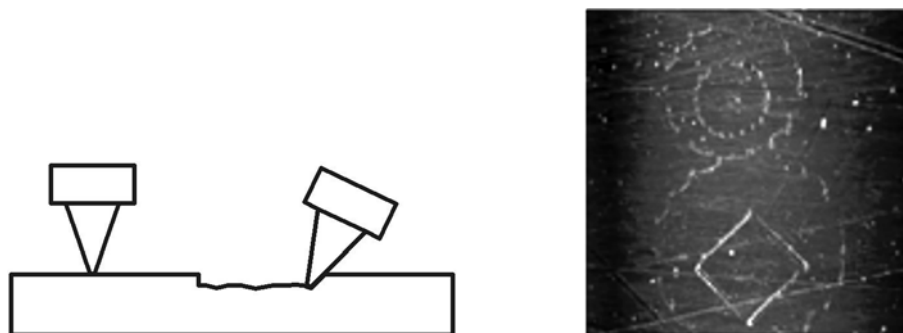


Рис. 3.17. Літографія механічним методом

*Хімічне осадження.* Хімічні сполуки можуть бути осаджені безпосередньо від зонда на поверхню (рис. 3.18) шляхом потоку від поверхні зонда, або з отвору, зробленого в зонді.

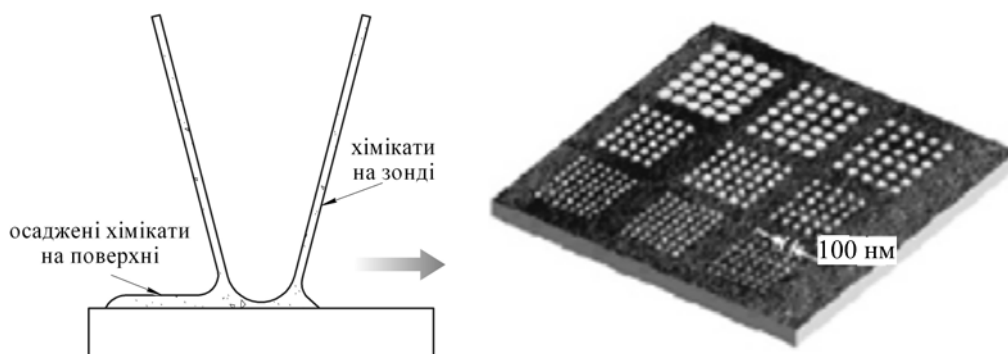


Рис. 3.18. Літографія АСМ хімічним осадженням

*Скануюча тунельна мікроскопія.* За допомогою СТМ можна виконувати ряд нанолітографічних операцій: модифікацію поверхні, перенесення матеріалу зонда на зразок і навпаки, перенесення матеріалу зразка на зонд. Якщо ці операції можуть здійснюватися керованим і передбачуваним чином, то це надає ряд широких можливостей: створення запам'ятовуючих середовищ, технологію створення літографічних малюнків з манометровою роздільною здатністю, маніпулювання молекулами і окремими атомами, наноскладання мініатюрних пристроїв. Найбільш простий спосіб модифікації поверхні за допомогою СТМ полягає у безпосередньому контактному впливі СТМ зонда на поверхню. Це призводить до появи ямки на поверхні зразка. Але при цьому може пошкоджуватися і сам зонд СТМ. Більш щадний спосіб впливу на поверхню

полягає в подачі на зразок токового імпульсу, при цьому поверхня зразка під зондом може розплавлятися і навіть частково випаровуватися.

*Ближньопольна оптична мікроскопія.* Як відомо, нанолітографія – вимогливий і дорогий процес. Ближньопольна фотолітографія була запропонована як дешевий спосіб фальсифікації з нанороздільною здатністю.

Використання тепла апертури (локального нагріву) може використовуватися для фотолітографії, якщо температура плавлення зразка не висока [128]. За допомогою СБОМ можлива холодна безапертурна літографія. У цьому випадку локальне тепло буде накопичуватися в молекулярних кристалах, а якщо вони відсутні – у водневих зв'язків і рушити їх.

Локальна модифікація поверхні за допомогою даного методу може знайти застосування в надщільному записі інформації і створенні приладів наноелектроніки.

Пряма ближньопольна оптична літографія з використанням фоторезиста дозволяє отримати малюнок з мінімальним розміром тільки близько 100 нм, внаслідок швидкого зменшення коефіцієнта проходження оптичного випромінювання через зонд. Більш цікаві результати були отримані при прямій дії випромінювання, що виходить з зонда, на поверхню деяких зразків.

Також можливий реверсивний запис і зчитування інформації за допомогою малих магнітооптичних доменів. Найменший розмір біта інформації дорівнював 60 нм, що відповідає щільності запису не менше 25 Гб/см<sup>2</sup>.

Інший метод виготовлення нанометрових елементів за допомогою ближньопольної літографії, призначений для створення приладів наноелектроніки. Метод включає нанесення тонкоплівкового двошарового захисного покриття «полімер – метал», непластичну деформацію верхнього шару металу нагрітим зондом, перенесення малюнка через полімер на поверхню зразка методом сухого травлення і створення різних нанометрових елементів через виготовлену таким чином маску. Метод дозволяє створювати

будь-який малюнок (у вигляді витравлених в поверхні ямок, канавок, металевих і діелектричних точок і ліній) на поверхні різних зразків.

До теперішнього часу створено і освоєно безліч різних методів нанолітографії: dip-реп нанолітографія, контактний мікродрук, самоскладання й інші. Проте основним недоліком усіх вищеперелічених методів є неможливість або складність динамічного нанесення наноструктур.

Свій метод нанесення наноструктур в режимі реального часу запропонував колектив учених з каліфорнійського університету Берклі, назвавши його NanoPen. Запропонований ними пристрій складається з двох катодів і ув'язненим між ними рідинним шаром, що містить наночастки, які наносяться і до яких прикладена змінна напруга. На нижній електрод нанесено шар гідрогенізованого аморфного кремнію (рис. 3.19).

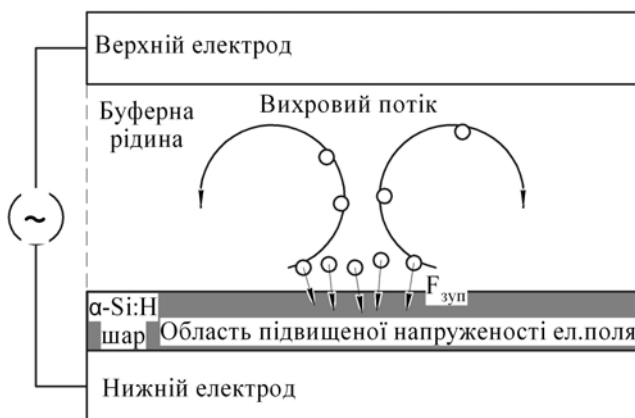


Рис. 3.19. Схема пристрою NanoPen

Принцип роботи цього пристрою наступний: пучок випромінювання, що подається, створює пару електрон-дірка в шарі аморфного кремнію, що призводить до локального зростання провідності. Це призводить до утворення неоднорідного поля в рідинному шарі,

яке, у свою чергу, взаємодіє з наночастками, втягуючи або виштовхуючи їх з області з підвищеною напруженістю електричного поля. Це, так звана, діелектрофоретична сила (DEP). Окрім цієї сили, існує ще дві сили, які визначають процеси, що протікають в цьому пристрої: індукована випромінюванням змінного струму електро-осмотична сила (LACE) і електротермальна сила (ET). Перша сила виникає завдяки взаємодії перпендикулярної складової вектору електричного поля з вектором електричного поля, що створюється подвійним електричним шаром на поверхні кремнієвого шару. Частина енергії фотонів випромінювання, що падає, при поглинанні шаром



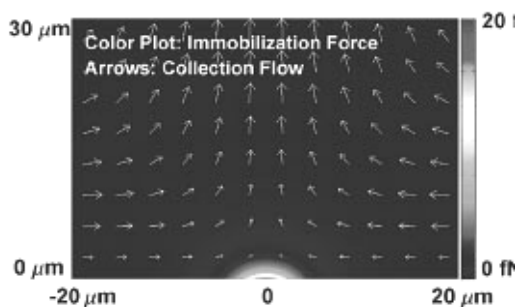


Рис. 3.20. Схема дії двох основних сили: перша збирає наночастки, друга наносить їх на шар кремнію

кремнію переходить в теплову енергію, тим самим створюючи градієнт діелектричної проникності і провідності в рідинному шарі. Виникаюча діелектрофоретична сила створює вихрові потоки (що називаються

електротермальними потоками) в опромінюваній зоні. В результаті можна виділити дві сили: перша сила збирає

частинки на значному видаленні разом (LACE+ET), а друга сила наносить їх на поверхню кремнієвого шару (в основному DEP) (рис. 3.20).

Варіюючи параметри джерела живлення, інтенсивність і площу поперечного перерізу пучка випромінювання, а також міняючи час нанесення, можна змінювати розмір і щільність наноструктур, що наносяться. За твердженням дослідників, так само можна наносити не лише окремі наночастки, але і одновимірні наноструктури, зокрема нанотрубки, діелектричні і металеві дроти.

Відмінною рисою описаного вище методу є можливість застосування малопотужного джерела

випромінювання. На підтвердження своїх слів автори нанесли логотипи з наночасток золота, використовуючи звичайний проектор (рис. 3.21).

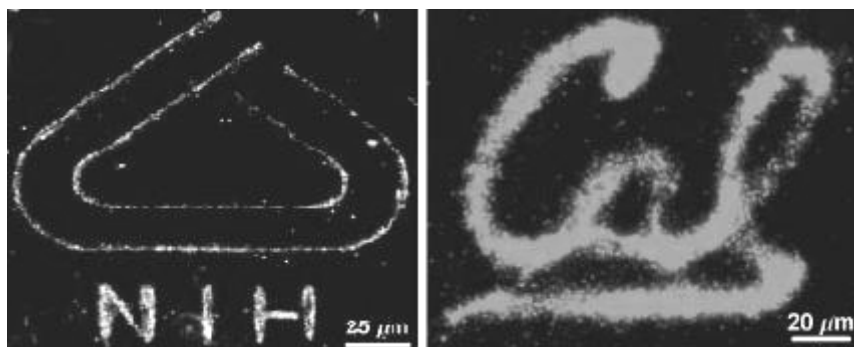


Рис. 3.21. Фотографії логотипів, нанесені за описаною технологією

### 3.5. Тривимірні нанолітографи

Останніми роками, значні зусилля були застосовані для об'єднання звичайного методу нановиробництва типу «згори-вниз» (top-down) і методу «знизу-вгору» (bottom-up), оснований на самоскладанні, для отримання різноманітних складних наноструктур. Наприклад, використовуючи «площинну» нанолітографію (метод, який використовує колоїдний моношар як маску для напилення або травлення) були отримані різні наноструктури, включаючи трикутники, кільця, точки і стільникові структури.

Проте зразки обмежені двовимірними структурами певних симетрій. На сьогодні існує методика тривимірного (3D) виробництва наночасток з використанням шаблонів, яка спрямована на синтез металевих і керамічних наноструктур за усім обсягом колоїдних структур, що самозбираються. Цей метод дозволяє поміщати наноструктурні об'єкти в певні місця в межах шаблону, що дозволяє формувати періодичні багатокomпонентні структури. При розпаді шаблону вивільняється велика кількість часток унікальної форми. Оскільки наноструктури синтезуються за усім об'ємом, вихід по кількості часток для такого методу значно перевищує вихід для двовимірного (2D) процесу виготовлення. Зокрема, кільцеві частки звернули до себе увагу із-за їх унікальних оптичних і магнітних властивостей залежно від вибору матеріалу. Перевага тривимірної (3D) нанолітографії очевидна, оскільки використовуються усі колоїди в тривимірному колоїдному кристалі, і кожен такий колоїд робить локально 6 кільцевих часток, в результаті щільність розміщення часток збільшується на 2 порядки в порівнянні з двовимірною технологією.

Просте 2D представлення, що ілюструє процес, показано на рис. 3.22. Коли товщина покриття перевищує мінімальний радіус негативного кривизни, показаного в т.А, рис. 3.22, фронт росту уздовж напрямку нормалі переміщається швидше за швидкість конформного покриття.

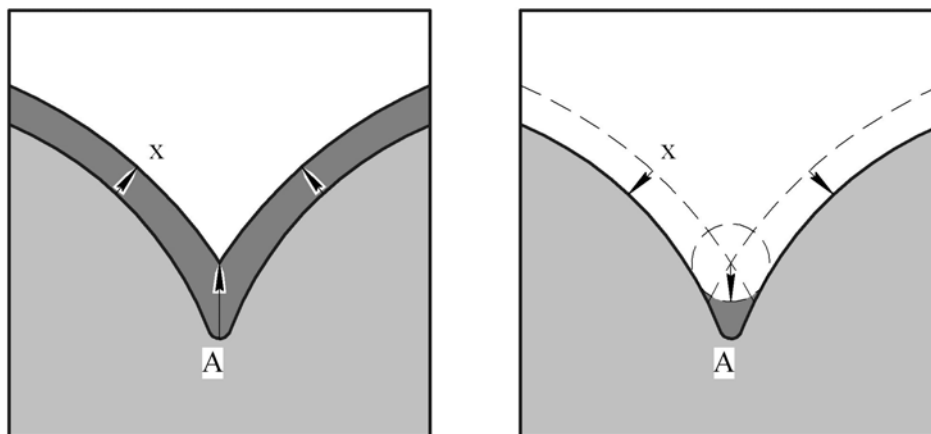


Рис. 3.22. Схема конформного росту (ліворуч) і конформного травлення (справа)

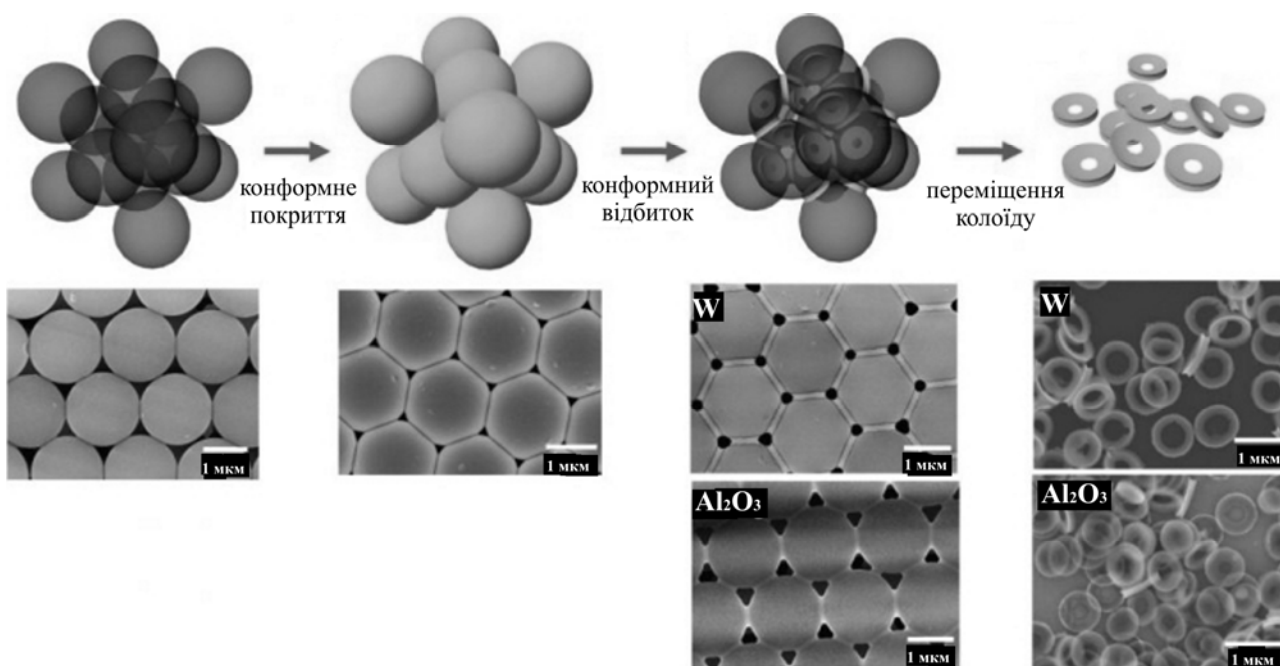


Рис. 3.23. Діаграма і SEM фотографії чотириступінчастого процесу синтезу кільцевих частинок

Після процесу росту і травлення в області з негативною кривизною поверхні залишається деяка кількість матеріалу.

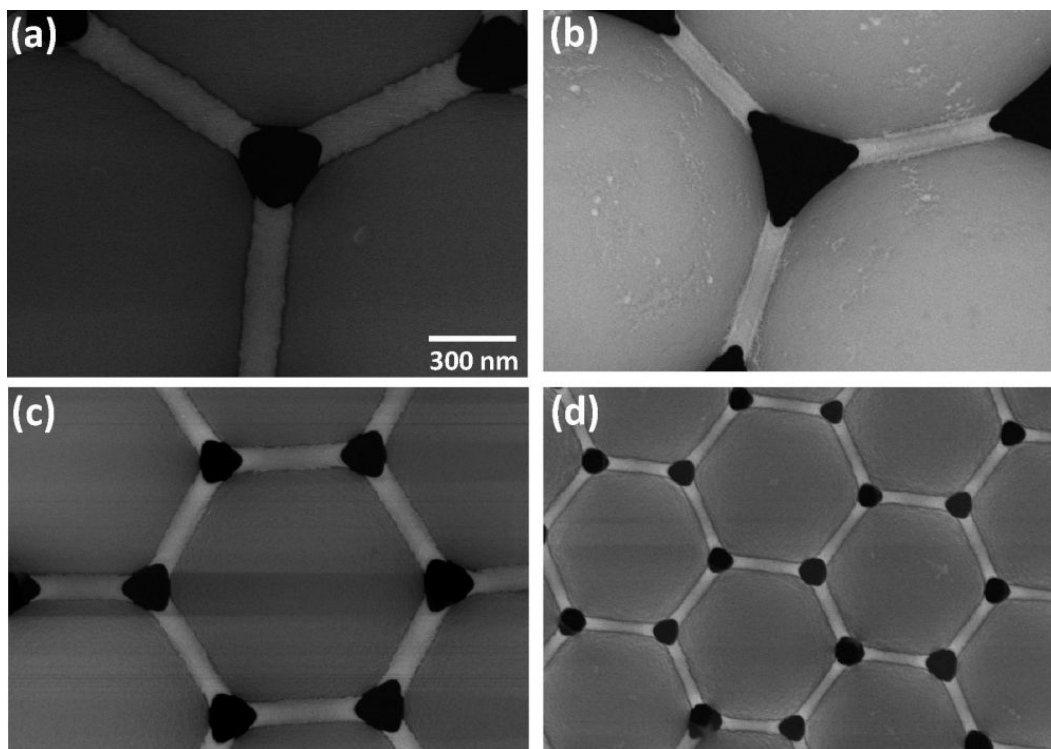


Рис. 3.24. СЕМ фотографії вольфрамових частинок перед виходом з колоїдного шаблону

Проте, конформне травлення поширюється з однією швидкістю на всіх напрямках. В результаті, коли товщина травлення стає рівною товщині покриття, що покривають матеріали залишаються в області, поверхні, що спочатку має негативну кривизну.

Учені з університету Ілінойса та Національної лабораторії Аргони (США) розробили простий метод двохфотонної субхвилевої нанолітографії, що дозволяє створювати тривимірні наноструктури на порівняно великій (по мікромасштабах) площі.

«Двохфотонна літографія, як виявилось, потужний інструмент. З її допомогою ми змогли створити ряд однакових матриць паралельних наноструктур, – говорить Джон Роджерс з університету Ілінойса. – Зазвичай в двохфотонній літографії необхідно проводити постійне сканування і фокусування променя для отримання 3D-наноструктур. Запропонована нами технологія йде від непотрібних повторень, дозволяючи робити велику кількість наноструктур за короткий проміжок часу».

Як стверджують учені, цей новий метод «швидкої і масової» двохфотонної нанолітографії дозволить виготовляти матриці наноструктур загальною площею до квадратного метра!

«Чутливий фотополімер витримується поблизу від поверхні фазової маски, тому відпадає необхідність розподіляти і фокусувати промені для отримання 3D-наносистем. Тому паралельних шаблонів може бути велика кількість» – пояснює Джон.

Використання звичайної літографічної техніки для отримання тривимірних структур зазвичай вимагає великого часу завдяки тому, що для отримання кожного шару потрібний окремий шаблон. Проте, новий склад чорнил практично миттєво висихає на повітрі, навіть за наявності дуже невеликих проміжків між 3D-шарами.

Роботизований маніпулятор автоматично розподіляє чорнило, автоматично створюючи необхідну кількість шарів, істотно скорочуючи час на отримання необхідної наноконструкції.

Уперше розроблені дослідниками золь-гель чорнило (sol-gel ink) є висококонцентрованим розчином комплексів титану, що твердіють на повітрі і зберігають форму.

Дослідники прогріли чорнило до 700°C, це привело до кальцинування комплексу і формування оксиду титану (TiO<sub>2</sub>).

В якості джерела фотонів учені використали сапфіровий лазер з частотою 1 кГц, довжина хвилі – 810 нм. З його допомогою генерувалася маска діаметром 600 мкм з частотою розгортки 120 імпульсів в секунду та енергією одиниці мкДж. Пікова інтенсивність лазера ~0,7 ТВт/см<sup>2</sup> є достатньою для двохфотонної літографії.

Пропускаючи ці імпульси через фазову маску, що знаходиться над фотополімером, учені отримали 3D-розподіл інтенсивності променя за об'ємом фотополімеру, хоча фазова маска була двовимірної геометрії.

Учені отримали різні наноструктури, змінюючи час експозиції. Так, для витримки 120 і 240 секунд, були отримані різні концентрації фотокаталізатора в полімері. Потім полімер при певній температурі (65 °С) поміщають в спеціальний розчинник, що призводить до видалення залишків полімеру, залишаючи на поверхні матрицю необхідних наноструктур.

Дженифер Люїс (англ. J.Lewis), професор хімії та інженерії з Університету Ілінойса, що виконувала роботу над проектом відмічає, що дослідниками отримані зразки нанопристроїв розмірами до 225 нм.

Для порівняння, Роджерс і його колеги вирішили використати той же метод в однофотонній літографії (лазер з довжиною хвилі 355 нанометрів). Проте результати були не такими точними, як в попередньому технологічному процесі. Оптична мікроскопія показала, що двофотонна літографія здатна робити контрастні наносистеми, в той час, як однофотонна на це нездатна.

При виготовленні маски команда ґрунтувалася на результатах векторного моделювання оптичних властивостей променя, тому розподіл необхідної інтенсивності світла на фотополімері був не випадковим. Іншими словами – учені заздалегідь виготовили саме такий шаблон, за допомогою якого вийде необхідні тривимірні наносистеми.

Проте проблеми при моделюванні маски для заданих наноструктур все ж залишаються. Для їх вирішення необхідно розробити спеціальне програмне забезпечення, яке б робило реверсивне моделювання маски по наноструктурі, яку потрібно отримати. Поки це завдання не вирішене, і для отримання необхідної матриці ученим доводиться провести ряд досить складних розрахунків.

Наноімпринт-літографія (NIL – nanoimprint lithography) та її варіації базуються на принципі механічного модифікування полімерної плівки за допомогою стемпера (наношаблону), з подальшою термомеханічною обробкою (гаряче тиснення) або обробкою ультрафіолетом, рис. 3.25.

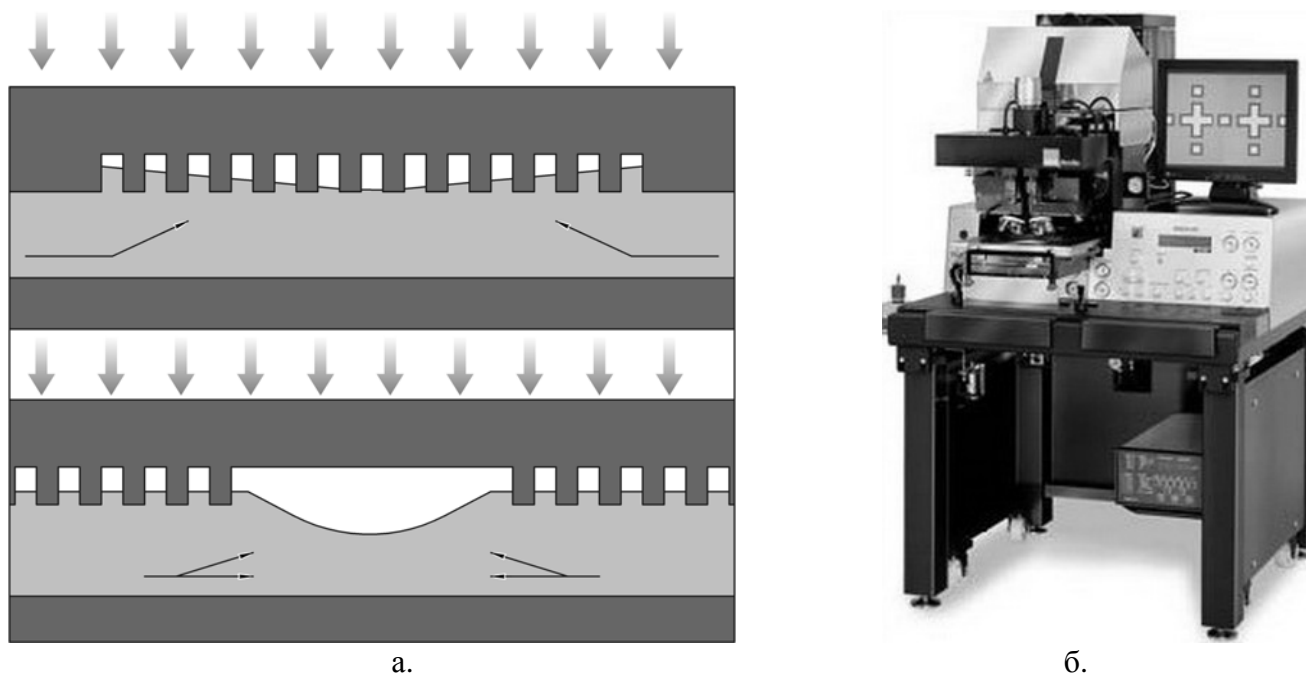


Рис. 3.25. Схема процесу наноімпринтної літографії (а) та установка SUSS MA6 (б) для неї

Отримана плівка може бути використана як безпосередньо кінцева структура, так і для подальших кроків, як наношаблон, для вибухової літографії (lift-off), як шаблон для формування 3D-структур.

З 1990-х років наноімпринтна літографія (НІЛ) виникла і розвивалася як один з найбільш універсальних методів для формування нанорозмірних структур, розміри яких в діапазоні від 10 нм до одиниць мкм. Сьогодні НІЛ є однією з технологій розробки мікросхем. Для реалізації НІЛ на підкладинці потрібні три основні компоненти: штамп з відповідними деталями, матеріал, на якому виготовляють відбиток (в якості якого зазвичай використовують полімерний резист), устаткування для друку з відповідним контролем температури, тиску і відносного розташування штампу і підкладинки.

В процесі термічного імпринта, штамп вдавлюють під високим тиском і при високій температурі в шар полімеру, який в даний момент процесу знаходиться в рідкому стані. При охолодженні полімер фіксує необхідну форму, після чого штамп видаляють. Технологія досить проста і завдяки цьому знаходить широке застосування. Найслабкішим місцем такої технології є резист,

який, для отримання високої якості зображень повинен задовольняти цілому ряду іноді суперечливих вимог, таких як низька в'язкість, низька адгезія до штампку, висока адгезія до підкладинки, високий опір до травника. Зокрема, високу резистивність травника отримують при додаванні в резист тонкошарового металевих покриття з метою утворення металевої маски, що має високу резистивність до іонного травника в порівнянні з більшістю органічних полімерних резистів.

Прикладом матеріалу з негативним показником заломлення у ближньому інфрачервоному діапазоні є шари, що чергуються, «метал-діелектрик-метал» загальною товщиною близько 100 нм з наскрізними отворами розмірами від 100 до 500 нм і періодом близько 500 нм, виготовлені методом іонно-променевої літографії. Перевагою методу є його висока роздільна здатність в мікрометровому діапазоні аж до 10...20 нм, що добре узгоджується з параметрами рельєфу структури. Проте, повільна швидкість формування рельєфу і складність технологічного процесу, який необхідно повторювати кожного разу для отримання нового зразка, затрудняють виробництво таких структур, особливо, якщо їх розміри досить великі.

Американський колектив учених пропонує друкарський метод виготовлення тривимірних структур (nanotransfer printing). В результаті їхніх експериментів була отримана структура із одинадцяти шарів площею  $6,5 \text{ см}^2$  з наскрізними отворами, ефективний показник заломлення  $\text{Re}(n) = -7$  на довжині хвилі випромінювання 2,4 мкм (рис. 3.26).



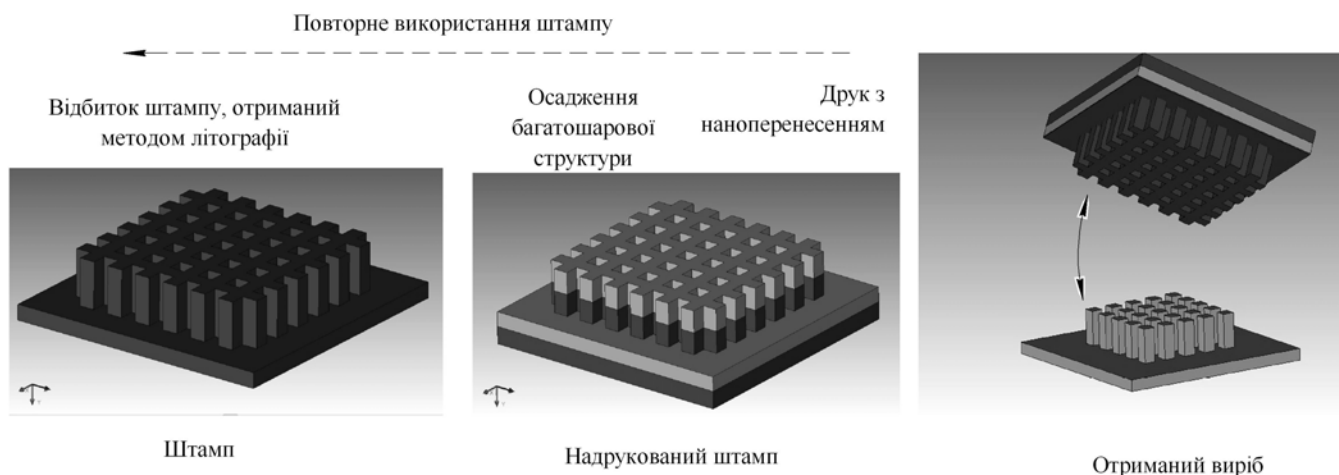


Рис. 3.26. Етапи виготовлення шаблону

На рис. 3.26 схематично показані основні етапи запропонованої технології. Спочатку необхідно виготовити шаблон-друк, який надалі може бути багаторазово використаний для нанесення бажаної структури на підкладку. Для виготовлення шаблону використовується метод літографії (англ. SNL – soft nanoimprint lithography), за допомогою якого формують рельєф на кремнієвій заготівці (рис. 3.27, ліворуч).

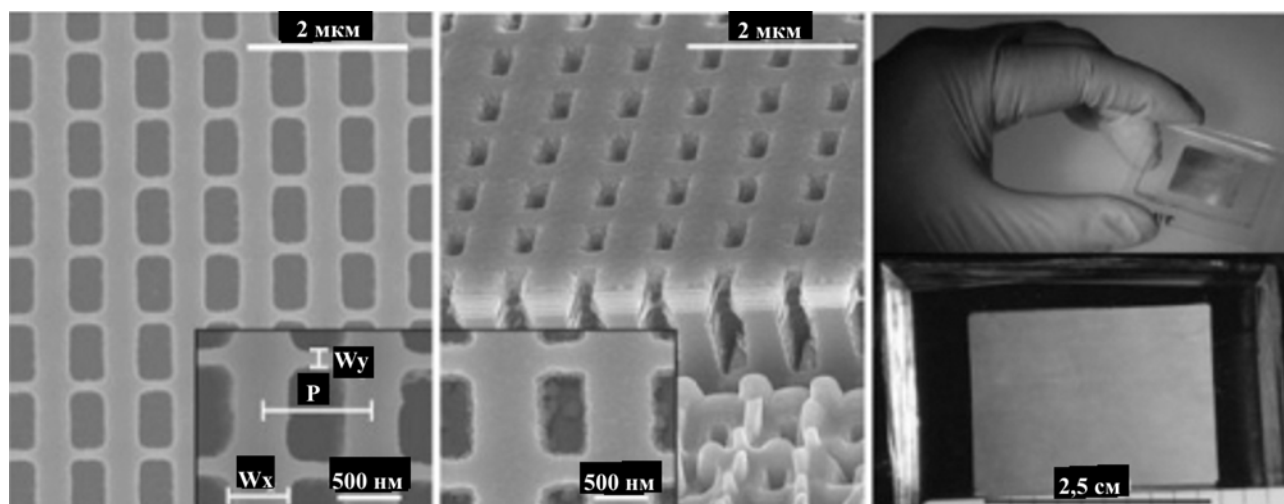


Рис. 3.27. СЕМ зображення шаблону (ліворуч), СЕМ зображення шаблону з нанесеною структурою в одинадцять шарів (по центру), зовнішній вигляд отриманої структури (справа)

Глибина протравлених в кремнієвій заготівці отворів – 1 мкм, період структури 850 нм. Коли шаблон готовий, на нього методом електронно-променевого напилювання з газової фази (англ. electron beam evaporation,

physical vapor deposition) наносяться шари Ag (30 нм) і MgF<sub>2</sub> (50 нм), в цілому 11 шарів, що чергуються, завтовшки 430 нм (рис.3.28, по центру).

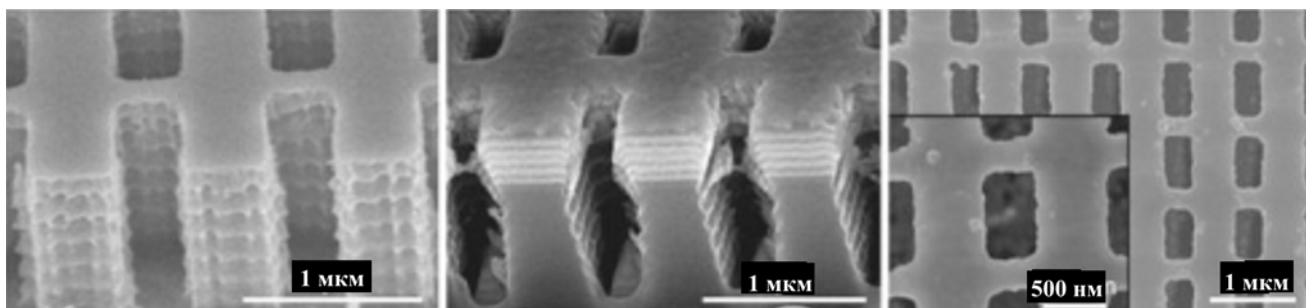


Рис. 3.28. СЕМ зображення шаблону з нанесеною структурою одинадцять шарів (ліворуч і по центру), нанесена на підкладинку структура (справа)

Товщина шару, що наноситься, з Ag і MgF<sub>2</sub> менше глибини отворів в шаблоні і напилювані матеріали осідають переважно на верхній плоскій поверхні шаблону, хоча невелика частина може осісти на стінках отворів. Для полегшення процесу друку до напиленої структури прикладається шар цигаркового паперу, який просочується 5% розчином плавикової кислоти HF (рис. 3.29).

Потім на шаблон прикладається підкладинка з полідиметилсілоксана (polydimethylsiloxane, PDMS): на підкладинці робиться «відбиток» «продірявлених» шарів срібла і фториду магнію, що чергуються, структури з негативним показником заломлення (рис. 3.28, справа). При необхідності надруковану структуру можна перенести на іншу підкладинку. Залишки матеріалу видаляються з шаблону, щоб підготувати його до чергового етапу друку. На відміну від літографії, перевагою запропонованої технології є низькі робочі температури і відсутність теплової і хімічної деградації матеріалу, а також можливість друку на підкладинках великої площі.

На рис.3.30 показані три копії багатошарової структури, зроблені з використанням одного і того ж шаблону та СЕМ-зображення цих зразків, структури матеріалу, що свідчать про однорідність і практичну відсутність дефектів.

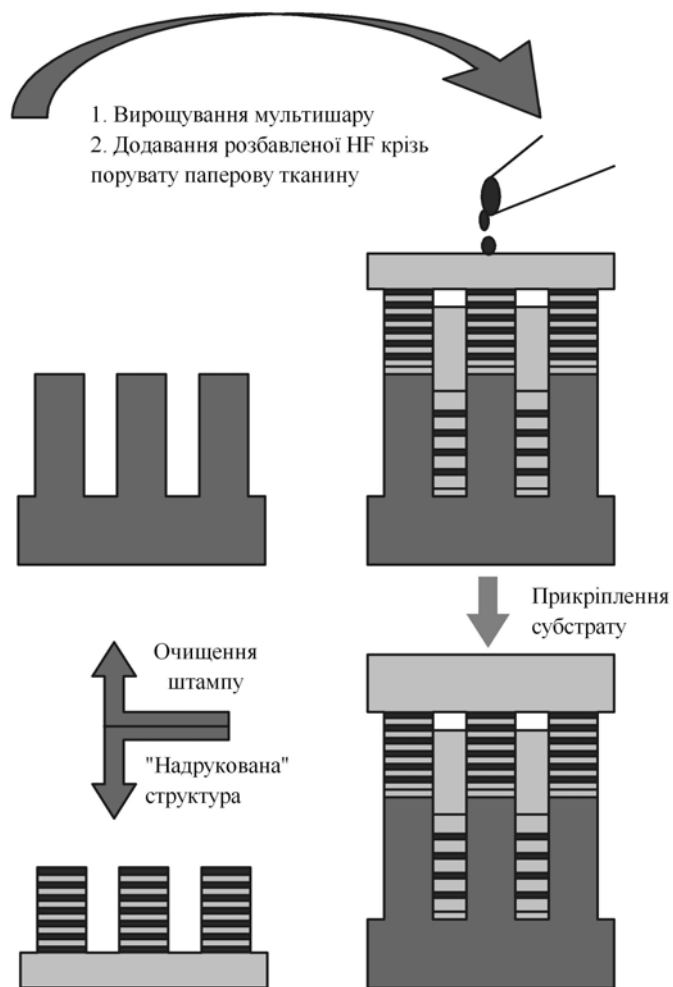


Рис. 3.29. Процес 3D-друку

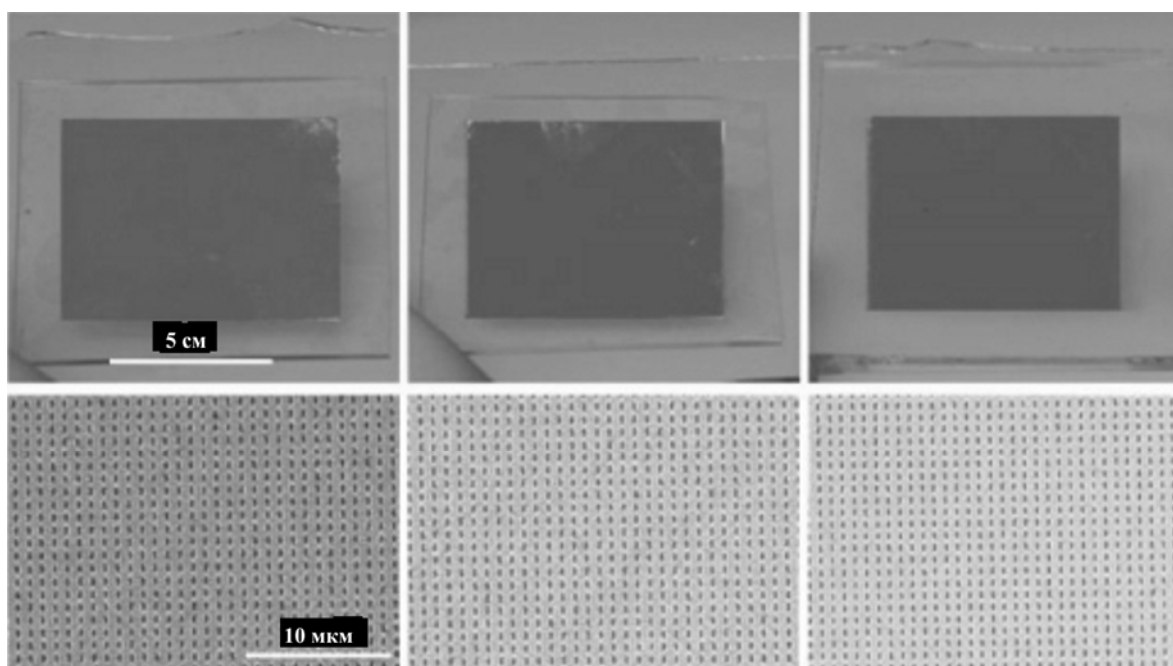


Рис. 3.30. Зразки, отримані за допомогою шаблону (вгорі), СЕМ-зображення зразків (внизу)

На рис. 3.31 показані експериментальні графіки залежності коефіцієнтів пропускання і відбиття від довжини хвилі випромінювання для структури, що складається з трьох шарів (рис. 3.31, а) та одинадцяти шарів відповідно (рис. 3.31, б).

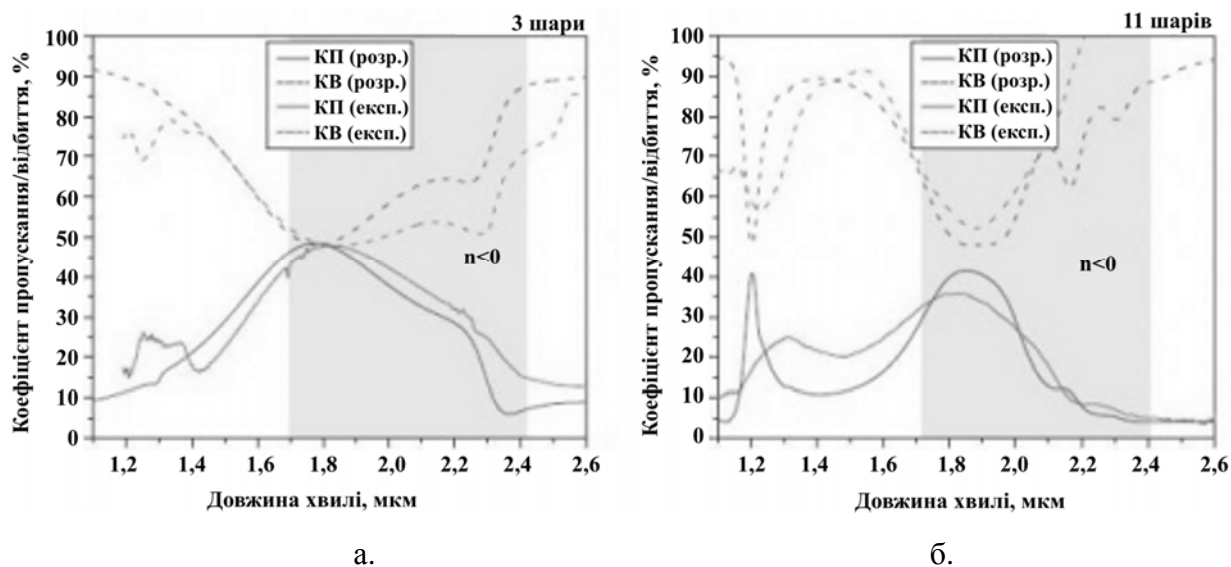


Рис. 3.31. Залежність коефіцієнта пропускання (відбиття) від довжини хвилі для структури з трьох (а) та одинадцяти шарів (б)

Як вважають дослідники, отримані результати свідчать про перспективу застосування цієї технології для виготовлення тривимірних структур з негативним показником заломлення. Дослідники розглядають можливість комбінування цієї технології з уже існуючими (наприклад, літографією) [129].

Таким чином, розглянувши основні методи та засоби сучасної інструментальної мікроскопії можна зауважити, що найбільш перспективними напрямками інструментальної мікроскопії є напрямки нанолітографії, тобто молекулярного створення атомарних поверхонь на наноб'єктах на них. Також, в останній час набуває популярності метод створення тривимірних об'єктів (в тому числі і за допомогою нанопорошків) за допомогою 3D-принтерів, широке використання який на сьогодні ще знайшов через ряд технологічних

особливостей. Проте, принцип роботи 3D-принтерів має схожість як зі звичайними струменевими принтерами, так і з засобами зондової нанолітографії.

Тому впровадження принципу роботи 3D-принтерів в роботу нанолітографів в подальшому відкриває широкі перспективи для створення з їх залученням нанороботів та наноб'єктів функціонального приладобудування, наноелектроніки, медицини (в напрямках цито- та гістології), мікрооптики тощо.

## Розділ 4

**ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ  
МІКРОСКОПІЇ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ**

**4.1. Основні ознаки нового покоління мікроскопів**

У 1846 році Карл Цейс (нім. K.Zeiss) уперше у світі приступив до серійного випуску мікроскопів, прагнучи створити таке виробництво, яке дозволило б лікареві або біологові у будь-якому місці земної кулі поставити діагноз та ідентифікувати з однаковою точністю і високою ступеню повторюваності.

За свої 155 років існування серійного виробництва мікроскопів пережило п'ять поколінь. Природно, що досягнення розробок попереднього покоління переходили складовими елементами в наступне, табл. 4.1 (у таблиці виділені ті ознаки, які збереглися в останньому поколінні з попередніх).

Табл. 4.1. Основні покоління та ознаки розвитку мікроскопічної техніки

<b>Покоління</b>	<b>Основні завдання (досягнення 100% повторюваності отриманого в мікроскопі зображення в результаті досконалого технологічного процесу розрахунку і виготовлення, задоволення вимог сучасної техніки)</b>	<b>Основні ознаки (конструкція, якість зображення, якість освітлення, методи дослідження)</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
I – e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• розробка теорії утворення зображення</li> <li>• розробка принципів математичного розрахунку оптичних систем</li> <li>• розробка комплекту стекол</li> <li>• розробка технологічного процесу виготовлення оптико-механічних вузлів</li> <li>• реалізація основних методів дослідження для біомедичних досліджень</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• єдиний технологічний процес вир-ва</li> <li>• єдиний дизайн основних вузлів і штатива певної серії мікроскопів</li> <li>• примітивна модульність конструкції</li> <li>• освітлювальна система з штучним джерелом освітлення</li> <li>• методи дослідження : темне поле, косе освітлення, фазовий контраст</li> </ul>
II – e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• стандартизація вихідних параметрів</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• кінцева довжина тубуса 160 мм,</li> <li>• висота об'єктиву 33 мм</li> <li>• висота окуляра 13 мм</li> <li>• план-оптика</li> <li>• флюоритові системи</li> <li>• мікрофотографія</li> <li>• поляризаційна мікроскопія</li> <li>• зміна дизайну приладів</li> </ul>

Продовження табл. 4.1.

1	2	3
III – e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• збільшення вихідних параметрів мікроскопа</li> <li>• уніфікація приладів</li> <li>• підвищення якості зображення за рахунок вирівнювання хроматичної різниці збільшення в комплекті об'єктивів із застосуванням компенсаційних окулярів</li> <li>• підвищення якості зображення за рахунок вдосконалення освітлювальних систем</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• висота об'єктиву 45 мм</li> <li>• ХРУ об'єктивів 2%</li> <li>• лінійне поле окулярів 18...20 мм</li> <li>• винесена площина вихідної зіниці мікроскопа для забезпечення роботи в окулярах</li> <li>• збільшені числові апертури об'єктивів</li> <li>• фотометрія</li> <li>• люмінесцентний метод дослідження</li> <li>• вбудовані системи освітлення</li> <li>• системи аналізу зображення</li> <li>• автофокусування</li> <li>• автоматизація процесів управління освітленням</li> <li>• галогенні і ртутні лампи</li> <li>• дзеркальні рефлектори в освітлювачі</li> <li>• великі робочі відстані в об'єктивах</li> <li>• коаксіальне руків'я управління</li> <li>• зміна дизайну приладів</li> </ul>
IV – e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• підвищення якості зображення за рахунок виключення хроматичної різниці збільшення в комплекті об'єктивів із застосуванням окулярів Гюйгенса</li> <li>• підвищення роздільної здатності</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ХРУ об'єктивів 0%</li> <li>• тільки біноккулярні системи спостереження</li> <li>• надвеликі лінійні поля (більше 20 мм)</li> <li>• довжина тубуса «нескінченність»</li> <li>• висота окулярів 10 мм</li> <li>• діоптрійна налаштування за допомогою рухливого елемента в окулярі</li> <li>• диференціально-інтерференційний метод дослідження у світлі, що проходить</li> <li>• модульність конструкцій</li> <li>• системи обробки зображення</li> <li>• скануючі столи</li> <li>• лазерна скануюча мікроскопія</li> <li>• зміна дизайну приладів</li> </ul>
V – e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• розширення зони спілкування</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ахроматизація освітлювальної системи</li> <li>• єдиний принцип побудови конструкції усього ряду мікроскопів усіх класів складності (від простої до універсальної),</li> <li>• єдиний стандарт</li> <li>• телемедицина</li> </ul>

У вітчизняній практиці важко назвати конкретну закінчену модель що відповідає певному поколінню. Практично усі мікроскопи мають елементи

попереднього покоління або по дизайну, або за стандартизованими параметрами, або по конструкції.

Наприклад, мікроскоп МБИ-15 є перехідним між другим та третім поколіннями: довжина тубуса 160 мм, подвійна висота об'єтивів (33 мм і 45 мм), мала величина лінійного поля окулярів (15 мм для окуляра  $\times 10$ ), здвоєні комплекти окулярів (компенсаційні і Гюйгенса), план-оптика і оптика з великою кривизною поля, люмінесценція, поляризація, фотографія.

Мікроскоп МИКМЕД-2 є перехідною моделлю між третім та четвертим поколіннями: довжина тубуса 160 мм, висота об'єтивів 45 мм, вбудована система освітлення, коаксіальне управління, бінокулярні системи, поліпшені по полю ахромати, лінійне поле 18 мм для окулярів  $\times 10$ , висота окулярів 13 мм, але об'єктиви мають хроматизм збільшення 0,8% і вимагають застосування компенсаційного окуляра. Це єдина модель вітчизняного біологічного мікроскопа найбільш відповідає вимогам четвертого покоління.

Мікроскоп ЛЮМАМ РПО є перехідною моделлю між четвертим та п'ятим поколіннями: довжина тубуса «нескінченність», висота об'єтивів 45 мм і окулярів – 13 мм, лінійне поле окулярів 18 мм, вбудована система освітлення, ХРУ об'єтивів – 0%, люмінесценція, готується до випуску варіант з об'єктивами великих числових апертур. Це єдина модель близька до п'ятого покоління серед вітчизняних біологічних мікроскопів.

Єдина фірма у світі, яка повністю відповідає вимогам п'ятого покоління – це фірма Карл Цейс. Усі види мікроскопів (що працюють у світлі, що проходить, прямі і інвертовані, поляризаційні, люмінесцентні) усіх класів складності (навчальні і робочі – АКСИОСТАР, лабораторні – АКСИОЛАБ, дослідницькі – АКСИОСКОП-2, універсальні – АКСИОПЛАН-2, АКСИОФОТ-2) відповідають стандарту ISO 9000. Їх об'єднує єдиний дизайн (піраміда), єдиний комплект об'єтивів план-корекції та окулярів з лінійним полем 18 мм, 20 мм, 25 мм, що задовольняють потребам відсутності хроматичної аберації на довжині тубуса «нескінченність»; конденсори відповідають розрахунку освітлювальних систем,



вбудованих в основу разом із стабілізованими блоками живлення. Мікроскопи забезпечують спостереження по методах світлого і темного поля, фазового і диференціально-інтерференційного контрасту. Дослідницькі і універсальні мікроскопи мають варіанти автоматичного налаштування освітлення, установки об'єктивів та автофокусу. Мікроскопи пристосовані для систем обробки і аналізу зображення, а також відповідають завданням телемедицини.

Інші зарубіжні фірми знаходяться на різних стадіях переоснащення і це стосується в основному наукомістких дослідницьких і універсальних моделей (наприклад, фірма Nikon). Фірми Leica та Olympus вирішили проблеми також лабораторних моделей. Найбільш складним є етап створення наймасовішої робочої моделі, який ще варто усім фірмам здолати.

#### 4.2. Оптична ультраскопія

Ультрамікроскоп – оптичний прилад для виявлення часток таких малих розмірів (до 2 нм), що їх не можна спостерігати в звичайні мікроскопи. В ультрамікроскопі спостерігаються не самі частки, а велика по розмірах пляма дифракція світла на них. Розміри і форму часток в ультрамікроскоп встановити не можна, проте можна визначити їх концентрацію і вирахувати середній розмір. Застосовується при дослідженні дисперсних систем, для контролю чистоти повітря і води тощо.

Німецькі і швейцарські фізики придумали оптичний «мікроскоп із золотим пером», який зможе конкурувати з громіздкими і дорогими електронними мікроскопами. Новий прилад з'ясує, як влаштована поверхня матеріалів, за допомогою наночастки золота, прикріпленої до скляного волокна, повідомляється на сайті PhysicsWeb.org, рис. 4.1.

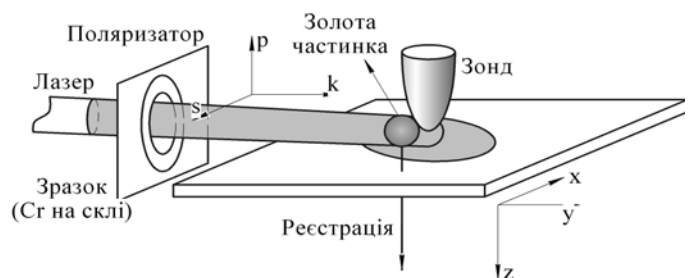


Рис. 4.1. Схема нового ультрамікроскопу з сайту PhysicsWeb.org

Оптичні мікроскопи зазвичай

формують зображення зі світла, пропущеного або розсіяного зразком. При цьому найдрібніші деталі не можуть бути менше довжини світлової хвилі із-за дифракційних ефектів.

Тепер, вважають винахідники, спеціально освітлювати предмет не треба. Замість цього вони «підсвічують» наночастку металу, щоб вона перейшла у збуджений стан, а потім спостерігають, як впливає на неї найближче оточення.

Наночастки відрізняються від атомів «щільнішим» набором квантових рівнів електронної енергії, а переходи між ними (тобто «збудження» електронів) можливі під впливом видимого світла. Переходам відповідають резонансні частоти, які зрушуються в зовнішньому електромагнітному полі. Якщо це поле створюється ділянкою поверхні, то частка «розповідає» дослідникам про структуру останнього. У таких умовах дифракція на якості не позначається.

Учені не упевнені, що їх методом зможуть скоро скористатися нанотехнологи, проте вже сконструювали прилад і отримали перші фотографії нанооб'єктів [130]. Фізики з Манчестера і Сінгапуру сконструювали оптичний мікроскоп з рекордною роздільною здатністю, який дозволяє розрізнити 50-нанометрові деталі зображення. Можливості традиційного оптичного мікроскопа обмежуються явищем дифракції. Навіть ідеальна лінза не дозволить розглянути деталі, розмір яких менше половини довжини хвилі світла, що падає; оскільки видимий діапазон починається з 380 нм, межа роздільних характеристик мікроскопа встановлюється на відмітці в 200 нм.

Здолати дифракційну межу допомагають лінзи типу «тверда імерсія», метаматеріали або електронні варіанти мікроскопів. На основі метаматеріалів, були створені так звані суперлінзи, які збирають зникаючі хвилі, стоячі електромагнітні хвилі, інтенсивність яких убиває експоненціально з ростом відстані від поверхні зразка, що вивчається, і за рахунок цього розширюють можливості звичайного оптичного приладу.

Новий «наноскоп» працює за тим же принципом, але не використовує метаматеріали, місце яких займають прості прозорі сфери діаметром в декілька

мікрометрів, виконаних, приміром, з діоксиду кремнію, рис. 4.2. Проведені дослідження переконливо доводять, що розміщення таких сфер на поверхні зразків значно покращує якість зображень. «Основні переваги методики – простота і дешевизна, – заявляє один з авторів дослідження Лінь Лі (англ. Lin Li). – На сто

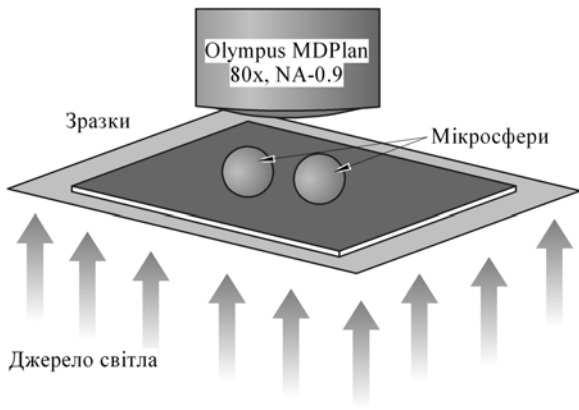


Рис. 4.2. Мікроскоп, що працює з мікросферами (ілюстрації з журналу Nature Communications).

доларів можна купити близько 100 млн мікросфер».

Вдосконалений оптичний мікроскоп, як сподіваються учені, використовуватиметься для спостережень за вірусами і біомолекулами. Поки, втім, він тестувався тільки на штучно створених наноструктурах, рис. 4.3, 4.4.

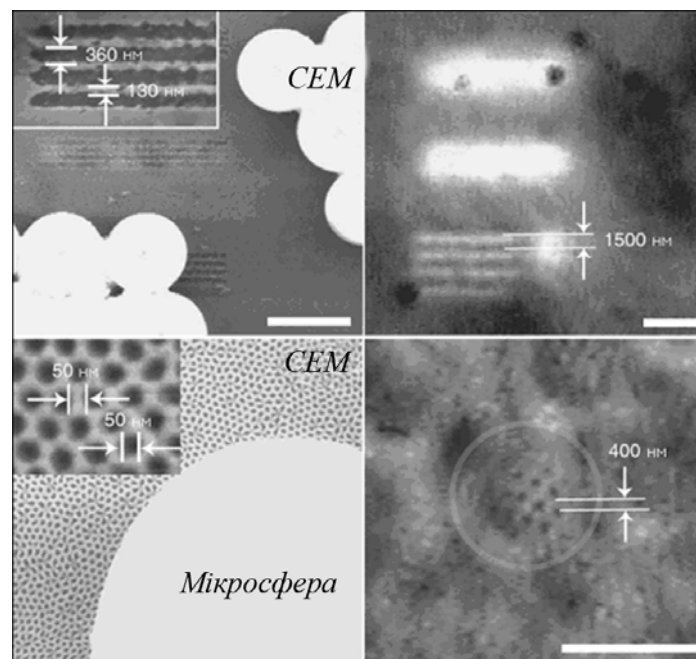


Рис. 4.3. Ліворуч згори: зображення канавок, виконаних в металі, отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM). У нижній частині зображення видно мікросфери. Справа згори: ті ж канавки, зафіксовані оптичним мікроскопом. У тій області, де знаходяться мікросфери, дозвіл знімка явно збільшується. Внизу порівнюється зображення золотої поверхні з 50-нанометровими отворами, передані SEM та оптичним мікроскопом

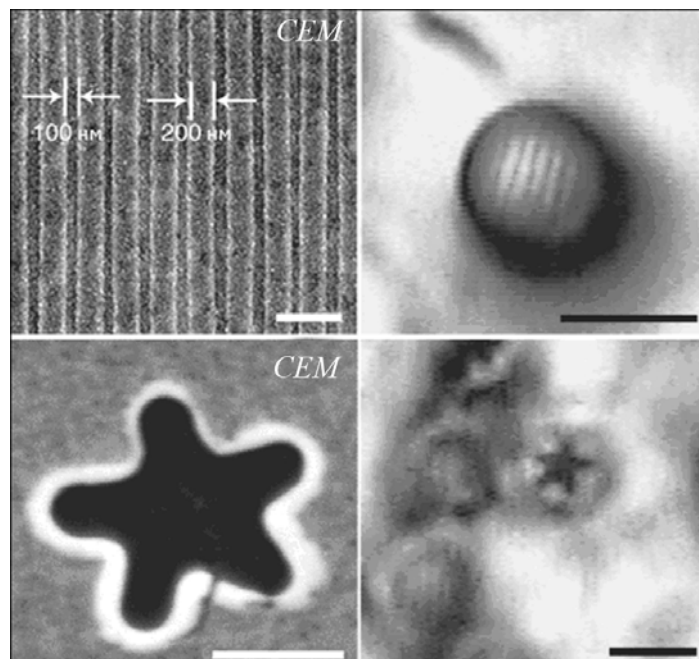


Рис. 4.4. Ліворуч згори: борозенки на поверхні диска Blu-Ray під СЕМ. Справа згори: те ж при спостереженні за допомогою оптичного мікроскопа і мікросфер. Знизу показана 1000-нанометрова зірка, що розглядається через СЕМ і оптичний мікроскоп.

Учені з Великобританії отримали у своє розпорядження оптичний мікроскоп з найвищим в історії розділенням. Нова установка дозволяє розглянути об'єкт розміром до 50 нанометрів і практично безпосередньо розглядати об'єкти наносвіту. На практиці мікроскоп буде використаний для дослідження різноманітних індивідуальних вірусів і клітинних протеїнів.

Техніка, закладена в основу надчіткого мікроскопа, використовує так звані неоднорідні хвилі, що випромінюються поблизу об'єкту і випромінювання, що часто втрачаються в загальному потоці. Новий же мікроскоп дозволяє зібрати ці хвилі воедино і направити в стандартний мікроскоп, що дозволяє ученим своїми очима спостерігати найдрібніші об'єкти, які раніше можна було досліджувати тільки за допомогою атомно-силової мікроскопії і скануючої електронної мікроскопії.

За словами учених, в звичайних умовах розглянути в оптичному спектрі такі малі розміри неможливо фізично, оскільки вони порушують загальну фізику: цьому перешкоджає фізична властивість, відома як дифракційна межа. Тут

світлові хвилі неминуче «розмазуватимуться» таким чином, що собою вони приховуватимуть об'єкт, хоча і сам об'єкт випромінює неоднорідні хвилі. Новий мікроскоп сконцентрований саме на останньому типі випромінювання.

Неоднорідні хвилі дуже швидко розсіюються, але їх перевага в тому, що вони не підкоряються правилу дифракційної межі, тобто їх можна захопити навіть для найменших об'єктів. У перспективі за допомогою цього методу учені також сподіваються отримувати надчіткі зображення різних предметів.

### **4.3. Голографічна мікроскопія**

Нині лазерні технології знайшли широке і різноманітне застосування в медицині, з їх допомогою вирішуються завдання хірургії, терапії і діагностики. Проте існує група методів, що базуються на застосуванні лазерів, які досі не отримали достатнього поширення в медицині – це голографічні методи. Піонерські роботи в цьому напрямі відомі практично з моменту виникнення голографії, проте широкого практичного застосування вони не отримали. Пов'язано це з певними технічними складнощами, властивими класичній голографії. Нині у зв'язку з розвитком методів динамічної голографії, цифрової (телевізійної, комп'ютерної) голографії і близького до неї методу фазомодульованої спекл-інтерферометрії (ФМСИ, ESPI – Electronic Speckle Pattern Interferometry) ці складнощі багато в чому здолані, що дає базу для нового витка розвитку медичного застосування голографічних методів.

Медичні застосування голографії (і споріднених методів) можна поділити на три великі групи по базових методиках: класична голографія, цифрова голографія та ФМСИ.

Слід зазначити, що застосування голографічних методик в хірургії також можливе і перспективне, наприклад використання динамічних голографічних методів для управління променем лазерного скальпеля і формування його оптимальної структури, проте ця тематика вимагає окремого розгляду.

Діагностичне застосування голографії. Можливості цього застосування голографічних методів найбільш великі і очевидні.

*Образотворча голографія.* Ідея діагностичного застосування образотворчої голографії в офтальмології базується на здібності голограм відновлювати точне об'ємне зображення предмета. Детальне мікроскопічне дослідження ока (наприклад, за допомогою фундус-камери) стомливе для пацієнта, крім того, сильно ускладнюється мимовільною моторикою ока. Якщо отримати голограму ока, то відновлене з її допомогою об'ємне зображення буде точною копією оригіналу (завдяки надзвичайно високій інформаційній ємності голограм), і його можна не лише детально досліджувати оптичними методами, але і зберегти в історії хвороби.

У ранніх роботах цього напрямку, зокрема в Інституті хвороб очей і тканинної терапії імені В.П.Філатова НАМНУ спільно з НДІ фізики ОНУ [131], використовувалися методи класичної голографії (рис. 4.5).

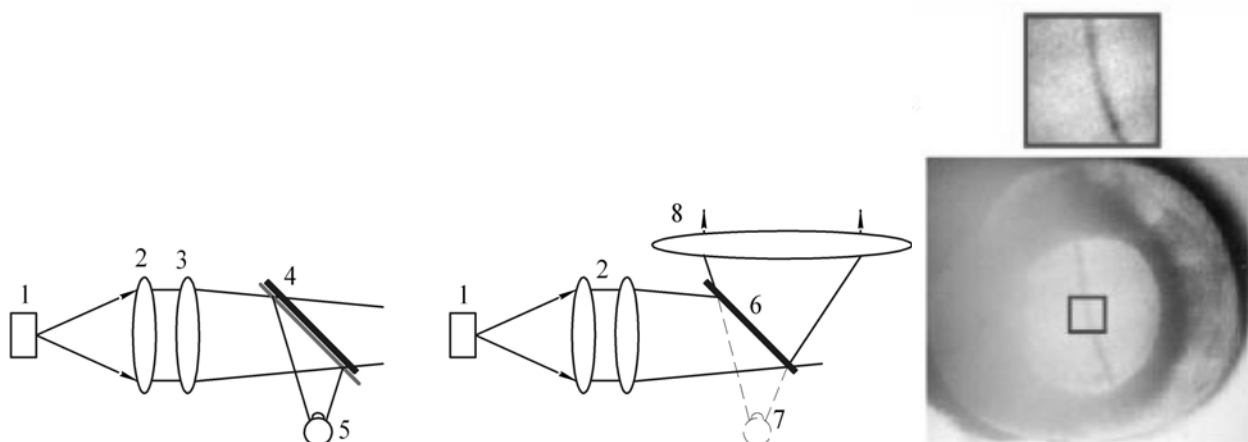


Рис. 4.5. Принципові схеми реєстрації голограм ока (а) та відновлення голографічного зображення (б). Справа – голограма ока кролика (чітко видно лінійний поверхневий дефект роговиці): 1 – імпульсний лазер, 2 – коліматор, 3 – напівпрозорий подільник, 4 – голографічна платина, 5 – око, 6 – голограма, 7 – відновлене зображення ока, 8 – вхідний об'єктив діагностичної системи (наприклад, фундус-камери)

Інтерференційна картина, що утворилася в результаті накладення об'єктної і опорної хвиль, реєструється за допомогою голографічного світлочутливого

матеріалу (голографічної пластини). Голограма, що вийшла після відповідної обробки (прояви і фіксації), при освітленні її опорною хвилею відновлює в першому порядку дифракції об'ємне зображення об'єкту.

Отримані результати були визнані обнадійливими, проте цей напрям не отримав практичного застосування. Причиною цього були наступні технічні складнощі:

1. Навіть найвідчутніші (срібно-галоїдні) голографічні реєструвальні матеріали мають у край низьку світлочутливість, тому при реєстрації голограм лазерним випромінюванням видимого діапазону великий ризик пошкодити сітківку ока. Обмеження світлочутливості пов'язане з тим, що голографічні реєструвальні матеріали повинні мати дуже високу роздільну здатність (1000-6000 ліній/мм), і нині неможливе її істотне збільшення. Можливим рішенням було б використати для реєстрації голограм лазерне випромінювання ближнього інфрачервоного діапазону, що підняло б поріг допустимих потужностей приблизно на два порядки, але, незважаючи на деякі успіхи в цій області [132], голографічних матеріалів з достатньою чутливістю до інфрачервоного випромінювання ще не існує.

2. При реєстрації голограм об'єкт має бути абсолютно стабільний (з точністю до чверті довжини хвилі), що для ока можливо тільки при дуже коротких експозиціях і, відповідно, дуже високих потужностях випромінювання. Застосування ж імпульсного лазера додатково збільшує ризик ушкодження сітківки (при реєстрації портретних голограм звичайною практикою є використання захисних контактних лінз).

*Цифрова голографія.* Нині можливий подальший розвиток цього напрямку за допомогою методів цифрової голографії. В даному випадку розподіл інтенсивності в інтерференційній картині реєструється за допомогою ПЗС-матриць (телекамер), світлочутливість яких як у видимому, так і у ближньому інфрачервоному діапазоні дозволяє повністю розв'язати проблему безпеки. 3D-зображення об'єкту розраховується комп'ютером і виводиться на

дисплей [133]. Таке зображення не є повною мірою об'ємним, проте легко інтегрується в сучасні інформаційні системи. Більше того, нині активно розробляються комп'ютерні керовані оптичні 2D-фазові модулятори, вживані для корекції фазової структури хвильових фронтів. Вони досягнувши достатньої роздільної здатності будуть здатні генерувати повноцінне динамічне голографічне зображення. Ця технологія також перспективна для наочного 3D-уявлення цих різних видів томографії (рентгенівської, електронно-парамагнітного резонансу, МРТ, оптичної когерентної томографії – ОКТ).

Єдина причина, по якій ці технології все ще є експериментальними або дозволяють працювати лише з дуже маленькими об'єктами, полягає в недостатній роздільній здатності як сучасних телекамер, так і модуляторів. Для створення повноцінних голографічних систем роздільну здатність належить підняти як мінімум на два порядки.

Проте вже досягнуті технічні параметри телекамер, фазомодуляційних систем і комп'ютерів дозволили створити серійні зразки цифрових голографічних мікроскопів (наприклад, безлінзовий мікроскоп Numerical Vision LDHM-4).

Для створення офтальмологічних цифрових голографічних систем додатковою складністю є швидкодія телекамер, яка повинна складати не менше 10 тис. кадрів за секунду. Нині такі камери існують, але їх дозвіл невеликий (~1 мегапіксел), зі збільшенням дозволу цей параметр може стати проблемою. Втім, сучасна динаміка розвитку спеціальних відеозасобів цілком оптимістична.

*Класична голографічна інтерферометрія.* Унікальною особливістю голограм є те, що вони здатні відновлювати не лише об'ємне зображення предмета (об'єктну хвилю), але і точний розподіл фаз. На цій властивості базуються методи голографічної інтерферометрії та мікроскопії, що є основою багатьох методів неруйнівного контролю і прецизійних вимірів [134]. З їх допомогою можна виміряти і оцифрувати 3D-форму об'єктів (рис. 4.6), їх деформацію, виявити варіації показника заломлення в прозорих об'єктах і багато інше.

Ці методи можуть бути корисні в офтальмології. У роботі [135] була



продемонстрована можливість застосування методів голографічної двохекспозиційної інтерферометрії для діагностики різної патології ока. Наприклад, на рис. 4.6, б показана інтерферограма фрагмента лінійного дефекту (западнини поверхні) рогівки ока кролика, представленого на рис. 4.5, і розрахований по ній профіль западини.

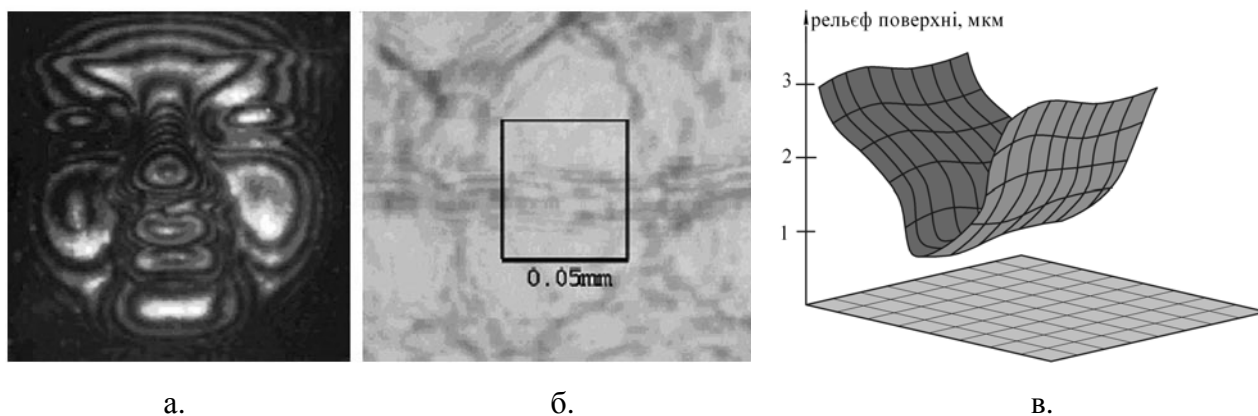


Рис. 4.6. Двохекспозиційна голографічна інтерферографа ритуальної маски (а) – фактично її топограма, та роговиці ока кролика (б) та розрахований по ній профіль поверхні роговиці (в)

До практичного застосування ці розробки доведені не були, проте нині, з розвитком цифрової голографії та ФМСІ-метода і усвідомленням їх можливостей, ці роботи можна і необхідно продовжити.

*Спекл-інтерферометрія* (ФМСІ-метод). Цей метод близький до методу цифрової голографії, проте значно простіше в реалізації. Принципові оптичні схеми установок представлені на рис.4.7. Фактично вони є спекл-інтерферометрами, подібними до інтерферометра Майкельсона для вимірів у відбитому світлі (рис. 4.7, а) і Маха-Цандера у світлі, що проходить (рис. 4.7, б).

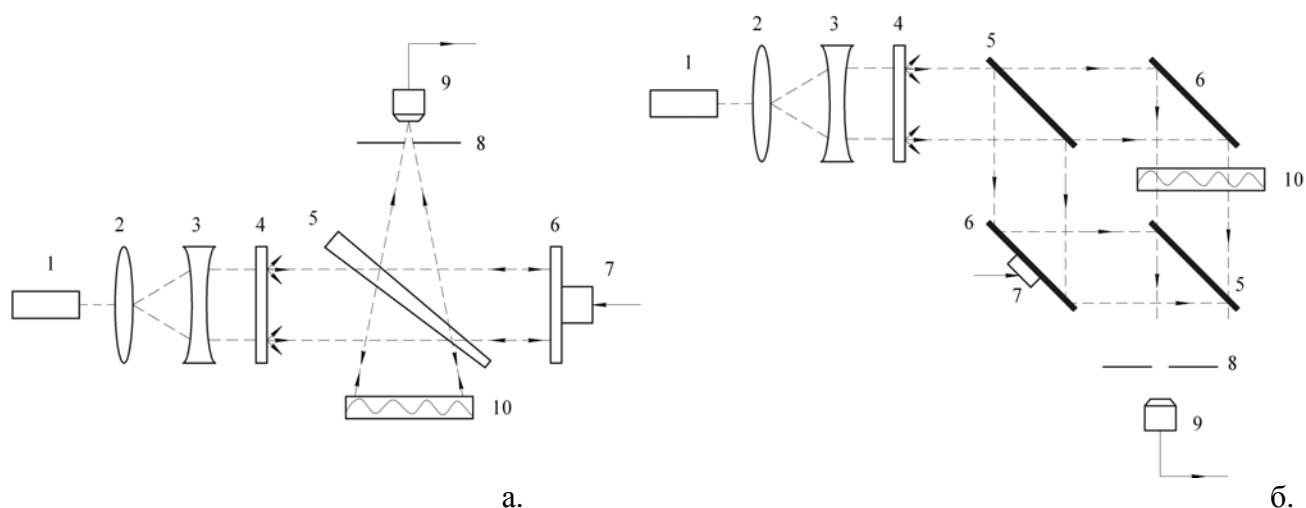


Рис. 4.7. Принципова схема ФМСІ-установки для вивчення непрозорих (а) та прозорих (б) об'єктів: 1 – лазер, 2, 3 – лінзи, 4 – дифузійний розсіювач, 5 – подільник, 6 – дзеркало, 7 – пристрій зсуву фази опорного пучка (п'єзокераміка), що керується комп'ютером, 8 – діафрагма, 9 – телекамера, 10 – зразок

Суттю ФМСІ-метода є те, що в нім використовуються оптичні пучки, що мають спеціальну спекл-структуру. Вона завжди формується при когерентному (лазерному) освітленні випадково розсіювальних або заломлюючих об'єктів. В цьому випадку в розсіяному світловому полі утворюються спекли (плями), особливість яких полягає в тому, що в межах одного спекла амплітуда випромінювання змінюється, але фаза залишається постійною. Тому в сумарному полі, утвореному накладенням об'єктного і опорного спекл-полів, інтерференційна структура не формується, але інтенсивність окремих спеклів змінюється залежно від зрушення фази опорного пучка (рис. 4.8).

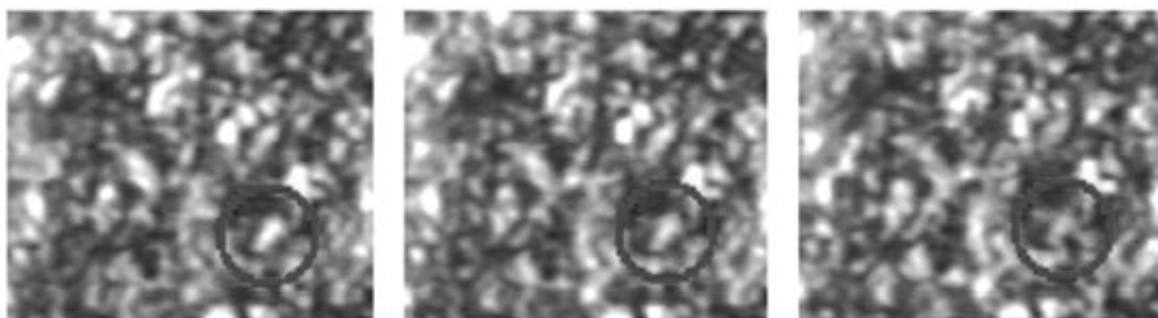
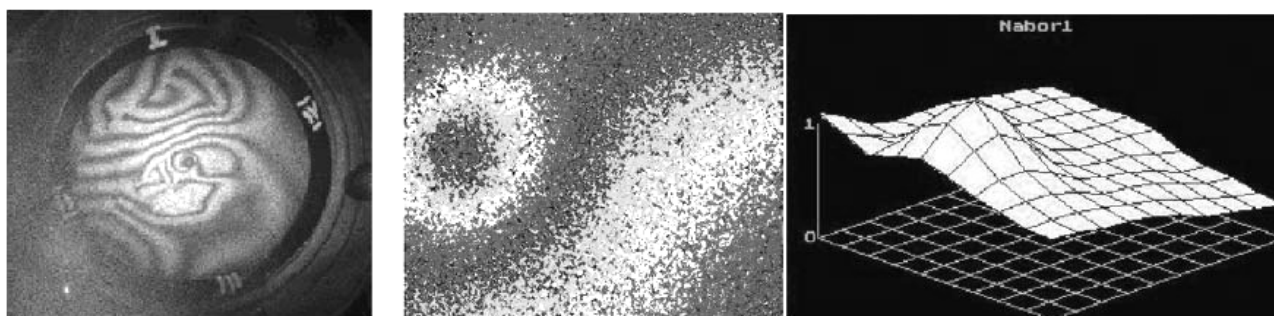


Рис. 4.8. Набір із трьох спеклограм із зсувом фази опорного пучка  $0$ ,  $\pi/2$  та  $\pi$  відповідно  
Кореляційний аналіз набору спеклограм з різним фазовим зрушенням

опорного пучка дозволяє відновити фазову структуру об'єктної хвилі (створити фазовий портрет), тобто вирішити завдання цифрової голографії, але з істотним спрощенням. Можна сказати, що спекл усереднює оптичну інформацію по площі, яку покриває. Отже, при інтерферометричному дослідженні спекл-полів в якості реєструвального пристрою можна застосовувати не голограму, а телекамеру, просторовий дозвіл якої повинен відповідати розмірам досліджуваних спеклів. Потрібний для ФМСІ дозвіл істотно (на 2...3 порядки) нижче необхідного для цифрової голографії, а отримувані результати порівнянні [136].

ФМСІ-метод дозволяє реалізувати усі можливості голографічної інтерферометрії, у тому числі двохекспозиційною [137]. У останньому випадку проводиться додаткова спільна кореляційна обробка двох фазових портретів одного об'єкту, отриманих до і після його зміни, наприклад деформації. Отримані таким чином картини кореляції фаз відповідають класичним інтерференційним картинам (рис. 4.9), з тією істотною перевагою, що на відміну від інтерферограм напрям збільшення або зменшення фази в них визначається однозначно.



а.

б.

Рис. 4.9. Класична двохекспозиційна голографічна інтерферографа, що зображує короблення керамічної шайби (а), картина кореляції фаз, що зображує короблення листа титану (б), отримана ФМСІ-методом та розрахований по ній профіль деформації листа. Фази кодуються кольорами (синій – 0, жовтий –  $\pi/2$ , зелений –  $\pi$ , червоний –  $3\pi/2$ )

Як видно на рис. 4.9, природним недоліком ФМСІ-метода є неминуча зернистість зображення, але це може бути здолане як програмними засобами (використанням методів інтерполяції та екстраполяції), так і шляхом запису

набору спеклограм з просторовим зрушенням спекл-поля і подальшим синтезом безперервного зображення.

#### Голографічна мікроскопія

*Класична голографія.* Існують установки мікроскопів, складовою частиною конструкції яких є голографічний оптичний елемент (ГОЕ), створені за принципами класичної голографії [138]. Завданням ГОЕ в них є створення фантомного об'єкту порівняння. Ці установки дозволяють проводити дослідження тривимірної морфології і фазової структури мікроскопічних об'єктів. Недоліком цього напряму є складність реалізації і те, що обслуговування цієї установки може здійснювати тільки висококваліфікований персонал.

*Цифрова мікроскопія.* Цей напрям найбільш розроблений, існують мікроскопи, що промислово випускаються, і профілометри, що використовують цей принцип. Практично єдиний, але дуже істотний їх недолік – висока вартість.

*Спекл-мікроскопія.* Як вже сказано вище, можливості ФМСІ-метода практично ті ж, що і для класичної і цифрової голографії, а місцями і перевищують їх. В той же час він значно простіше (а відповідно, дешевше) в практичній реалізації.

Нижче наведені дані, отримані за допомогою спекл-мікроскопу, розробленого і створеного в НДІ фізики ОНУ [139]. Методи, покладені в основу його роботи, частково запатентовані [140]. Нині в НДІ фізики ОНУ ведуться роботи із створення ФМСІ-приставок до звичайних оптичних мікроскопів. Передбачається, що це дозволить досягти майже характеристик спеціалізованих пристроїв.

На рис. 4.10 представлені результати дослідження 3D-форми тестового об'єкту – краплі олії на поверхні предметного скла.

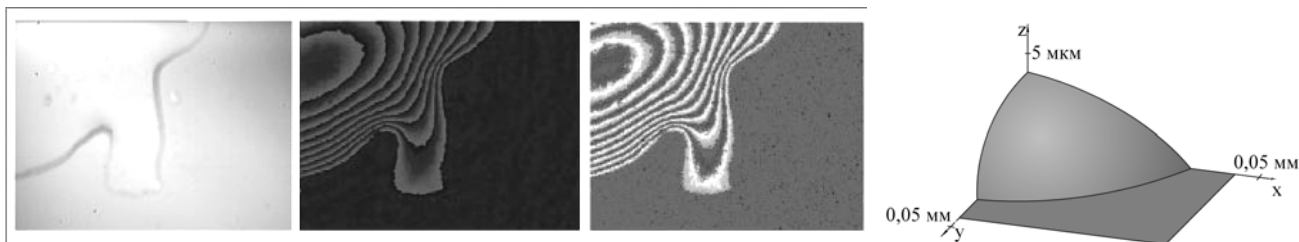


Рис. 4.10. Мікрофотографія тестового об'єкту (краплини олії на предметному склі), її повний фазовий портрет, в якому розподіл фаз представлений 255 змінами інтенсивності червоного кольору (чорний – 0, червоний –  $2\pi$ ), фазовий портрет, в якому фази розбиті на квадранти (синій – 0, жовтий –  $\pi/2$ , зелений –  $\pi$ , червоний –  $3\pi/2$ ) та розрахована 3D-форма об'єкту

На рис. 4.11 представлені результати по виміру 3D-форми еритроциту людини. Важливість цього дослідження полягає в тому, що міра угнутої еритроциту корелює з його насиченням киснем [141].

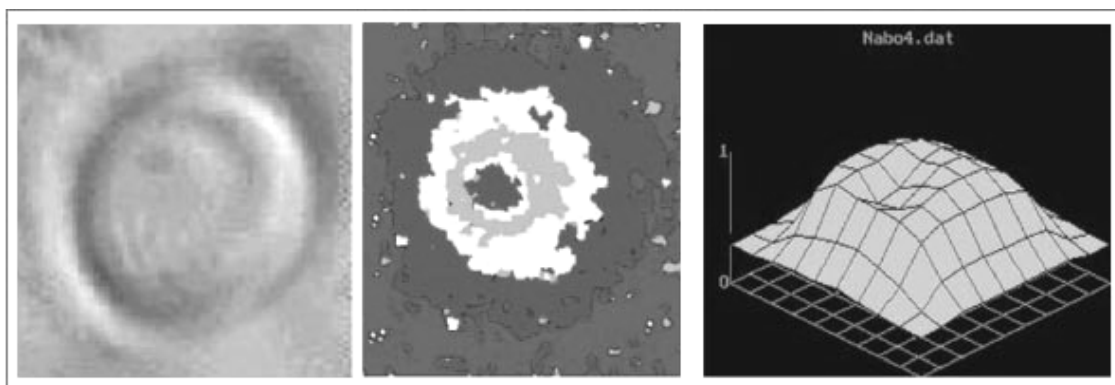


Рис. 4.11. Мікрофотографія нормального еритроциту людини, її фазовий портрет та відновлений по ній профіль зміни товщини

Надзвичайно корисне застосування ФМСИ-мікроскопу для визначення стану клітин, причому навіть в живому стані, без якої-небудь додаткової обробки (забарвлення, фіксації). Найважливішою особливістю цих (фазочутливих) методів є їх надзвичайно висока чутливість до зміни коефіцієнта заломлення в досліджуваних об'єктах. Це дозволяє визначати наявність цитоплазматичних викидів, тяжів, порушень структури мембрани тощо (рис. 4.12).

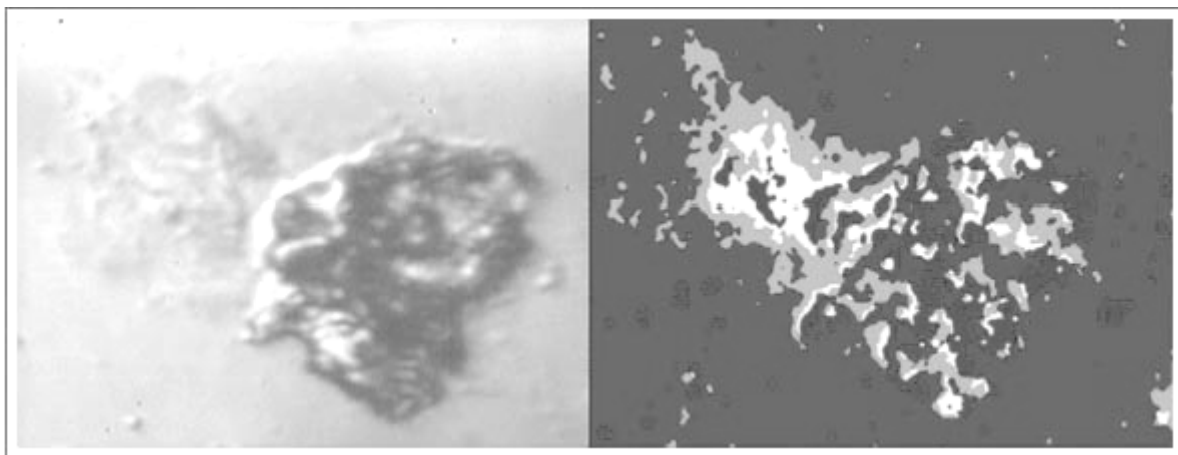


Рис. 4.12. Мікрофотографія та фазовий портрет зруйнованого моноциту. На фазовому портреті чітко видно, що внутрішня структура клітини та її мембрана зруйновані (зліва вгорі – цитоплазматичний викид)

Перспективи голографії в Нілі-терапії. З приведених вище експериментальних даних неминуче виходить висновок: для залучення до терапевтичного процесу поверхневих шарів тканин високоградієнтну структуру лазерного випромінювання (спеклову, інтерференційну або навіть сингулярну) необхідно сформувати штучно за допомогою насадок на випромінювачі.

Цей висновок особливо важливий в офтальмології, оскільки в прозорих тканинах ока спекл-структура не формується. Звичайно, деяка просторово-періодична структура світла при опроміненні ока все ж формується в результаті інтерференції хвиль, перевідзеркалених від внутрішніх деталей ока, але вона неконтрольована, контраст в ній малий в силу великої різниці в інтенсивності хвиль, що інтерферують, а відповідно, ефект Нілі не оптимальний.

На рис. 4.13 представлені можливі конструкції насадок на випромінювачі, які можуть сформувати необхідну високоградієнтну структуру світла.

Природно, найпростішим з них є варіант в), який може бути просто матованим склом з необхідним розміром неоднорідності. На цьому фоні варіанти а) і б) здаються непотрібними ускладненнями. Проте, саме вони виявляться оптимальними, оскільки тільки вони здатні генерувати так звані сингулярні пучки із заданою структурою. Важливість цієї властивості розглянута нижче.

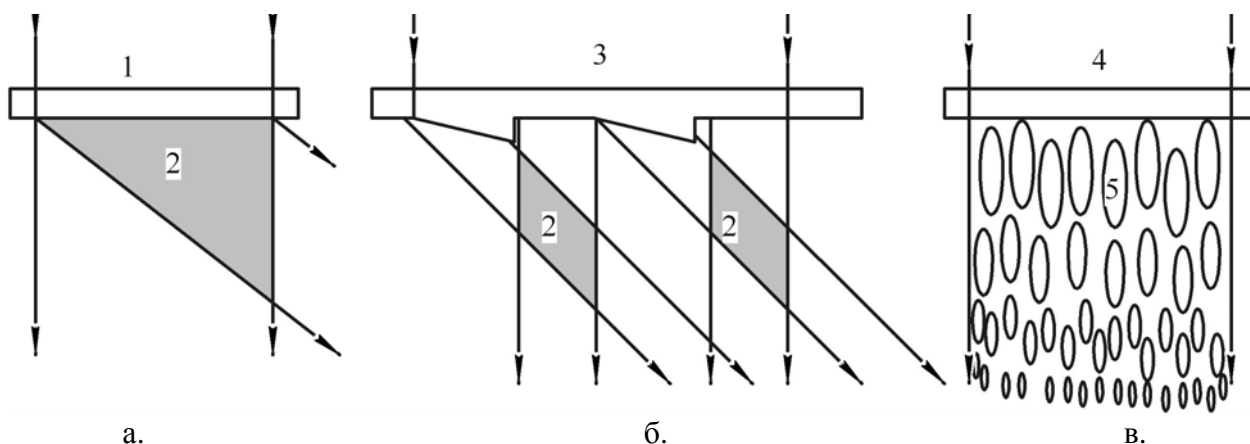


Рис. 4.13. Насадки з використанням: а – голограмного оптичного елемента, б – прозорої профільованої структури, як-то, лінза Френеля, в – розсіювач із заданою модуляцією коефіцієнту заломлення; 1 – голографічний оптичний елемент, 2 – інтерференційний об'єкт, 3 – профільована структура, 4 – розсіювач, 5 – спекли

Як вже було сказано, просторова структура лазерного випромінювання усередині біологічних тканин слабо залежить від структури променя, що падає, а в основному визначається структурою самих тканин. Визначити мікроскопічні оптичні характеристики такої нав'язаної структури безпосередньо в тканинах досить складно, і думки різних авторів з цього питання розходяться [142], крім того, в різних тканинах вона може істотно розрізнятися. Неочевидно, що ця структура оптимальна для Нілі-дії. Якби вдалося штучно сформувати структуру не лише оптимальну, але і стійку, таку, що зберігається в тканинах на значному протязі часу, то це істотно посилює б ефект Нілі-дії. Цікаві можливості в цьому напрямі відкриваються при використанні сингулярних пучків, які вже застосовуються у біології в якості оптичних пінцетів, оскільки вони не лише дозволяють захоплювати і переміщати мікрочастки, але і обертати їх.

Для генерації сингулярних пучків використовують синтезовані голограми, які мають у своїй структурі характерну вилочку (рис. 4.14). Початковий пучок не має особливостей, в першому порядку дифракції пучки мають топологічний заряд  $\pm 1$ , в другому  $\pm 2$  і так далі.

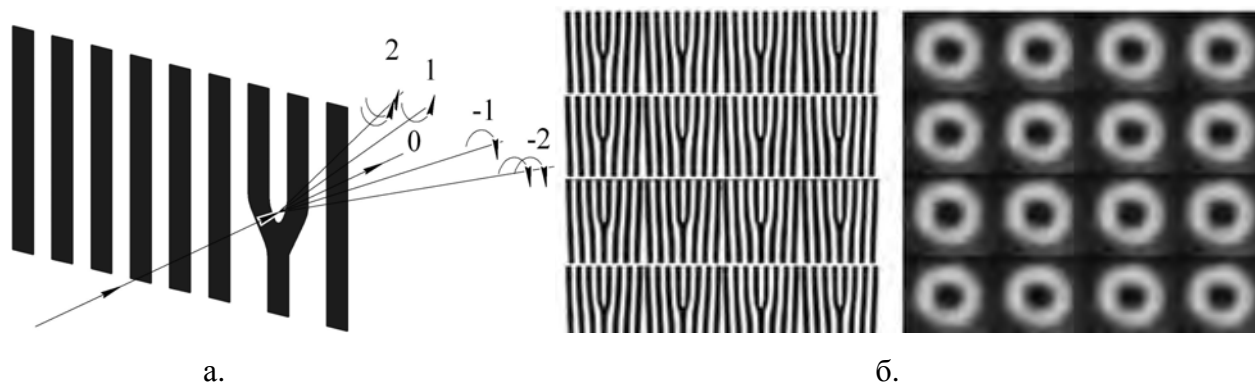


Рис. 4.14. Схема генерації сингулярних пучків за допомогою синтезованої голограми (а) та структура мультівихрової голограми та синтезованого за її допомогою мультівихрового пучка (б)

У НДІ фізики Одеського національного університету ім.І.І.Мечнікова запропоновано синтезувати голографічний оптичний елемент з мультівихровою структурою (рис. 4.14). У мультівихровому пучку, сформованому з його допомогою, усі вихори матимуть один знак, отже, вони не анігілюватимуть, а структура мультівихрового пучка повинна мати дуже велику стійкість навіть при поширенні в каламутних середовищах. Ці положення потребують експериментальної перевірки, але, можливо, саме такі мультівихрові елементи виявляться найбільш ефективними генераторами пучків для Нілі-терапії.

Єдиний недолік синтезованих голограм – це те, що вони є тонкими і амплітудними, тому дифракційна ефективність їх у край невелика (близько 3%). Проте фахівцями інституту розроблена методика їх перезапису на об'ємні голографічні реєструвальні середовища. Отримувані таким чином голограми стійкі, переважно фазові, їх ефективність досягає 80%, тобто вони цілком придатні для практичного застосування [143].

#### 4.4. Сучасні методи електронної мікроскопії

Особливостями сучасних засобів електронної мікроскопії є можливість отримувати високоточні зображення досліджуваних об'єктів з просторовою роздільною здатністю порядку одиниць нанометрів, а також проводити



масенергетичний аналіз поверхневого складу речовини.

Розглянемо основні марки сучасних пристроїв електронної мікроскопії з наведеними вище перевагами.

*Електронний мікроскоп Titan 80-300, що працює на просвітлення з атомним розділенням.* Сучасний електронний мікроскоп Titan™ 80-300, що працює на просвіт, дає зображення наноструктур на субангстремному рівні. Даний пристрій працює в діапазоні 80...300 кВ з можливостями корекції сферичної аберації і монохроматичності. Цей електронний мікроскоп відповідає жорстким вимогам максимальної механічної, теплової і електричної стабільності, так само, як точним юстируванням вдосконалених компонентів, розширює можливості спектроскопії при вимірі заборонених енергетичних зон і електронних властивостей і дозволяє користувачеві отримати чіткі зображення меж розділу і якнайповніше інтерпретувати отримані дані.

*Електронний мікроскоп JEOL JEM-3010, що працює на просвітлення 300-кіловольтний аналітичний електронний мікроскоп високої точності і надвисокого розділення дозволяє спостерігати зображення на атомарному рівні та прицільно аналізувати зразок.* У цьому мікроскопі використано багато нових розробок, у тому числі компактна електронна гармата на 300 кВ, освітлювальна система з п'ятьма лінзами. Використання вбудованого іонного насоса забезпечує чистий і стабільно високий вакуум. Роздільна здатність по точках в 0,17 нм та прискорююча напруга 100...300 кВ забезпечує збільшення приладу  $\times 50... \times 1500000$ .

*Електронний мікроскоп JEOL JEM-3000FasTEM, що працює на просвітлення з польовою емісією.* Електронний мікроскоп, що працює на просвіт, обладнаний електронною гарматою високої яскравості з підігрівним катодом на польовій емісії, що має підвищену стабільність струму емісії. Дозволяє безпосередньо спостерігати деталі атомної будови і аналізувати окремі атомні шари. Електронна гармата з підігрівним катодом на польовій емісії, понад усе відповідна для аналізу нанообластей, забезпечує струм зонду 0,5 нА при його

діаметрі 1 нм та 0,1 нА при 0,4 нм. Дозвіл по точках в 0,17 нм та прискорююча напруга 100...300 кВ забезпечує збільшення приладу  $\times 60... \times 1500000$

*Електронний мікроскоп JEOL JEM-2100 LaB<sub>6</sub>, що працює на просвітлення.* Дозволяє не лише отримувати зображення на просвітлення і картини дифракції, але і включає комп'ютерну систему контролю, яка може об'єднувати ТЕМ, облаштування отримання зображень в режимі сканування (STEM), енергодисперсійний спектрометр (JED-2300T) і спектрометр енергетичних втрат електронів (EELS) у будь-яких комбінаціях.

Висока роздільна здатність (0,19 нм при 200 кВ на катоді LaB<sub>6</sub>) досягається завдяки стабільності високої напруги і струму пучка, разом з чудовою системою лінз. Нова структура рами колони мікроскопа м'яко зменшує ефект вібрації приладу. Новий гоніометричний столик дозволяє позиціонування зразка з точністю до нанометрів. Комп'ютерна система контролю мікроскопа забезпечує підключення до інших комп'ютерів і обмін інформацією між ними.

У науково-дослідній лабораторії ІВМ в Каліфорнії створений мікроскоп, графічна роздільна здатність якого в 100 млн. разів перевищує роздільну здатність сучасних магнітно-резонансних томографів, які застосовуються в лікарнях. Як розповіли в підрозділі ІВМ Research, новий мікроскоп створений для проведення комплексних тривимірних досліджень на атомному рівні.

Розробники системи пояснюють, що вона може бути використана для детального дослідження захворювань, а також для створення нових медичних препаратів: вірусів, бактерій, протеїнів і різних біологічних елементів.

Рік тому фізики з Національної лабораторії ім.Лоренца в США почали у своїх дослідках використовувати щонайпотужніший у світі мікроскоп – 4-метровий електронний мікроскоп ТЕАМ (Transmission Electron Aberration – Corrected Microscope) для створення тривимірних атомних структур. За словами Пітера Денеса, проектного менеджера ТЕАМ, мікроскоп дозволяє побачити структури в сотні разів дрібніше, ніж дозволяють побачити оптичні мікроскопи.

ІВМ говорить, що її розробку по роздільній здатності можна порівняти з

ТЕАМ, проте вона основана на технології форсованої магнітно-резонансної мікроскопії. Ця технологія здатна виявляти дрібні магнітні поля будь-яких фізичних об'єктів. Крім того, була використана нова техніка для створення високоякісних знімків, які дозволяють розгледіти поверхню на атомарному рівні.

#### 4.5. Акустична мікроскопія

Широке застосування в сучасних технологіях нано- і мікроструктурованих матеріалів, передусім композитів, привело до істотного підвищення вимог на просторової роздільної здатності діагностичної та виміральної апаратури. Для контролю і дослідження подібних матеріалів звичайні методи ультразвукового (УЗ) неруйнівного контролю вигідно замінювати технікою УЗ візуалізації високого дозволу. Поліпшення дозволу в цьому випадку домагаються за рахунок застосування ультразвуку, що фокусується. Ультразвукові системи візуалізації високого розділення привабливі завдяки можливості спостерігати мікроструктуру в об'ємі непрозорих об'єктів і вимірювати пружні, в'язкі та релаксаційні властивості малих включень. Принципова схема фотоакустичного мікроскопу (ФА) наведена на рис. 4.22. На рис. 4.23 наведено фрагменти підповерхневого зображення мікрозварювання алюмінієвої фольги з кремнієвою

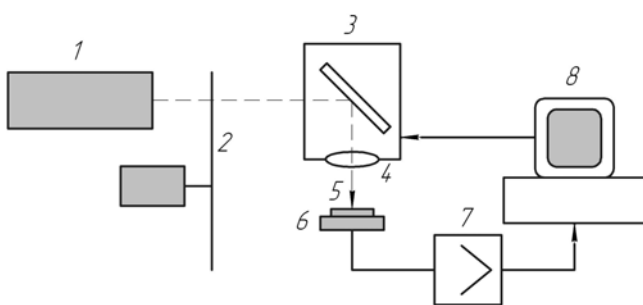


Рис. 4.22. Принципова схема ФА-мікроскопу:

- 1 – лазер неперервного випромінювання;
- 2 – модулятор; 3 – сканер; 4 – об'єктив;
- 5 – зразок; 6 – п'єзокераміка; 7 – підсилювач;
- 8 – комп'ютер

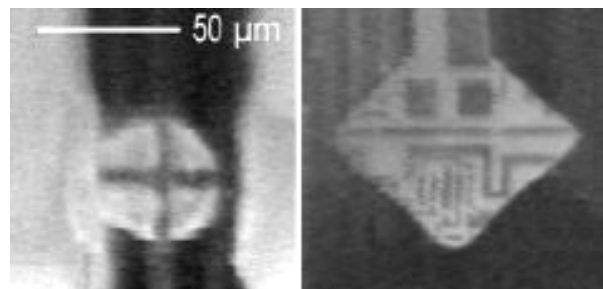


Рис. 4.23. Фрагменти підповерхневого зображення мікрозварювання алюмінієвої фольги з кремнієвою основою мікросхеми

основою мікросхеми, які візуалізовані через оптично-непрозорий підповерхневий шар за допомогою ФА мікроскопу. Хрестовина на мікрозварюванні – точка прикладення ультразвукового жала, яким здійснюється зварювання.

Принципи візуалізації високого розділення за допомогою акустичних хвиль полягає в наступному. Пучок, що фокусує, створюється в імерсійній рідині ультразвуковою фокусувальною системою – акустичною лінзою або фокусувочим випромінювачем (рис. 4.24).

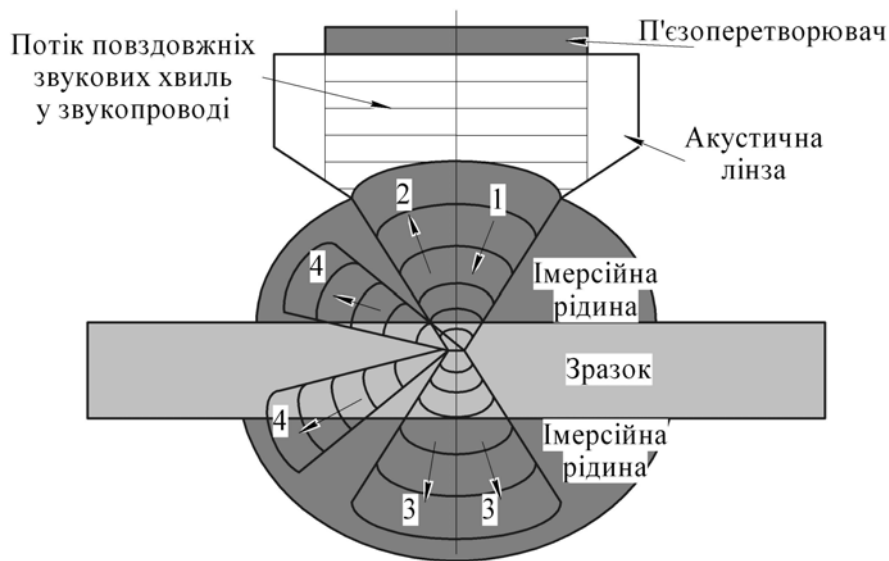


Рис. 4.24. Схема взаємодії ультразвукового пучка, що фокусує з об'єктом:

- 1 – пучок, що фокусує; 2 – відбитий пучок; 3 – випромінювання, що проходить зразок;  
4 – розсіяне або дифрагване випромінювання

Акустична лінза є звукопроводом, який зроблений з матеріалу з досить високою швидкістю поширення поперечного звуку (кварц). На одному з торців звукопроводу є сферичне поглиблення. Увігнута сферична поверхня є заломлюючою – вона збирає в імерсійній рідині випромінювання, що падає. Ультразвук збуджується п'єзоперетворювачем, нанесеним на інший кінець звукопроводом.

Зі збільшенням кутової апертури  $Q_m$  збільшується латеральне розділення – зменшується радіус ультразвукової плями  $a$ ; одночасно зменшується довжина  $b$  фокальної перетяжки – падає глибина проникнення зондувального

випромінювання в об'єкт і зменшується глибина різкості. Зменшення  $a$  та  $b$  з ростом кутової апертури  $Q_m$  відбувається за різними законами:

$$a = 0,61 \frac{\lambda}{\sin \Theta_m} \approx 0,6 \frac{\lambda}{\Theta_m};$$

$$b = 2 \frac{\lambda}{(1 - \cos \Theta_m)} \approx 4 \frac{\lambda}{\Theta_m^2}.$$

Для візуалізації мікроструктури в об'ємі об'єкту використовуються пучки, що фокусують з невеликою кутовою апертурою  $Q_m = 8^\circ \dots 20^\circ$ , що мають досить високий латеральний дозвіл:  $a \sim (2 \dots 3)\lambda$  і значною довжиною фокусу  $b \sim (35 \dots 150)\lambda$ .

Просторова структура зонduючого пучка задається кутовою апертурою  $Q_m$ . Особливе значення має фокальна область пучка, що сходиться, та яка характеризується радіусом  $a$  фокальної перетяжки (радіусом ультразвукової плями) і довжиною фокальної перетяжки  $b$  (рис. 4.25).

Радіус фокальної перетяжки  $a$  визначає латеральне розділення; довжина  $b$  дає глибину різкості при фіксованому положенні акустичної лінзи над об'єктом.

У скануючому акустичному мікроскопі зображення виникає як відображення сукупності сигналів, що приймаються після взаємодії ультразвукового пучка, що фокусує, з досліджуваним об'єктом в різних точках поверхні або об'єму об'єкту. Варіації параметрів сигналу (амплітуди, фази, часу прибуття сигналу), пов'язані з локальними значеннями акустичних параметрів зразка (щільністю, пружністю, в'язкістю) і його геометрією, визначають структуру і контраст акустичного зображення. Параметри прийнятого сигналу (амплітуда,

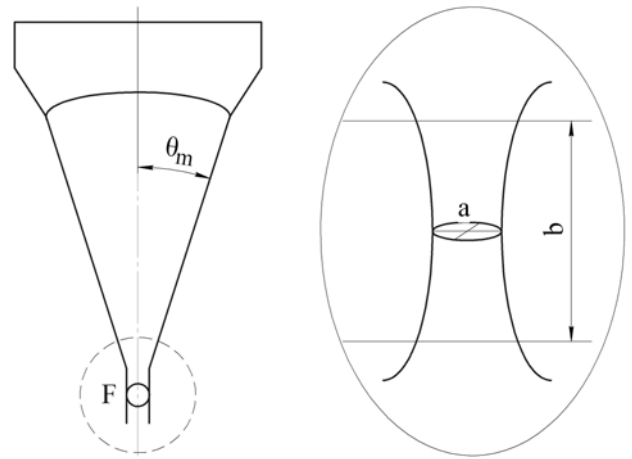


Рис. 4.25. Просторова структура фокальної області сфокусованого ультразвукового пучка з кутовою апертурою  $2Q_m$ :  
 $a$  – діаметр фокальної плями;  
 $b$  – довжина фокальної перетяжки

фаза, час прибуття тощо) вимірюються і запам'ятовуються в пам'яті процесора разом з координатою точки, в якій вимір проводився. Взаємне положення лінзової системи і зразка змінюється за рахунок механічного сканування, і процес повторюється в наступній точці. Зібраний масив даних відображається на екрані дисплея у вигляді акустичного зображення.

Основним типом акустичних мікроскопів, використовуваних на практиці, нині є акустичні мікроскопи на віддзеркалення.

Положення і товщина площини зображення контролюються електронним чином за допомогою системи електронних ключів (так званих електронних воріт), що управляють, за допомогою яких і здійснюється прийом імпульсів відлуння із глибини в об'ємі зразка. Ідеальне розділення по глибині виходить при використанні зондуючого моноімпульсу тривалістю в один або два напівперіоди.

У відбивній акустичній мікроскопії для дослідження структури і властивостей матеріалів використовуються різні режими роботи мікроскопа – осцилограми відбитого сигналу (А-скани), а також акустичні зображення у вигляді В-сканів та С-сканів.

При одновимірному скануванні лінзової системи сигнали, прийняті з різної глибини, отримують акустичне зображення поперечного перетину об'єкту площиною, перпендикулярною до його передньої поверхні (режим В-сканування). По осі абсцис на В-сканах відкладається просторова координата уздовж напрямку сканування, по осі ординат – час пробігу пробного імпульсу до перешкоди і назад. В-скани є просторовою розгорткою ехограм уздовж напрямку одномірного сканування акустичного об'єктиву і не є в повному розумінні слова акустичними зображеннями поперечних перерізів зразка. Вони складаються з просторових траєкторій сигналів відлуння і можуть включати траєкторії не лише при відображенні пробного сигналу від задньої стінки об'єкта, але і при віддзеркаленні від елементів внутрішньої структури, у тому числі і від дефектів. Крім того, можливе спостереження на В-сканах різких зламів і стрибків або, навпаки, поступових викривлень траєкторій сигналів відлуння навіть для

плоскопаралельних зразків, обумовлених різкими або, відповідно, плавними градієнтними змінами пружних властивостей досліджуваного матеріалу. Дефекти відображаються на акустичному зображенні у вигляді світлих траєкторій сигналів, відбитих від цих дефектів.

Аналіз знімків, отриманих на сполучених кремнієвих підкладках, які надалі будуть формувати структуру «кремній-на-ізоляторі» в режимі С-сканування, дає можливість зробити висновок, що за допомогою УЗМ можна проводити контроль, що дозволяє виявити сполучені та несполучені області на межі розділу двох кремнієвих пластин.

Так, мікроскоп описаний в роботі [144] призначений для неруйнівного контролю якості мікрозварних з'єднань в кремнієвих мікросхемах. Його основні технічні характеристики:

Поле сканування	від 50×50 мкм до 500×500 мкм
Діапазон частот модуляції	150...1500 Гц
Роздільна здатність	5...7 мкм
Час сканування повного поля	100...500 с

#### **4.6. Маніпуляція окремими атомами та просторове копіювання нанометричних структур**

Для переходу від мікро- до нанотехнологій виробництва матеріалів і виробів на їх основі (тобто створення макроскопічних продуктів на основі генеративного складання на рівні атомів і молекул), рис. 4.26, а, недостатньо тільки зменшення розмірів елементів, потрібне досягнення прецизійності у виготовленні, тобто створення методик маніпуляції елементарними об'єктами нанотехнологій з метою отримання виробів із заздалегідь заданими функціональними властивостями.

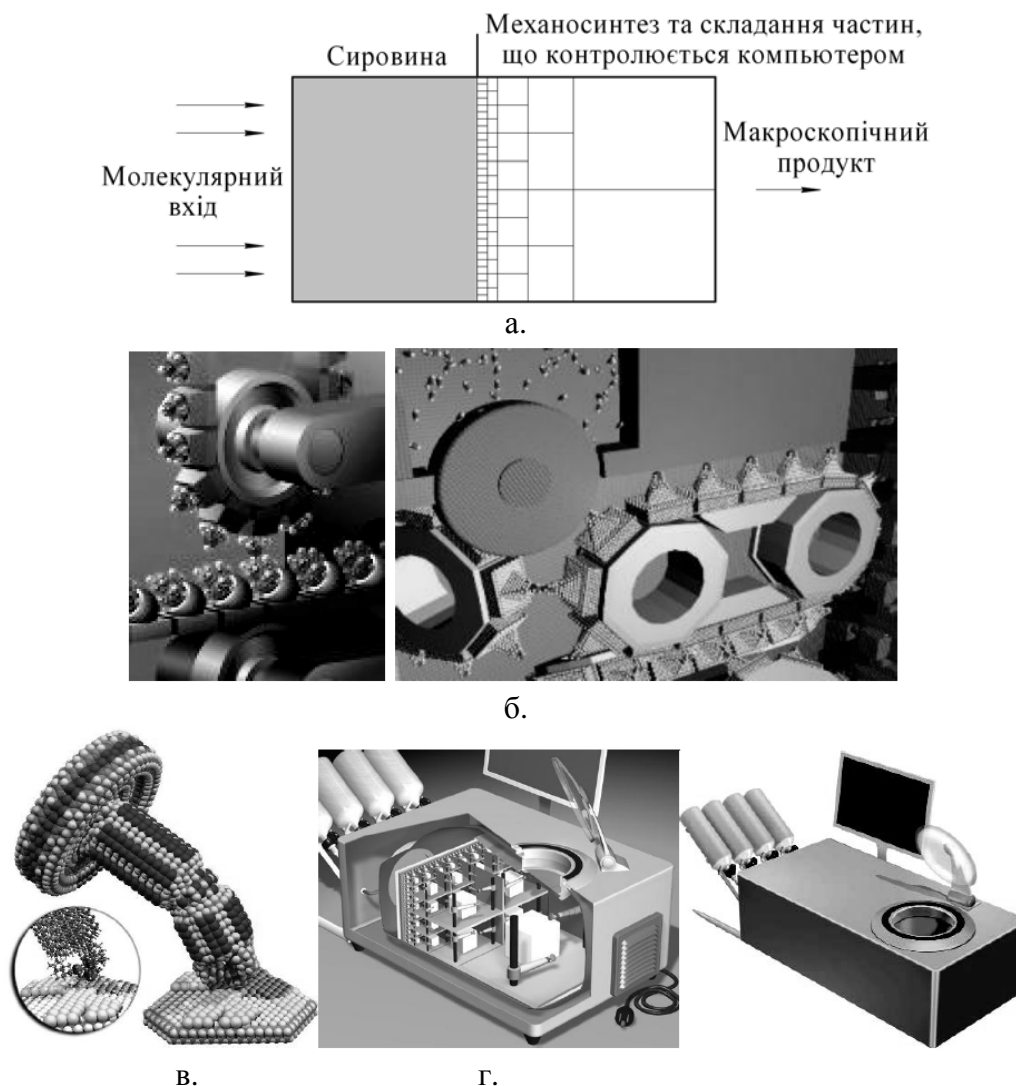


Рис. 4.26. Атомно-молекулярне складання виробів за допомогою асемблера: а – схема процесу генеративного складання продукції на нанорівні; б – передбачувана виробнича лінія наноскладання; в – наноманіпулятор; г – можливий вигляд нанофабрики

Унікальне вирішення проблеми маніпулювання індивідуальними атомами і молекулами для виробництва нарощуванням продуктів із заданою атомарною структурою запропонував американський футуролог Е.Дрекслер (англ. K.E.Drexler) (1986 р.). Згідно з його ідеєю, для здійснення атомно-молекулярного складання потрібен робот-складач (асемблер, від англ. assemble – збирати). Асемблер – це молекулярна машина, яка може бути запрограмована будувати практично будь-яку молекулярну структуру або пристрій з простіших хімічних будівельних блоків, тобто по-атомним складанням, рис. 4.26, б-г.



Головне завдання асемблера – з'єднання атомів і молекул у певному порядку. Він повинен вміти будувати наносистеми будь-якого призначення – двигуни, верстати, обчислювальні пристрої, засоби зв'язку і так далі, аж до самокопіювання. Асемблер включає нанокomp'ютер, комплекс наноманіпуляторів та наносенсорів. Проте, незважаючи на геніальну ідею, сьогодні промислових наномашин-асемблерів, здатних створювати реальні функціональні матеріали, не існує. Однією з причин неможливості реалізації цієї ідеї є наявність інтерфейсу «людина-комп'ютер-маніпулятор», тому сама процедура складання не може бути автоматизована на нанорівні. Можливо, в майбутньому буде отримана система «нанокomp'ютер-наноманіпулятор», і процес складання зможе бути здійснений без участі людини (експерти прогнозують це у другій половині ХХІ ст). Нині процес конструювання нарощуванням структур за рахунок маніпуляції окремими атомами можливий за допомогою скануючих зондових мікроскопів (СЗМ) – основного інструменту дослідження нанорозмірних структур [145]. Виготовлення наноструктур, нанопристроїв за допомогою СЗМ називають *механічним синтезом* (*механосинтезом*).

В даному випадку нанооб'єктами – окремими атомами або окремими молекулами – можна маніпулювати за допомогою зонду, який забезпечує захват окремих атомів та перенесення їх в нові позиції, тобто реалізує атомарне складання. Таким чином, СЗМ дозволяють конструювати необхідні наноструктури на атомарному рівні, крок за кроком додаючи необхідні атоми, «вирощуючи» об'єкт. Ця методика дістала назву атомного перемикання (англ. atomic switch). Спочатку необхідні атоми осаджують на основу, а потім за допомогою голчастого електроду робиться атомне складання нарощуванням за задалегідь наміченою програмою. До речі, напис «ІВМ» з 35-ти атомів інертного газу ксенону Хе на поверхні монокристала нікелю, що зайняла 22 години, стала своєрідним рекордом в методах мініатюризації запису «тексту» і першою практичною демонстрацією можливості атомного складання матеріалу в 1989 р., рис. 4.27, а, була виконана саме цим методом.

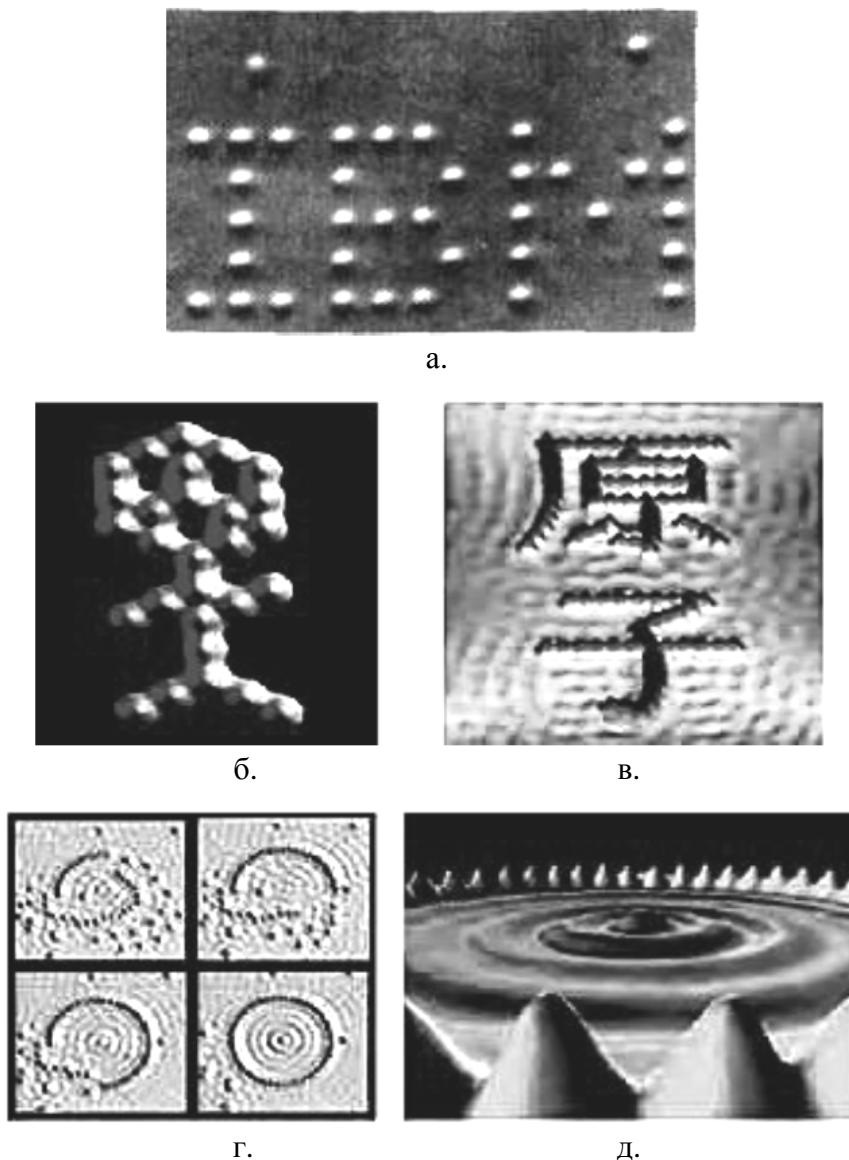


Рис. 4.27. Перша демонстрація атомного складання (а) та «нанофайн» сьогодні (б-д): б – «танцюючий чоловічок», викладений молекулами монооксиду вуглецю; в – ієрогліфи, викладені атомами заліза на поверхні міді; г – по-атомне складання «квантової загороди» для електрона з 48 атомів заліза на поверхні кремнію; д – в зібраній «загороді» видно стоячі хвилі електронної щільності захопленого пасткою електрона – «квантова яма»

Розглянемо процес механосинтезу за допомогою скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) детальніше. Для реалізації атомного складання за допомогою СТМ здійснюють перехід роботи мікроскопу з режиму прочитування зображення (низькі значення тунельного струму та різниці потенціалів, досить велика відстань від вершини вістря зонду до поверхні) в режим взаємодії (маніпуляції), який

супроводжується зменшенням відстані між зондом і атомом, вибраним для переміщення, рис. 4.28. Припустимо, що на поверхні матеріалу є адсорбований атом (під адсорбцією розуміють поглинання речовини з газового або рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла або рідини), що утримується в певній позиції тими або іншими зв'язками, наприклад, електростатичними, Ван-дер-Ваальсовими, з атомами основи, рис. 4.28, а. Коли в процесі сканування зонд підходить до цього атома, його траєкторія спотворюється (рис. 4.28, а), що і служить джерелом інформації про рельєф поверхні. На певній відстані між вістрям і адсорбованим атомом сили взаємодії між ними починають перевищувати сили, що зв'язують атом з поверхнею, так що вістря тягне атом за собою, рис. 4.28, б.

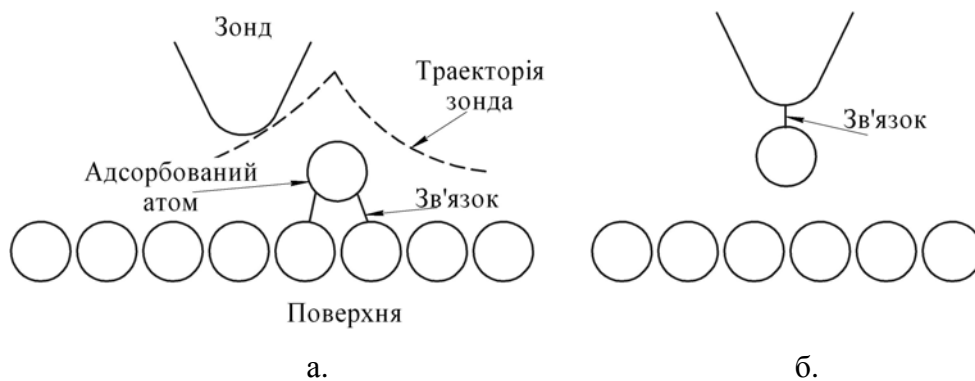


Рис. 4.28. Ілюстрація траєкторії вістря зонду СТМ над адсорбованим на поверхні матеріалу атомом: а – режим зображення (вістря зонду не контактує з поверхнею, але розташовується досить близько для отримання зображення); б – режим маніпуляції (вістря зонду розташоване так близько до поверхні, що між ним і адсорбованим атомом виникають сили зв'язку)

Захоплений атом можна залишити у будь-якій точці поверхні шляхом збільшення відстані між вістрям та основою.

Процеси захоплення і скидання атому із зонду можна зробити надійнішими шляхом зміни прикладеної до нього напруги. Адсорбовані на поверхні матеріалу атоми можна у такий спосіб перегрупувати та по-атомно будувати на поверхні різні наноструктури. Можливе використання двох основних способів маніпуляції

атомами за допомогою зонду СТМ – горизонтального (атом «перекочується» зондом по поверхні) і вертикального (атом «відривається» від поверхні), рис. 4.29. Перший режим простіше в реалізації, проте другий не має жорстких вимог до чистоти поверхні і може бути застосований, наприклад, для створення квантових наноструктур для мікроелектроніки – ям, дртинок, тощо.

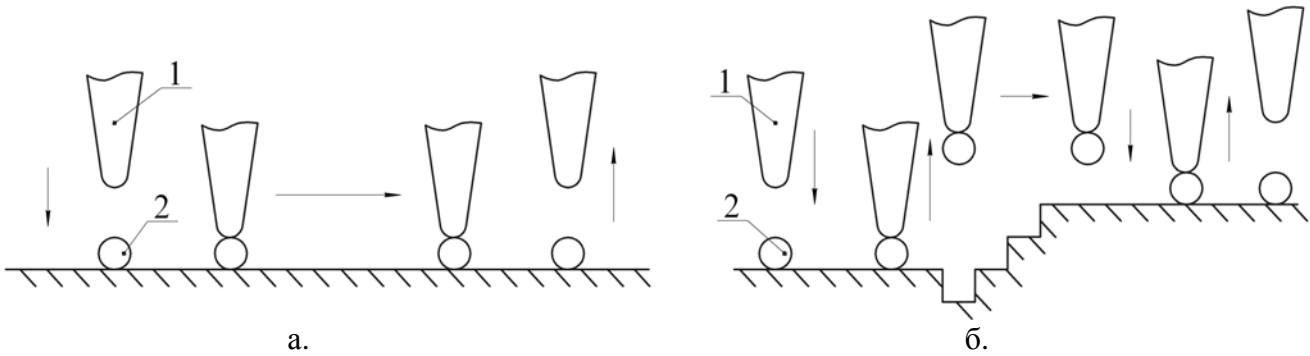


Рис. 4.29. Основні способи маніпуляції атомами за допомогою зонду СТМ: а – горизонтальний; б – вертикальний

Сьогодні за допомогою основних інструментів нанотехнологій – СЗМ досягнуті істотні успіхи по атомарному складанню шляхом захоплення окремих атомів і перенесення їх в задану позицію, тобто шляхом формування поверхні із заданими структурою та властивостями. Деякі приклади формування поверхневого шару за допомогою СЗМ (приклади «атомного дизайну») наведені на рис. 4.27, б-г. Використання СЗМ для локального перенесення атомів є, мабуть, єдиним шляхом отримання граничної мініатюризації при створенні нанопристроїв. За допомогою СЗМ можлива маніпуляція не лише атомами, але й молекулами, в тому числі біологічними, а також фулеренами, вуглецевими нанотрубками. Технологія конструювання поверхні за допомогою скануючого зонду шляхом переміщення окремих атомів або молекул при послідовному нарощуванні об'єкту дуже «елегантна» і демонстративна, застосовна при наукових дослідженнях, проте занадто дорога і тривала для промислового застосування і побудови масивного матеріалу з атомів. Тому СЗМ-маніпуляції не можуть доки що вважатися технологією, придатною для великомасштабного

виробництва наноструктур. Навіть при складанні з нереально високими швидкостями  $10^6$  атомів/с знадобиться приблизно  $10^{17}$  с для побудови жмені корисного матеріалу. Проте, механосинтез вже знайшов цілий ряд практичних застосувань в мікроелектроніці (нанолітографії), в інформаційних технологіях, у біотехнології, у фундаментальних фізичних дослідженнях. Ці роботи знаходяться в самій початковій стадії розвитку, і знадобиться ще багато зусиль для доведення методів механосинтеза до рівня промислового виробництва. Можливості СЗМ при створенні структур на атомно-молекулярному рівні не обмежуються атомною зборкою. За допомогою цих пристроїв, зокрема, СТМ, можливо також використання інших фізичних ефектів (наприклад, локального розігріву, локальної пластичної деформації, випару окремих атомів та їх комплексів, тобто масоперенесення і так далі). Це дозволяє реалізувати наступні методи створення (модифікації) наноструктур:

- термодифузійне перенесення, тобто перехід часток від гарячішої поверхні до холоднішої при наближенні джерела частинок до основи на відстані біля 5 нм у присутності електричного поля;
- механічний метод (нанодряпання), який оснований на здійсненні контакту між голкою та основою і формуванні нанорельєфа, тобто використанні голчастого електроду як мікромеханічного інструменту, здатного створювати на поверхні основи поглиблення діаметром від 2 нм і глибиною від 2 до десятків нанометрів;
- метод польової нанодифузії – створення сильних електричних полів між голкою та основою з додатковою стимуляцією локальним розігріванням, що забезпечує формування локального рельєфу;
- метод зміни фазового складу шляхом прикладання сильного електростатичного поля і протікання тунельного струму, що забезпечує модифікацію матеріалу без зміни профілю його поверхні.

Усі перераховані методи зондової нанотехнології, що реалізуються з атомарною точністю, включаючи атомарне складання, перспективні, передусім, для такого практичного застосування, як, наприклад, формування поверхні носіїв

інформації шляхом топологічних, хімічних та структурних локальних перебудов поверхні з гранично досяжною точністю  $\sim 10^{-10}$  м. Щільність запису інформації, здійсненої за допомогою методів СЗМ, оцінюється як  $10^{12} \dots 10^{14}$  біт/см<sup>2</sup>, що істотно вище, ніж щільність запису в цифрових лазерних дисках ( $10^8$  біт/см<sup>2</sup>) і тим більше в магнітних ( $10^6 \dots 10^7$  біт/см<sup>2</sup>).

#### **4.7. Принципи та засоби самоорганізації та самоскладання в нанотехнологіях**

Нині йде інтенсивний пошук нових принципів, технологій і методик, що дозволяють створювати тривимірно впорядковані структури з наноб'єктів на промисловому рівні. Досить перспективними і реальними для практичного застосування являються технології створення наноб'єктів за принципом нарощування «знизу-вгору», які ґрунтуються на явищі самоскладання та принципі самоорганізації.

Під самоскладанням (англ. self-assembly) розуміють здатність атомів і молекул за певних умов мимоволі з'єднуватися в наперед задані молекулярні утворення. Принцип самоорганізації припускає колективну взаємодію атомів із створенням складних впорядкованих структур на більш високому ієрархічному рівні організації, ніж той, який спостерігався в початковій системі (створення складних впорядкованих структур з простіших). Самоорганізація включає взаємодію та інтеграцію, що обумовлюють колективну поведінку. Самоскладання, яке ґрунтується на принципі самоорганізації, є ідеальним варіантом створення матеріалів на атомно-молекулярному рівні, у тому числі формування поверхні із заданими властивостями. Процес самоскладання структур на нанорівні оснований на прагненні фізичної системи до термодинамічної рівноваги, тобто рушійною силою процесу в даному випадку є мінімізація вільної енергії в системі наночастинок. Мінімум енергії досягається при формуванні об'єктів, подібних до кристалів, з тією різницею, що роль атомів або молекулярних груп в таких утвореннях грають наночастинки. Безумовно, відмічена «мимовільність»

ініціюється технологом за рахунок певної дії на систему. На відміну від поетапних методів організації системи при по-атомній зборці дія спрямована не на конкретну частку (атом), а на усе відразу. Необхідну структуру не треба вибудовувати «вручну», поміщаючи нанооб'єкти в необхідні точки простору один за іншим; створювані умови такі, що нанооб'єкти роблять це самі й одночасно. Самоскладання досить широко поширене в природі (ріст коралів, черепашок, зубної емалі, формування сніжинок, опалів). Структура усіх тканин визначається їх самоскладанням з клітин, структура самих клітин визначається самоскладанням з окремих молекул і так далі. Прикладом систем, що самоорганізуються, можуть бути також шестикутні бджолині стільники, колективна поведінка мурашок, риб, птахів.

Механізм самоскладання та самоорганізації наносистем в природі підштовхнув дослідників до спроби скопіювати його принципи для побудови штучних наноструктур. Інтерес до процесів самоскладання та самоорганізації частинок обумовлений, передусім, тим, що якщо самі по собі наночастинки представляють переважно академічний інтерес, то їх ансамблі – це потенційні робочі елементи певних пристроїв. При цьому відкривається можливість створення принципово нового покоління нанопристроїв, багаторівнева архітектура яких базується саме на властивому наночастинкам властивості мимоволі об'єднуватися у впорядковані ансамблі. Будівельними елементами при самоскладанні є вже не окремі атоми, а компонувальні елементарні блоки – нанокластери, що складаються з групи пов'язаних атомів або молекул з розмірами до 100 нм. Це дуже важливий момент, оскільки побудова речовини на рівні атомного складання, як вже вказувалося, дуже неефективно і вимагає досить тривалого часу. При цьому головною метою самоскладання є створення з нанорозмірних елементів макро- та мезоскопічних структур. Передбачається, що саме самоскладання стане переважним методом створення великих наноструктурних масивів, таких, як комп'ютерні пристрої, що запам'ятовують, і логічні схеми. При самоскладанні наноконструктор виводить певні наноблоки на

поверхню або на раніше зібрану наноструктуру. Потім молекули вирівнюють себе в певних положеннях, іноді формуючи слабкі зв'язки, наприклад, водневі або Ван-дер-Ваальсові, а іноді – сильні ковалентні зв'язки, мінімізуючи загальну енергію. Залежно від характеру взаємодії між частками (електростатичні, капілярні, Ван-дер-Ваальсові сили, біоспецифічне розпізнавання) і поставленої мети використовують різні методи конструювання впорядкованих структур з наночастинок. При цьому створюють як двовимірні, так і тривимірні ансамблі частинок, пористі структури, агрегати частинок специфічної форми, композиційні матеріали.

Подібно до атомів в кристалах, наночастинки (кластери, «суператоми») також здатні спонтанно збиратися у впорядковані сполуки та формувати впорядковані масиви. Чим однорідніші початкові наночастинки, тим «правильніше» їх упаковка в масиві. Теорія та експеримент в цій області показують, що структурно-упорядковані матеріали мають характеристики, істотно більш високі, ніж аналогічні композиції з хаотичним розташуванням частинок. Крім того, структурний порядок наночастинок у ряді випадків ініціює появу якісно нових властивостей матеріалу. Саме на основі впорядкованих наноструктур можливе створення оптоелектронних пристроїв, фотонних матеріалів, біосенсорів, носіїв пам'яті нового покоління, феромагнітних матеріалів і так далі. Тип організації наночастинок і структура масиву, що утворюється, залежать від умов синтезу, діаметру часток, природи зовнішньої дії на структуру. Явища утворення впорядкованих структур та самоорганізації відбуваються зазвичай як відгук складної системи на сильну зовнішню дію. Для створення особливих умов, при яких в конкретній системі відбувається самоскладання, можуть бути використані гравітаційне, електричне або магнітне поле, капілярні сили, явище змочування компонентів системи та інші прийоми, рис. 4.30.

Створювати структури, що «самоорганізуються», можна не лише з використанням однорідних, але й різнорідних наночастинок з певним співвідношенням їх розмірів. Синтезовані двох- та тривимірні масиви



нанокристалів Pt, Pd, Ag, Au, Fe, Co, складні організовані структури, подібні до атомних решіток кристалічних з'єднань.

Використання «модульного самоскладання» різних за природою наночастинок є основою нової технології створення композитів з самих різних речовин та матеріалів. Програмне управління модульним самоскладанням дозволяє отримувати вироби заданої форми, що, безумовно, є дуже перспективним для практичного застосування з метою виготовлення складних за формою виробів, у тому числі деталей машин і приладів.

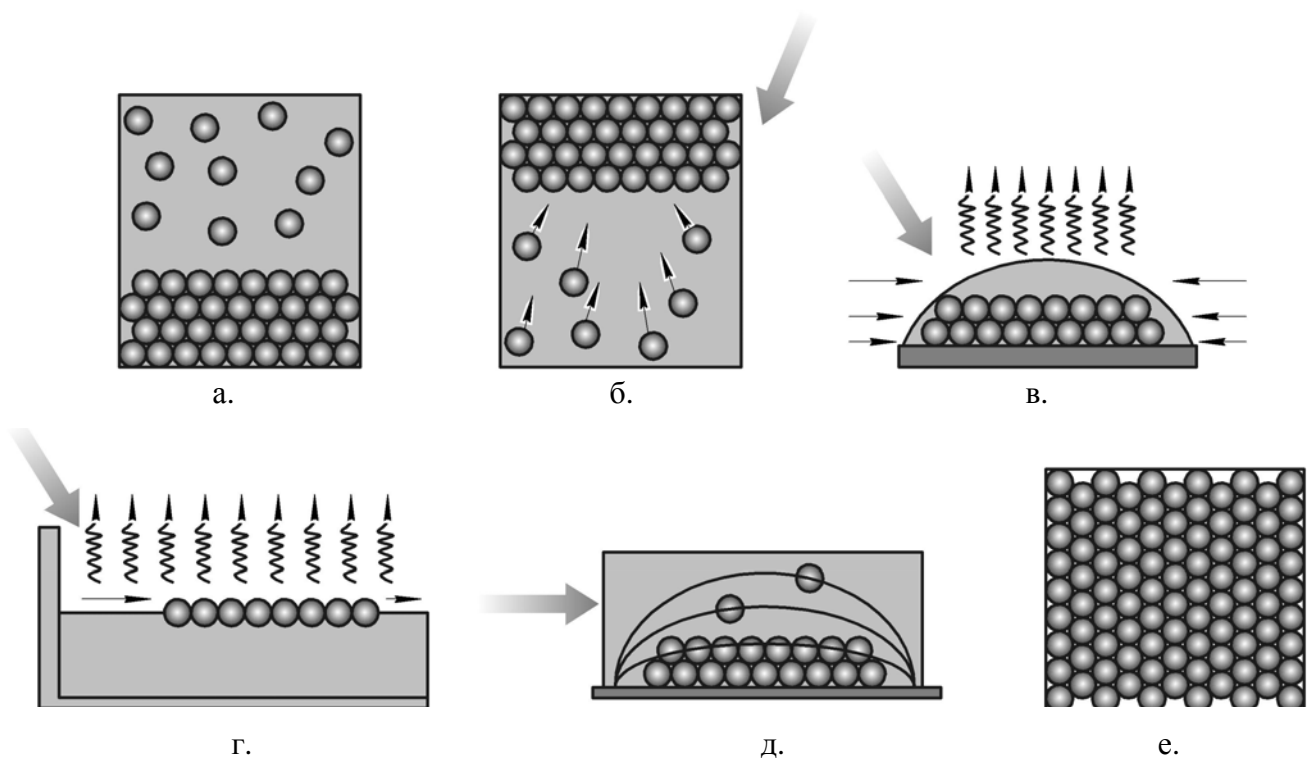


Рис. 4.30. Самоскладання під дією гравітаційного поля (а), капілярних сил (б), сил поверхневого натягнення (в, г), електричного поля (д); е – впорядкована структура, отримана самоскладанням

Самоскладання є основою принципово нової перспективної технології майбутнього – молекулярної електроніки, метою якої є створення електронних пристроїв, комп'ютерів, дисплеїв на основі окремих молекул.

Структури, що самоскладаються, можна використати також для формування поверхневих шарів і матеріалів з необхідними функціональними властивостями,

наприклад, з високою корозійною стійкістю, з високими гідрофільними або гідрофобними властивостями; з високою зносостійкістю, твердістю, з необхідними електричними та магнітними властивостями, з високими каталітичними властивостями тощо. Важливою є можливість застосування структур, отриманих самоскладанням, у біології і медицині. Деякі приклади «самоскладених» структур, наведені на рис. 4.31.

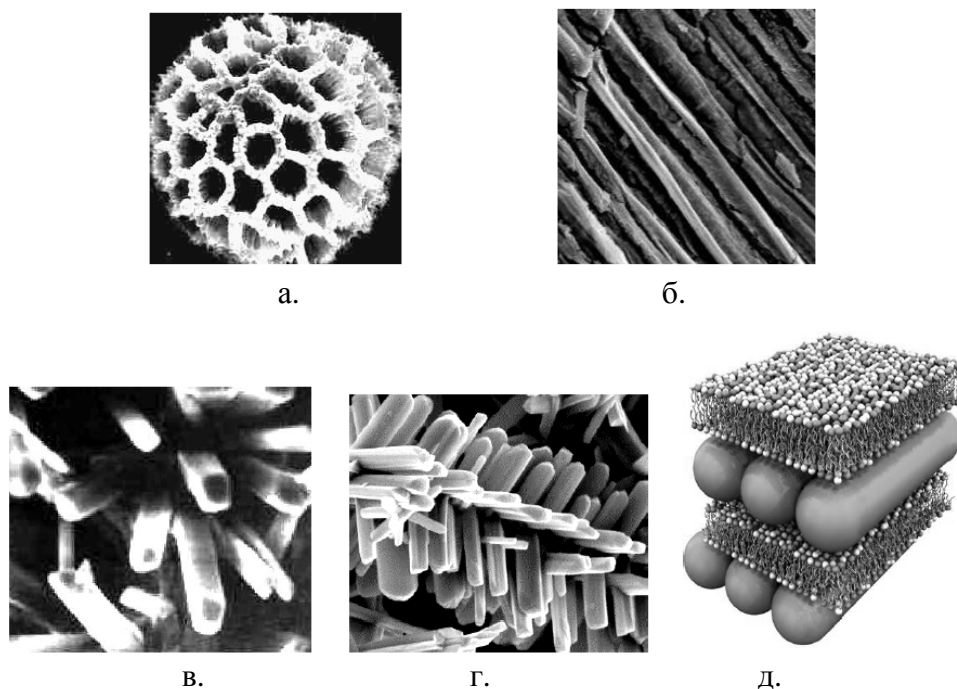


Рис. 4.31. Приклади структур, отриманих самоорганізацією та самоскладанням: а – керамічний носій каталізатора для різних хімічних процесів; б – кераміка з порожнистими каналами, яка може бути використана як компонент композиту, як носій каталізатору, а також як капілярне середовище для теплообмінників; в – ниткоподібні кристали для створення високоміцних композитів; г – масив самоупорядкованих «гіллястих» нанокристалів двох напівпровідників з різним типом провідності для створення термоелектричних елементів; д – шарувата біологічна структура, отримана на основі принципів самоорганізації та самоскладання, для застосування у біосенсорах та для точної доставки лікарських препаратів

Дослідження і застосування феномену самоскладання визнане ключовим напрямом розвитку нанотехнологій та магістральним напрямом технологічного розвитку в цілому.

Принцип молекулярного розпізнавання в процесах самоскладання.  
Фундаментальним принципом процесів самоорганізації та самоскладання є

молекулярне розпізнавання – виборча здатність однієї молекули притягуватися до іншої і зв'язуватися з нею за рахунок міжмолекулярних (нековалентних) сил. Молекулярне розпізнавання є одним з основних понять супрамолекулярної хімії (хімії «за межами молекул»), а отримувані складні ансамблі молекул називають супрамолекулярними структурами (терміни і основні поняття цього напрямку введені французьким хіміком Ж.-М. Леном (фр. Jean-Marie Lehn) в 1978 р., Нобелівська премія 1987 р.) [146]. Від звичайного зв'язування між молекулами молекулярне розпізнавання відрізняється селективністю і ґрунтоване на наявності у однієї молекули (рецептора) ділянки виборчого зв'язування з іншою молекулою (лігандом, субстратом) за типом «хазяїн-гість». Для цього рецептор і ліганд повинні проявляти комплемент, тобто структурно та енергетично відповідати один одному. Молекулярне розпізнавання як механізм «персональної ідентифікації» молекул припускає зберігання (на молекулярному рівні) і прочитування (на супрамолекулярному рівні) інформації. Саме тому воно відіграє важливу роль у біологічних системах (біосинтезі) і використовується для створення таких складних структур, як ДНК, білкові структури і так далі.

Одним з найбільш перспективних напрямів реалізації молекулярного розпізнавання є нанотехнології, де цей принцип є інструментом конструювання нанорозмірних структур і пристроїв на основі технології «знизу-вгору». В результаті отримують функціональні об'єкти – шари, плівки, мембрани. Основними перевагами молекулярного розпізнавання в процесах самоскладання наноструктур є наступні:

- мимовільний, практично безбар'єрний характер процесів;
- високий вихід кінцевого продукту;
- висока монодисперсність;
- відсутність каталізаторів процесу, екстремальних температур та тисків;
- можливість створення «інтелектуальних» матеріалів.

Атомні кластери як елементарні об'єкти самоскладання. Цілеспрямоване формування нового класу атомарно сконструйованих макроструктур з високою

мірою впорядкування на основі явищ самоскладання та самоорганізації припускає використання в якості елементарного об'єкту наночастинок або нанокластерів, які є унікальними утвореннями і з наукової, і з прикладної точки зору. Нанокластери (від англ. cluster – пучок, рій, скупчення; термін уперше введений в 1964 р.) як наноструктури, що складаються з відносно невеликої кількості атомів (від одиниць до сотень тисяч), мають нанорозмір в усіх трьох напрямках, можуть розглядатися як самостійні одиниці, що мають певні властивості. Будучи найбільш типовим представником наноматеріалів, атомні кластери проявляють істинно нанорозмірні ефекти, у тому числі квантово-механічної природи, і властивості, не властиві тому ж матеріалу в об'ємі. Властивості кластера можна цілеспрямовано змінювати при введенні атомів інших елементів. Ізольовані кластери представляють інтерес як елементи мікроелектронних приладів, каталізатори при проведенні різних хімічних реакцій, як наповнювача композиційних матеріалів, наприклад, з полімерною матрицею, як перспективний матеріал для медицини, косметології тощо. Синтезувати наноматеріали з кластерів можливо або за рахунок самоорганізації та самоскладання, наприклад, кристалізації на нанорівні, або примусовим шляхом, зокрема, компактуванням із застосуванням високого тиску. Особливий прикладний інтерес викликає перспектива формування нарощуванням на основі кластерів наступних типів наноструктур: впорядкованих «самозбірних» моно- та мультишарів, розміщених на основах з широкого класу речовин; наноструктур, що «самоорганізуються», з кластерів; нанокомпозитів і так далі. У вказаних структурах кластери проявляють нові, відмінні від індивідуальних утворень, «колективні» властивості та ефекти.

#### **4.8. Застосування атомно-силової мікроскопії для знаходження техногенних наночастинок в біологічних зразках**

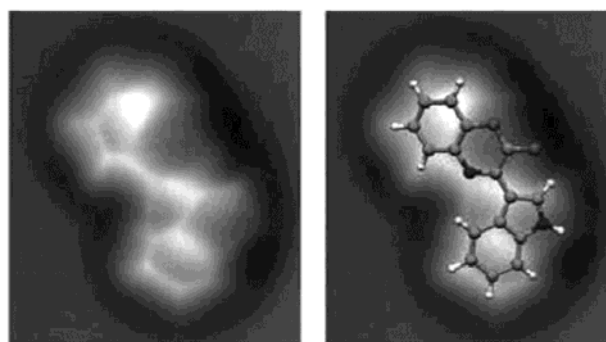
Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ) вже органічно вписалася в нанонауку і нанотехнології і стала іноді сприйматися як стандартний аналітико-технологічний інструмент, що поступово освоює нові дослідницькі і технологічні

нанообласті. У Білорусі розробляються методи розширення можливостей цих приладів, зокрема таких, що поєднують методики оптичної мікроскопії і функцій СЗМ для вимірів субмікронних елементів в електроніці, що дозволяють візуалізувати біологічні клітини, комплексно вивчати на нанорівні геометрію і структуру поверхні наноматеріалів. Об'єднання СЗМ з традиційними дослідницькими методами – один з актуальних напрямів розвитку методів вивчення нанооб'єктів.

Світова нанонаука нестримно йде вперед, і фірмі ІВМ вдалося істотно підвищити роздільну здатність атомно-силового мікроскопа [147]. На кінчик зонду помістили молекулу оксиду вуглецю, яка дозволила спрогнозувати просторову структуру молекул цефаландола А (рис. 4.32).

Таким чином, вдалося безпосередньо «розглянути» структуру цефаландола А. Цей факт переконливо свідчить про широкі можливості СЗМ.

Наприкінці даного розділу звернемося до подій 40-річної давності. У 1956 р. співробітник картографічної служби військового відомства США Дж.О'Кіфі (англ. J.O'Kifi) запропонував конструкцію мікроскопа, в якому світло повинне було виходити з крихітного отвору в непрозорому екрані і освітлювати об'єкт, розташований дуже близько від екрану. Світло, що пройшло через зразок або відбите від нього назад в отвір, повинне було реєструватися в процесі зворотно-поступального руху (сканування) зразка. О'Кіфі назвав свій метод растровою мікроскопією ближнього поля і вказав, що роздільня такого мікроскопа обмежується не довжиною хвилі світла, а тільки розміром отвору. Теоретично такий пристрій міг би давати зображення деталей розміром менше, ніж половина довжини хвилі. Проте у той час були відсутні



а. б.  
Рис. 4.32. Отримана в ході дослідження новим методом картина молекули цефаландола А (а) і накладення на неї схематичної структури (б).

Зображення прес-служби ІВМ

прецизійні схеми позиціонування і переміщення, тому ідея не могла бути реалізованою повністю.

У 1972 р. Р.Янг (англ. R.Young) з Національного бюро стандартів США зумів здійснити переміщення (і позиціонування) об'єктів в трьох напрямках з точністю до 1 нм, використавши переміщаючі пристрої на базі п'єзоелектриків. П'єзоелектричні пристрої, що управляють, відкрили шлях до створення одного з сучасних варіантів мікроскопа ближнього поля – растрового або скануючого тунельного мікроскопа, винахідники якого, Г.Бінніг та Г.Рорер, з компанії ІВМ (США) були удостоєні Нобелівської премії в 1986 р.

У скануючому тунельному мікроскопі роль отвору грає щонайтонше металеве (як правило, вольфрамове) вістря, або зонд, кінчик якого може бути одним-єдиним атомом і мати розмір в поперечнику близько 0,2 нм. П'єзоелектричні пристрої підводять зонд на відстань 1...2 нм до поверхні досліджуваного електропровідного об'єкту – настільки близько, що електронні хмари на кінчику зонду і найближчого до нього атома об'єкту перекриваються. Якщо тепер між об'єктом і зондом створити невелику різницю потенціалів, електрони «перескакуватимуть» через проміжок (чи, як говорять фізики, тунелювати), і з'явиться слабкий тунельний струм. Величина цього струму надзвичайно чутлива до ширини проміжку: зазвичай вона зменшується в 10 разів при збільшенні проміжку на 0,1 нм.

П'єзоелектричні двохкоординатні маніпулятори переміщають зонд уздовж поверхні зразка, формуючи растр на кшталт того, як це робиться в електронному мікроскопі. При цьому паралельні рядки растру знаходяться один від одного на відстані в десяті долі нанометра. Якби кінчик зонду не повторював профіль поверхні, то тунельний струм мінявся б в дуже широких межах, збільшуючись в ті моменти, коли зонд проходить над опуклостями (наприклад, над атомами на поверхні), і зменшуючись до нескінченно малих значень при проходженні проміжків між атомами. Проте зонд примушують рухатися верх і вниз відповідно до рельєфу поверхні. Здійснюється це за допомогою механізму зворотного зв'язку,

який уловлює зміну тунельного струму, що починається, і змінює напругу, що прикладається до третього маніпулятора, який рухає зонд в напрямі, перпендикулярному поверхні, так, щоб величина тунельного струму не змінювалася, тобто щоб проміжок між зондом і об'єктом залишався постійним.

Розповідаючи про можливості та перспективи скануючого тунельного мікроскопа, не можна не відмітити, що вони виходять далеко за межу чисто мікроскопічних завдань. Наприклад, з його допомогою можна, точно прицілившись зондом і приклавши потрібну напругу, як би «розітнути» молекулу на частини, відірвавши від неї декілька атомів і досліджувати її електронні властивості. Американські дослідники експериментально показали, що, прикладаючи до зонду певну напругу, можна змусити атоми притягуватися до вістря або рухатися уздовж поверхні. Надзвичайно цікаві досліді провели експериментатори фірми ІВМ, написавши за допомогою атомів інертного газу ксенону на поверхні нікелю назву своєї фірми.

Маніпуляції з окремими атомами означають, що можна сконструювати штучні структури нанометрових розмірів, використовуючи окремі атоми як цеглу. Перше застосування, мабуть, стосуватиметься зберігання інформації, адже комп'ютерна пам'ять основана на тому, що біт (одиниця інформації) задається певним станом елементу середовища (магнітною, електричною, оптичною), в якому записується інформація. Спрощено кажучи, елемент пам'яті показує, включено щось або вимкнено, є присутнім що-небудь або відсутній і так далі. Виходячи з цього, можна реалізувати таку ситуацію на поверхні, коли 1 біт буде записаний у вигляді скупчення, наприклад, 1000 атомів. Якщо така пам'ять буде створена, увесь вміст бібліотеки Конгресу США (а це величезне книгозховище) уміщатиметься на одному диску діаметром 25 см. Для порівняння скажемо, що лазерних компакт-дисків для цього знадобилося би 250 тис. штук.

Скануючий тунельний мікроскоп став прототипом (базовою моделлю) ще досконаліших скануючих мікроскопів ближнього поля із зондами-вістрями.

Необхідність подальших розробок диктувалася необхідністю позбавитися від основного недоліку базового мікроскопа – електропровідності об'єктів, адже навіть провідники і напівпровідники часто покриті ізолюючим шаром оксиду. Не проводять струм і біологічні матеріали.

Проте навіть вдосконалені конструкції атомно-силових мікроскопів чинять все ж досить великий тиск на об'єкт, що може привести до забруднення або ушкодження останнього. Тому було розроблено нове покоління скануючих мікроскопів із зондами-вістрями, серед яких основним слід рахувати лазерний силовий мікроскоп. «Сила», яку відчуває цей мікроскоп – це мала сила тяжіння між досліджуваною поверхнею і зондом (кремнієвим або вольфрамовим), що знаходиться від неї на відстані від 2 до 20 нм. Вона складається з сили поверхневого натягнення води, що конденсується в проміжку між вістрям і зразком, і слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Сила тяжіння дуже мала – в 1000 разів менше, ніж міжатомне відштовхування в атомно-силових мікроскопах. При переміщенні вістря вібрує з частотою, близькою до резонансної. Лазерно-силовий мікроскоп реєструє силу міжатомної взаємодії по її дії на динаміку вібруючого зонду.

Зміна амплітуди вимірюється за допомогою сенсорного пристрою на базі лазера. Для цього використовується інший, вже знайомий нам принцип мікроскопії – інтерферометрія. Лазерний промінь розщеплюється на два: промінь порівняння, який відбивається від стаціонарного дзеркала або призми, і зондуючий промінь, який відбивається від зворотної сторони вістря. Два промені складаються і інтерферують, породжуючи сигнал, фаза якого чутлива до зміни довжини шляху, пройденого зондуючим променем. Таким чином, інтерферометр вимірює амплітуду вібрації кінчика вістря в межах до 5...10 нм. Розглянутий принцип дозволяє лазерно-силовому мікроскопу реєструвати малі нерівності рельєфу величиною до 5 нм (близько 25 атомних шарів).

У магнітно-силовому мікроскопі замість вольфрамового або кремнієвого вістря використовується намагнічений нікелевий або залізний зонд.



Коли вібруючий зонд підноситься до досліджуваного зразка-магнетика, сила, що впливає на кінчик вістря, змінює його резонансну частоту і, отже, амплітуду коливань. Цей мікроскоп дозволяє досліджувати магнітне поле з дозволом краще 25 нм. З його допомогою можна вивчати структуру магнітних бітів інформації на дисках і інших магнітних носіях шляхом безпосереднього контролю якості читаючої голівки і середовища, що запам'ятовує.

У електростатичному силовому мікроскопі вібруючий зонд несе електричний заряд, а амплітуда його вібрацій залежить від електростатичних сил, що виникають в результаті взаємодії із зарядами на поверхні зразка. За допомогою такого мікроскопа можна виявляти картину розподілу електрофізичних властивостей різних матеріалів, наприклад, концентрації легуючої домішки в кремнії. Для цього до проміжку між зондом електростатичного силового мікроскопа і досліджуваною поверхнею прикладається напруга, яка зміщує електрони або дірки під зондом, залишаючи там заряджену область, що електроакустична лінза є звукопровідом, який зроблений з матеріалу з досить високою швидкістю поширення подовжнього звуку (кварц). На одному з торців звукопроводу є сферичне поглиблення. Увігнута сферична поверхня є заломлюючою – вона збирає в імерсійній рідині випромінювання, що падає. Ультразвук збуджується п'єзоперетворювачем, нанесеним на інший кінець звукопроводу.

Так, послідовні переміщення вістря зонду дозволяють точно і з високим розділенням вимірювати величину заряду, а отже, і кількість зміщених електронів або дірок, що відповідає концентрації легуючих атомів.

Зонд растрового термічного мікроскопа є, мабуть, самим крихітним у світі термометром. Він дозволяє вимірювати поверхневі зміни температури в десятитисячну долю градуса на довжині декілька десятків нанометрів. Зонд є вольфрамовим дротом діаметром до 30 нм, покритим нікелем, який відокремлений від вольфраму шаром діелектрика окрім самого кінчика. Такий вольфрамо-нікелевий зонд працює як термopара, генеруючи напругу,

пропорційну його температурі.

Коли нагрітий кінчик зонду наближають до досліджуваного (твердотілому) зразка, що є кращим провідником тепла, ніж повітря, тепловтрати кінчика вістря зростають. Останній охолоджується, термо-е.р.с. термопари зменшується пропорційно зміні ширини проміжку. Навпаки, коли зонд віддаляється від зразка, термо-е.р.с. збільшується. Таким чином, втрати тепла виявляють топографію досліджуваної поверхні точно так, як і тунельний струм або сили міжатомного відштовхування виконують цю роль в мікроскопах ближнього поля. Растровий термічний мікроскоп застосовують для картографування температури в живих клітинах або для виміру дуже малих, практично непомітних швидкостей витікання потоків рідини або газу.

Не претендуючи на витіснення оптичної мікроскопії, техніка скануючих зондів дозволить розширити її можливості. Зараз розглядаються способи перенесення в мікроскопію ближнього поля таких оптичних ефектів, як поляризаційний контраст, фазовий контраст, методи посилення контрасту і так далі. Існуючі скануючі мікроскопи із зондами-вістрями дозволяють з роздільною здатністю в декілька нанометрів «побачити» світ молекул або мікросхем, а в сукупності із засобами оптичної мікроскопії ця ж техніка, мабуть, розкриє перед нами цей світ в звичних для нас світлі, тінях і кольорі.

І на закінчення згадаємо ще про один, абсолютно новий метод – протонну мікроскопію, або протонну радіографію. Цей термін, правда, відповідає методу в такому ж ступені, що і назва «мікроскопія» рентгеноструктурному аналізу. У основі лежить так званий ефект тіней. У одному з варіантів кристалічний зразок «освітлюють» паралельним пучком протонів, висока енергія яких (сотні або навіть тисячі кеВ) дозволяє їм проникнути надзвичайно близько до ядер атомів, що складають кристалічну ґратку зразка. Розсіюючись на ядрах в різних напрямках, протони «продираються» через кристал, частково виходять з нього і засвічують розташовану з «освітлюваного» боку зразка фотопластину, де виходить специфічна ґратка яскравих ліній з плямами різних розмірів.

Ця картина нагадує картини дифракції електронів або рентгенівських променів на кристалах. Проте подібність це чисто зовнішня, оскільки принципово різні механізми їх отримання. В перших двох випадках відбувається хвильова взаємодія, тоді як при протоніграфії – корпускулярна взаємодія протонів і ядер. Ця відмінність має певну перевагу: підвищуючи енергію протонів, ми збільшуємо глибину їх проникнення в зразок, не погіршуючи при цьому (що найбільш важливо) здатність «бачити» атоми.

Фізика взаємодії протонів з ядрами дуже складна, і ми зупинятися на ній не будемо. Відмітимо лише можливості протоніграфії. По протоніграмі можна визначити тип структури кристала, кристалографічну орієнтацію, кути між кристалографічними осями. Її вид надзвичайно чутливий до щонайменших спотворень (деформаціям) кристалічної решітки. Протоніграма також реєструє точкові дефекти. Важливою перевагою протоніграфії є можливість пошарового аналізу мікроструктури кристалічних зразків без їх руйнування: підвищуючи енергію протонів, можна проникати все глибше і глибше.

Пошарове дослідження можна проводити, і не змінюючи енергії. Для цього перед фотопластиною поміщають металеву фольгу певної товщини. Протони, що вийшли з глибини зразка і втратили, таким чином, значну частину енергії, поглинатимуться фольгою, тоді як протони, розсіяні поблизу поверхні, пройдуть крізь фольгу і потраплять на пластинку. Послідовно змінюючи товщину фольги, можна отримати серію протоніграм з різної глибини зразка і встановити, наприклад, розподіл по глибині яких-небудь дефектів. При цьому, зразок не руйнується.

Чого ж можна чекати від мікроскопії завтрашнього дня? На розв'язання яких завдань можна розраховувати? Передусім – поширення на нові об'єкти. Досягнення атомарного розділення, безумовно, є найбільшим завоюванням наукової і технічної думки. Проте не забуватимемо, що це досягнення поширюється лише на обмежений круг об'єктів, поміщених до того ж в дуже специфічні, незвичайні умови, які чинять сильний вплив. Тому необхідно

прагнути розповсюдити атомарний дозвіл на широке коло об'єктів.

З часом можна чекати залучення «на роботу» в мікроскопах інші заряджені частки. Ясно, проте, що цьому повинні передувати пошуки і розробка потужних джерел таких часток; крім того, створення мікроскопів нового типу визначатиметься появою конкретних наукових завдань, в рішення яких саме ці нові частки внесуть вирішальний вклад.

Удосконалюватимуться мікроскопічні дослідження процесів в динаміці, тобто ті, що відбуваються безпосередньо в мікроскопі або в подібних до них установках. До таких процесів відносяться випробування зразків в мікроскопі (нагрів, розтягування і так далі) безпосередньо під час аналізу їх мікроструктури. Тут успіх буде обумовлений, в першу чергу, розвитком техніки високошвидкісної фотографії і підвищенням тимчасового дозволу детекторів (екранів) мікроскопів, а також використанням потужних сучасних комп'ютерів.

## ***СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ДЖЕРЕЛ***

1. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – т. XLVI, № 5. – С. 50-56.
2. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля – М.: Академия, 2005. – 117 с.
3. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего / В.И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
4. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин. – М.: Машиностр. – 1, 2003. – 112 с.
5. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
6. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси: пер. с японск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с.
7. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса: пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
8. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс: пер. с англ. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
9. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учеб. пособие / В.В. Старостин; под общ. ред. Л.Н. Патрикеева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
10. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – New York: American Scientific Publishers, 2004.
11. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С.А. Рыбаков. – СПб, Наука, 2001 – 53 с.
12. Minsky M. Memoir on inventing the confocal scanning microscope [Электронный ресурс] / Scanning. – 1988. – Vol.10. – P.128-138. Режим

доступу: <http://web.media.mit.edu/~minsky/papers/ConfocalMemoir.html/>  
(25.11.13). – Назва з екрану.

13. 3-д микроскопия [Электронный ресурс] / Междисциплинарный биологический онлайн-журнал «Zbio». Режим доступа: <http://phys.web.ru/db/msg/1182209/> (25.11.13). – Назва з екрану.
14. LSM 510 and LSM 510 META. Laser Scanning Microscopes. Operating Manual. Release 3.2. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://ncxt.lbl.gov/files/lab/LSMmanual.pdf> (26.11.13). – Назва з екрану.
15. Nakano A. Spinning-disk confocal microscopy – a cutting-edge tool for imaging of membrane traffic / A. Nakano // *Cell. Struct. Funct.* – 2002. – Vol.27, №5. – P. 349-55.
16. Inoue S. Direct-view high-speed confocal scanner: the CSU-10 / S. Inoue, T. Inoue // *Methods in Cell Biology.* – 2002. – Vol.70. – P. 87-127.
17. High-speed 1-frame/ms scanning confocal microscope with a microlens and Nipkow disks" / T. Tanaami, [etc.] // *Applied Optics.* – 2002. – Vol.41. – P. 4704-4708.
18. Optimizing low-light microscopy with back-illuminated electron multiplying charge-coupled device: enhanced sensitivity, speed, and resolution / C.G. Coates, [etc.] // *J. Biomed. Opt.* – 2004. – Vol., 9, №6. – P. 1244-1252.
19. Multiphoton Excitation Microscopy / Electron Multiplying CCD technology [Электронный ресурс]: [http://www.emccd.com/MPE\\_EMCCD.pdf](http://www.emccd.com/MPE_EMCCD.pdf) (26.11.13). – Назва з екрану.
20. Multiphoton Excitation Microscopy MPE Tutorial / Copyright 2000 Coherent, Inc. Coherent laser group [Электронный ресурс]: <http://www.coherentinc.com> (26.11.13). – Назва з екрану.
21. Nipkow-disc / Electron Multiplying CCD technology [Электронный ресурс]: [http://www.emccd.com/Nipkow\\_EMCCD.pdf](http://www.emccd.com/Nipkow_EMCCD.pdf) (26.11.13). – Назва з екрану.
22. Egner A. Comparison of the axial resolution of practical Nipkow-disk confocal fluorescence microscopy with that of multifocal multiphoton microscopy: theory

- and experiment / A. Egner, V. Andersen, S.W. Hell // J. Microscopy. – 2002. – Vol. 206, Pt 1. – P. 24-32.
23. Сулабе Е.А. Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп / Е.А. Сулабе, М.М. Иванов, Ю.В. Ченцов // РЭМ-99: XI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел: тезисы докл.
24. Сайт федерального государственного унитарного предприятия «Специальное конструкторское бюро института радиотехники и электроники Российской академии наук». Режим доступа: <http://sdb.ire.rssi.ru/about.php> (12.12.13). – Назва з екрану.
25. Сайт Новосибирского Государственного Технического Университета. Режим доступа: <http://ref.nstu.ru/electron2.htm> (12.12.13). – Назва з екрану.
26. Либенсон М. Н. Преодоление дифракционного предела в оптике [Электронный ресурс] / Журнал «Физика», 2000. Режим доступа: [http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/0003\\_099.pdf](http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/0003_099.pdf). (27.11.13). – Назва з екрану.
27. Active bimorph-based tapping-mode distance control for scanning near-field optical microscopy of biological samples in liquid /F. H. Lei [et al.] //Journal of Applied Physics.-2006.-Vol. TOO. – P. 084317.
28. Synge E.H. A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region / E.H. Synge // Phil. Mag., 1928. – № 6. – 356p.
29. Ash E. A. Super-resolution Aperture Scanning Microscope / Ash E. A., Nichols // Nature Publishing Group, 1972. – № 237 – P. 510-512.
30. Rutgers Specialty Fiber Optics Group / The State University of New Jersey. Режим доступа: [http://irfibers.rutgers.edu/pdf\\_files/ir\\_fiber\\_review.pdf](http://irfibers.rutgers.edu/pdf_files/ir_fiber_review.pdf). (21.12.13). – Назва з екрану.
31. Double-resonance probe for near-field scanning optical microscopy / A.P.Cherkun [etc.] // Review of Scientific Instruments. – 2006. –V. 77. – P. 703.

32. Karrai K. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes / K.Karrai, R.D.Grober // *Appl.Phys.Lett.* – 1995. – v.66. – P. 1842.
33. Fischer U. Near-field optics-light microscopy for nanoscience / U. Fischer, A. Naber // *Photo-nik international.* – 2006. – № 5. – P. 82-85.
34. Дряхлушин В.Ф. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и ближнепольные оптические зонды: свойства, изготовление и контроль параметров» / В.Ф. Дряхлушин, В. П. Вейко, Н. Б. Вознесенский // *Квантовая электроника.* – 2007. – № 37 (2). – С. 193-203.
35. Портал по популярной механике. Режим доступа: <http://www.porpmech.ru>. (23.12.13). – Назва з екрану.
36. Betzig E. Combined shear force and near-field scanning optical microscopy / E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner // *Appl.Phys.Lett.* – 1992. #60. – P. 2484-2486.
37. Мюллер Э. Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение / Мюллер Э., Цонь Т. // Пер. с англ. – М., 1980.
38. Введение в физику поверхности / Оура К., [и др.] // Под ред. В.И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
39. Tsong T.T. Dynamics and diffusion of atoms at stepped surfaces / Tsong T. T., Chen C. // *The chemical physics of solid surfaces.* – Amsterdam: Elsevier, 1997. – V. 8. – P. 102-148.
40. Tsong T. T. Direct observation of the atomic structure of W(100) surface / T. T. Tsong, J. Sweeney // *Solid State Commun.* – 1979. – V.30, №7. – P. 767-770.
41. Marton L. Early History of the Electron Microscope. / L. Marton, San Francisco: San Francisco Press, 1994.
42. Electron Microscopy of Thin Crystals / Hirsch P. [etc.], Krieger, Huntington, New York, 1977.
43. Williams D. B., Carter C. B. Transmission Electron Microscopy / D. B. Williams, C. B. Carter, N.Y.: Plenum Press, 1996.
44. Shindo D. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science / D. Shindo, K. Hiraga, Tokyo: Springer. – 1998. – 190 p.



45. Андриевский Р.А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.А.Глезер // Физика металлов и металловедение.– 1999. – т.88, №1. – С. 50.
46. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие / Балоян Б.М. [и др]. – М.: АгроПрессДизайн, 2007. – 102 с.
47. Нанослоистые композиционные материалы и покрытия / Шпак А.П. [и др.]. – К.: Академперіодика, 2004. – 164 с.
48. Нанотехнологія та її інноваційний розвиток / Пономаренко В.С. [та ін.]. – Х.: ВД «ІНЖЕК», 2008. – 280 с.
49. Хилл А. Наноструктурные материалы / А. Хилл. под ред. Р. Ханнинка.– М.: Техносфера, 2009. – 448 с.
50. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д.В. Штанский // Рос. хим. ж., 2002, т. XLVI, №5. – С.81-89.
51. Graczyk J. F. A Scanning Electron Diffraction Study of Vapor-Deposited and Ion Implanted Thin Films of Ge (I) / Graczyk J. F. Chaudhari P. // Phys. Status Solidi B. – 1973. – V. 58. – P. 163-179.
52. Shtansky D. V. Characterization of Nanostructured Multiphase Ti-Al-B-N Thin Films with Extremely Small Grain Size / D. V. Shtansky, K. Kaneko, Y. Ikuhara, E. Levashov. // A.Surf. Coat. Technol. – 2001. – P. 148-206.
53. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature (London). – 1991. – P. 56-58.
54. Chopra N.G. Boron-Nitride nanotubes / N.G. Chopra [etc.] // Science. – 269. – P.966-967 (1995).
55. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / R. Tenne [etc.] // Nature (London). – 1992. – V. 360. – P. 444-446.
56. Ajayan P. M. Nanotubes from Carbon / P. M. Ajayan // Chem. Rev. – 1999. – V. 99. – P. 1787-1800.

57. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load / Yu M.F. [etc.] // *Science*. – 2000. – V. 287 – P. 637-640.
58. Heterostructures of Single-Walled Carbon Nanotubes and Carbide Nanorods / Zhang Y., [etc.] // *Science*. – 1999. – V. 285. – P. 1719-1722.
59. Parilla P.A., Dillon A.C., Jones K.M., Riker G., Schulz D.L., Ginley D.S., Heben
60. The first true inorganic fullerenes? / P.A. Parilla, [etc.] // *Nature*, – 1999. – V. 397. – P. 114-114.
61. Vanadium Oxide Nanotubes – a New Flexible Vanadate Nanophase / Muhr H-J., [etc.] // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 231-234.
62. Golberg D. Unique morphologies of boron nitride nanotubes / D.Golberg, Y.Bando // *Appl.Phys.Lett.* – v.79. – P.415-417.
63. Supervisor K. Maruyama. Practical Electron Microscopy and Its Application to Materials / Supervisor K. Maruyama, Editor-in-chief K. Nakai // Iron Steel Institute of Japan and Japan Institute of Metals, 2002.
64. Shatansky D.V. Crystallography and Structural Evolution of Cubic Boron Nitride Films During Bias Sputter Deposition / D.V.Shatansky, O.Tsuda, Y.Ikuhara [etc.] // *Acta.mater.*, 48: 3745-3759 (2000).
65. Bernhard J.M. The Santa Barbara Basin is a symbiosis oasis / Bernhard J.M. [etc.] // *Nature*. – 2000. – V. 403. – P. 77-80.
66. Helical Crystallization of Proteins on Carbon Nanotubes: A First Step towards the Development of New Biosensors / Balavoine F., [etc.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1999. – V. 38. – P. 1912-1915.
67. Sleytr U.B. Crystalline bacterial cell surface layers (5-layers): from supramolecular cell structure to biomimetics and nanotechnology / U.B.Sleytr, P.Messner, D.Pum [etc.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – v.38. – P.1034-1054 (1999).
68. Ikuhara Y. High Resolution Transmission Electron Microscopy Studies of Metal/Ceramics Interfaces / Ikuhara Y., Pirouz P. // *Microscopy Res. and Techn.* – 1998. – V. 40. – P. 206-241.

69. Veprek S. A concept for the design of novel superhard coatings / Veprek S., Reiprich S. // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 268. – P. 64-71.
70. Size effects of dislocation stability in nanocrystals / V. G Gryaznov, [etc.] // *Phys. Rev. B*. – 1991. – Vol. 44, №1. – P. 42—46.
71. Андриевский Р.А. Высокоразрешающая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок / Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский // *Физ. тверд. тела*. – 2000. – Т. 42, №4. – С. 741-746.
72. Alexandrov I. V. Computer simulation of X-ray diffraction patterns of nanocrystalline materials / I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev // *Philos. Mag. B*. – 1996. – V. 73, №6. – P. 861-872.
73. Microstructure of superhard (Ti,Al)N/Mo multilayers / C. J. Tavares, [etc.] // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 398–399. – P. 397-404.
74. Synthesis and structure of smooth, superhard TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings with an equiaxed microstructure / Y. Chen, [etc.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – V. 146–147. – P. 209-214.
75. Crystallography and structural evolution of LiNbO<sub>3</sub> and LiNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> films on sapphire prepared by high-rate thermal plasma spray CVD / D. V. Shtansky, [etc.] // *J. Mater. Res.* – 2001. – V. 16, №8. – P. 2271-2279.
76. Langford R.M. Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling / R.M. Langford, A. K. Petford-Long // *J. Vac. Sci. Technol., A*. – 2001. – V. 19(5). – P. 2186-2193.
77. Mechanism of nucleation and growth of cubic boron nitride thin films / Shtansky D. V. [etc.] // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2000. – V. 1. – P. 219-225.
78. Lee S.Y. Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density / S.Y. Lee, R.S. Feigelson // *J. Crystal Growth*. – 1998. – V. 186. – P. 594-606.

79. Lee G.H. Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: Bulk model / G.H.Lee, M.Yoshimoto, H.Koinuma // *Appl.Surf.Sci.* – 1998. – V.127-129. – P.393–397.
80. Belson J. On the surface stress and plastic deformation on ion-bombarded conical microcrystals / J.Belson, I.H.Wilson // *Phil. Mag. A.* – 1982. – v.45, № 6. – P.1003 - 1013.
81. Cowley J.M. *Ultramicroscopy.* – New York, 1992. – v.41. – 335 p.
82. Yagi K. *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces* / K. Yagi, S. Ogawa, Y. Tanishiro Eds. P.K. Larsen, P. J. Dobson, N.Y.: Plenum Press. – 1987. – 285 p.
83. Панов В.И. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия поверхности / В.И. Панов // *УФН.* – 1988. – Т.155, № 1. – С.155-158.
84. Эдельман В.С. Сканирующая туннельная микроскопия / В.С. Эдельман // *Приборы и техника эксперимента* – 1989. – № 5. – С. 25-49.
85. Эдельман В.С. Развитие сканирующей туннельной и силовой микроскопии / В.С. Эдельман // *Приборы и техника эксперимента.* – 1991. – № 1. – С.24-42.
86. Неволин В.К. *Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учебное пособие* / В.К. Неволин, Москва, МГИЭТ (ТУ). – 1996. – 91 с.
87. Binnig G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Helv. Phys. Acta.* – 1982. – V.55, № 6. – P. 726-735.
88. Tunneling through a controllable vacuum gap / G. Binnig, [etc.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – V.40. – P. 178.
89. Миронов В.Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии* / В.Л. Миронов, Российская академия наук, г. Нижний Новгород. – 2004.
90. Суслов А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Суслов, С. А. Чижик // *Материалы, Технологии, Инструменты.* – 1997. – Т. 2, № 3.
91. Быков В.А. Сканирующая зондовая микроскопия для науки и промышленности / В.А.Быков, М.И.Лазарев, С.А.Саунин // *Электроника: наука, технология, бизнес.* – 1997. – № 5. – С. 7-14.

92. Володин А.П. Новое в сканирующей микроскопии / А.П. Володин // Приборы и техника эксперимента. – 1998. – № 6. – С. 3-42.
93. Бахтизин Р.З. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии / Р.З. Бахтизин, Р.Р. Галлямов. – Уфа: РИО БашГУ, 2003. – 82 с.
94. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / Гусев А.И. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
95. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / Под ред. И.В. Яминского. – М.: Научный мир, 1997. – 86 с.
96. Учебно-научный центр Бионаноскопия [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.nanoscopy.org/> (27.11.13). – Назва з екрану.
97. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies / M. Saint Jean // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86 (9). – P. 5245-5248.
98. Martin Y. Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution / Y. Martin and H. K. Wickramasinghe // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 50, № 20. – P. 1455-1457.
99. Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media / D. Rugar, [etc.] // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68, №3. – P. 1169-1182.
100. Наблюдение лазерно-индуцированных локальных модификаций магнитного порядка в слоях переходных металлов / А.М. Алексеев // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – №73. – С. 214.
101. J.R.Matey, J.Blanc – Scanning capacitance microscopy. // J. Appl. Phys., v. 57, № 5, p. 1437 – 1444 (1985).
102. Nonnenmacher M. Kelvin probe force microscopy / M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wikramasinghe // Appl. Phys. Lett. – 1991. – №58 (25). – P. 2921-2923.
103. Scanning Kelvin microscopy as a tool for visualization of optically induced molecular switching in azobenzene self assembling films / B. Stiller, [etc.] // Surf. Interface Anal. – 2000. – № 30. – P. 549-551.

104. Sarid D. Exploring scanning probe microscopy with "Mathematica" / Sarid D. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. – 262 p.
105. Мансури Г.Али. Принципы нанотехнологии. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне / Г.Али Мансури: пер. с англ. – М.: Научный мир, 2008. – 320 с.
106. Бахтизин Р. З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел / Р.З. Бахтизин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 11. – С.83-89.
107. Валиев Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
108. Козлов В.В. Системы рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy и Inca Wave / В.В.Козлов // Перспективные технологии, оборудование и системы для материаловедения и наноматериалов: Материалы конференции и семинара / под ред. проф. Л.В.Кожитова. – М.: Интерконтакт Наука; Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. – С.106-122.
109. Методика ПЭМ-31 // БРНПО Порошковой металлургии. – Минск, 1988. – 21 с.
110. Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко [и др.]. – М.: Металлургия, 1965.
111. ГОСТ Р 8.697-2010 ГСИ. Издания. Межплоскостные расстояния в кристаллах. Методика выполнения измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа; введ. 2010-10-01. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, сор. 2010. – 10 с.
112. Эндрих К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрих, Д. Дайсок, С. Клоди. – М.: Мир, 1971.
113. Утневский М.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Утневский М.М. – М.: Металлургия, 1973.

114. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хириш [и др.]. – М.: Мир, 1968.
115. The Object Oriented MicroMagnetic Framework (OOMMF) project at ITL/NIST [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://math.nist.gov/oommf/> (27.11.13). – Назва з екрану.
116. Russ J.C. Fractal Dimension Measurement of Engineering Surface / Russ J.C. // International Journal of Machine Tools and Manufacturing. – 1998. – V. 38, № 5-6. – P. 567-571.
117. Biomedical Science / Edited by Prof. Dhanjoo N. Ghista. – Engineering and Technology, 2012. – 902 p.
118. Frank J. Electron Tomography Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell / J. Frank // New York: Springer, 2005. – 455 p.
119. Nonchaotic Nonlinear Motion Visualized in Complex Nanostructures by Stereographic 4D Electron Microscopy / Oh-Hoon Kwon, [etc.] // NanoLetters. – 2010. – 10(8). – P. 3190-3198.
120. Oh-Hoon Kwon. 4D Electron Tomography / Oh-Hoon Kwon, Ahmed H. Zewail. // Science. – 2010. – № 328. – P. 1668.
121. Анчуткин В. EUV-нанолиитография. Проблемы и перспективы развития / В. Анчуткин, А.Бельский, О. Гущин // Фотоника. – 2010. – №1. – С.10-15.
122. Wilson R. Fujitsu uses TSMC for 40 nm and maybe 28 nm [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.electronicweekly.com>. (29.11.13). – Назва з екрану.
123. Rothschild M. Projection optical lithography / M. Rothschild // Materials Today. – 2005. – V.8. №2.
124. Пахомов С. Второе дыхание 193-нм литографии, или Особенности 32-нм техпроцесса / С. Пахомов [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.compress.ru/article.aspx?id=20185&iid=924>

125. Sanghee Nah. Metal-Enhanced Multiphoton Absorption Polymerization with Gold Nanowires / Sanghee Nah, [etc.] // *J. Phys. Chem.* – 2010. – № 114. – P. 7774-7779.
126. Lu Y. Vacuum-Free Self-Powered Parallel Electron Lithography with Sub-35-nm Resolution / Y.Lu, A.Lal // *Nano Lett.* – 2010 – 10 (6). – P. 2197-2201
127. Свириденко А.И. Место сканирующей зондовой микроскопии в нанонауке и нанотехнологиях / Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. IX Междунар. конф., Минск, 12–15 окт. 2010 г. – Минск : Беларус. навука, 2010. – С. 3-8.
128. Blind reconstruction of scanning probe image data / P.M. Williams [etc.] // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1996. – 14 (2). – P. 1557-1562.
129. Ближнепольные оптические зонды: методы изготовления, основные характеристики и контроль аппаратуры / В.П. Вейко, [и др.] // Проблемы когерентной и нелинейной оптики: Сборник статей. – СПб: ИТМО, 2004. – С. 31-57.
130. Large-area flexible 3D optical negative index metamaterial formed by nanotransfer printing / Debashis Chanda, [etc.] // *Nature Nanotechnology.* – 2011. – №6. – P. 402-407.
131. Создан оптический микроскоп с рекордной разрешающей способностью [Электронный ресурс] // Режим доступа: [http://pavloneews.info/news/categ\\_4/83930.html](http://pavloneews.info/news/categ_4/83930.html) (29.11.13). – Назва з экрану.
132. Johnston S.F. *Holographic Visions: A History of New Science.* – Oxford: Oxford University Press. – 318 p (2006).
133. Kemper B. Digital holographic microscopy for live cell applications and technical inspection / B. Kemper and G. von Bally // *Appl. Opt.* – 2008. – №47. – P. A52-A61.
134. Imaging analysis of digital holography / L. Xu, [etc.] // *Opt.Express.* – 2005. – №13. – P. 2444-2452.



135. Carl D. Digital holographic microscope for living cell analysis / D. Carl, B. Kemper, G. von Bally // BMT 49 Extension Part 2. – 2004. – P. 978-979.
136. Laurent Sache. Massively Parallel Scanning Probes Microscope with Digital Holographic Readout / Laurent Sache, Hannes Bleuler // Materials Research Society Symp. Proc. – 2007. – V. 961.
137. Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VI / Edited by Peter H. Lehmann. – Proc. of SPIE, 2009. – Vol. 7389.
138. Microfluidic system based on the digital holography microscope for analysis of motile sperm / G. Di Caprio, [etc.] // Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VI, Proc. of SPIE. – 2009. – Vol. 7389.
139. Безлинзовая цифровая микроскопия / С.Г. Каленков, [и др.] // Естественные и технические науки. – 2004. – Т. 3, № 12. – С. 117-120.
140. Kemper B. Digital Holographic Microscopy, A New Method for Surface Analysis and Marker-Free Dynamic Life Cell Imaging / B. Kemper, P. Langehanenberg, G.V. Bally // Optik&Photonik. – 2007. – № 2.
141. Compensation of the inherent wave front curvature in Digital Holographic coherent microscopy for quantitative phase-contrast imaging / P. Ferraro, [etc.] // Appl. Opt. – 2003. – № 42. – P. 1938-1946.
142. Попов А.Ю. Перспективы применения голографических методов в медицине / А.Ю. Попов, А.В. Тюрин, В.Я. Гоцульский // Новости медицины и фармации – Офтальмология. – 2011. – № 363.
143. Тишко Т.В. Применение цифрового голографического микроскопа для исследования трехмерной морфологии красных клеток крови человека / Т.В.Тишко, В.П.Титарь, Д.Н.Тишко // Вестник Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Радиофизика и электроника. – 2006. – Вып. 10, № 712. – С.52-56.
144. Фазово-чутливий спекл-інтерферометричний мікроскоп для аналізу варіацій коефіцієнту заломлення у біологічних об'єктах / А.Ю. Попов [др.]

// V International Conference on Optoelectronic Information Technologies PHOTONICS-ODS 2010, abstracts. – P. 129 (231).

145. Романова М.П. Проектирование и технология микросхем: учебное пособие/М.П. Романова. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 83 с.
146. Implications of Nanoscience and Nanotechnology / Eds. M. C.Roco. – Bainbridge: Kluwer Acad.Publ., 2001.
147. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
148. Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy // Nature Chemistry. – 2010. – №2. – С. 821-825.

Наукове видання

Антонюк Віктор Степанович  
Тимчик Григорій Семенович  
Верцанова Олена Вікторівна  
Бондаренко Юлія Юріївна  
Білокінь Світлана Олександрівна  
Бондаренко Максим Олексійович

## Мікроскопія в нанотехнологіях

Монографія

*В авторській редакції  
Надруковано з оригінал-макета замовника*

Темплан 2014 р., поз. 3-1-003

Підп. до друку 19.03.2014. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір офс. Гарнітура Times.  
Спосіб друку – ризографія. Ум. друк. арк. 15,11. Обл.-вид. арк. 25,13. Зам. № 14-45.  
Наклад 300 пр.

---

НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка»  
Свідоцтво ДК № 1665 від 28.01.2004 р.  
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15  
тел. (044) 406-81-78



### Антонюк Віктор Степанович

Доктор технічних наук, професор кафедри виробництва приладів НТУУ «КПІ», лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки. Основними науковими інтересами є розвиток теорії і методів інженерії поверхні, наукове обґрунтування формування топографії функціональних поверхонь і конструювання зносостійких покриттів, технологічне забезпечення якості та експлуатаційних характеристик деталей машин та приладів. Результати наукової та практичної діяльності надруковано в 450 наукових працях, серед яких 12 монографій та підручників, має 52 винаходи. Підготував трьох кандидатів наук.



### Тимчик Григорій Семенович

Доктор технічних наук, професор, декан приладобудівного факультету НТУУ «КПІ», завідувач кафедри виробництва приладів. Науковий керівник та співавтор 37 науково-дослідних робіт зі створення спеціалізованих лазерних інформаційно-вимірювальних систем для контролю технічного стану і параметрів динамічних об'єктів. Створив новий клас лазерних спектрально-кореляційних систем на базі пасивних резонаторів Фабрі-П'єро для оперативного контролю параметрів якості деталей і стану технологічного обладнання у прецизійному приладобудуванні. Наукові й практичні результати робіт надруковано в 394 працях та 25 монографіях і підручниках, має 69 винаходів, з яких 7 запатентовано в 17 провідних країнах світу, підготував 11 кандидатів технічних наук.



### Верцанова Олена Вікторівна

Кандидат технічних наук, доцент кафедри мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», генеральний директор ТОВ «Мелітек-Україна». Сфера наукових інтересів: фотоакустика, неруйнівний контроль, дефектоскопія, контроль якості матеріалів та електронних виробів. Автор понад 70 публікацій.



### Бондаренко Юлія Юріївна

Кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютеризованих та інформаційних технологій у приладобудуванні Черкаського державного технологічного університету. Основними науковими інтересами є перетворювачі інформації для точного та медичного приладобудування, застосування нанотехнологій в техніці та медицині, застосування новітніх інформаційних технологій у телемедицині, медична діагностика за допомогою методів газорозрядної візуалізації. Автор понад 100 публікацій.



### Білокінь Світлана Олександрівна

Асистент кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету, стипендіат Кабінету Міністрів України. Основними науковими інтересами є діагностика мікрогеометрії та механічних властивостей поверхонь матеріалів у нанометричному діапазоні. Автор понад 30 публікацій.



### Бондаренко Максим Олексійович

Кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету, член-кореспондент Академії інженерних наук України та Міжнародної академії наук екології та безпеки життєдіяльності. Основними науковими інтересами є отримання мікроелементів та функціональних шарів на діелектричних матеріалах електронними технологіями, інженерні нанотехнології, атомно-силова мікроскопія. Автор понад 150 публікацій.