

А.Г. СЕРГЕЕВ

НАНОМЕТРОЛОГИЯ



Москва • Логос • 2011

УДК 006
ББК 30.10
С32

Рецензенты

С.М. Аракелян, доктор физико-математических наук, профессор
В.Е. Ютт, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель
науки и техники Российской Федерации

Сергеев А.Г.

С32 Нанометрология: монография / А.Г. Сергеев. — М.: Логос, 2011. —
416 с.

ISBN 978-5-98704-494-0

Содержит основные сведения по метрологическому обеспечению nanoиндустрии. Рассмотрены становление нанометрологии в XX—XXI вв. и концепции ее развития. Подробно изложены современные основы технического обеспечения нанометрологии. Освещены вопросы нестабильности, точности и неопределенности наноизмерений. Особое внимание уделено основным метрологическим операциям — поверке и калибровке. Материал по сканирующей зондовой микроскопии изложен на основе семи современных стандартов, введенных в 2008—2009 гг. Описаны организационные принципы нанометрологии, системы Гостехрегулирования через сеть региональных отделений вновь созданного Центра метрологического обеспечения нанотехнологий и отраслевых научно-исследовательских институтов. Приведен перечень вузов, работающих в сфере nanoиндустрии, и указаны основные направления их исследований в данной области.

Для ученых, инженеров и других специалистов, разрабатывающих проблемы нанометрологии. Может использоваться в учебном процессе вузов при подготовке кадров в сфере нанотехнологии, метрологии и технического регулирования, а также в магистратуре и аспирантуре в этих научно-технических областях.

УДК 006
ББК 30.10

ISBN 978-5-98704-494-0

© Сергеев А.Г., 2011
© Логос, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. СТАНОВЛЕНИЕ НАНОИНДУСТРИИ И КОНЦЕПЦИЯ РАЗВИТИЯ НАНОМЕТРОЛОГИИ	
1.1. Возникновение нанометрологии	15
1.2. Нанометрология за рубежом.....	22
1.3. Положение России в сфере наноиндустрии	26
1.4. Концепция развития нанометрологии	34
ГЛАВА 2. ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАНОМЕТРОЛОГИИ	
2.1. Методы и средства интерференционных измерений	42
2.2. Использование принципов микроскопии в наноизмерениях ..	51
2.2.1. Оптическая микроскопия	51
2.2.2. Электронная микроскопия	59
2.3. Сканирующая зондовая микроскопия	75
2.3.1. Виды сканирующей зондовой микроскопии	75
2.3.2. Сканирующий туннельный микроскоп	77
2.3.3. Атомно-силовой микроскоп	92
2.4. Разновидности ближнепольной микроскопии.....	112
2.5. Спектроскопия в нанометрологии	125
2.5.1. Общие сведения.....	125
2.5.2. Атомный спектральный метод.....	132
2.5.3. Молекулярные методы спектроскопии.....	152
2.5.4. Радиоспектроскопия	162
2.5.5. Ядерные методы спектроскопии	167
2.5.6. Электронная спектроскопия.....	170
2.5.7. Рентгеноспектроскопия	174
2.5.8. Лазерная спектроскопия	180
2.6. Хроматография в наноизмерениях.....	182
2.6.1. История и классификация методов хроматографии	182
2.6.2. Жидкостная хроматография	189
2.6.3. Газовая хроматография	193
2.7. Сравнительный анализ технических средств нанометрологии	197
ГЛАВА 3. НЕСТАБИЛЬНОСТЬ, ТОЧНОСТЬ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ НАНОИЗМЕРЕНИЙ	
3.1. Основные положения.....	213
3.2. Измерение линейных размеров рельефных наноструктур.....	216
3.3. Точность измерения линейных наноразмеров	223
3.4. Погрешности измерения длины волны и частоты лазера.....	230
3.5. Нестабильность мощности излучения лазеров.....	236
3.6. Разрешающая способность растрового электронного микроскопа	238
3.7. Оценка расходимости лазерного излучения	240
3.8. Особенности наноизмерений в АСМ-режиме.....	243

3.9. Введение концепции неопределенности	248
3.10. Погрешность и неопределенность.....	253
3.11. Этапы оценивания погрешностей и неопределенностей.....	257
3.12. Пример вычисления погрешности эталона единицы длины (по данным ВНИИМ).....	263
3.13. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии по ГОСТ Р 51309–99	267
3.14. Оценка неопределенности значений стандартных образцов.....	272
ГЛАВА 4. ПОВЕРКА И КАЛИБРОВКА В СФЕРЕ НАНОМЕТРОЛОГИИ	
4.1. Общие сведения	279
4.2. Рельефные меры для нанометрового диапазона	290
4.2.1. Классификация тест-объектов.....	290
4.2.2. Поверка рельефной меры.....	296
4.2.3. Калибровка рельефной меры.....	307
4.3. Измерительные растровые электронные микроскопы	312
4.3.1. Поверка растровых микроскопов	312
4.3.2. Стандартная калибровка растровых микроскопов.....	316
4.3.3. Калибровка растровых микроскопов по двум координатам	318
4.4. Атомно-силовые измерительные зондовые микроскопы	321
4.4.1. Поверка атомно-силовых микроскопов.....	321
4.4.2. Калибровка атомно-силовых микроскопов	325
4.4.3. Калибровка атомно-силовых микроскопов по трем координатам.....	329
4.5. Обеспечение единства измерений в лазерной технике, спектроскопии и хроматографии.....	334
4.5.1. Обеспечение единства измерений параметров лазерного излучения	334
4.5.2. Поверка и калибровка спектрометров	336
4.5.3. Поверка газовых хроматографов	341
4.5.4. Поверка жидкостных хроматографов.....	348
4.5.5. Контроль качества приготовления проб для химического анализа.....	351
ГЛАВА 5. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ОСНОВЫ НАНОМЕТРОЛОГИИ	
5.1. Основные положения.....	355
5.2. Стандартизация и сертификация в наноиндустрии	364
5.3. Цели и задачи регионального отделения ЦМО.....	368
5.4. Управление деятельностью регионального отделения ЦМО	369
5.5. Направления работ в области нанометрологии.....	376
5.6. Организация исследований и кадровое обеспечение наноиндустрии	378
5.7. Проблемы и задачи нанометрологии	386
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	397
ЛИТЕРАТУРА	409

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия
АС	атомная спектроскопия
АСМ	атомно-силовой микроскоп
АСС	атомно-спектральная спектроскопия
АФА	атомно-флуоресцентный анализ
АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия
БНП	быстро нагревающаяся печь
БПО	ближнепольная оптика
БСОМ	ближкопольная (ближнепольная) сканирующая оптическая микроскопия
ВНИИМ	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут им. Д.И. Менделеева
ВНИИНМАШ	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут по стандартизации и сертификации в маши- ностроении
ВНИИМС	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут метрологической службы
ВНИИОФИ	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут оптико-физических измерений
ВНИИР	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут релестроения
ВНИИС	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут сертификации
ВНИИФТРИ	Всероссийский научно-исследовательский инсти- тут физико-технических и радиотехнических из- мерений
ВС	видеосигнал
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГМС	Государственная метрологическая служба
ГПЭ	государственный первичный эталон
ГСИ	Государственная система обеспечения единства измерений
ГСО	государственные стандартные образцы
ГСС	Государственная система стандартов
ГТК	Государственная телевещательная компания
ГХ	газовая хроматография

ДТП	детектор теплопроводности
ЖХ	жидкостная хроматография
ЗК	зеркальный клин
ИАЦ	информационно-аналитический центр
ИКС	инфракрасная спектроскопия
ИЛАК	Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий
ИСО	Международная организация по стандартизации
ИЭ	исполнительный элемент
КООМЕТ	Организация сотрудничества государственных метрологических учреждений стран Центральной и Восточной Европы
КРС	квадрупольная спектроскопия
ЛСМ	латерально-силовой микроскоп
ЛФТИ	Ленинградский физико-технический институт
МКМВ	Международный комитет мер и весов
МВД	Министерство внутренних дел
МВИ	методика выполнения измерений
МКВБ	Международный комитет мер и весов
МО	метрологическое обеспечение
МОЗМ	Международная организация законодательной метрологии
МРСМ	магниторезонансная силовая микроскопия
МС	молекулярная спектроскопия
МСА	молекулярный спектральный анализ
МСМ	магнитный силовой микроскоп
МФД	массив фотодиодов
МХ	метрологическая характеристика
МЭК	Международная электротехническая комиссия
МЭМС	микроэлектромеханическая система
НИИ	Научно-исследовательский институт
НИЦПВ	Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума

НМХ	нормируемые метрологические характеристики
ННИ	Национальная нанотехнологическая инициатива
НСП	неисключенная систематическая погрешность
НТД	нормативно-техническая документация
ОАП	оптические аналитические приборы
ОЕФ	относительная единица флуоресценции
ОИП	оптико-измерительный преобразователь
ОП	оптический преобразователь
ОС	обратная связь
ОЭМ	отражательный электронный микроскоп
ПДК	предельно допустимая концентрация
ПИД	плазменно-ионизационный детектор
ПФД	плазменно-фотометрический детектор
ПЭМ	просвечивающий электронный микроскоп
РАС	рентгеновская абсорбционная спектроскопия
РНЦ	региональный научный центр
РОМ	растровый оптический микроскоп
РОТЦМО	региональное отделение Центра метрологического обеспечения
РОЭМ	растровый оже-электронный микроскоп
РПС	рельефные прямоугольные структуры
РПЭМ	растровый просвечивающий электронный микроскоп
РС	рентгеновская спектроскопия
РСД	рентгеновская спектроскопия дисперсий
РФС	рентгено-фотоэлектронная спектроскопия
СБИС	сверхбольшие интегральные схемы
СВЭМ	сверхвысоковольтный электронный микроскоп
СЗМ	сканирующая зондовая микроскопия
СИ	средство измерения
СКО	среднее квадратическое отклонение
СКР	спектроскопия комбинационного рассеяния
СНИИМ	Сибирский научно-исследовательский институт метрологии
СО	стандартный образец
СОМ	сканирующая оптическая микроскопия

СТерМ	сканирующая термальная микроскопия
СТМ	сканирующий туннельный микроскоп
СЭЭП	спектроскопия электронных энергетических потерь
ТИД	термоионный детектор
ТК	технический комитет
ТСХ	тонкослойная хроматография
УНИИМ	Уральский научно-исследовательский институт метрологии
УФ	ультрафиолетовый
ФИД	фотоионизационный детектор
ФЛ	фотолюминесценция
ФЛС	фотолюминесцентная спектроскопия
ФРС	фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия
ФСБ	Федеральная служба безопасности
ФСМ	фурье-спектроскопия
ФФК	фундаментальные физические константы
ФЦП	Федеральная целевая программа
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ФЭЭМ	фотоэмиссионный электронный микроскоп
ЦКП	Центр коллективного пользования
ЦМО	Центр метрологического обеспечения
ЦПТ	Центр перспективных технологий
ЦСМ	Центр стандартизации, метрологии и сертификации
ЦФО	Центральный федеральный округ
ЭЗД	электрозахватный детектор
ЭЛ	электролюминесценция
ЭЛС	электролюминесцентная спектрография
ЭЛТ	электронно-лучевая трубка
ЭМ	электронный микроскоп
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭС	электронная спектрография
ЭСМ	электростатический силовой микроскоп
ЭТА	электротермическая атомизация
ЭФС	электронно-фазометрическая система
ЯГР	ядерный гамма-резонанс
ЯКР	ядерный квадрупольный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. слова «нанотехнология», «наноиндустрия», ранее известные относительно узкому кругу специалистов, стали широко использоваться практически во всех сферах деятельности человека. Полагают, что термин «нанотехнологии» впервые ввел в 1974 г. японский исследователь Танигути [1].

Приставка «нано» означает одну миллиардную долю чего-либо. Так, нанометр (нм) — это миллиардная часть метра, что соответствует примерно размеру атомов, от взаимного расположения и количества которых зависит вид того или иного вещества, а также его свойства. $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ и составляет 10 \AA ($1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$). Нанотехнологиям присущи размеры от 1 до 100 нм.

Нелишне помнить, что все органические вещества, вирусы, бактерии, животные и люди образованы всего из трех наименований атомов (с небольшими добавками) — углерода, кислорода и водорода. Все зависит от формы кристаллической решетки или структуры химической молекулы, содержащей атомы. Действительно, одни и те же атомы углерода в одной структуре образуют мягкий графит, а в другой — образец твердости — алмаз. Ученые говорят: «Твердое тело — это не то, что ощущается твердым, а то, что имеет упорядоченную структуру».

Если состав физических и химических веществ ученые научились определять довольно быстро, то сложнее было изучать взаимное расположение атомов, поскольку в результате технологических процессов или природных условий образовывались вещества с всевозможными свойствами. Но эта задача к концу прошлого века в основном была решена, и сегодня можно определить, куда в структуре при различных технологиях попадают дополнительные атомы, от которых зависят свойства вещества. Хотя их распределение в массе кристалла хаотичное и неупорядоченное, уже имеется возможность собирать под контролем кристаллы нужных свойств из отдельных атомов как из деталей конструктора. То есть видеть и перемещать отдельные атомы размером в одну миллиардную долю метра. Отсюда и название — нанотехнологии.

Следует сказать, что поскольку весь мир состоит из молекул и атомов, т.е. наночастиц, то любой предмет можно было бы снабдить приставкой «нано», что привело бы к нелепицам. Поэтому под сло-

вом «нанотехнологии» следует понимать только поштучную сборку вещества из отдельных атомов.

Один из теоретиков наномира футуролог Э. Дрекслер (США) предсказывает появление в недалеком будущем дистанционно управляемых нанороботов — ассамблеров, способных создавать любые вещества, материалы и конструкции за считанные секунды путем манипулирования отдельными атомами. Некоторые образцы таких изделий уже существуют в лабораториях ученых. К реальным наноассамблерам можно отнести атомно-силовой микроскоп. При помощи его иглы (наконечника) физики научились манипулировать молекулами и даже строить монокристаллы из так называемых «квантовых точек» — искусственных атомов. Квантовые точки создаются на основе обычных неорганических полупроводниковых материалов и представляют собой большие молекулы, состоящие из нескольких тысяч атомов. В отличие от настоящих атомов, которые все строго одинаковы, у квантовых точек существует неизбежный разброс по форме и размерам.

Таким образом, *квантовая точка* — это искусственный атом, лишенный ядра. Какой именно «натуральный» атом представлен искусственным, определяется числом избыточных электронов, заключенных в квантовой точке. Самое замечательное заключается здесь в том, что несмотря на отсутствие ядра искусственные атомы реагируют друг на друга точно так же, как натуральные, и вступают в те же связи. Проще говоря, вещество, созданное из искусственных атомов, теоретически не будет отличаться по своим свойствам от природного.

Если электроны в определенной зоне ограничивать в их движении электростатическим полем, то, изменяя напряжение, подаваемое в эту зону, в принципе можно регулировать число электронов, попадающих внутрь зоны и выходящих из нее. Попросту говоря, достаточно будет слегка передвинуть рычажок реостата, чтобы превратить искусственный свинец в искусственное серебро или золото и наоборот. Мечта средневековых алхимиков воплощается в жизнь в XXI веке!

Сегодня нанотехнологии бурно развиваются в таких областях, как информатика, электроника, медицина, строительство, сельское хозяйство. Весьма важным представляется использование квантовых точек в медицине, например в виде люминесцирующих наномаркеров для ранней диагностики раковых клеток.

Перспективными направлениями развития нанотехнологий для получения новых материалов и структур являются: углеродные наноматериалы, наноструктурные металлические, керамические и композиционные материалы, наноматериалы для спинтроники и фотоники, магнитные наноматериалы, наноструктурные катализаторы, органические и полимерные наноматериалы.

Масштабное применение нанотехнологии нашли в космической технике, что позволит радикально улучшить массогабаритные характеристики космических аппаратов, продлить сроки их пребывания на тех или иных орбитах, решить проблемы энергообеспечения функционирования этих аппаратов. Именно использование наноматериалов, наномеханизмов может сделать реальностью пилотируемые полеты на Марс, освоение поверхности Луны.

Уже сегодня с помощью нанотехнологий можно получать так называемые метаматериалы, обладающие свойствами, обычно не встречающимися в природе. Метаматериалы выделены в отдельный класс, так как их свойства зависят не от их химического состава, а от микроструктуры, упорядоченной особым образом. В частности, такими свойствами могут быть отрицательная диэлектрическая и магнитная проницаемость и, как следствие, отрицательный (или левосторонний) коэффициент преломления. Одним из практических применений метаматериалов является создание средств маскировки, делающих почти невозможным их обнаружение в определенном диапазоне частот электромагнитного излучения.

Более общим, чем нанотехнологии, является понятие «наоиндустрия», включающее в себя нанонауку, соответствующие оборудование и средства измерения, сырье и материалы, нанопroduкцию и, естественно, сами нанотехнологии. Развитие наоиндустрии свидетельствует о том, что мир подошел к следующему виду (фазе) научно-технической революции. Как показано в работе [4], первая научно-техническая революция носила индустриально-энергетический характер. Облик мира со второй половины XVIII в. стал иным за счет качественного изменения производной энергии, машинного производства и перестройки экономики государства. Вторая научно-техническая революция с 70-х годов XX в. связана с качественными изменениями в процессах получения, переработки, передачи и хранения информации. Полупроводники, интегральные микросхемы, компьютеры и Интернет на глазах одного поколения людей сделали мир другим.

Сегодня получение любого продукта осуществляется по принципу «сверху вниз». То есть из большого объема заготовительно-го материала получают необходимую продукцию с нужными характеристиками (деталь из большой болванки-заготовки, металл из большого количества руды, транзистор из большой номенклатуры комплектующих материалов, рубашку из большого куска полотна и т.д.). При этом в потребительский продукт в среднем превращается не более 10 % (иногда даже 1,5...2 %) исходного сырья, остальное идет в отход. Учитывая, что все земные ресурсы ограничены и конечны, тупиковый путь развития по изложенному принципу очевиден.

Нанотехнологии предлагают процесс «снизу вверх», т.е. создание материалов с заранее заданными свойствами из отдельных молекул и атомов. Именно так происходит и в природе, когда из элементарных клеток вырастают разнообразные живые организмы. Реализация принципа «снизу вверх» и определяет третью фазу научно-технической революции, очевидцами и в разной степени участниками которой все мы, живущие в начале XXI в., и являемся.

Сегодня нужно говорить о глобальном рынке нанотехнологий, на который мы выходим. По данным технического комитета ISO/ТС 229 «Нанотехнологии», с их помощью к 2015 г. будет производиться примерно 17 % продукции, а объем ее может достигнуть 3 трлн долларов. В развитых странах нанотехнологии уже применяют при производстве 80 групп потребительских товаров, 600 видов сырьевых материалов, комплектующих изделий и промышленного оборудования, что порождает целые гроздья стандартов и нормативов.

В России выпуск нанопродукции тоже постепенно нарастает. При этом факторы риска и безопасности внедрения нанотехнологий, производства и применения нанопродукции лишь недавно попали в поле зрения ученых. Например, методы определения токсичности нанопродуктов, их воздействия на человека малоэффективны или вообще отсутствуют.

Безусловно, масштабное развитие наноиндустрии невозможно без соответствующего ее метрологического обеспечения (МО). Поэтому все изложенное привело к возникновению нового направления в метрологии – «Нанометрологии». Метрологическое обеспечение единства измерений в нанотехнологиях связано с созданием эталонов физических величин, эталонных установок, разра-

боткой методик поверки (калибровки) средств измерений, применяемых в нанотехнологиях, разработкой и аттестацией методик, выполнения измерений физико-химических параметров и свойств объектов нанотехнологий.

В соответствии с новым Федеральным законом № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008, введенным с 01.07.2008, принципы МО должны носить опережающий характер и использоваться в любых без исключения технологических процессах и научных исследованиях, что, безусловно, относится и к нанотехнологиям (наноиндустрии).

Необходимость опережающего развития измерительной информации на рынке современных технологий постоянно подчеркивается в ежегодных докладах Национального института стандартов и технологий (NIST, США). По утверждению NIST, «инновации в измерениях и метрологии зачастую будут являться фактором успешного технологического прорыва почти во всех сферах экономики. В первой четверти XXI в. особые надежды связаны с нанотехнологиями»¹.

Весьма примечательно, что в системе Ростехрегулирования издан приказ от 29 июня 2009 г. № 2266 «О создании центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии».

Цель приказа — выполнение мероприятий Федеральной целевой программы по направлению «Развитие методической составляющей инфраструктуры наноиндустрии», включающих разработку метрологического обеспечения нанотехнологий и продукции наноиндустрии, создание методик выполнения измерений, поверок, калибровок и испытаний средств измерений, используемых в наноиндустрии, разработку методических материалов по оценке и подтверждению соответствия продукции и технологий наноиндустрии, гармонизацию отечественной нормативно-методической базы с требованиями международных стандартов в области нанотехнологий и обеспечения безопасности создания и применения объектов наноиндустрии, а также подтверждения метрологических характеристик эталонных средств измерений в наноиндустрии, сличения их с международными эталонными средствами и выполнения мероприятий по взаимному признанию результатов калибровок.

¹ См. *Swyt D. An Assessment at the United States Measurement System./ NIST Special Publication 1048, 2007. — 64 p.*

В свете изложенного любые разработки по формированию и развитию нанометрологии являются весьма актуальными и своевременными.

Учитывая то, что литературы по вопросам нанометрологии еще мало, отсутствуют обобщающие фундаментальные работы, а также недостаточен опыт организационных мероприятий в данной сфере, автор не исключает наличие в книге возможных недочетов и спорных положений. Подобные замечания будут восприняты с благодарностью.

ГЛАВА 1. СТАНОВЛЕНИЕ НАНОИНДУСТРИИ И КОНЦЕПЦИЯ РАЗВИТИЯ НАНОМЕТРОЛОГИИ

1.1. Возникновение нанометрологии

Возникновение нанометрологии, естественно, связано с появлением понятий «нанотехнологии» и «наноиндустрии». Современные исследователи считают, что основанием прогресса в сфере «нано» стало изобретение в 1948 г. транзистора, который генерирует, усиливает и преобразует электрические сигналы. Сначала на одной полупроводниковой кремниевой пластине удалось разместить несколько транзисторов, потом — целые схемы, которые стали называть *интегральными*. В течение двух десятилетий обычные интегральные схемы сменились большими, с числом транзисторов до 10 000, затем сверхбольшими (100 000), а сегодня счет идет уже на миллионы. Естественно, что размеры элементов интегральных схем при этом стремительно уменьшались. В серийных схемах они сжались до 2...3 мкм, а в отдельных образцах и до 0,1...0,2 мкм, т.е. до 100 нм. Таким образом, размеры элементов устремились к размерам атома — в нанометровый диапазон.

Поскольку впервые слово «атом» мир узнал еще в 400 г. до н.э. от древнегреческого философа Демокрита, то именно его можно считать «отцом» современной наноиндустрии. На интуитивном уровне человечество всегда пользовалось нанотехнологиями. Например, установлено, что в древние и средние века при производстве фарфора, стекла, мозаики, дамасской стали и многого другого использовались наночастицы золота, серебра (чаша Ликурга в Британском музее) и других металлов, придающих изделиям необыкновенный цвет, устойчивость к внешним воздействиям, твердость и стойкость.

В 1661 г. ирландский химик Р. Бойль впервые употребил слово «кластер» для обозначения взаимосвязи атомов, молекул, ионов в ультрадисперсных растворах. Сегодня понятие «кластер» применительно к нанотехнологиям обозначает структуру, состоящую из нескольких равноправных частей и сохраняющую свою полноценную функциональную работоспособность при выходе из строя произвольных составляющих его компонентов.

В 1883 г. американский изобретатель Дж. Истмен (основатель компании «Kodak») изготовил фотопленку. Процесс фотографии также основан на нанотехнологиях, поскольку его суть — это образование наночастиц серебра под действием солнечного света.

Дальнейшее развитие научных исследований в сфере нанотехнологий относится уже к XX в. В 1931 г. немецкие физики М. Кнолл и Э. Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты. В эти же годы в Ленинградском физико-техническом институте (ЛФТИ) под руководством академика А.Ф. Иоффе проводятся исследования в области полупроводников, заложившие основы современной электроники. Г.А. Гамов, сотрудник ЛФТИ, 70 лет тому назад теоретически обосновал так называемый *эффект туннелирования*, который сегодня широко используется в нанотехнологиях. Он впервые получил решения уравнения Шредингера, описывающие возможность преодоления частицей энергетического барьера даже в случае, когда энергия частицы меньше высоты барьера. Новое явление, названное *туннелированием*, позволило объяснить многие экспериментально наблюдавшиеся процессы, понять большой круг явлений. Открытие Г.А. Гамова помогло понять свойства и поведение полупроводников и сверхпроводников. Лишь 30 лет спустя появились туннельные диоды японца Есаки.

Классическая физика утверждает: «в электрической цепи, разорванной барьером из изолятора, ток течь не будет». Квантовая же механика допускает, что если барьер достаточно тонок, то электроны могут «туннелировать» (просачиваться) сквозь него. Чем тоньше барьер, тем выше вероятность туннелирования электрона.

В 1982 г. два физика — Г. Бинниг и Г. Рорер из Исследовательской лаборатории фирмы IBM в Цюрихе (Швейцария) сконструировали прибор совершенно нового типа, с помощью которого можно было рассматривать отдельные атомы на поверхности. Создателям этого прибора — сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) — в 1986 г. была присуждена Нобелевская премия. В основу изобретения ученых лег туннельный эффект.

Исследователи всего мира, занимающиеся физикой поверхности, убедились, что туннельный микроскоп позволяет разглядывать поверхность с точностью до атома. Однако у СТМ есть один недостаток: с его помощью можно изучать только те материалы, которые хорошо проводят электрический ток. Такое ограничение вы-

текает из самого принципа работы СТМ — для эффективного туннелирования электронов через зазор между поверхностью исследуемого образца и чувствительным элементом прибора (иглой) на поверхности должно быть много, как говорят физики, электронных состояний. Поэтому, когда исследователи принялись изучать с помощью СТМ непроводящие вещества, они были вынуждены покрывать такие вещества металлической пленкой либо «пришивать» их к поверхности проводника, например золота.

Но вот в конце 1986 г. тот же Г. Бинниг предложил конструкцию прибора нового поколения, который тоже позволяет исследовать поверхности с точностью до атома, но уже вовсе не обязательно электропроводящие. Новый прибор был назван *атомным силовым микроскопом*, и сегодня именно он представляет наибольший интерес для исследователей.

В 1985 г. американские ученые Р. Смейли и В. Курл совместно с английским исследователем Т. Крото открыли новую формулу углерода — фуллерен, за что в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии. Фуллерен — одна из форм углерода (наряду с другими — алмазом, карбидом, графитом). Это полая частица, внешне похожая на футбольный мяч (рис. 1.1), состоящая из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных фигур (как бы обтягивающих мяч). Своим названием он обязан инженеру Р. Фуллеру, создающему свои конструкции по этому же принципу (20 шестиугольных и 12 пятиугольных граней).

Классическая (или бак-мистер) молекула фуллерена состоит из 60 атомов углерода (C_{60}), расположенных в вершинах правильных шести- и пятиугольников. Но могут формироваться и другие структуры с количеством 28, 32, 50, 60, 70, 76 и т.д. атомов.

Фуллерены относятся к основным видам наноматериала (структуры размером менее 100 нм), наряду с нанопорошками, нанокompозитами, нанопленками, нанопотрубками и др.

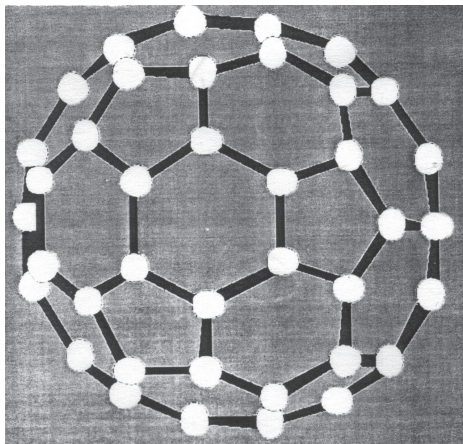


Рис. 1.1. Фуллерен

Таким образом, становление и новые открытия в наноиндустрии обусловили возникновение нового направления в метрологии — нанометрологии.

Одна из особенностей сферы нанотехнологий — действие в ней физических законов, отличных от законов макромира. Это неизбежно сказывается на методах и средствах познания. Требуются совершенно новые приборы, а порой и принципы измерений. Необходимы унификация и четкая классификация метрологического оборудования, в частности зондовых и сканирующих микроскопов. Не исключено даже появление новых видов физических величин для измерений в нанодиапазоне.

Нанометрология — это метрология в нанодиапазоне. С одной стороны, метрология — это наука об измерениях, методах и средствах достижения их повсеместного единства и требуемых точностей. С другой стороны — это институт обеспечения единства измерений в стране, включающий стандартизацию единиц физических величин, их воспроизведение с наивысшей точностью с помощью государственных эталонов и передачу размеров единиц физических величин иерархическим образом сверху вниз всем средствам измерений (приборам), допущенным к применению на территории страны. Именно уровень точности и достоверности измерений способен либо стимулировать развитие соответствующих отраслей, либо служить сдерживающим фактором [1,6].

Отличие нанометрологии от обычной метрологии обусловлено тем, что переход в область нанометровых масштабов сопровождается не только количественными, но и качественными изменениями свойств вещества. Развитие нанометрологии требует пересмотра физического смысла определений единиц измерений в контексте с квантовыми явлениями, определяемыми фундаментальными физическими константами (ФФК), и флуктуационными явлениями, характерными для нанообъектов. В нанометрологии также существует проблема выбора методов и средств измерений, а также параметров нанообъектов, необходимых для создания их эталонов.

Приведем основные новые явления и эффекты, которые возникают и используются при проведении исследований в нанодиапазоне [5]:

- атомная диффузия сквозь пограничные поверхности порождает эффективный механизм переноса вещества при относительно более низких температурах по сравнению с обычным процессом.

Это явление может быть использовано, например, для значительного увеличения чувствительности газового датчика, кинетики диффузии водорода в его хранилищах или для снижения рабочей температуры в топливных элементах с твердым оксидом;

- если размер кристалла меньше средней длины свободного пробега электрона, то по причине рассеяния на границе зерна (гранулы) будут уменьшаться электронная проводимость и температурный коэффициент;

- благодаря поверхностным эффектам и малому размеру частиц видоизменяется фотонный спектр, т.е. возникает так называемый эффект локализации;

- изменения ширины запрещенной зоны в уменьшенных до наноразмеров частицах полупроводника приводят к голубому смещению (сдвигу) люминесценции;

- связанная с изменением размеров частиц релаксация люминесценции в наночастицах оксида приводит к изменениям оптических свойств и поэтому представляет интерес для оптико-электронного приборостроения;

- сокращение размеров квантовых точек до размера окрестности точки, в которой присутствуют всего несколько электронов, становится технологической основой спинтроники;

- поверхностные эффекты в магнитных материалах регулируют магнитные свойства тонких слоев, что позволяет создавать более совершенные устройства магнитной регистрации данных и более чувствительные магнитные датчики (пример — сверхбольшое магнитное сопротивление);

- в металлах с размерами зерен менее 100 нм границы между зернами сильно влияют на их механические свойства. Этот механизм может привести к созданию материалов со сверхвысокой прочностью и пластичностью;

- из-за влияния пограничных эффектов и напряжений термодинамическое фазовое равновесие претерпевает сдвиг или другие изменения, что приводит к высвобождению энергии системы, в результате чего возможно производство новых неравновесных (неустойчивых) материалов с неизвестными дотоле свойствами;

- при взаимодействии наноматериалов грандиозно изменяются их трибологические свойства. Эти изменения приводят к уменьшению трения и износа подшипников в микросистемах и микрохирургических инструментах.

Эффекты и явления в наноматериалах и их возможные области применения представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Возможные применения эффектов в наноматериалах

Эффект наноразмера	Области применения
Увеличенное отношение площади поверхности к объему, усиленная реактивность	Катализ, солнечные элементы и батареи, газовые датчики
Низкий порог перколяции (просачивания, фильтрации)	Проводимость материалов, чувствительные элементы датчиков
Увеличенная стойкость и износостойчивость, порождаемая уменьшением размеров зерен (гранул)	Стойкие покрытия, инструменты, защитные слои
Сужение шины запрещенной зоны при одновременном уменьшении размера зерна (гранулы)	Оптоэлектроника
Повышенное удельное сопротивление при одновременном уменьшении размера зерна (гранулы)	Электроника, пассивные элементы, чувствительные элементы датчиков
Улучшенная атомная кинетика переноса	Батареи, хранилища водорода
Пониженная температура плавления и агломерации (спекания)	Обработка материалов, низкая температура агломерации (спекания) материалов
Повышение надежности, снижение уровня усталости	Электронные компоненты

Все страны, в которых на уровне правительства приняты программы создания и развития nanoиндустрии, осознают необходимость опережающего развития метрологии, стандартизации и сертификации в этой области. В nanoиндустрии, как ни в какой другой сфере деятельности человека, справедлив тезис: «Если вы не можете это измерить, то вы не можете это сделать». Наноспециалисты вынуждены следовать девизу: «Прогресс в области нанотехнологий невозможен без прогресса в нанометрологии». Поэтому нанометрология должна быть обязательной составляющей всех разновидностей нанотехнологии.

Об этом же свидетельствует и большое число провайдеров, участвующих в решении метрологических проблем нанотехноло-

гий: метрологические (калибровочные) лаборатории; провайдеры коммерческих метрологических служб; поставщики компонентов; лаборатории, работающие по контрактам; фирмы менеджмента и консалтинга; правительственные лаборатории и организации; независимые лаборатории испытаний и сертификации; промышленные лаборатории; партнерство с промышленными консорциумами; приборостроители и поставщики средств измерений; поставщики материалов; национальные метрологические институты; инвесторы из малого бизнеса; разработчики программного обеспечения; разработчики стандартов; испытательные лаборатории; университеты.

Это же обстоятельство обусловлено и разнообразием величин, измеряемых в нанотехнологиях: биологические, химические, физические, физиологические, акустические, электронные/электрические, магнитные, оптические, фотонические, радиочастотные, термические и термохимические, термические и термодинамические, термические и термофизические, характеристики вычислительных средств, характеристики программного обеспечения, системные, кинетические, механические, молекулярные, пространственные.

По прогнозам экспертов оптимистичная динамика (рис. 1.2) позволит достичь к 2015 г. продукции нанотехнологий в сумме около 3,5 млрд долларов США.

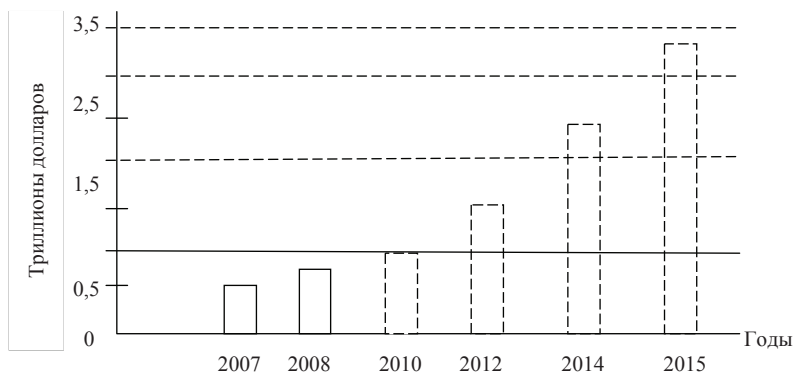


Рис. 1.2. Прогноз объемов мирового рынка нанотехнологий

Это будет соответствовать тому, что примерно 17 % товаров к 2014–2015 гг. будут произведены с помощью нанотехнологий.

1.2. Нанометрология за рубежом

В нынешних условиях прогресс в области нанометрологии напрямую зависит от степени участия в разработке проблем наноиндустрии самого государства.

Первой страной, оценившей фантастические возможности нанотехнологии, стали США. Еще в период 1996–1998 гг. США поставили цель — стать мировым лидером практически во всех видах наноиндустрии. В феврале 2000 г. была принята обширная долгосрочная научно-техническая программа под названием «Национальная нанотехнологическая инициатива» (ННИ), рассчитанная на 20 лет. Президент США, представляя эту программу, особо выделил три важных направления:

1) создание новых высокопрочных и в то же время сверхлегких материалов, в том числе на основе углеродных нанотрубок;

2) разработка и создание сверхмощных информационных систем сверхмалых размеров на основе квантово-размерных эффектов;

3) ранняя диагностика раковых заболеваний на основе био- и медицинских микророботов, сравнимых по размерам с биологической клеткой, которые можно вводить в организм человека для диагностики и уничтожения вирусов или клеток пораженных тканей.

В ННИ включено большое число долгосрочных и среднесрочных научно-исследовательских программ и проектов. Подписанный президентом США Бушем в 2003 г. Акт об исследованиях и развитии нанотехнологий в XXI в. предполагает фронтальное решение проблемы нанотехнологии как в фундаментальном, так и в прикладном направлениях с выделением свыше тысячи направлений поиска. Ежегодное бюджетное финансирование этой программы достигло в последние годы более 1 млрд долларов. Такая же сумма инвестируется частным бизнесом. Созданная в США инфраструктура по нанотехнологиям включает ведущие университеты, национальные лаборатории, производственные и венчурные компании. Число произведенных в США с помощью нанотехнологий продуктов уже достигает 5 тысяч.

Экспертные оценки показывают, что на метрологическое обеспечение развития микроэлектроники в направлении наноэлектроники в США ежегодно тратится более 4 млрд долларов. Метрология в области нанотехнологий теснейшим образом связана со стандар-

тизацией. Технические комитеты (ТК) по стандартизации в странах с активно развивающимися нанотехнологиями стали создаваться в 2004–2005 гг. Так, в США в настоящее время стандартизацией в области нанотехнологий занимаются три организации: ASTM, ANSI и IEEE. В разработке находится не менее 30 стандартов в области нанотехнологий.

Сегодня в области нанотехнологий и нанометрологии наиболее известны работы Национального института стандартов и технологий (NIST, США).

В 2001 г. Япония также приняла государственную программу «Нанотехнологии и будущее общество» под девизом «создание общества гармонии с природой». Программой предусмотрено и развитие нанометрологии.

Решение задач нанометрологии осуществляется на основе международного сотрудничества. В первую очередь здесь надо отметить создание в ноябре 2005 г. Технического комитета Международной организации по стандартизации (International organization for standardization – ISO) ISO/TC 229 «Нанотехнологии» (ТК ИСО 229).

Организатор заседания ТК – Британская организация по стандартизации. Британское руководство подчеркивает важность измерений, связанных с пониманием воздействия наночастиц. Измерения позволяют:

- осуществлять идентификацию источников эмиссии наночастиц;
- производить оценку эффективности любой применяемой меры контроля;
- выявлять любые отказы или ухудшения мер контроля, результатом которых может стать серьезная угроза здоровью.

Первоочередные задачи ISO/TC 229, сформулированные странами-участницами заседания ТК, состоят в стандартизации по следующим направлениям: термины и определения, метрология и методы испытаний и измерений, стандартные образцы состава и свойств, моделирование процессов, медицина и безопасность, воздействие на окружающую среду. Решение этих задач, по мнению специалистов, даст мощный импульс развитию нанотехнологий и их практическому применению в различных отраслях экономики.

В рамках Технического комитета ISO/TC 229, секретариат которого возглавляет Британский институт стандартов (BSI), деятельность подкомитета по метрологии, методам измерений и испыта-

ний координирует Япония, подкомитета по терминам и определениям — Канада, подкомитета по здоровью, безопасности и окружающей среде — Соединенные Штаты Америки.

Наряду с американскими институтами и Британским институтом стандартов наиболее активными участниками разработки нанометрологических проблем выступают Национальная физическая лаборатория Великобритании (NPL), Национальный метрологический институт Франции (LNE) и Физико-технический институт Германии (PTB).

В Международной электротехнической комиссии (МЭК) технический комитет ТК 113 «Стандартизация нанотехнологии для электротехнических и электронных изделий и систем» возглавляет Немецкий институт стандартов.

ИСО ТК 229 состоит из консультативной группы и трех рабочих групп (РГ): «Терминология и номенклатура», «Измерения и характеристики» и «Медицинские, экологические аспекты и безопасность нанотехнологии». В число активных членов входят 29 стран, включая Российскую Федерацию, 10 стран являются наблюдателями на заседаниях ТК.

Анализ принятых и разрабатываемых стандартов показывает, что в основном они формируются в три группы:

- 1) стандарты на измерения и испытания (включая терминологию);
- 2) стандарты на качество и безопасность (включая здоровье);
- 3) стандарты на совместимость и взаимодействие.

Особое внимание уделяется оценке токсичности наночастиц, разработке методов оценки токсичности и созданию «каталога» наночастиц с рейтингом токсичности. Вводится понятие зараженности окружающей среды наночастицами — «дозы», аналогично «дозе радиоактивности».

В странах Европейского экономического сообщества следует выделить и Нанофорум, который объединяет специалистов разных дисциплин, а также национальные и региональные системы распространения информации о современном состоянии и тенденциях развития нанотехнологии преимущественно в европейских странах. Он служит центром сбора и последующего распространения информации о программах исследований, технологических достижениях и успехах, возможностях спонсирования разработок и о перспективах развития нанотехнологии.

В консорциум Нанофорума входят: The Institute of Nanotechnology (Великобритания), VDI Technologiezentrum (Германия), CEA-Leti (Франция), Malsch Techno Valuation (Нидерланды), METU (Турция), Monte Carlo Group (Болгария), Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences "Unipress" (Польша), European Nanotechnology Trade Alliance (Великобритания), Spinverse (Финляндия), EFG (Австрия), Nano Ned (Нидерланды).

В Европе серьезно относятся и к обучению специалистов принципам нанометрологии. Так, например, обращает на себя внимание курс подготовки нанометрологов под названием EUSPEN, который содержит преимущественно относящиеся к физике и электронной промышленности методики определения характеристик и параметров наноструктур.

Подсчитано, что в Европе, начиная с 1990 г., лишь 7 % публикаций в сфере нанотехнологий относятся непосредственно к нанометрологии, причем появились они только в течение последних 10 лет. Число патентов в области «чистой» нанометрологии пока не превысило двадцати.

В специальном Бюллетене синтезируемых материалов отражены те метрологические направления и отрасли науки и техники, которые в первую очередь нуждаются в стандартизации методик и средств измерений:

- направления и приборы для научных исследований – растровые зондовые микроскопы (включая растровую оптическую ближнепольную микроскопию), растровые электронные микроскопы; просвечивающие электронные микроскопы, рентгеновская интерферометрия, рентгеновская фотолюминесцентная спектроскопия, вакуумно и экстенсивно-ультрафиолетовая литография, лазерная интерференционная микроскопия, фокусировка ионных пучков; измерения перемещений, измерения структуры (текстуры) поверхности;

- методики подтверждения правильности результатов измерений, в том числе разработка и контроль методик калибровки программного обеспечения в интересах нанометрологии;

- стандартизованные методики измерений, реализованные стандартные образцы, эталоны и прочие прецизионные средства измерений, внесенные в стандарты и им подобные нормативные документы;

• стандартизованные методики оценки достоверности результатов измерений физико-химических свойств нанообъектов.

В [5] приведены организации Европы, занимающиеся нанометрологией. По данным [4], к настоящему времени 670 фирм США подключились к проведению исследований, связанных с нанотехнологиями, а всего в мире об этом объявили около 1,5 тыс. компаний.

Согласно ННИ, до 2020 г. должны последовательно появиться четыре поколения продуктов с использованием нанотехнологий.

Первое поколение (2000–2005) — *пассивные наноструктуры*, а попросту — нанопорошки, которые можно добавлять в разные материалы (полимеры, керамику, металлы, покрытия, лекарства, косметику, пищу и прочие товары народного потребления). Сегодня в США производится несколько сот видов товаров, где можно обнаружить присутствие таких нанопорошков, и можно считать, что первое поколение уже освоено промышленностью.

Второе поколение (2005–2010) — *активные наноструктуры*, т.е. нанобиотехнологии, нейроэлектронные интерфейсы, наномеханические системы и т.д. Это поколение пока находится в лабораториях на уровне создания прототипов.

Третье поколение (2010–2015) — *наносистемы*, а именно управляемая самосборка наносистем, трехмерные сети, нанороботы и т.д. — пока лишь на стадии исследований.

Четвертое поколение (2015–2020) — *молекулярные наносистемы*, т.е. молекулярные устройства, атомный дизайн — существует только в виде концепции.

1.3. Положение России в сфере nanoиндустрии

По данным западного агентства LUX Rescarch мировыми лидерами в области нанотехнологий на сегодня безоговорочно стали США, Япония, Южная Корея и Германия. За ними устремилась группа «мечтателей». Это страны с высокими темпами развития в данной сфере — Великобритания, Франция и Китай. На «пятки им наступают» страны с ограниченными ресурсами, но с развитыми промышленными технологиями — Швеция, Швейцария, Нидерланды, Сингапур и Израиль. Россия, к сожалению, входит пока в «младшую лигу» и ее окружают Индия, Бразилия, Канада и Австралия. Остальные страны мира в «наноаспекте» не рассматриваются, хотя известны определенные достижения в этой области,

например в Украине, Беларуси, Венгрии. Наша страна уже включилась в «гонку за лидером» по формированию наноиндустрии.

Надо отметить, что уже в начале XXI в. в России в рамках Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы» появился раздел «Индустрия наносистем и материалы». Приказом № 73 от 05.03.2001 г. при Госстандарте (ныне Ростехрегулирование) создан ТК 441 «Нанотехнологии и наноматериалы», вошедший в Международную структуру ИСО/ТС 229 «Нанотехнологии». В состав ТК 441 вошли: Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума (НИЦПВ), Институт радиотехники и электроники РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Физико-технологический институт РАН, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Центр фотохимии РАН, Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Институт физики полупроводников СО РАН, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», фирма НТ-МДТ (г. Зеленоград), Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», Московский институт стали и сплавов, Московский физико-технический институт. НИЦПВ стал также координатором проекта «Метрологическое обеспечение нанотехнологий» в рамках Международной организации КООМЕТ по европейско-азиатскому сотрудничеству в области метрологии (Россия, Беларусь, Украина, Словакия, Германия).

Российский ТК 441 «Нанотехнологии» взаимодействует не только с ИСО/ТК 229 «Нанотехнологии», но и с МЭК/ТК 113 «Стандартизация в области нанотехнологий электротехнической, электронной продукции и систем». В его состав входят четыре подкомитета: ПК1 «Терминология»; ПК2 «Измерение и характеристики»; ПК3 «Обеспечение безопасности, здоровья и экологические аспекты нанотехнологий» и ПК4 «Спецификации наноматериалов».

В дальнейшем в рамках президентской инициативы «Стратегия развития наноиндустрии» (№ Пр-688 от 24.04.2007) была разрабо-

тана Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы», принятая Правительством Российской Федерации 7 сентября 2007 г.

Метрологические аспекты наноиндустрии отражены в таких документах, как: «Стратегия обеспечения единства измерений в России на 2008–2010 годы и до 2015 года», принятом Правительством Российской Федерации от 20 сентября 2007 г., и «Концепция обеспечения единства измерений, стандартизации, оценки соответствия и безопасности использования нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года» (далее Концепция).

Согласно Концепции стратегической целью является создание эффективной Российской системы стандартизации, обеспечения единства измерений, безопасности и оценки соответствия конкурентоспособных нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии, необходимых для образования высокотехнологичного российского сектора наноиндустрии, способного паритетно конкурировать с ведущими странами мира на внутреннем и внешнем рынках нанопродукции в ключевых областях обеспечения обороноспособности, технологической безопасности и экономической независимости государства, повышения качества жизни населения.

Следует отметить, что подавляющее число документов рассчитаны до 2015 г. включительно. Это объясняется тем, что с 2015 г. страна должна перейти в область новых технико-технологических реалий и более совершенных социально-экономических взаимоотношений.

Согласно Федеральной целевой программе «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» приоритетами в рамках перспективных направлений развития нанотехнологий и наноматериалов являются:

- наноэлектроника и наноинженерия;
- функциональные наноматериалы для энергетики;
- функциональные наноматериалы для космической техники;
- нанобиотехнологии;
- конструкционные наноматериалы;
- композитные наноматериалы;
- информационная безопасность в наноиндустрии.

Естественно, все эти приоритеты предполагают и соответствующее метрологическое обеспечение на базе нанометрологии.

Надо отметить, что еще в 2002 г. при Президиуме Российской Академии наук был создан Научный совет по наноматериалам. Однако финансирование фундаментальных исследований составляло мизерные объемы и не способствовало решению актуальных задач наноиндустрии.

По прогнозам аналитиков особое внимание привлекают к себе наноматериалы (нанотрубки, материалы для солнечной энергетики, топливные элементы нового типа), биологические наносистемы, наноустройства на основе наноматериалов, наноизмерительная техника, нанообработка. В наномедицине прогнозируется создание метода лечения не болезни, а индивидуально человека по его генетической информации, причем медикаментами с адресной нанодоставкой.

В особую область нанонауки выделена область, связанная с моделированием наносистем, поскольку успешное манипулирование с нанообъектами возможно только после тщательного изучения их свойств и характеристик, полученных с помощью модельных экспериментов.

Переход к нанотехнологии поставил перед наукой и техникой ряд новых специфических задач, обусловленных малыми размерами элементов структур, с которыми имеет дело нанотехнология, а история развития науки и техники неразрывно связана с развитием системы, методов и средств измерений.

Фундаментальные исследования, связанные с прямыми измерениями физико-химических параметров веществ и материалов нанотехнологии, элементов и устройств нанотехники, требуют понимания закономерностей взаимодействия измерительного средства с объектом измерения. Поэтому особую важность приобретают вопросы метрологии и стандартизации таких измерений, их метрологического обеспечения, а также вопросы передачи размера единицы физической величины в нанометровый диапазон, характеризующийся своими специфическими особенностями.

Вся деятельность человека может быть охвачена единой шкалой размеров, в основе которой заложен первичный эталон единицы длины — метр. Разные отрасли экономической деятельности человека занимают разные области на этой шкале (рис. 1.3).

В конце XX и начале XXI вв. на передний план развития выдвигаются высокие технологии, главными из которых являются микроэлектроника и нанотехнология. Микроэлектроника оперирует с элементами рельефа поверхности твердого тела, имеющими ми-

нимальные размеры (критические размеры) в сотни нанометров, и в ближайшие годы ожидается переход к десяткам нанометров, а нанотехнология оперирует с характерными размерами от сотен нанометров до десятых долей нанометра (расстояние между атомами в твердом теле). При этом необходимо учесть, что эволюция технологии микроэлектроники в нанометровую область опережает прогнозы аналитиков (табл. 1.2).

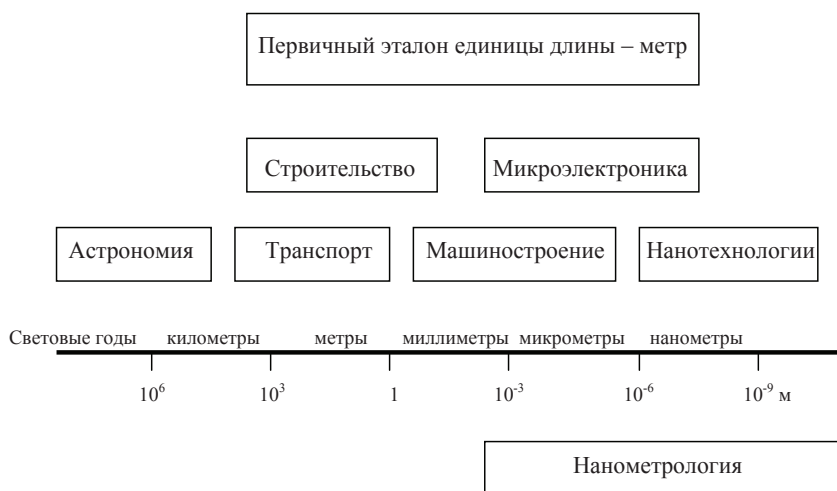


Рис. 1.3. Диапазоны размеров, используемые в разных отраслях экономики

Таблица 1.2

Планируемые в Международной программе развития полупроводниковой промышленности минимальные размеры элементов микросхем по годам [8]

Технологическая характеристика	Годы						
	2001	2004	2007	2010	2013	2016	2018
Критический размер (КР), нм	130	90	65	45	32	22	18
Точность измерений КР, нм	1,3	0,9	0,6	0,4	0,3	0,2	0,18

Эти обстоятельства указывают на необходимость решения проблемы создания методов и средств линейных измерений в нанометровом диапазоне и обеспечения единства таких измерений.

В табл. 1.3 приведен перечень физических величин, подлежащих измерению в наноиндустрии. Из таблицы очевидны метрологические требования, которые должны быть предъявлены к техническим средствам для достижения заданной точности измерения.

Таблица 1.3

Диапазоны измерений в наноиндустрии

Физическая величина	Диапазон измерений	Физическая величина	Диапазон измерений
Длина, м	$10^{-11} \dots 10^1$	Доля примесей, %	$10^{-8} \dots 10^{-6}$
Масса, кг	$10^{-15} \dots 10^2$	Сила тока, А	$10^{-16} \dots 10^2$
Время, с	$10^{-16} \dots 10^6$	Напряжение, В	$10^{-11} \dots 10^5$
Температура, К	1 ... 3200	Мощность, Вт	$10^{-17} \dots 10^{10}$
Давление, Па	$10^{-11} \dots 10^3$	Индуктивность, Гн	$10^{-18} \dots 10^2$
Расход, м ³ /с	$10^{-7} \dots 10^{17}$	Емкость, Ф	$10^{-19} \dots 1$
Плотность, кг/м ³	$10^{-1} \dots 10^4$	Сопротивление, Ом	$10^{-7} \dots 10^{17}$
Концентрация, см ³	$10^{10} \dots 10^{22}$	Частота, Гц	$10^{-4} \dots 10^{10}$

В последнее десятилетие этой проблеме в НИИ измерения уделяется серьезное внимание. Созданы специальное оборудование, методики и средства, решающие ряд проблем нанометрологии, в том числе:

- меры для воспроизведения параметров длин в нанометровом диапазоне;
- образцовые меры для воспроизведения параметров внутренних и поверхностных напряжений;
- меры ширины раскрытия и глубины трещин;
- устройство механическое для тонкой подачи с нанодискретностью 5...10 нм;
- приборы с электронным индикатором контакта.

Первичный эталон длины, установленный в XXI в., базируется на трех великих открытиях XX в.

Во-первых, это открытие и бурное развитие лазеров — источников монохроматического излучения с высокой степенью пространственной и временной когерентности. Оно внесло в метрологию линейных измерений возможность перехода от линии излучения криптона-86 к излучению лазера, обладающего более высокими стабильностью и добротностью.

Во-вторых, прямые измерения частоты оптического излучения высокостабилизированного He-Ne-лазера позволили определить скорость света c из соотношения

$$c = \lambda \nu,$$

где частота ν определена исходя из эталона частоты, а длина волны λ — исходя из определения эталона метра.

В-третьих, открытие постоянства скорости света в любой инерциальной системе координат.

Вместо двух основных первичных эталонов (длины и времени) решено использовать новые основные эталоны: скорость света и частоту.

На IX сессии Консультативного комитета по длине в сентябре 1997 г. рекомендованные значения частоты и длины волны излучения He-Ne/J₂-лазера, стабилизированного по линии насыщенного поглощения в молекулярном йоде (J₂), составили: $\nu = 473\,612\,214\,705$ кГц, $\lambda = 632,99139822$ нм.

Так появился «световой метр», равный длине пути, проходимого светом за $1/299\,792\,458$ часть секунды. Скорость света в вакууме объявлена важнейшей фундаментальной константой физики: $c = 299\,792\,458$ м/с.

Первичный эталон метра, реализующий этот физический принцип, обеспечивает воспроизведение единицы длины (метра) с относительным среднеквадратическим отклонением (неопределенностью) $2 \cdot 10^{-11}$. Таким образом, за промежуток времени, немногим более 100 лет (активная жизнь трех поколений), точность эталона метра увеличилась более чем на четыре порядка (10 000 раз).

Наноиндустрия, имеющая дело с объектами, размеры которых не превосходят размеров атома, уже сейчас требует решения проблемы единства линейных измерений в нанометровом диапазоне. Наноизмерения осуществляют с помощью сложных приборов —

электронных и атомно-силовых микроскопов, однако для их применения требуется калибровка, т.е. создание специальных «нанолинеек». Создавать нанолинейки с использованием интерферометров начали в начале 90-х годов прошлого века. Современный интерферометр позволяет измерять перемещение тел с точностью до долей диаметра атома. Это достигается детектированием изменения картин интерференции трех световых потоков от одного источника лазерного излучения.

Пожалуй, наибольшего успеха в области создания нанолинеек добились исследователи Массачусетского технологического института, которые методом растровой интерференционной литографии нанесли на пластине с фоторезитом диаметром 300 мм периодические насечки, создав таким образом своеобразную линейку с ошибкой измерения длины в 1,1 нм. Не отстает от мирового прогресса и Россия, где производят аналогичные линейки для измерения длин наноотрезков с ошибкой от 0,5 до 3 нм. Поддалась измерению и масса наночастиц: с развитием масс-спектро스코пии оказалось возможным зарегистрировать массы отдельных нанокластеров и макромолекул.

Сегодня у нас в стране в области метрологического обеспечения нанотехнологий разработаны и поставляются на внутренний и внешний рынки ряд измерительных атомно-силовых микроскопов, устройств наноперемещений, планируются к выпуску так называемые нанофабрики (NanoFab), в которых исследование для повышения достоверности регистрации его параметров нанообъекта осуществляется непосредственно сразу после изготовления, причем транспорт объекта из технологической камеры в измерительную выполняется с помощью специального робота в сверхвысоком вакууме. Это позволяет, например, в течение нескольких часов исследовать свойства поверхности, свободной от газового монослоя. Для калибровки измерительных атомно-силовых и растровых электронных микроскопов, являющихся одними из основных инструментов в нанотехнологиях, разработаны эталоны сравнения — линейные меры, позволяющие существенно повысить точность и достоверность измерения наноперемещений и геометрических параметров наноразмерных объектов. Созданы соответствующие методики калибровки и поверки АСМ и РЭМ. Разрабатываются эталонные спектрометрические комплексы для контроля па-

раметров процессов нанополитографии с использованием синхротронного излучения на накопительном кольце «Сибирь».

Вместе с тем следует отметить, что пока еще имеется существенное отставание развития методической составляющей инфраструктуры отечественной nanoиндустрии как в области системы обеспечения единства измерений в нанометровом диапазоне, так и в темпах развития стандартизации, разработки нормативно-методического обеспечения, безопасности применения и использования нанотехнологий и объектов nanoиндустрии, а также создания систем их добровольной или обязательной сертификации.

В связи с этим была разработана «Концепция обеспечения единства измерений, стандартизации, оценки соответствия и безопасности использования нанотехнологий, наноматериалов и продукции nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года».

1.4. Концепция развития нанометрологии

Предлагаемая Ростехрегулированием Концепция предусматривает комплексный подход к решению проблемы метрологического обеспечения создаваемой нанотехнологической сети предприятий nanoиндустрии. Для этого необходимо решить ряд взаимосвязанных научно-технических, структурно-организационных и методических задач по таким основным направлениям, как:

- развитие национальной системы обеспечения единства измерений до уровня ведущих стран мира, соответствующего эффективно функционированию инфраструктуры nanoиндустрии;
- развитие системы стандартизации, гармонизированной с требованиями международных стандартов и обеспечивающей все необходимые требования к нанотехнологиям, наноматериалам и продукции nanoиндустрии;
- создание нормативно-методического и метрологического комплекса обеспечения безопасности и системы подтверждения соответствия нанотехнологий, наноматериалов и продукции nanoиндустрии;
- создание сети центров метрологического обеспечения и оценки соответствия продукции технологии nanoиндустрии, представляющей собой распределенную систему метрологических центров коллективного пользования, образованных на базе метрологических НИИ и организаций Ростехрегулирования, а также головной

научной организации и головных организаций отраслей по основным направлениям наноиндустрии;

- создание соответствующей системы подготовки кадров.

Стратегическая цель Концепции предполагает формирование и развитие методической составляющей инфраструктуры наноиндустрии, обеспечивающей эффективный механизм стандартизации, единства, достоверности и прослеживаемости измерений, а также оценки соответствия и безопасности конкурентоспособных нанотехнологий и продукции наноиндустрии, необходимых для создания высокотехнологичного российского сектора экономики, способного паритетно конкурировать с ведущими странами мира на внутреннем и внешнем рынках [3].

Основные научно-технические, структурно-организационные, методические, образовательные и информационные задачи достижения стратегической цели — это:

- модернизация российской системы измерений до уровня ведущих стран мира, необходимого для эффективного функционирования инфраструктуры наноиндустрии;
- модернизация российской системы стандартизации, гармонизированной с требованиями международных стандартов к нанотехнологиям, наноматериалам и продукции наноиндустрии;
- разработка нормативно-методического и метрологического комплекса обеспечения безопасности и системы подтверждения соответствия нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии стандартам;
- организация распределенной сети центров метрологического обеспечения продукции и технологий наноиндустрии, работающих в режиме центров коллективного пользования, образованных на базе метрологических НИИ и Центров стандартизации, метрологии и сертификации (ЦСМ) Ростехрегулирования, расположенных в городах Москве, Санкт-Петербурге, Екатеринбурге, Новосибирске, Хабаровске, а в случае необходимости и в других местах функционирования крупных объектов наноиндустрии и оказывающих услуги по метрологическому, нормативно-методическому и сертификационному обеспечению нанотехнологий и нанопродукции;
- создание системы аккредитации по основным направлениям наноиндустрии (наноэлектроника, наноинженерия, функциональные наноматериалы, нанобиотехнологии и др.) специализирован-

ных измерительных и испытательных лабораторий и обеспечение ее функционирования;

- создание систем добровольной и обязательной сертификации нанопродукции и нанотехнологий и обеспечение ее функционирования;
- создание системы информационного обеспечения нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии в области метрологии, стандартизации, безопасности и оценки соответствия;
- организация системы подготовки кадров и повышения их квалификации в области метрологического обеспечения и стандартизации нанотехнологий.

Схема развития национальной системы обеспечения единства измерений в соответствии с Концепцией приведена на рис. 1.4.

На рис. 1.4 символы D-1, D-2 и D-3 означают размерность нанообъектов:

D-1 — одномерные (нити, проволоки толщиной менее 100 нм);

D-2 — двумерные (тонкие пленки, покрытия и др.), где электроны не претерпевают тепловых соударений;

D-3 — трехмерные (имеющие длину, ширину, высоту).

Существует еще D-0 — нульмерные (квантовые точки) и фрактальные размерности $1 < D < 2$ (или $3 > D > 2$). Это поверхности твердых тел с нецелой размерностью наноматериала. Размерность нанообъекта — число степеней свободы электронного газа в нанообъемах. Это координатная размерность — линия, плоскость, объем.

Концепция определяет и задачи совершенствования системы обеспечения единства измерений, а именно:

- разработать достаточное количество методов и средств измерений параметров нанообъектов, точность и номенклатура которых достаточна для обеспечения развития нанотехнологий и выпуска конкурентоспособной нанопродукции;
- провести модернизацию существующих эталонов путем значительного повышения точности характеристик воспроизведения и передачи единиц величин, используемых в области нанотехнологий;
- создать новые эталоны и прецизионные измерительно-технологические комплексы, необходимые для обеспечения единства измерений в области нанотехнологий;

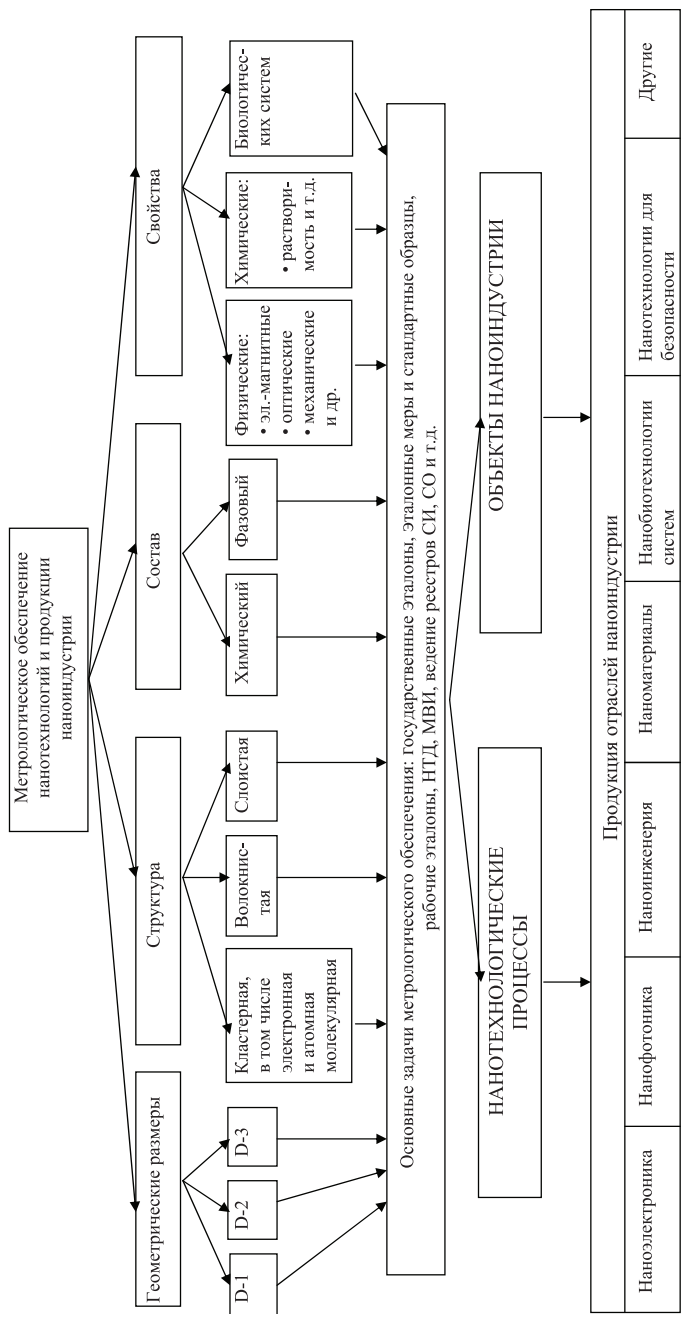


Рис. 1.4. Развитие национальной системы обеспечения единства измерений

- разработать методы создания и аттестации стандартных образцов веществ и наноматериалов, а также эталонных мер и тест-объектов для калибровки средств измерений;

- разработать механизмы аттестации методов выполнения измерений, поверки, калибровки и испытаний в области нанотехнологий;

- разработать комплекс нормативно-технических документов по обеспечению единства измерений и осуществить их гармонизацию с международными требованиями;

- признать измерительные и калибровочные возможности;

- принять участие в международных сличениях эталонов России для нанотехнологий и наноиндустрии, а также обеспечить международное признание измерительных и калибровочных возможностей;

- провести аккредитацию метрологических служб организаций и предприятий наноиндустрии;

- оснастить измерительные и аналитические лаборатории, функционирующие в области нанотехнологий современным высокоточным измерительным оборудованием, в том числе на основе спектроскопии с электронными и ионными источниками, радио- и рентгеновской спектроскопии, гибридных методов атомной эмиссии, жидкостной и газовой хроматографии в сочетании с методами масс-спектрометрии, ИК- и УФ-спектрометрии;

- создать механизм метрологического обеспечения процессов оценки соответствия и обеспечения безопасности использования нанотехнологий и продукции наноиндустрии.

Для реализации Концепции, естественно, используются и ранее созданные структуры. Так, в 2001 г. в России организован концерн «Наноиндустрия», в комплекс задач которого входят и вопросы нанометрологии. Очерчен круг направлений его деятельности, основными из которых являются:

- создание рабочего эталона (установки высшей точности) на базе приборов нанометрового диапазона с интерференционными и другими датчиками перемещений;

- создание комплекса параметрических мер для калибровки приборов нанометрового диапазона, а также для передачи размера единицы длины в нанометровом диапазоне от первичного эталона к рабочему;

- разработка государственной поверочной схемы для передачи размеров единицы длины от государственного исходного эталона к рабочим средствам измерений;

- разработка алгоритмов и программного обеспечения для выполнения измерений и анализа погрешностей результатов измерений;
- разработка нормативно-технической документации, включая методику испытаний и поверки средств измерений на приборах нанометрового диапазона геометрических параметров двух- и трехмерных наноструктур;
- законодательное оформление разработанного рабочего эталона в качестве государственного в области измерений нанометрового диапазона;
- организация работ по международному сличению мер линейных размеров;
- создание Центра нанометрологии и нанодиагностики.

Линейные измерения в этой области длин производятся с помощью новых, созданных во второй половине XX в. приборов — зондовых микроскопов (оптических ближнего поля, растровых электронных, сканирующих туннельных и атомно-силовых), обладающих высоким разрешением. Для того чтобы превратить эти приборы в средства измерений, необходимо осуществлять их калибровку с абсолютной привязкой к первичному эталону длины — метру. Традиционная схема такой привязки со многими ступенями — рядами промежуточных эталонов — для этого не годится из-за слишком большой потери точности на промежуточных уровнях. Необходима новая схема, в которой устраняются некоторые промежуточные уровни. Лучше всего оставить один уровень — одну меру малой длины, которая обладала бы свойствами, связывающими ее с первичным эталоном и с рабочими средствами измерений.

Таким образом, концептуально нанометрология базируется на метрологическом комплексе, в основе которого растровая электронная и сканирующая зондовая микроскопия, лазерная интерферометрия и рентгеновская дифрактометрия, обеспечивающие воспроизведение и передачу единицы измерения от эталона до рабочего нанометрового диапазона.

Переход к измерениям длин в диапазоне 1...1000 нм потребовал принципиально новых решений с кардинальным пересмотром традиционных подходов. Для этого необходимо выполнить фундаментальные исследования механизмов формирования изображения объекта на рабочем средстве измерений, максимально сократить многоступенчатость структурной схемы передачи размера едини-

цы длины от первичного эталона к рабочим средствам измерений, разработать новые алгоритмы измерений и соответствующее им математическое обеспечение, которые позволили бы учитывать взаимодействия зонда рабочих средств измерений с измеряемым объектом, а также создать новую меру малой длины, выполненную в виде рельефной шаговой структуры с заданной формой профиля ее элемента, обладающую свойствами, аналогичными свойствам вторичного эталона длины и измеряемого объекта. Именно такие трехмерные меры малой длины — материальные носители размера — необходимы не только для самой калибровки перечисленных зондовых микроскопов, но и для подтверждения достоверности результатов измерения линейных размеров элементов реальных объектов, изготовления которых регистрируются в микроскопах.

Частично данные работы впервые были выполнены в России коллективом авторов [1,3,6,15–17] в Институте общей физики Российской академии наук (ИОФ РАН) им. А.М. Прохорова. При этом были созданы:

- методология обеспечения единства измерений в диапазоне длин от 1 нм до 1 мкм, основанная на принципах зондовой микроскопии и лазерной интерферометрии-фазометрии;
- эталонный комплекс средств измерений, обеспечивающий воспроизведение и передачу размера единицы длины в диапазоне 1 нм ... 1 мкм вещественным мерам длины с погрешностью 0,5 мкм;
- новое поколение мер малой длины для калибровки средств измерений в диапазоне 1 нм...1 мкм, в том числе меры нанорельефа поверхности;
- методология и алгоритмы измерения параметров профиля элементов сверхбольших интегральных микросхем (СБИС) и пакет компьютерных программ для автоматизации таких измерений.

Полученные результаты прошли международные сличения и были успешно применены в условиях производства СБИС и на предприятиях, производящих приборы и аппаратуру для нанотехнологии. Испытания показали, что выполняемые измерения уже сейчас соответствуют метрологическим требованиям, изложенным в Международной программе развития полупроводниковой промышленности вплоть до 2018 г.

Метрология является количественным базисом стандартизации и сертификации. Стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, подлежащих из-

мерениям, — весьма непростая и трудоемкая задача, особенно при межотраслевом и междисциплинарном характере нанотехнологий, наличии различной терминологии и различных исследовательских и измерительных приемов и методов. К этой же проблеме примыкает необходимость стандартизации терминов и определений в нанотехнологиях для обеспечения общения и взаимопонимания различных групп исследователей не только внутри одной страны, но и в рамках междисциплинарного и международного обмена информацией. Закономерное следствие этого — необходимость в аттестованных и стандартизованных методиках выполнения измерений, а также методиках калибровки и поверки средств измерений, применяемых в нанотехнологиях.

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

Сертификация — это подтверждение соответствия параметров и свойств объектов, материалов и структур, технологических процессов, а также инструментальной и измерительной базы требованиям технических регламентов, стандартов и иных нормативных документов.

ГЛАВА 2. ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАНОМЕТРОЛОГИИ

2.1. Методы и средства интерференционных измерений

В сферу измерений в наноиндустрии входят методы и средства для оценки параметров нанообъектов, а также характеристик самого измерительного оборудования, используемого в нанотехнологиях. Особое внимание уделяется созданию и поддержанию в рабочем состоянии эталонной базы и поверочно-калибровочному парку используемых средств измерений.

В целом методы и средства нанометрологии обусловлены ее связью с различными направлениями науки и техники (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Базовые направления науки и техники для формирования нанометрологии

Приборы для особо точных измерений, как правило, предполагают интерференционные методы измерений, которые базируются на волновой природе света. Свет является одним из видов электромагнитных колебаний. Каждый световой поток в течение определенного промежутка времени, достаточного для наблюдения, состоит из большого числа m волн. В отличие от радиоволн световые волны имеют большую частоту, а следовательно, при одной и той же скорости распространения электромагнитных колебаний и световых волн имеют меньшую длину (рис. 2.2, а).

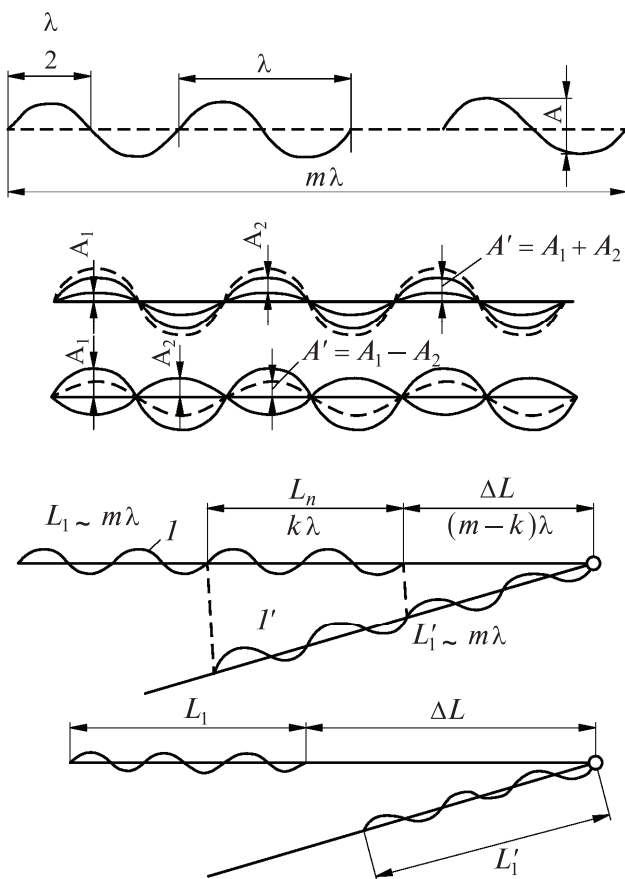


Рис. 2.2. Интерференция света: L_1 – серия волн 1; L'_1 – серия волн 1'; L_n – длина перекрытия; ΔL – разность хода серий волн 1 и 1'

Длина волны зависит от источника, излучающего свет. Человеческий глаз воспринимает небольшую часть длин волн. Совокупность этих волн образует видимый спектр. Совместное действие всех длин волн видимого спектра вызывает ощущение белого света. Цвета, составляющие белый свет, можно получить на спектре путем разложения белого света, т.е. пропусканием его через оптическую призму.

Существуют источники, излучающие свет с волнами всех длин (непрерывный спектр), и источники, излучающие волны определенных длин, т.е. воспроизводящие только отдельные линии спектра (линейчатый спектр). Под действием света, радиоактивного, рентгеновского и лазерного излучений, электрического поля и многих других видов воздействий атомы (молекулы, ионы) входят в возбужденное состояние с повышенной энергией. При снятии этого возбуждения некоторые вещества (газы, жидкости и твердые тела) начинают светиться. Это явление свечения называют *люминесценцией*. В зависимости от длительности свечения различают люминесценцию кратковременную — *флуоресценцию* и длительную — *фосфоресценцию*.

Одним из фундаментов нанометрологии стала фотоника — прикладная наука о генерировании и использовании (передаче, усилении и детектировании) световой и других форм энергии излучения фотона. Фотон — элементарная частица, квант электромагнитного поля. Масса фотона равна нулю, а его скорость — скорости света. Энергия каждого фотона (кванта)

$$W = h\nu,$$

где $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ — постоянная Планка; ν — частота электромагнитного излучения, Гц.

Если обозначить скорость света в вакууме через $c = 2,99792 \cdot 10^8$ м/с, а период волнового процесса через T , то длина волны

$$\lambda = cT = c / \nu.$$

Оптическое излучение как объект измерения характеризуется рядом параметров или их совокупностью. Сюда входят интенсивность и мощность излучения, состав спектра излучения, временные и пространственные свойства излучения.

Интенсивность излучения определяется *потоком излучения* как количеством энергии, переносимой электромагнитными волнами в единицу времени. Если поток излучения относится к энергетическим характеристикам, то его обозначают Φ_e в ваттах, а если к световым, то Φ_v — в люменах. Термин «мощность излучения», как правило, относится к энергетическим параметрам, определяющим выходное лазерное излучение. Измеряется в ваттах.

По характеру потока излучатели можно разделить на источники монохроматического и сложного излучения.

Монохроматическим светом называют световые колебания одной частоты и одной длины волны. Монохроматический свет достигается выделением спектральной линии или узкого участка спектра с помощью специальных приборов (монокроматоров, светофильтров и др.). Свет высокой монохроматичности излучают атомы, лазеры, светоизлучающие диоды.

Сложное излучение — это совокупность монохроматических излучений разных частот (лампы, нагретые тела, разнообразные световые приборы). Мощность излучения характеризует его интенсивность и имеет широкие пределы для различных источников. Например, диапазон мощностей непрерывного лазерного излучения простирается от пиковатт до мегаватт.

Другая группа параметров характеризует распределение потока (мощности) излучения по уровню длин волн или оптических частот. Речь идет о *спектральном анализе* светового потока — выделении соответствующих спектральных линий, отвечающих определенному квантовому переходу (спектральные линии поглощения и испускания квантов). Длины волн белого света (видимого излучения) незначительны и находятся в пределах 0,38...0,78 мкм (380...780 нм). Границы белого света соседствуют с *ультрафиолетовым* (длины волн 100 до 400 нм) и *инфракрасным* (длина волн от 0,78 мкм до 1 мм) излучениями.

Третья группа параметров связана с распределением потока (мощности P излучения) во времени t . Аналитическая или графическая зависимость $P = f(t)$ описывает форму импульса измерения, где можно выделить мгновенные (текущие) или максимальные (пиковые) мощности. Площадь под кривой $P = f(t)$ есть энергия $Q_e = \int P(t)dt$, переносимая излучением, Дж. Световая же энергия светового потока Φ_v определяется как $Q_v = \int \Phi_v dt$, лм·с.

Для более глубоких исследований рассматривают распределение потока (мощности) излучения в двух- или трехкоординатном пространстве. По этим данным можно судить о качестве пучка излучения.

Для волн любой природы и частоты при их одновременном излучении характерно явление *интерференции* — наложение волн друг на друга и взаимное их усиление или ослабление. На рис. 2.2, б показано усиление света A' при сложении световых волн с амплитудами A_1 и A_2 , а на рис. 2.2, в — ослабление света.

Для получения интерференции необходимы источники света, имеющие постоянную во времени разность фаз. Для этого может использоваться и один источник (интерферометр), разделяющий пучок света от одного источника на два пучка, которые после объединения интерферируют. При этом картина интерференции (усиление или ослабление) света зависит от разности пути, пройденного каждым из лучей после их разделения. Кроме того, разность хода обоих пучков с момента их разделения и до объединения не должна превышать длины серии волн данного света (рис. 2.2, *з*). Удаленные части пучков не интерферируют (рис. 2.2, *д*). Вероятность интерференции уменьшается при увеличении разности хода пучков.

Другим фундаментальным понятием фотоники является *дифракция* – отклонение от закона прямолинейного распространения волн любой природы. Это свойство волн огибать препятствия.

Как показано выше, для получения интерференции необходимы источники света с постоянной по времени разностью фаз. У независимых источников света данное условие не выполняется. Для получения интерференции необходимо, чтобы свет был *когерентным*, т.е. световые пучки, подлежащие интерференции, выходили из одной и той же точки источника света и в том же направлении. У когерентных колебаний разность фаз либо постоянна по времени, либо изменяется по строго определенному закону. То есть две волны можно считать когерентными, если их фазовые соотношения в двух точках остаются постоянными. Излучаемые волны могут обладать разной степенью когерентности. Степень когерентности излучения может оказывать существенное влияние на результаты измерений. Появление таких источников высококогерентного излучения, как лазеры, чрезвычайно расширило область применения оптических методов измерения.

Оптические квантовые генераторы (лазеры) представляют собой приборы, преобразующие электрическую, световую, тепловую или химическую энергию в монохроматическое когерентное непрерывное или импульсное излучение электромагнитных волн видимого, ультрафиолетового или инфракрасного диапазонов. В них применяются излучатели в виде твердых тел (кристаллов, например рубина, или стекла с добавками ионов хрома, эрбия и др.), жидкостей, газов (гелий-неоновой смеси, аргона и др.) и полупроводников. Излучатель генерирует свет под действием света импульсных ламп (твердый и жидкий), газового разряда (газовый) или элект-

трического тока (полупроводниковый). Его помещают в резонатор (систему из двух диэлектрических зеркал) для накопления энергии возбуждения (путем многократного отражения), формирования узконаправленного излучения и управления энергетическими параметрами генерации.

В интерферометрии используют в основном хорошо отработанные гелий-неоновые лазеры, обеспечивающие высокую монохроматичность, малую расходимость лучей и большую интенсивность излучения. Это позволяет осуществлять интерференционные измерения длин с разрешающей способностью до тысячных долей ангстрема ($1\text{\AA} = 10^{-4}$ мкм – примерный размер атома).

Лазеры создают излучение наиболее высокой интенсивности по сравнению со всеми известными в настоящее время источниками света. Интенсивность лазера превышает наибольшую интенсивность неотфильтрованных некогерентных источников света примерно в 10^5 раз. Поэтому визирование можно выполнять путем непосредственной посылки пучка света в заданном направлении, а интерферометрические измерения проводить в нормально освещенном помещении и даже на открытом воздухе. Дистанции, на которых можно выполнять оптические измерения, возрастают при этом во много раз.

Основным и наиболее распространенным методом измерения с помощью лазеров является измерение длины с использованием обычной оптической интерференции для коротких дистанций и техники модулированного света для длинных. Высокая временная когерентность газового лазера позволяет подсчитать число полос интерференции для значительно больших оптических путей. К тому же в настоящее время имеются быстродействующие цифровые счетно-решающие устройства для отсчета числа интерференционных полос.

На рис. 2.3 приведена схема (абсолютного) лазерного интерферометрического калибратора фирмы Culter Hammer (США). Прибор предназначен для измерения длин, бесконтактной настройки и проверки точности инструментов и юстировки измерительных машин. Калибратор имеет универсальную блочную конструкцию, состоящую из электронного блока *I*, чувствительной головки *II* и рефлектора *III*. При перемещении отражателя *III*, установленного на подвижной части станка, плывущая интерференционная картина создает серию импульсов в фотодетекторе. Цифровое счетно-

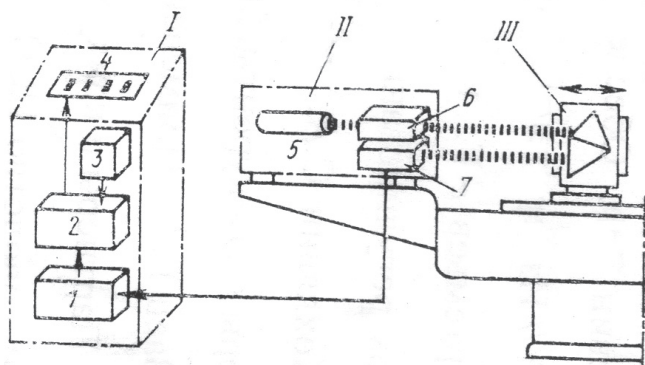


Рис. 2.3. Абсолютный лазерный калибратор; *I* — электронный блок; *II* — чувствительная головка; *III* — рефлектор; *1* — счетчик прямого и обратного хода; *2* — счетно-решающее устройство; *3* — преобразователь атмосферного давления; *4* — цифровое показывающее устройство; *5* — лазер; *6* — оптическое устройство; *7* — фотодетектор

решающее устройство преобразует число полос в единицы длины и вносит поправку на атмосферное давление. Результат выдается светящимися цифрами на цифровом показывающем устройстве.

Весьма перспективным является использование лазеров в многокоординатных устройствах. Лазерные интерферометры со сканированием интерференционных полос и цифровая техника позволяют упростить и сделать доступным контроль различных оптических изделий.

Особое развитие в настоящее время получает голографическая интерферометрия. Голография в переводе означает «полная запись» (от греч. *holos* — весь, полный). Голографический метод позволяет записать на фотоэмульсии своеобразную картину волнового поля, которую называют *голограммой*. Такая запись стала практически возможной при использовании лазера и заключается в следующем.

Когерентный пучок света от лазера *1* (рис. 2.4 *а, б*) проходит систему линз, расширяющих его до размера, необходимого для перекрытия снимаемого объекта. Чтобы получить голограмму, лазерный пучок необходимо разделить на две части: одну часть использовать для освещения предмета, а другую — для формирования опорной волны. Для этого пучок пропускают через полупрозрачную пластину *2*. После ее прохождения часть света, отражаясь от зеркала *3*, падает в качестве опорного луча на эмульсионное покрытие

фотопластинки 5. Другая часть света, отражаясь от зеркала 6, падает на объемный предмет 4. В слое эмульсии фиксируется результат интерференции двух пучков — опорного и сигнального.

После соответствующей фотохимической обработки на пластинке появляется сеть темных и светлых участков, которые пока еще не дают представления об отснятом объекте. Объемное изображение появляется только при освещении такой пластинки (голограммы) под определенным углом. На рис. 2.4, б показана стадия восстановления объемной голограммы. Пучок света, излучаемый лазером 1, отражается от зеркала 2 и освещает голограмму 4. Рассматривая голограмму 4, можно видеть объемное изображение 3. Глаз воспринимает предмет точно таким, какой он есть в действительности.

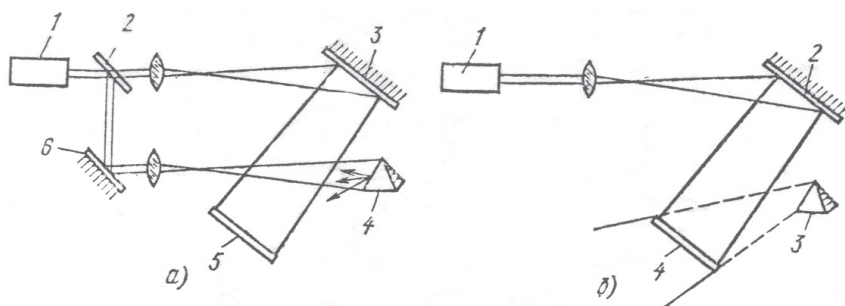


Рис. 2.4. Схема голографической измерительной системы:
а — записи; б — восстановления

Голографическая интерферометрия значительно расширяет область интерферометрических измерений и является одним из очень перспективных направлений развития техники линейных измерений.

При проведении наноизмерений так же, как и в традиционных механических, электромагнитных, оптических и оптико-электрических измерениях, используется широкая гамма различных преобразователей: оптических (ОП), оптических измерительных (ОИП) и оптико-электрических (ОЭИП).

Преобразователи группы ОП содержат всевозможные плоско-параллельные пластинки, линзы, отражательные призмы, зеркала, диафрагмы, deflectоры, модуляторы. Они предназначены для из-

менения направления лучистого потока, ограничения поперечных размеров пучка излучения, формирования самого пучка и не выполняют измерительных функций.

Преобразователи же групп ОИП и ОЭИП, как правило, определяют и принцип измерения. Поэтому они характеризуются многими метрологическими параметрами: чувствительностью, характеристикой преобразования, постоянной времени, спектральными характеристиками, тепловыми характеристиками и др. Система обеспечения единства измерений предусматривает для них соответствующие эталонные измерительные преобразователи энергетических и световых величин. Такие эталоны сосредоточены в основном в ВНИИФТРИ и ВНИИОФИ.

В наноиндустрии встречаются много объектов, для которых определяемые оптические параметры являются лишь промежуточными информативными, функционально связанными с другим параметром (интересующего пользователя) исследуемого вещества или материала (например, толщина покрытия, уровень концентрации, структура и химический состав веществ). На спектральном отражении излучения базируются калориметрия (цветовые измерения), голографическая интерферометрия, спектрофотометрия, поляриметрия, хроматография и многое другое. Естественно, в объеме одной книги все это разнообразие методов и средств отразить невозможно. Поэтому далее сосредоточим внимание в основном на линейных наноизмерениях как базе нанометрологии. В редких случаях для подкрепления тех или иных положений будем использовать примеры из других областей.

Исследование физических явлений в нанодиапазоне привело к появлению новых эффектов, иногда противоречащих законам классической физики. Так, в 1948 г. голландский физик Г. Казимир предсказал, что на расстоянии между телами (плоскостями) порядка 1 нм должна наблюдаться сила притяжения. По этой теории отдельные детали изделий в нанометровом диапазоне будут «сминаться». Однако спустя восемь лет после открытия данного явления Е. Лифшиц выяснил, что эффект Казимира на самом деле является всего лишь проявлением вандерваальсовых, или межмолекулярных, сил, и более того, если зазор между поверхностями заполнить специально подобранным веществом, то притяжение между поверхностями может смениться отталкиванием. Такое обобщение эффекта Казимира получило название «эффект Казимира—Лифшица».

Во времена предсказания эффект Казимира не мог быть экспериментально проверен из-за отсутствия соответствующей аппаратуры. В 90-е годы XX столетия этот эффект неоднократно был подтвержден экспериментами и наметились пути его практического использования. В нанотехнологиях это, например, разработка микроэлектромеханических систем (МЭМС) — так называемых «умных» приборов микрометрового размера, вырезанных на кремниевой подложке и используемых для самосборки нанороботов.

2.2. Использование принципов микроскопии в наноизмерениях

2.2.1. Оптическая микроскопия

Для детального исследования микро- и наноструктур различной природы существует много разнообразных методов. *Микроскопия* как средство получения увеличенного изображения зародилась еще в XV в., когда впервые были изготовлены простые увеличительные стекла для изучения насекомых. В конце XVII в. Антонио Ван Левенгук изготовил оптический микроскоп, который позволял установить существование отдельных клеток, болезнетворных микробов и бактерий. Уже в XX в. были разработаны методы микроскопии с помощью электронных и ионных пучков. Таким образом, микроскопия — это совокупность методов наблюдения изображений мелких структур или деталей, невидимых невооруженным глазом, путем увеличения изображения объекта с помощью того или иного инструмента. В зависимости от вида этого инструмента различают методы: оптической, электронной, сканирующей зондовой и ионной микроскопии.

Оптическая и электронная микроскопия основаны на явлении дифракции, отражении или преломлении излучения, падающего на изучаемый объект, и последующий сбор рассеянного излучения с целью получения изображения.

Сканирующая зондовая микроскопия базируется на взаимодействии сканирующего зонда с поверхностью, а *ионная* — предполагает увеличение изображения за счет излучения ионных пучков. Все эти виды используются в нанотехнологиях и составляют техническую (измерительную) основу нанометрологии.

Оптический микроскоп — первый инструмент, позволивший человеку видеть объекты малых размеров (микроскоп был сконстру-

ирован Галилеем в 1610 г.). Диапазон размеров объектов, наблюдаемых в современный оптический микроскоп, использующий свойства линз и зеркал, не может быть менее 100 нм, что ограничивает физика света. Поэтому современные оптические микроскопы позволяют увеличить объект не более чем в 2000 раз.

Обладея малой глубиной фокуса, обычный оптический микроскоп создает «оптический срез» изображения объекта, на котором четко изображаются лишь детали объекта, попавшие в фокус. Расфокусированные же части объекта изображаются размытыми.

Изначально микроскопы давали лишь двухмерное изображение наблюдаемого объекта. Для наблюдения трехмерных объектов был создан стереомикроскоп, который использует различные оптические пути для левого и правого окуляра. Однако такой микроскоп не решает вопрос об измерении высоты и других параметров рельефа поверхности наблюдаемого объекта, а лишь обеспечивает объемное восприятие объекта человеком.

В последние десятилетия в связи с развитием вычислительной техники появились и быстро развиваются методы измерения трехмерного рельефа поверхности с помощью оптических микроскопов. Такие методы разделяются на пассивные и активные. Активные методы используют конструктивные усовершенствования микроскопа, дополнительное освещение через фильтр или лазер. Пассивные же концентрируются на анализе изображений. Самыми эффективными являются сочетания пассивных и активных методов, к которым можно отнести метод определения высоты рельефа поверхности по фокусу, разработанный в Московском государственном университете А.А. Захарченко.

Техника стереоанализа изображений базируется на использовании стереомикроскопа, в котором с помощью двух или более видеокамер получают изображения одного и того же объекта, снятые с различных углов зрения. Далее с помощью математического аппарата стереотриангуляции вычисляется рельеф поверхности.

Методы стереотриангуляции основаны на поиске и идентификации одинаковых точек микрорельефа на различных изображениях. Естественно, метод триангуляции применим, если объект имеет достаточно четкую текстуру, т.е. отличительные особенности тех или иных точек. К тому же зачастую возникают ситуации, когда область объекта видна лишь на одной из камер, что делает невозможным определение высоты поверхности в этой зоне.

Методы измерения высоты по фокусу основаны на принципе, что объект изображается наиболее четко, когда он находится в фокусе. Эти методы позволяют определить высоту рельефа поверхности по нескольким изображениям, полученным при различных положениях фокуса микроскопа. Общепринятое название таких методов в мировой литературе — Depth from focus methods (DFF).

Методы стереомикроскопии в целом гораздо менее точные, чем методы измерения высоты по фокусу, и используются для визуального наблюдения объемного объекта. Методы же измерения высоты по фокусу, требующие сложных и громоздких расчетов, разработанные лишь в конце 1990-х годов, в настоящее время бурно развиваются благодаря вычислительной техники. По нескольким изображениям, захваченным при различном положении фокуса микроскопа, для каждой области объекта строится кривая измерения фокуса, выражающая степень сфокусированности этой области объекта. Максимум кривой измерения фокуса соответствует положению, при котором область находится в фокусе. Поэтому, найдя для каждой области положение максимума функции измерения фокуса, можно реконструировать и измерить рельеф поверхности объекта. Однако на практике кривая измерения фокуса искажена из-за шумов, поэтому максимум кривой может не соответствовать положению фокуса. Кроме того, существуют области на изображении, высоту которых определить нельзя из-за отсутствия текстуры.

В этом случае целесообразна *конфокальная микроскопия* — самый распространенный на сегодняшний день метод реконструкции трехмерного рельефа поверхности объектов размером выше 100 нм. Различные конструкции конфокальных микроскопов приведены на рис. 2.5.

Конфокальный микроскоп отличается от «классического» оптического микроскопа тем, что в каждый момент времени регистрируется изображение лишь одной точки объекта, а полноценное изображение строится путем сканирования (движения образца или перестройки оптической системы). Для того чтобы регистрировать свет только от одной точки объекта, после объективной линзы располагается диафрагма малого размера, причем таким образом, что свет, испускаемый анализируемой точкой, пройдет через диафрагму и будет зарегистрирован, а свет от остальных точек в основном задержится диафрагмой. Другая особенность состоит в том, что осветитель создает не равномерную освещенность поля

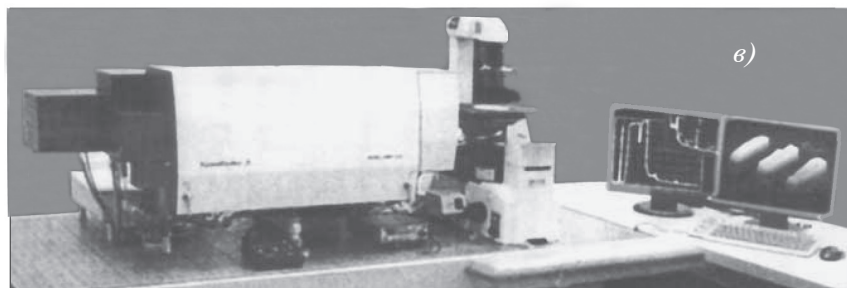
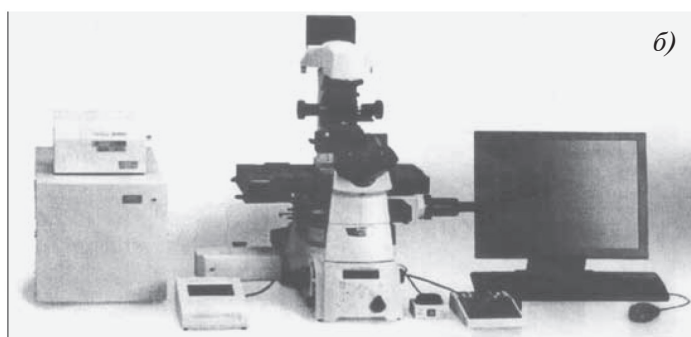
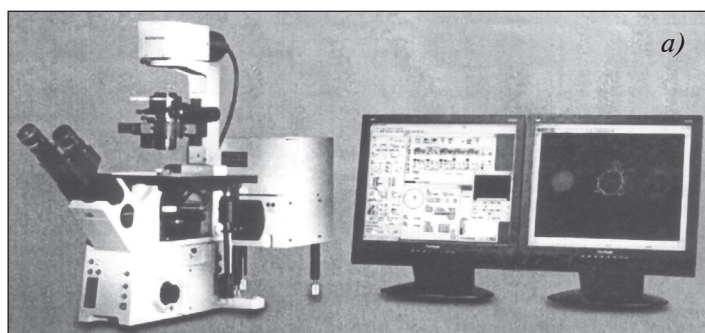


Рис. 2.5. Виды конфокальных микроскопов:

а – Olympus FV1000; *б* – Nikon Ti-E Clsic; *в* – нанофайндер-С

зрения, а фокусирует свет в анализируемую точку. Это может достигаться с помощью светоделительной пластинки или диска с несколькими отверстиями.

Схема конфокального микроскопа показана на рис. 2.6. Из приведенной схемы видно, что пинхол блокирует свет, рассеянный от образца из плоскости Z_2 , и регистрирует исключительно спектр из плоскости Z_1 – фокальной плоскости. Детектора достигают толь-

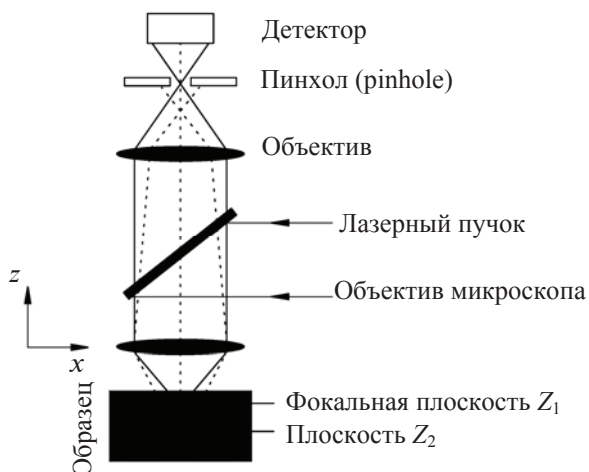


Рис. 2.6. Схема конфокального микроскопа

ко сфокусированные и идущие по оси световые пучки, а внеосевые и несфокусированные пучки блокируются, ограничивая таким образом глубину детектирования объема образца. Поэтому конфокальный микроскоп способен обеспечивает получение изображения тонких оптических слоев, слой за слоем, фокусируясь в глубину образца вплоть до 80 мкм. При определенных условиях толщина такого слоя может составлять менее 500 нм.

Преимущества конфокального лазерного микроскопа по сравнению с обычным микроскопом очевидны. Во-первых, это способность собирать рассеянный свет из маленькой исследуемой точки внутри достаточно большого образца. При этом не только значительно возрастает осевое разрешение, но и улучшается поперечное разрешение. Во-вторых, подавляется мешающая флуоресценция и уменьшается рассеянный свет, а следовательно, повышаются качество и контраст изображения каждого тонкого оптического слоя, что позволяет получить трехмерное изображение, которое содержит информацию о пространственной структуре объекта.

Способ конфокального сканирования трехмерных микрообъектов был предложен еще в 1950-х годах, но первые 3D-микроскопы появились только к концу 1980-х годов. В настоящее время наибольшее распространение получила лазерная сканирующая конфокальная микроскопия (Laser Scanning Confocal Microscopy – LSCM).

Объемное изображение в LSCM получается при помощи регистрации флуоресценции в фокусе лазерного луча. Излучаемые фотоны фокусируются объективом на небольшом (~ 50 мкм) отверстии, которое ослабляет флуоресцентный сигнал от участков, находящихся не в фокусе. Для реконструкции рельефа поверхности снимаются несколько оптических срезов, подобно методам измерения высоты по фокусу, и строится функция определения фокуса. В качестве значения функции определения фокуса выбирается интенсивность отраженного от точки света. Высота рельефа поверхности определяется по максимуму этой функции.

Основным недостатком таких методов является большое время захвата оптических срезов (порядка секунды и более на одно изображение). Значительно более высокая скорость сканирования характерна для микроскопа SDCM (Spinning Disk Confocal Microscopy), где используется вращающийся диск с тысячами отверстий. Однако такой микроскоп становится весьма дорогостоящим. К примеру, в России его имеют лишь некоторые крупные институты РАН.

Таким образом, сегодня можно выделить две конкурирующие методики измерения рельефа поверхности нанообъектов: методы конфокальной микроскопии и методы определения высоты по фокусу, использующие классический микроскоп. Обладая рядом преимуществ (точность, универсальность), конфокальная микроскопия все же пока является одним из самых дорогостоящих методов измерения. Методика же измерения высоты по фокусу не требует практически никакого аппаратного усовершенствования и может работать на любом оптическом микроскопе.

Одной из наиболее распространенных интерференционных схем, использующихся для дистанционных измерений, является оптическая схема лазерного интерферометра Майкельсона.

В оптической схеме на рис. 2.7 лазер 1 формирует когерентный световой пучок, который после прохождения оптического элемента развязки 2, предназначенного для предотвращения попадания отраженного излучения обратно в резонатор лазера 1, поступает на светоделительную пластину 3, которая делит световой пучок на два пучка. Проходящий световой пучок поступает на вторую светоделительную пластину 4 и также делится на два пучка с приблизительно равными интенсивностями. Пучок, прошедший эту пластину, попадает на отражатель 5, выполненный в виде трипель-призмы и жестко связанный с подвижным объектом 6. Часть светодели-

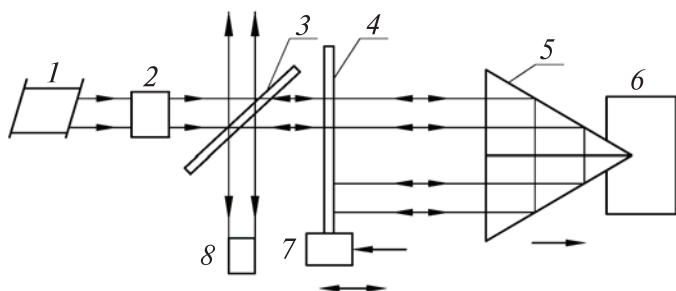


Рис. 2.7. Оптическая схема лазерного интерферометра

тельной пластины 4 выполнена полностью отражающей, поэтому световой пучок в результате последовательных отражений от триппель-призмы 5, пластины 4 и снова триппель-призмы 5 возвращается к пластинке 3 и интерферирует с пучком, отраженным от пластины 4, с образованием интерференционной картины в плоскости анализа фотопреобразователя 8.

Интерференционная модуляция в схеме, показанной на рис. 2.7, осуществляется путем периодического перемещения светоделительной пластины 4 в направлении, совпадающем с направлением распространения светового пучка. Периодические перемещения осуществляются с помощью пьезокерамического преобразователя перемещения 7, с которым жестко скреплена пластина 4. В результате периодических перемещений этой пластины на выходе фотопреобразователя 8 формируется переменный электрический сигнал, фаза которого связана с измеряемым перемещением интерференционной картины. Таким образом, весь дальнейший процесс измерения оказывается связанным с измерением фазы электрического сигнала, формирующегося на выходе фотопреобразователя 8.

Световая микроскопия, как и электронная, существенно расширила области своего применения за счет использования микроскопов с поэлементным принципом построения изображений. Информативные возможности растровых микроскопов, специфика формирования контраста изображений позволяют превратить их в приборы для измерений локальных параметров микрообъектов. Для этой цели особенно эффективны растровые оптические микроскопы (РОМ) с лазерными источниками излучения.

В РОМ острофокусированный световой луч сканирует по поверхности изучаемого объекта, выписывая растр телевизионного

типа. Синхронно осуществляется развертка в кинескопе видеоконтрольного блока, на экране которого наблюдают изображение. Видеосигнал формируется при улавливании фоторегистратором прошедшего или отраженного света или наведенным током или фотоЭДС, возбуждаемыми сканирующим пучком в объектах с определенной структурой. Амплитуда и форма сигнала в этом случае зависят от локальных электрофизических параметров объекта, что и позволяет осуществлять измерения и представлять информацию в виде двумерной карты распределения фотоактивных участков на изучаемом объекте.

У РОМ весьма высока разрешающая способность, которая равна эффективному диаметру светового пятна на сканируемой плоскости объекта. Особенности работы таких микроскопов обуславливают их применение, прежде всего для исследования дефектов и анализа отказов различных полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Наибольшее распространение получили указанные микроскопы с газовым лазером в качестве источника излучения. В этих приборах сканирование светового пятна по объекту может быть осуществлено механически или с помощью оптоэлектронных устройств.

При механическом отклонении применяют системы с вращающимися или вибрирующими под действием электродинамических или магнитострикционных эффектов зеркалами или перемещают сам объект относительно неподвижного светового луча. Устройствам такого типа присущи недостатки, основной из которых — инерционность механических систем развертки, ограничивающая пределы диапазона разверток РОМ. Частотные пределы разверток могут быть расширены за счет применения электрооптических или акустооптических дефлекторов. Однако эти системы сложнее и не обеспечивают отклонение всего поступающего на дефлекторы светового потока. Такие недостатки приборов, как малый рабочий отрезок объектива и поле зрения, обусловленные необходимостью применения оптики с большим коэффициентом уменьшения, ограничивают возможности этих приборов.

Совершенствование электроники в XX в. не могло не отразиться на использовании ее в оптической микроскопии.

2.2.2. Электронная микроскопия

Электронный микроскоп (ЭМ) — прибор для наблюдения и фотографирования многократно (до 106 раз) увеличенного изображения объекта (рис. 2.8). Здесь вместо световых лучей используются пучки электронов, ускоренных до больших энергий (30...1000 кэВ и более) в условиях глубокого вакуума. Физические основы корпускулярно-лучевых оптических приборов были заложены в 1827 г. (почти за 100 лет до появления ЭМ) У.Р. Гамилтоном, установившим существование аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях. Целесообразность создания ЭМ стала очевидной после выдвижения в 1924 г. гипотезы де Бройля о волновой природе электрона, а технические предпосылки были созданы Х. Бушем, который в 1926 г. разработал магнитную электронную линзу.

Таким образом, главным приложением электронной оптики тех лет являлось изобретение и создание в 1930-х гг. электронного микроскопа, построенного по законам волновой оптики, но с применением электрических и магнитных полей для фокусировки электронных лучей.

В 1931 г. Р. Руденберг получил патент на *просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)*, а в 1931 г. М. Кноль и Э. Руска построили первый просвечивающий микроскоп, применив магнитные линзы для фокусировки электронов. (Э. Руска за данный вклад стал лауреатом Нобелевской премии по физике за 1986 г.). В СССР первый электронный микроскоп с увеличением до 10 000 раз и разрешением до 400 Å был построен в 1940 г. в Оптическом институте (г. Ленинград).

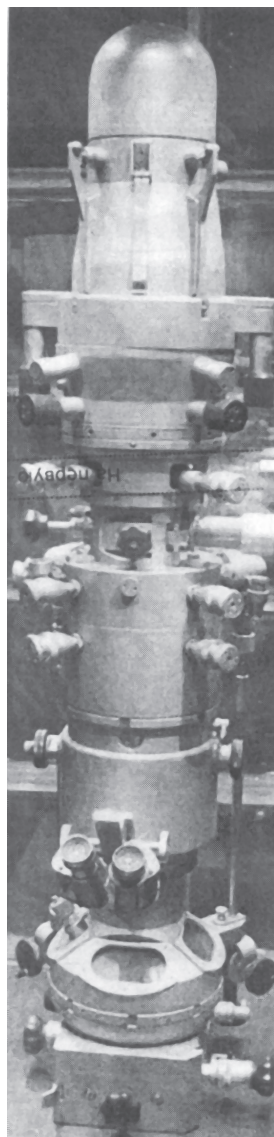


Рис. 2.8.
Электронный
микроскоп

В последующие годы Арденне (1938) и В.К. Зворыкиным (1942) были построены первые *растровые ЭМ*, работающие на принципе сканирования, т.е. последовательного, от точки к точке перемещения тонкого электронного пучка (зонда) по объекту. По некоторым источникам первый растровый электронный микроскоп был изобретен Ч. Отли в 1952 г. И лишь после ряда технических усовершенствований был внедрен в производство в середине 1960-х годов. Как бы то ни было, но к середине 1960-х годов РЭМ достигли высокого технического совершенства.

Итак, в отличие от оптического, в электронном микроскопе используют потоки электронов и магнитные или электростатические линзы. (В оптическом микроскопе линзы стеклянные.)

Некоторые ЭМ позволяют увеличивать изображение в 5 млн раз, в то время как максимальное увеличение лучших оптических микроскопов достигает 2000 раз. Как оптические, так и электронные микроскопы имеют ограничения в разрешающей способности в зависимости от длины волн.

Различают следующие виды микроскопов:

- просвечивающий электронный (ПЭМ);
- растровый электронный (РЭМ);
- отражательный электронный (ОЭМ);
- растровый просвечивающий электронный (РПЭМ);
- фотоэмиссионный электронный (ФЭЭМ).

Самой высокой разрешающей способностью обладают ПЭМ, превосходящие по этому параметру световые микроскопы в несколько тысяч раз. Предел разрешения объекта у ПЭМ – от 0,15 до 0,3 нм, т.е. достигает уровня, позволяющего наблюдать атомарную и молекулярную структуру исследуемых объектов. Столь высокие разрешения достигаются благодаря чрезвычайно малой длине волны электронов. Линзы ЭМ обладают абберациями, для коррекции которых эффективных методов не найдено, в отличие от светового микроскопа. Поэтому в ПЭМ магнитные электронные линзы, у которых абберации на порядок меньше, полностью вытеснили электростатические.

Принцип действия магнитной линзы поясняет рис.2.9. Витки провода, по которым проходит ток, фиксируют пучок электронов подобно тому, как стеклянная линза фокусирует световой пучок. Электронное изображение формируется электрическими и магнитными полями примерно так же, как световое – оптическими

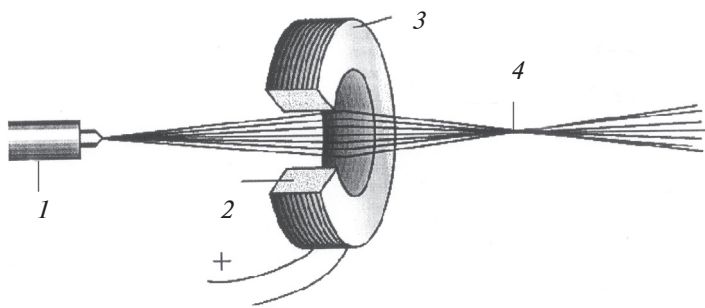


Рис. 2.9. Магнитная линза: 1 – источник электронов; 2 – витки катушки; 3 – броня; 4 – электронное изображение

линзами. Магнитное поле, создаваемое витками катушки, по которой проходит ток, действует как собирающая линза, фокусное расстояние которой можно менять, изменяя ток. Поскольку оптическая сила такой линзы, т.е. способность фокусировать электроны, зависит от напряженности магнитного поля вблизи оси, то для ее увеличения желательно сконцентрировать магнитное поле в минимально возможном объеме. Практически это достигается тем, что катушку почти полностью закрывают магнитной «броней» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор в ее внутренней части. Создаваемое таким образом магнитное поле может быть в 10...100 тыс. раз более сильным, чем магнитное поле Земли на земной поверхности.

Находящиеся в эксплуатации ПЭМ можно разделить на три группы: ЭМ высокого разрешения, упрощенные ПЭМ и ЭМ с повышенным ускоряющим напряжением.

ПЭМ с высокой разрешающей способностью ($2...3 \text{ \AA}$) – это, как правило, универсальные приборы многоцелевого назначения. С помощью дополнительных устройств и приставок в них можно наклонять объект в разных плоскостях под большими углами к оптической оси, нагревать, охлаждать, деформировать его, проводить рентгеновский структурный анализ, исследования методами электронографии и др. Ускоряющее электроны напряжение достигает 100...125 кВ, регулируется ступенеобразно и отличается высокой стабильностью: за 1...3 мин оно изменяется не более чем на 1...2 миллионные доли исходного значения.

Типичный ПЭМ описываемого типа изображен на рис. 2.10. В его оптической системе (колонне) с помощью специальной ва-

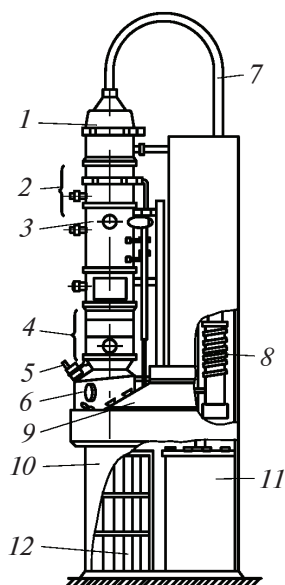


Рис. 2.10. Электронный микроскоп просвечивающего типа:

1 – электронная пушка с ускорителем; 2 – конденсорные линзы; 3 – объективная линза; 4 – проекционные линзы; 5 – световой микроскоп, дополнительно увеличивающий изображение, наблюдаемое на экране; 6 – тубус со смотровыми окнами, через которые можно наблюдать изображение; 7 – высоковольтный кабель; 8 – вакуумная система; 9 – пульт управления; 10 – стенд; 11 – высоковольтное питающее устройство; 12 – источник питания линз

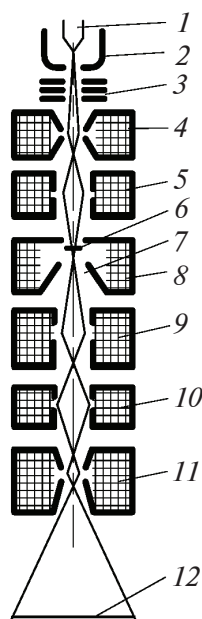


Рис. 2.11. Электронно-оптическая схема ПЭМ:

1 – катод; 2 – фокусирующий цилиндр; 3 – ускоритель; 4 – первый (короткофокусный) конденсор, создающий уменьшенное изображение источника электронов; 5 – второй (длиннофокусный) конденсор, который переносит уменьшенное изображение источника электронов на объект; 6 – объект; 7 – апертурная диафрагма объектива; 8 – объектив; 9, 10, 11 – система проекционных линз; 12 – катодолуминесцентный экран

куумной системы создается глубокий вакуум (давление до 10^{-6} мм рт. ст.).

Схема оптической системы ПЭМ приведена на рис. 2.11. Пучок электронов, источником которых служит накаленный катод, формируется в электронной пушке и затем дважды фокусируется первым и вторым конденсорами, создающими на объекте электронное «пятно» малых размеров (при регулировке диаметр пятна может меняться от 1 до 20 мкм). После прохождения сквозь объект часть электронов рассеивается и задерживается апертурной диафрагмой. Нерассеянные электроны проходят через отверстие диафрагмы и фокусируются объективом в предметной плоскости промежуточной линзы. Здесь формируется первое увеличенное изображение. Последующие линзы создают второе, третье и т.д. изображения. Последняя проекционная линза формирует изображение на флуоресцирующем экране, который светится под воздействием электронов.

Увеличение ЭМ равно произведению увеличений всех линз. Степень и характер рассеяния электронов неодинаковы в различных точках объекта, так как толщина, плотность, структура и химический состав объекта меняются от точки к точке. Соответственно изменяется число электронов, прошедших через апертурную диафрагму, а следовательно, и плотность тока на изображении. Возникает амплитудный контраст, который преобразуется в световой контраст на экране. В случае тонких объектов превалирует фазовый контраст, вызываемый изменением фаз волн де Бройля, рассеянных в объекте и интерферирующих в плоскости изображения.

Под экраном ЭМ расположен магазин с фотопластинками, при фотографировании экран удаляется и электроны воздействуют на фотоэмульсионный слой. Изображение фокусируется объективной линзой с помощью плавной регулировки тока, изменяющей ее магнитное поле. Токами других электронных линз регулируется увеличение ЭМ, равное произведению увеличений всех линз. При больших увеличениях яркость свечения экрана становится недостаточной и изображение наблюдают с помощью усилителя яркости. Для анализа изображения производятся аналогово-цифровое преобразование содержащейся в нем информации и обработка на компьютере. Усиленное и обработанное по заданной программе изображение выводится на экран компьютера и при необходимости вводится в запоминающее устройство.

Упрощенные ПЭМ предназначены для научных исследований, в которых не требуется высокая разрешающая способность. Их используют также для предварительного просмотра объектов, рутинной работы и в учебных целях. Эти приборы просты по конструкции (один конденсор, одна—три электронные линзы для увеличения изображения объекта), имеют меньшее (60...100 кВ) ускоряющее напряжение и более низкую стабильность высокого напряжения и токов линз. Их разрешающая способность равна 0,5...0,7 нм.

Сверхвысоковольтные ЭМ (СВЭМ) — приборы с ускоряющим напряжением от 1 до 3,5 МВ, представляющие собой крупногабаритные сооружения высотой от 5 до 15 м. Для них оборудуют специальные помещения или строят отдельные здания, являющиеся составной частью комплекса СВЭМ.

Первые СВЭМ предназначались для исследования объектов большой (1...10 мкм) толщины, при которой сохраняются свойства массивного твердого тела. Из-за сильного влияния хроматических aberrаций разрешающая способность таких ЭМ снижается. Однако по сравнению с 100-киловольтными ЭМ разрешение изображения толстых объектов в СВЭМ в 10...20 раз выше. Так как энергия электронов в СВЭМ больше, то длина их волны меньше, чем в ПЭМ высокого разрешения. Поэтому после решения сложных технических проблем (на это ушло не одно десятилетие) и реализации высокой виброустойчивости, надежной виброизоляции и достаточной механической и электрической стабильности на СВЭМ была достигнута самая высокая (0,13...0,17 нм) для просвечивающих ЭМ разрешающая способность, позволившая фотографировать изображения атомарных структур.

Однако сферическая aberrация и дефокусировка объектива искажают изображения, полученные с предельным разрешением, и мешают получению достоверной информации. Этот информационный барьер преодолевается с помощью фокальных серий изображений, которые получают при различной дефокусировке объектива. Параллельно для тех же дефокусировок проводят моделирование изучаемой атомарной структуры на компьютере. Сравнение фокальных серий с сериями модельных изображений помогает расшифровывать микрофотографии атомарных структур, сделанные на СВЭМ с предельным разрешением.

На рис. 2.12 представлена схема СВЭМ, размещенного в специальном здании. Основные узлы прибора объединены в единый

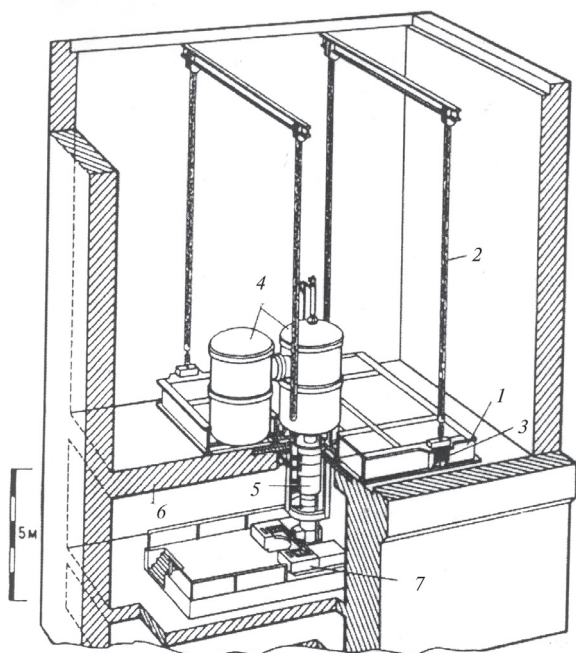


Рис. 2.12. Сверхвысоковольтный электронный микроскоп:

1 — виброизолирующая платформа; 2 — цепи, на которых висит платформа; 3 — амортизирующие пружины; 4 — баки, в которых находятся генератор высокого напряжения и ускоритель электронов с электронной пушкой; 5 — электронно-оптическая колонна; 6 — перекрытие, разделяющее здание СВЭМ на верхний и нижний залы и защищающее персонал, работающий в нижнем зале, от рентгеновского излучения; 7 — пульт управления микроскопом

комплекс с помощью платформы, которая подвешена к потолку на четырех цепях и амортизационных пружинах. Сверху на платформе находятся два бака, наполненные электроизоляционным газом под давлением 3...5 атм. В один из них помещен высоковольтный генератор, в другой — электростатический ускоритель электронов с электронной пушкой. Оба бака соединены патрубком, через который высокое напряжение от генератора передается на ускоритель. Снизу к баку с ускорителем примыкает электронно-оптическая колонна, расположенная в нижней части здания, защищенной перекрытием от рентгеновского излучения, возникающего в ускорителе.

Все перечисленные узлы образуют жесткую конструкцию, обладающую свойствами физического маятника с большим (до 7 с) периодом собственных колебаний, которые гасятся жидкостными демпферами. Маятниковая система подвески обеспечивает эффективную изоляцию СВЭМ от внешних вибраций. Управление прибором производится с пульта, находящегося около колонны. Устройство линз, колонны и других узлов прибора подобно соответствующим устройствам ПЭМ и отличается от них большими габаритами и массой.

Основными видами искажений электронных линз в просвечивающих микроскопах являются сферическая и хроматическая аберрации, а также дифракция и приосевой астигматизм, т.е. искажение изображения из-за неодинакового преломления (или отражения) лучей в различных сечениях светового пучка. Астигматизм снижает резкость изображения, а проецируемая точка превращается в эллипс.

В отражательном электронном микроскопе изображение создается с помощью электронов, отраженных (рассеянных) поверхностным слоем объекта. Образование изображения в нем обусловлено различием рассеяния электронов в разных точках объекта в зависимости от материала и микрорельефа. Обычно образцы получают под малым углом (приблизительно несколько градусов) к поверхности. Практически на электронных микроскопах такого типа достигнуто разрешение порядка 100 \AA .

Одна из особенностей отражательного электронного микроскопа — различие увеличений в разных направлениях вдоль плоскости объекта, связанное с наклонным положением объекта по отношению к оптической оси микроскопа. Поэтому увеличение такого микроскопа характеризуют обычно двумя величинами: увеличением в плоскости падения пучка электронов и увеличением в плоскости, перпендикулярной плоскости падения.

Растровые электронные микроскопы с термоэмиссионной пушкой — самый распространенный тип приборов в электронной микроскопии. Растр — это решетка для структурного преобразования направленного светового пучка. Существуют растры:

- прозрачные — сочетание прозрачных и непрозрачных элементов;
- непрозрачные — чередование зеркальных (отражающих) элементов и поглощающих (рассеивающих) элементов;
- их комбинации.

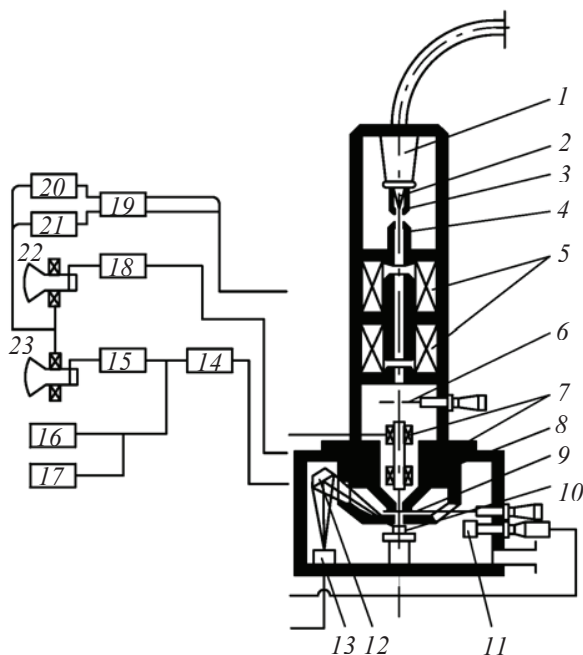


Рис. 2.13. Схема растрового электронного микроскопа:

- 1 — изолятор электронной пушки; 2 — V-образный термокатод;
- 3 — фокусирующий электрод; 4 — анод; 5 — конденсорные линзы;
- 6 — диафрагма; 7 — двухъярусная отклоняющая система; 8 — объектив;
- 9 — апертурная диафрагма объектива; 10 — объект; 11 — детектор вторичных электронов; 12 — кристаллический спектрометр; 13 — пропорциональный счетчик; 14 — предварительный усилитель; 15 — блок усиления;
- 16, 17 — аппаратура для регистрации рентгеновского излучения;
- 18 — блок усиления; 19 — блок регулировки увеличения;
- 20, 21 — блоки горизонтальной и вертикальной разверток;
- 22, 23 — электронно-лучевые трубки

Разрешающая способность РЭМ зависит от электронной яркости пушки, в приборах рассматриваемого класса она составляет 5...10 нм. Ускоряющее напряжение регулируется в пределах от 1 до 30...50 кВ.

Устройство РЭМ показано на рис. 2.13. С помощью двух или трех электронных линз на поверхность образца фокусируется узкий электронный зонд. Магнитные отклоняющие катушки развертывают зонд по заданной площади на объекте. При взаимодействии

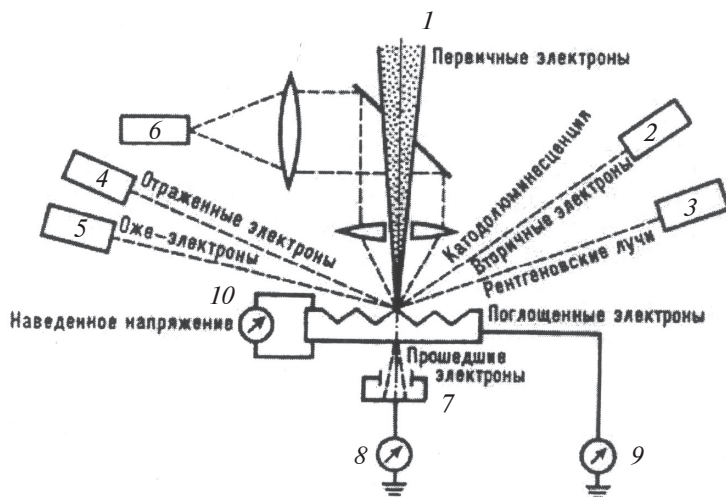


Рис. 2.14. Схема регистрации информации об объекте, получаемой в РЭМ:

1 — первичный пучок электронов; 2 — детектор вторичных электронов; 3 — детектор рентгеновского излучения; 4 — детектор отраженных электронов; 5 — детектор оже-электронов; 6 — детектор светового излучения; 7 — детектор прошедших электронов; 8 — схема для регистрации тока прошедших через объект электронов; 9 — схема для регистрации тока поглощенных в объекте электронов; 10 — схема для регистрации наведенного на объекте электрического потенциала

электронов зонда с объектом возникает несколько видов излучений (рис. 2.14): вторичные и отраженные электроны, оже-электроны, рентгеновское тормозное излучение и характеристическое излучение, световое излучение и т.д. Любое из излучений, токи электронов, прошедших сквозь объект (если он тонкий) и поглощенных в объекте, а также напряжение, наведенное на объекте, могут регистрироваться соответствующими детекторами, преобразующими эти излучения, токи и напряжения в электрические сигналы, которые после усиления подаются на электронно-лучевую трубку (ЭЛТ) и модулируют ее пучок. Развертка пучка ЭЛТ производится синхронно с разверткой электронного зонда в РЭМ, и на экране ЭЛТ наблюдается увеличенное изображение объекта. Увеличение равно отношению размера кадра на экране ЭЛТ к соответствующему размеру на сканируемой поверхности объекта. Фотографируют изображение непосредственно с экрана ЭЛТ.

Основное достоинство РЭМ — высокая информативность прибора, обусловленная возможностью наблюдать изображения, используя сигналы различных детекторов. С помощью РЭМ можно исследовать микрорельеф, распределение химического состава по объекту, *p-n*-переходы, проводить рентгеновский спектральный анализ и др. Эти микроскопы широко применяются и в технологических процессах.

Высокая разрешающая способность РЭМ, реализуемая при формировании изображения с использованием вторичных электронов, находится в обратной зависимости от диаметра зоны, из которой эти электроны эмитируются. Размер зоны зависит от диаметра зонда, свойств объекта, скорости электронов первичного пучка и т.д. При большой глубине проникновения первичных электронов вторичные процессы, развивающиеся во всех направлениях, увеличивают диаметр зоны и разрешающая способность падает.

Детектор вторичных электронов состоит из фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) и электронно-фотонного преобразователя, основным элементом которого является сцинтиллятор. Число вспышек сцинтиллятора пропорционально числу вторичных электронов, выбитых в данной точке объекта. После усиления в ФЭУ и видеоусилителе сигнал модулирует пучок ЭЛТ. Величина сигнала зависит от топографии образца, наличия локальных электрических и магнитных микрополей, величины коэффициента вторичной электронной эмиссии, которая, в свою очередь, зависит от химического состава образца в данной точке.

Отраженные электроны улавливаются полупроводниковым детектором с *p-n*-переходом. Контраст изображения в данном случае обусловлен зависимостью коэффициента отражения от угла падения первичного пучка в данной точке объекта и от атомарного номера вещества. Разрешение изображения при этом ниже, чем от получаемого с помощью вторичных электронов (иногда на порядок величины). Из-за прямолинейности полета электронов информация об отдельных участках объекта, от которых прямого пути к детектору нет, теряется (возникают тени). Для устранения потерь информации, а также для формирования изображения рельефа образца, на которое не влияет его элементный состав, и, наоборот, для создания картины распределения химических элементов в объекте, на которую не влияет его рельеф, в РЭМ применяется детекторная система, состоящая из нескольких размещенных вокруг объек-

та детекторов, сигналы которых вычитаются один из другого или суммируются, а результирующий сигнал после усиления подается на модулятор ЭЛТ.

РЭМ с автоэмиссионной пушкой обладает высокой разрешающей способностью (до $2...3$ нм). В автоэмиссионной пушке используется катод в форме острия, у вершины которого возникает сильное электрическое поле, вырывающее электроны из катода (автоэлектронная эмиссия). Электронная яркость пушки с автоэмиссионным катодом в $10^3...10^4$ раз выше яркости пушки с термокатодом. Соответственно увеличивается ток электронного зонда. Поэтому в РЭМ с автоэмиссионной пушкой наряду с медленной осуществляют быструю развертку, а диаметр зонда уменьшают для повышения разрешающей способности. Однако автоэмиссионный катод работает устойчиво лишь при сверхвысоком вакууме ($10^{-7}...10^{-9}$ Па), что усложняет конструкцию и эксплуатацию таких РЭМ.

Растровые просвечивающие электронные микроскопы (РПЭМ) обладают столь же высокой разрешающей способностью, как и ПЭМ. В этих приборах (рис. 2.15, а) применяются автоэмиссионные пушки, работающие в условиях сверхвысокого вакуума (до 10^{-8} Па), обеспечивающие достаточный ток в зонде малого диаметра ($0,2...0,3$ нм). Диаметр зонда уменьшают две магнитные линзы.

Электронный зонд имеет сложную форму как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости. Вертикальный профиль можно представить схемой, показанной на рис. 2.15, б, где приведены основные параметры вертикального сечения зонда: φ_d — угол сходимости/расходимости зонда; d_f — диаметр зонда в фокусе; h_f — глубина фокусировки; d — диаметр зонда на уровне исследуемой структуры, который может меняться в процессе эксперимента с помощью фокусировки зонда или перемещением структуры по вертикали.

В настоящее время приняты следующие параметры зондов современных растровых электронных микроскопов: $\varphi_d \approx 0,08^\circ$, $h_f \approx 20$ мкм; $d_f \approx 10...30$ нм.

Ниже объекта расположены детекторы — центральный и кольцевой. На центральный попадают нерассеянные электроны, и после преобразования и усиления соответствующих сигналов на экране ЭЛТ появляется светлопольное изображение. На кольцевом детекторе собираются рассеянные электроны, создающие темнопольное изображение.

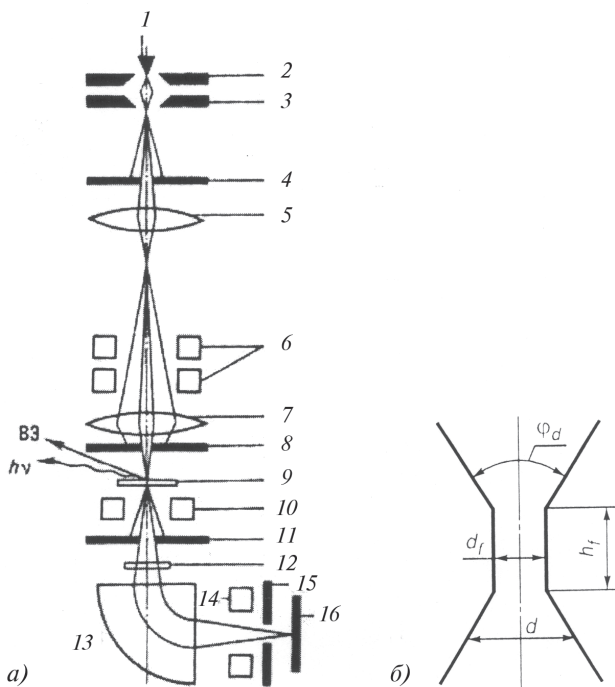


Рис. 2.15. Растровый электронный микроскоп:

a – принципиальная схема: 1 – автоэмиссионный катод; 2 – промежуточный анод; 3 – анод; 4 – диафрагма осветителя; 5 – магнитная линза; 6 – двухъярусная отклоняющая система для развертки электронного зонда; 7 – магнитный объектив; 8 – апертурная диафрагма объектива; 9 – объект; 10 – отклоняющая система; 11 – кольцевой детектор рассеянных электронов; 12 – детектор нерассеянных электронов (удаляется при работе магнитного спектрометра); 13 – магнитный спектрометр; 14 – отклоняющая система для отбора электронов с различными потерями энергии; 15 – щель спектрометра; 16 – детектор спектрометра; ВЭ – вторичные электроны; $h\nu$ – рентгеновское излучение; *б* – схема вертикального сечения электронного зонда РЭМ

РПЭМ позволяют исследовать более толстые объекты, чем ПЭМ, так как рост числа неупруго рассеянных электронов с увеличением толщины не влияет на разрешение (после объекта электронная оптика для формирования изображения отсутствует). С помощью анализатора энергии электроны, прошедшие сквозь объект, разделяются на упруго- и неупругорассеянные пучки. Каждый пучок попадает на свой детектор, и на ЭЛТ наблюдаются соответ-

ствующие изображения, содержащие дополнительную информацию об элементном составе объекта.

Высокое разрешение в РПЭМ достигается при медленных разворотах, поскольку в зонде диаметром всего 0,2...0,3 нм ток получается небольшой величины.

РПЭМ оснащаются всеми используемыми в электронной микроскопии устройствами для аналитических исследований объектов, в частности спектрометрами энергетических потерь электронов, рентгеноспектрометрами, сложными системами детектирования прошедших, обратно рассеянных и вторичных электронов, выделяющих группы электронов, рассеянных на различные углы, имеющих различную энергию, и др. Приборы комплектуются ЭВМ для комплексной обработки поступающей информации.

Растровые электронные микроскопы обеспечивают широкие возможности для изучения структуры материалов

1. Высокая разрешающая способность РЭМ делает целесообразным его использование для металлографического исследования дисперсных элементов структуры: частиц второй фазы, ямок травления, пор, а также начальных очагов разрушения металла при коррозии, эрозии, износе и других видах внешнего воздействия. Современные РЭМ снабжены программным обеспечением, позволяющим проводить автоматизированную обработку изображений, включающую оценку дисперсности среднего размера, протяженности границ, формы и других параметров структуры материалов. Варьирование увеличений в широком диапазоне и большая глубина резкости, достигаемая в микроскопе, значительно упрощают исследование поверхностей тонких объектов — торцевой поверхности тонкого листа, микронной проволоки и др.

2. С помощью РЭМ успешно изучают порошки, в которых важно оценить морфологию частиц, их дисперсию и другие параметры, требующие получения объемной информации. Большая глубина фокуса РЭМ дает возможность одновременно отчетливо наблюдать частицы порошка, сильно отличающиеся по размерам, например с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм. Обилие полутонов на изображениях, получаемых с использованием РЭМ, создает впечатление их объемности и часто позволяет правильно представить себе пространственную конфигурацию элементов структуры исследуемого объекта. Для более сложных случаев можно применять метод стереопар, обеспечивающий объемное изображение.

3. Эффект композиционного контраста позволяет с помощью РЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы. Метод не требует предварительного травления шлифа, что дает возможность одновременно проводить локальный микрорентгеноспектральный анализ химического состава образца. В настоящее время практически все РЭМ имеют приставки—микроанализаторы. Используя композиционный контраст, выявляют фазы, границы зерен, а исследуя их с помощью микроанализатора, устанавливают характер распределения элементов по сечению зерна, химический состав различных включений. Компьютерная система РЭМ с использованием банка данных позволяет по химическому составу идентифицировать фазы.

4. Для проведения фрактографических исследований наиболее целесообразно в сравнении с другими микроскопами использовать РЭМ. Фрактографические исследования дают информацию о строении излома, которая используется для изучения механизма разрушения материалов и выявления причин поломки деталей и конструкций при эксплуатации, а также определения порога хладломкости материалов, связанного с переходом от вязкого к хрупкому разрушению и др. В составе РЭМ имеется автоматический анализатор изображений. ЭВМ, имеющаяся в системе РЭМ, позволяет количественно анализировать изображение изломов методами математической статистики, корреляционного анализа и др.

5. РЭМ позволяет получить картины каналирования электронов, дающих уникальную информацию о структуре материалов. Лежащий в основе этого метода эффект каналирования проявляется в следующем. Если первичные электроны при облучении объекта движутся между рядами атомов (по «каналам»), то вероятность их взаимодействия с атомами мала и они проникают на большую глубину. В этом случае выход вторичных электронов снижается и на экране возникает темная линия. Изменяя наклон зонда к поверхности образца на различные углы, получают картину каналирования электронов, представляющую собой сетку темных линий, пересекающих светлое поле в различных направлениях. Сравнивая эту картину с атласом карт, рассчитанных на ЭВМ, определяют кристаллографическую ориентацию зерен и параметры кристаллической решетки. По картинам каналирования выявляют также дислокации, блочную структуру и степень ее разориентации. Поскольку каждое зерно имеет определенную картину каналирования, возни-

кает зеренный контраст, который используется для выявления различных дисперсных фаз.

6. В РЭМ предусматривается установка различных приставок для получения дополнительной информации о материалах. Характеристическое рентгеновское излучение служит для оценки химического состава материала, в том числе его локальных областей. Като�олюминисценция позволяет определять включения и фазовый состав неметаллических и полупроводниковых материалов. Анализ потока прошедших через образец электронов дает представление о структуре фольг, подобно ПЭМ. Возможны также регистрация магнитных полей и выявление доменной структуры. Большие камеры для образцов в РЭМ позволяют монтировать в них приспособления для проведения различных испытаний. Большая глубина фокуса РЭМ дает возможность исследовать кинетику процессов в образце под действием механических нагрузок, магнитного и электрического полей, химических реактивов, нагрева и охлаждения.

Эмиссионные электронные микроскопы создают изображение объекта электронами, которые эмитирует сам объект при нагревании, бомбардировке первичным пучком электронов, под действием электромагнитного излучения и при наложении сильного электрического поля, вырывающего электроны из объекта. Эти приборы обычно имеют узкое целевое назначение.

Зеркальные электронные микроскопы служат главным образом для визуализации электростатических «потенциальных рельефов» и магнитных микрополей на поверхности объекта. Основным электронно-оптическим элементом прибора является электронное зеркало, причем одним из электродов служит сам объект, который находится под небольшим отрицательным потенциалом относительно катода пушки. Электронный пучок направляется в электронное зеркало и отражается полем в непосредственной близости от поверхности объекта. Зеркало формирует на экране изображение «в отраженных пучках»: микрополя возле поверхности объекта перераспределяют электроны отраженных пучков, создавая контраст в изображении, визуализирующий эти микрополя.

2.3. Сканирующая зондовая микроскопия

2.3.1. Виды сканирующей зондовой микроскопии

Во всех упомянутых методах применяется принцип облучения исследуемого объекта потоком частиц и детектирования результатов взаимодействия пучка частиц с объектом исследования. В сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) использован другой принцип: вместо зондирующих частиц в ней используется твердотельный механический зонд в виде иглы и детектируется результат ее взаимодействия с поверхностью исследуемого объекта. При этом может использоваться взаимодействие различной природы (механическое, электростатическое, магнитное, электромагнитное). Образно выражаясь, можно сказать, что если в оптическом и электронном микроскопах образец осматривается, то в СЗМ — ощупывается. Другим важным принципом, отраженным в названии метода СЗМ, является принцип сканирования, т.е. получения не усредненной информации об объекте исследования, а информации о дискретном (от точки к точке, от линии к линии) перемещении зонда и считывании информации в каждой точке.

Сканирующая зондовая микроскопия — один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет сканирующая зондовая микроскопия превратилась из экзотической методики, доступной лишь ограниченному числу исследовательских групп, в широко распространенный и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности. В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения методов СЗМ. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов в нанотехнологии — технологии создания структур с нанометровыми масштабами.

Изображение в СЗМ получают путем механического перемещения зонда, растрового сканирования образца и записи взаимодействия зонда с поверхностью. Оптический и электронный микроскопы дают лишь плоскую картинку. Увидеть трехмерную структуру микромира удалось только тогда, когда на смену оптическому лучу пришла тончайшая игла. Вначале принцип механического сканирования с помощью микрозонда нашел применение в сканирующей

щей туннельной микроскопии, а затем на этой основе был разработан более универсальный метод атомно-силовой микроскопии.

Сканирующий зондовый микроскоп — это инструмент со множеством возможностей. С его помощью можно строить реальные трехмерные изображения с широким динамическим диапазоном, охватывающим традиционные «сферы деятельности» оптических и электронных микроскопов. Это также и профилометр с беспрецедентным разрешением. Сканирующий зондовый микроскоп может измерять такие физические свойства, как, например, проводимость поверхности, распределение статических зарядов, параметры магнитных полей и модуля упругости, свойства смазочных пленок и др.

Основные виды сканирующих зондовых микроскопов — атомно-силовой микроскоп и сканирующий туннельный микроскоп, которые предполагают наличие твердой неподвижной зондирующей иглы в ближнем поле объекта.

Практически любые взаимодействия острия зонда с поверхностью (механические, магнитные) могут быть преобразованы с помощью соответствующих приборов и компьютерных программ в изображение поверхности. В настоящее время существует уже целое семейство сканирующих зондовых микроскопов: атомно-силовой, магнитный силовой, ближнего поля, основные характеристики которых (в первую очередь, разрешающая способность) вплотную приблизились к характеристикам сканирующих туннельных микроскопов. Например, атомно-силовой микроскоп не требует, чтобы образцы были проводящими, и позволяет при этом исследовать структурные и упругие свойства проводников и изоляторов, а также комбинацию изображений электронных и упругих свойств мягких материалов.

В различных литературных источниках СЗМ называют либо атомно-силовыми микроскопами (АСМ), либо микроскопами поверхностного потенциала. В настоящее время широко используют следующие виды сканирующих микроскопов:

- атомно-силовой (EFM — Atomic Force Microscopy);
- электростатический туннельный (EFM — Electrostatic Force Microscopy);
- электрохимический туннельный (ESTM — Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy);
- силовой модуляционный (FMM — Force Modulation Microscopy);
- кельвиновский зондовый силовой (RPFM — Kelvin Probe Force Microscopy);

- магнитная силовая (MFM – Magnetic Force Microscopy);
- магнитно-резонансная силовая (MRFM – Magnetic Resonance Force Microscopy);
- ближнепольный (NSOM – Near-field Scanning Optical Microscopy, от SNOM, – Scanning Near-field Optical Microscopy);
- фотонный туннельный (PSTM – Photon Scanning Tunneling Microscopy);
- электрохимический (SECM – Scanning Electrochemical Microscopy);
- емкостный (SCM – Scanning Capacitance Microscopy);
- затворный (SGM – Scanning Gate Microscopy);
- ионопроводящий (SICM – Scanning Ionconductance Microscopy);
- спин-поляризованный туннельный (SP-STM – Spin Polarized Scanning Tunneling Microscopy);
- термальный (SThM – Scanning Thermal Microscopy);
- туннельный (STM – Scanning Tunneling Microscopy);
- сканирующая микроскопия напряжения (SVM – Scanning Voltage Microscopy);
- зондовый Холла (SHPM – Scanning Hall Probe Microscopy).

2.3.2. Сканирующий туннельный микроскоп

В настоящее время существуют приборы, позволяющие отображать отдельные атомы: полевой ионный микроскоп и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения. Однако оба они имеют существенные ограничения по применимости, связанные со специфическими требованиями к форме образцов. В первом случае образцы должны иметь форму острых игл из проводящего материала с радиусом закругления не более 1000 Å, а во втором – форму тонких полосок толщиной менее 1000 Å. Поэтому изобретение в 1982 г. Г. Биннигом и Г. Рорером, работающим в филиале компании ИБМ в Цюрихе, сканирующего туннельного микроскопа, не накладывающего ограничений на размеры образцов, реально открыло двери в новый микроскопический мир.

Сканирующий туннельный микроскоп – первое устройство из семейства зондовых микроскопов, давшее реальные изображения поверхностей с разрешением до размера атома. Основное приложение СТМ – измерения топографии. Именно благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности этот микроскоп способен формировать изображения поверхностей с субангстремной точностью

по вертикали и атомным латеральным (т.е. в горизонтальном направлении) разрешением.

В СССР первые работы по этой тематике появились в конце 80-х годов XX в.

История создания этой методологии СТМ берет свое начало с конца 60-х годов XX в., когда Р. Янг (Национальное бюро стандартов, США) попытался использовать электронное туннелирование для исследования геометрической структуры поверхности. С этой целью он разработал прибор, названный им топографиметром. Он весьма напоминал современный СТМ за одним принципиальным отличием: сканирование осуществлялось на расстоянии $\sim 100 \text{ \AA}$ от поверхности и в режиме полевой электронной эмиссии (а не вакуумного туннелирования). В результате удалось наблюдать, например, поверхность дифракционной решетки (~ 180 линий/мм), но с разрешением лишь несколько сот ангстрем. Р. Янг сумел осуществить перемещение (и позиционирование) объектов в трех направлениях с точностью до 1 нм, используя перемещающие устройства, построенные на базе пьезоэлектриков. Пьезоэлектрические управляющие устройства открыли путь к созданию одного из современных вариантов микроскопа ближнего поля — растрового, или сканирующего, туннельного микроскопа.

В ноябре 1978 г. будущие нобелевские лауреаты Г. Биннинг и Г. Рорер вернулись к идее использования вакуумного туннелирования для локальной спектроскопии тонких оксидных слоев на металлах. Для перемещения острия на малые расстояния и поддержания ширины вакуумного зазора с субангстремной точностью были использованы пьезоэлектрические материалы и система обратной связи.

Принцип работы СТМ. По своей природе электрон обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Расчеты показывают, что волновые функции электронов в атоме отличны от нуля и находятся за пределами размера самого атома. Поэтому при сближении атомов волновые функции электронов перекрываются раньше, чем начинает существенно сказываться действие межатомных сил. Появляется возможность перехода электронов от одного атома к другому. Таким образом, возможен обмен электронами и между двумя телами, сближенными без соприкосновения, т.е. без механического контакта.

Для обеспечения направленного движения электронов (электрического тока) между такими телами необходимо выполнение двух условий:

1) у одного тела должны быть свободные электроны (электроны проводимости), а у другого — незаполненные электронные уровни, куда могли бы перейти электроны;

2) между телами требуется приложить разность потенциалов, величина которой несоизмеримо мала в сравнении с той, что необходима для получения электрического разряда при пробое воздушного диэлектрического зазора между двумя телами.

Электрический ток, возникающий при заданных условиях, объясняется туннельным эффектом, который называется *туннельным*. Явление туннелирования в СТМ реализуется, когда один из проводников представляет собой иглу (зонд), а другой — поверхность исследуемого объекта (рис. 2.16). То есть в сканирующем туннельном микроскопе роль отверстия играет тончайшее металлическое (как правило, вольфрамовое) острие, или зонд, кончик которого может представлять собой один-единственный атом и иметь размер в поперечнике около 0,2 нм. Пьезоэлектрические устройства подводят зонд на расстояние 1...2 нм от поверхности исследуемого электропроводящего объекта, т.е. настолько близко, что электронные об-

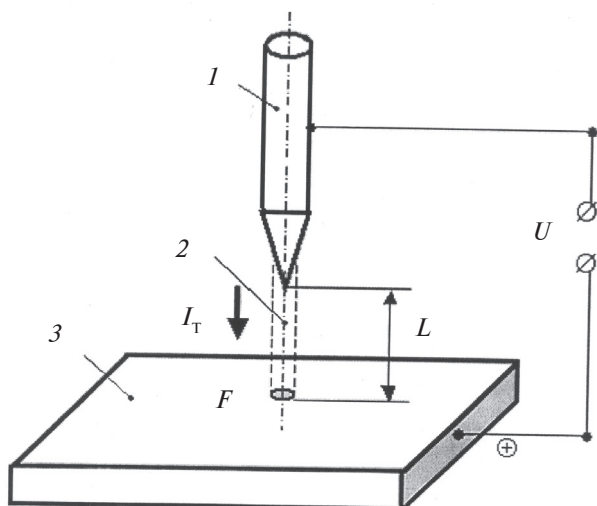


Рис. 2.16. Схема протекания туннельного тока между зондом и объектом: 1 — зонд; 2 — пучок электронов; 3 — объект (образец); U — разность потенциалов между зондом и объектом; I_T — туннельный ток; L — расстояние между зондом и объектом; F — площадь туннельного контакта

лака на кончике зонда и ближайшего к нему атома объекта перекрываются. Если теперь между объектом и зондом создать небольшую разность потенциалов, электроны будут «перескакивать» через зазор (или, как говорят физики, туннелировать), в результате чего появится слабый туннельный ток.

Для малых расстояний L острие иглы уже нельзя считать плавно закругленным: на нем почти наверняка будут отдельные выступы высотой в несколько атомов. Некоторые из выступов ближе других расположены к зондируемой поверхности, и именно через них протекает туннельный ток, резко улучшая пространственное разрешение прибора. Иногда микровыступы на конце эмиттера создают специально, подвергая иглу бомбардировке энергичными ионами. Другая методика состоит в наращивании микровыступов сильным электрическим полем (порядка 108 В/см), которое стимулирует миграцию атомов по поверхности иглы и их стекание на самый кончик с образованием микроострий. Электроны из образца туннелируют на иглу, создавая таким образом туннельный ток.

Для туннелирования необходимо, чтобы сканируемое вещество было проводящим (или полупроводящим). При оценке туннельного тока I_T полагают, что поток электронов «стекает с крайнего атома» на кончике иглы, образуя пучок электронов диаметром порядка 0,4 нм (что обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по плоскости объекта). Величина этого тока чрезвычайно чувствительна к расстоянию образец–игла, поэтому при увеличении расстояния только на 0,1 нм туннельный ток I_T уменьшается почти в 10 раз. Это обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по высоте объекта, поскольку незначительные изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное увеличение или уменьшение туннельного тока. Типичные значения величины тока находятся в диапазоне 1...1000 пА при расстоянии около 1 Å.

В процессе сканирования игла движется вдоль образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счет действия обратной связи и удлинение следящей системы меняется в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются и на их основе строится карта высот. Чтобы изобразить «контурную карту» поверхности, можно либо следить за колебаниями туннельного тока, протекающего через микроскоп, либо, поддерживая ток постоянным, фиксировать перемещения иглы вверх-вниз

при сканировании. Эти перемещения повторяют рельеф поверхности. Практически, однако, удобнее измерять вариации электрического напряжения, которое подается на пьезоэлемент, удерживающий иглу на фиксированном расстоянии от исследуемой поверхности. Любое изменение этого расстояния вызывает либо уменьшение, либо увеличение управляющего напряжения. Это и дает информацию о рельефе поверхности, которую легко можно ввести в ЭВМ, передать по каналам связи, вывести на экран дисплея и на другие периферийные устройства. Изображение атомного рельефа поверхности получается весьма наглядным.

При работе СТМ расстояние между объектом и зондом $L \approx 0,3 \dots 1$ нм, поэтому вероятность нахождения между ними молекул воздуха при нормальных атмосферных условиях очень мала, т.е. протекание туннельного тока происходит в вакууме. Окружающая среда влияет только на чистоту исследуемой поверхности, определяя химический состав адсорбционных слоев и окисление ее активными газами атмосферы. Отсюда вытекает важный для фактического применения вывод: для работы сканирующего туннельного микроскопа вовсе не требуется высокий вакуум, как для электронных микроскопов других типов.

Существуют два основных способа манипуляции атомами с помощью иглы СТМ: горизонтальный и вертикальный. При вертикальной манипуляции после захвата нужный атом отрывают от поверхности, поднимая зонд на несколько ангстрем. Отрыв атома от поверхности контролируют по скачку тока. Разумеется, отрыв и перетаскивание атома требуют больших усилий, чем просто его «перекатывание» по поверхности, как при горизонтальной манипуляции, но зато потом процесс переноса не зависит от встречающихся на поверхности препятствий (ступеней, ям, адсорбированных атомов). После перемещения в необходимое место атом «сбрасывают», приближая острие к поверхности и переключая напряжение на игле.

Игла-зонд сканирует поверхность с некоторым зазором. Как было показано выше, если к образуемому зазору прикладывается разность потенциалов, возникает туннельный эффект. Измерение изменяющегося туннельного тока позволяет определить топографию поверхности.

Туннельный ток определяется по формуле

$$I = 10 \exp \left[-C (\phi Z)^{1/2} \right],$$

где $C = 10,25 \text{ эВ}^{-1/2} \text{ нм}^{-1}$ — постоянная; φ — высота потенциального барьера, эВ (обычно $\varphi = 4 \text{ эВ}$); Z — расстояние между электродами, равное $0,5 \dots 1,0 \text{ нм}$.

Экспоненциальная зависимость туннельного тока I от величины Z определяет высокую чувствительность измерений. Считается, что с помощью туннелирования можно измерить объекты размером до $0,001 \text{ нм}$.

Как известно, полная энергия частицы E представляет собой сумму потенциальной и кинетической энергий. Если потенциальная энергия в некоторой области принимает вид

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ U_0, & 0 < x < a, \\ 0, & x > a, \end{cases}$$

а полная энергия $E < U_0$, то в этом случае считают, что частица находится в области потенциального барьера. В классической механике частица с такой энергией не может преодолеть барьер и отражается от него. В квантовой механике существует определенная вероятность прохождения частицы через барьер, т.е. частица может туннелировать сквозь него. Если эта вероятность достаточно большая, тогда говорят, что барьер туннельно-прозрачный.

Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий зазор между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (рис. 2.17). В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояние

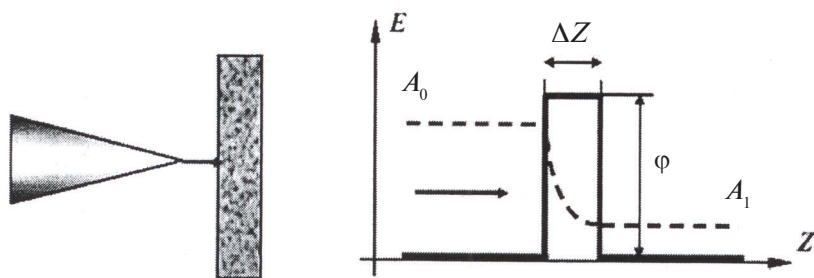


Рис. 2.17. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер шириной ΔZ , высота которого определяется в основном значениями работы выхода электронов из материала зонда P_p и образца P_s . В рамках качественного рассмотрения барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$P = \frac{1}{2}(P_p + P_s).$$

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет регулировать расстояние между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью (ОС). Система ОС поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне I_0 . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра P от расстояния зонд–образец $P = P(Z)$, то данный параметр может быть использован для организации системы ОС, контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рис. 2.18 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа.

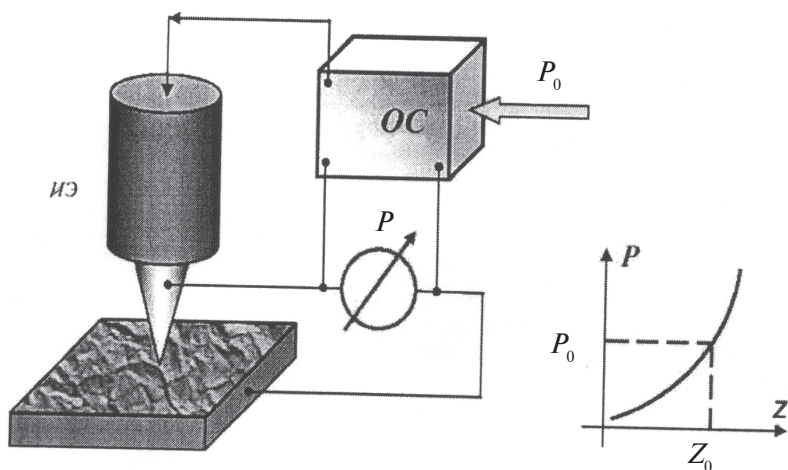


Рис. 2.18. Схема системы обратной связи зондового микроскопа

Система ОС поддерживает значение параметра P постоянным, равным величине P_0 , задаваемой оператором. Если расстояние зонд — поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) значения параметра P . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине $P = P - P_0$, который усиливается до нужного значения и подается на исполнительный элемент (ИЭ). Исполнительный элемент обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока этот сигнал не станет равным нулю. Таким образом, можно поддерживать расстояние зонд — образец с высокой точностью.

В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд — поверхность достигает величины $\sim 0,01 \text{ \AA}$. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия P , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости X, Y сигнал на ИЭ оказывается пропорциональным рельефу поверхности.

Для получения СЗМ-изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на ИЭ, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку, переходит на следующую строку сканирования и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал ОС обрабатывается компьютером и строится СЗМ-изображение рельефа поверхности $Z = f(x, y)$.

Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие.

Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд — поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента.

Любой механический привод весьма груб, поэтому перемещениями иглы на субатомные расстояния управляют с помощью пьезоэффекта. Керамическая пьезотрубка при подаче на ее электроды управляющего напряжения меняет свою форму и размеры, что позволяет в зависимости от сигнала перемещать иглу по трем ко-

ординатам. Насколько велика чувствительность микроманипулятора, можно судить по следующим цифрам: при изменении напряжения на 1 В игла смещается примерно на 2...3 нм. Ведя таким образом иглу над поверхностью рельефа, довольно просто получить серию электрических кривых, которые с высокой степенью точности будут описывать характер поверхности. Воочию ее можно увидеть на экране персонального компьютера, подсоединенного к туннельному микроскопу.



Рис. 2.19. Трубчатый пьезоэлемент

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы (рис. 2.19), обеспечивающие достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Трубчатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов. Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубы, торцы трубки при этом остаются непокрытыми. Под действием разности потенциалов между внутренним и внешним электродами трубка изменяет свои продольные размеры. Абсолютное удлинение пьезотрубки можно определить по формуле

$$\Delta x = d \frac{l_0}{h} V,$$

где h — толщина стенки трубки; l_0 — длина трубки в недеформированном состоянии; V — разность потенциалов между внутренним и внешним электродами; d — диаметр трубки.

Таким образом, при одном и том же напряжении удлинение трубки будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки.

На сегодняшний день в сканирующей зондовой микроскопии наиболее широко используются сканеры, изготовленные на осно-

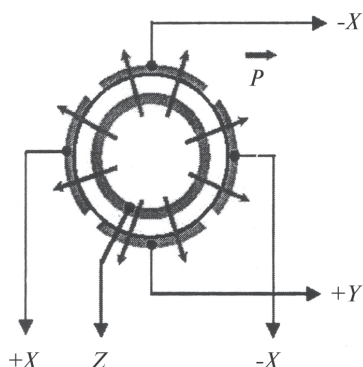


Рис. 2.20. Схема расположения электродов трубчатого пьезоэлемента

поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом, осуществляется сканирование в плоскости. Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси Z .

Таким образом, можно на базе одной пьезотрубки реализовать трехкоординатный сканер. Реальные сканирующие элементы имеют часто более сложную конструкцию, однако принципы их работы остаются неизменными.

Широкое распространение получили также сканеры на основе биморфных пьезоэлементов. *Биморф* — это две пластины пьезоэлектрика, склеенные между собой так, что вектора поляризации в каждой из них направлены в противоположные стороны (рис. 2.21). Если подать напряжение на электроды биморфа, то одна из пластин будет расширяться, а другая сжиматься, что приведет к изгибу всего элемента. В реальных конструкциях биморфных элементов создают такую разность потенциалов между внутренним общим и внешни-

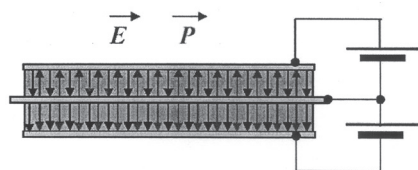


Рис. 2.21. Устройство биморфного пьезоэлемента

ве одного трубчатого элемента. Схема расположения электродов представлена на рис. 2.20. Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации. Внутренний электрод обычно сплошной. Внешний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление

поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом, осуществляется сканирование в плоскости. Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси Z .

ми электродами, чтобы в одном элементе поле совпадало с направлением вектора поляризации, а в другом было направлено противоположно.

Изгиб биоморфа под действием электрических полей положен в основу работы биоморфных пьезосканеров. Объединяя три биоморфных элемента в одной конструкции, можно реализовать трипод на биоморфных элементах (рис. 2.22).

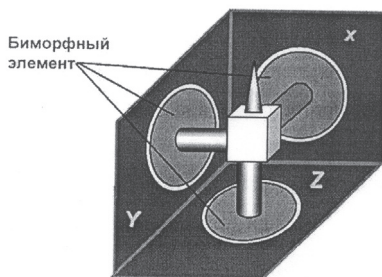


Рис. 2.22. Трехкоординатный сканер на трех биоморфных элементах

В зависимости от измеряемого параметра — туннельного тока или расстояния между иглой и поверхностью — возможны два режима работы сканирующего туннельного микроскопа. В режиме постоянной высоты острие иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется в зависимости от расстояния до него (рис. 2.23, а). Информационным сигналом в этом случае является ток туннелирования, измеренный в каждой точке сканирования поверхности образца. На основе полученных значений туннельного тока строится образ топографии.

В режиме постоянного тока система ОС микроскопа обеспечивает постоянство тока туннелирования путем подстройки расстояния игла — образец в каждой точке сканирования (рис. 2.23, б). Она отслеживает изменения туннельного тока и управляет напряжением,

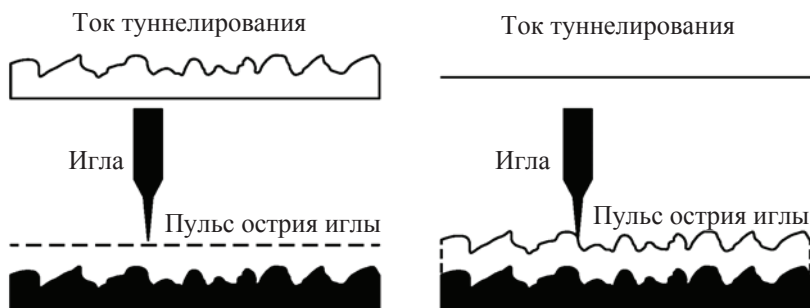


Рис. 2.23. Режимы работы СТМ

приложенным к сканирующему устройству, таким образом, чтобы компенсировать эти изменения. Другими словами, при увеличении тока система ОС отдаляет зонд от образца, а при уменьшении – приближает его. В этом режиме изображение строится на основе данных о величине вертикальных перемещений сканирующего устройства.

Оба режима имеют свои достоинства и недостатки. В режиме постоянной высоты можно быстро получить результаты, но только для относительно гладких поверхностей. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени.

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение на СТМ-изображения поверхности по методу постоянной высоты $Z = \text{const}$. В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем. При этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве изображения поверхности. Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что последняя обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности.

В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ-изображений, что позволяет вести наблюдение за происходящими на поверхности изменениями практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей нанометра. В боковых направлениях разрешение зависит от качества зонда и определяется в основном не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшое скопление атомов с размерами много меньше, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет главным образом между поверхностью образца и выступающим ато-

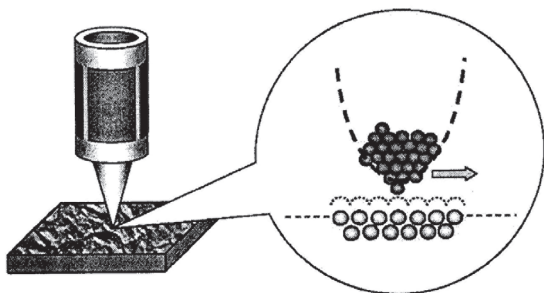


Рис. 2.24. Реализация атомарного разрешения в СТМ

мом на кончике зонда (рис. 2.24). С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомного размера.

Интерес к СТМ объясняется его уникальным разрешением, позволяющим проводить исследования на атомном уровне. При этом для работы микроскопа не обязательно требуется высокий вакуум, в отличие от электронных микроскопов других типов. Все СТМ можно разделить на две основные группы: работающие на воздухе (или в другой среде) и работающие в условиях сверхвысокого вакуума. Выделяют также низкотемпературные СТМ, работающие в условиях криогенных температур.

Возможны три способа исследования поверхностей с помощью сканирующих зондовых микроскопов:

- 1) сканирующая туннельная микроскопия;
- 2) сканирующая силовая микроскопия;
- 3) ближнепольная сканирующая микроскопия.

Несмотря на большое многообразие видов и применений современных зондовых сканирующих туннельных микроскопов, в основе их работы заложены сходные принципы и конструкции, которые мало различаются между собой. На рис. 2.25 приведена обобщенная схема такого микроскопа.

Принцип его работы заключается в следующем. С помощью системы грубого позиционирования измерительный зонд подводится к поверхности исследуемого образца. При приближении образца и зонда на расстояние менее сотен нанометров последний начинает взаимодействовать с поверхностными структурами анализируемой поверхности. Перемещение зонда вдоль поверхности образца осуществляется сканирующим устройством, которое обеспечивает

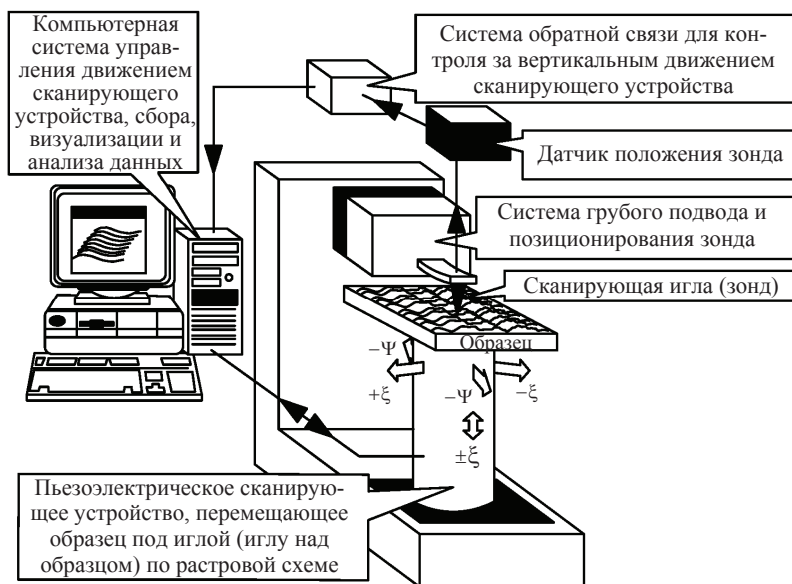


Рис. 2.25. Обобщенная структурная схема сканирующего зондового микроскопа

сканирование поверхности иглой зонда. Обычно оно представляет собой трубку из пьезокерамики, на поверхность которой нанесены три пары разделенных электродов. Под действием приложенных к пьезотрубке напряжений U_x и U_y она изгибается, обеспечивая тем самым перемещение зонда относительно образца по осям X и Y , а под действием напряжения U_z — сжимается или растягивается, что позволяет изменять расстояние игла—образец.

Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию зонда относительно образца и через систему обратной связи передает данные о ней в компьютерную систему, управляющую движением сканера. Для регистрации сил взаимодействия зонда с поверхностью обычно используют метод, основанный на регистрации отклонения луча полупроводникового лазера, отраженного от кончика зонда. В микроскопах такого типа отраженный пучок света падает в центр двух- или четырехсекционного фотодиода, включенного по дифференциальной схеме. Дифференциальный метод регистрации отклонения отраженного лазерного луча позволяет регистрировать отклонение консоли величиной всего 10...20 нм. Компьютерная

система кроме управления сканером используется также для обработки данных, поступающих от зонда, анализа и отображения результатов исследования поверхности.

Пьезоэлектрические двухкоординатные манипуляторы перемещают зонд вдоль поверхности образца, формируя растр наподобие того, как это делается в электронном микроскопе. При этом параллельные строки раstra отстоят друг от друга на доли нанометра. Если бы кончик зонда не повторял профиль поверхности, то туннельный ток менялся бы в очень широких пределах, увеличиваясь в те моменты, когда зонд проходит над выпуклостями (например, над атомами на поверхности), и уменьшаясь до ничтожно малых значений при прохождении зазоров между атомами. Однако зонд заставляют двигаться вверх и вниз в соответствии с рельефом поверхности. Осуществляется это с помощью механизма обратной связи, который улавливает начинающееся изменение туннельного тока и изменяет напряжение, прикладываемое к третьему манипулятору, который двигает зонд в направлении, перпендикулярном поверхности, таким образом, чтобы величина туннельного тока не менялась, т.е. чтобы зазор между зондом и объектом оставался постоянным. По изменению напряжения на третьем зонде компьютер строит трехмерное изображение поверхности. При этом разрешающая способность микроскопа достигает атомного уровня, т.е. могут быть видны отдельные атомы, размеры которых составляют 0,2 нм.

Вообще СТМ можно рассматривать как сочетание трех концепций: сканирования, туннелирования и локального зондирования. Само сканирование как средство отображения объекта широко применяется и в других типах микроскопов, например в растровом электронном микроскопе или в телевизионной технике, а электронное туннелирование с успехом использовалось для изучения физических свойств твердого тела задолго до появления сканирующей туннельной микроскопии (как и контактная спектроскопия). Все это делает СТМ уникальным, поскольку он не содержит линз (значит, изображение не искажается из-за аберраций), а энергия электронов, формирующих изображение, не превышает нескольких электронвольт (т.е. меньше энергии типичной химической связи), что обеспечивает возможность проведения неразрушающего контроля объекта, тогда как в электронной микроскопии высокого разрешения она достигает нескольких килоэлектронвольт и даже мегаэлектронвольт, вызывая образование радиационных дефектов.

СТМ позволяет визуализировать области высокой электронной плотности и, следовательно, выводите положение индивидуальных атомов и молекул на поверхности решетки. Чувствительность и локальность метода с помощью СТМ на порядок превышают аналогичные параметры, обеспечиваемые другими методами, однако этот метод обладает существенным недостатком — все исследуемые образцы должны быть проводящими, что неприемлемо при исследовании материалов и структур, содержащих диэлектрические слои.

2.3.3. Атомно-силовой микроскоп

Основной недостаток СТМ — работа только с токопроводящими поверхностями — был устранен в конце 1986 г., когда Биннинг, Квант и Гербер предложили конструкцию прибора нового поколения, который тоже позволяет исследовать поверхности с беспрецедентной детальностью, но уже вовсе необязательно электропроводящие. Новый прибор был назван атомно-силовым микроскопом (АСМ). Первый промышленный АСМ был изготовлен американской фирмой Digital Instruments в 1989 г.

Атомно-силовой микроскоп (Atomic Force Microscope — AFM) — это сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный не на туннельном эффекте как СТМ, а на силовом взаимодействии иглы кантилевера (зонда) с поверхностью исследуемого образца. Обычно под взаимодействием понимают притяжение или отталкивание кантилевера от поверхности из-за вандерваальсовых сил, т.е. сил межмолекулярного взаимодействия. При использовании специальных кантилеверов можно изучать также электрические и магнитные свойства поверхности.

В отличие от СТМ атомно-силовой микроскоп позволяет исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности даже через слой жидкости, что позволяет работать с органическими молекулами (ДНК). Пространственное разрешение АСМ зависит от размера кантилевера и кривизны его острия. Разрешение достигает атомарного по горизонтали и существенно превышает его по вертикали.

Принцип действия АСМ основан на использовании сил связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях между двумя атомами (около 1\AA) действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. Совершенно аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В сканирующем АСМ такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее острие.

Схема АСМ приведена на рис. 2.26. Для создания изображения (рельефа) поверхности образцов АСМ используется зонд с наконечником в виде острой иглы, который контактирует с образцом. Игла изготавливается из различных материалов (например, кремния или нитрида кремния) с радиусом кривизны 10 нм для Si и 20...60 нм для Si_3N_4 и прикреплена к гибкой консоли (кантилеверу), которая нагружается внешней силой со стороны закрепленного конца для создания определенного контактного давления. Игла огибает профиль поверхности образца, перемещаемого в горизонтальной плоскости, с помощью пьезоманипулятора по двум взаимно перпендикулярным осям. При движении иглы ее верхний конец (свободный конец кантилевера) отклоняется согласно закону Гука. Это отклонение измеряется благодаря фиксации изменения (от некоторого нулевого) положения луча лазера, отражаемого от зеркала на конце кантилевера и принимаемого четырехсекментным массивом фотодиодов (МФД).

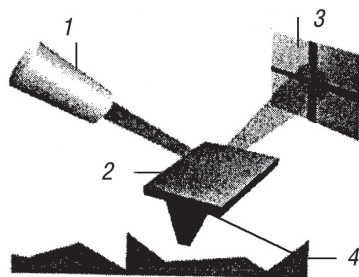


Рис. 2.26. Регистрация отклонения лазерного луча в АСМ:

1 – лазер; 2 – кантилевер;
3 – четырехсекционный фотодиод;
4 – образец

Отклонение может быть вызвано механической контактной силой, силами атомного и молекулярного взаимодействия (силами Кулона и Ван-дер-Ваальса), капиллярными силами, силами электростатического взаимодействия, магнитными силами (характерными для магнитосилового микроскопа) и т.д. В соответствии с этими вариантами возможны разные типы консолей. Методы измерения отклонения консоли при этом могут быть основаны на емкостных, резистивных, кондуктивных (на основе проводимости), магнитных, интерференционных и других типах датчиков.

Сигнал с МФД обрабатывается компьютером, который формирует сигнал обратной связи, подаваемый на пьезокерамический манипулятор, для регулировки расстояния между концом зонда (иглы) и образцом с целью поддержать постоянство силы взаимодействия между иглой и образцом. Уровень этой силы можно менять, используя консоли различной жесткости, что особенно важно в биологических приложениях АСМ.

В АСМ использован принцип «оптического рычага». При прогибе (изгибе) консоли пучок лазерного излучения отражается и попадает на фотодиод. Разность сигналов позволяет измерить изменения прогиба консоли. Поскольку изгиб консоли подчиняется закону Гука для малых перемещений, то можно определить силу взаимодействия между острием и поверхностью образца. В качестве датчика в АСМ могут использоваться любые особо точные и чувствительные (прецизионные) измерители перемещений, например оптические, емкостные или туннельные датчики. Величина отклонения упругого элемента (пружинки) несет информацию о высоте рельефа — топографии поверхности и, кроме того, об особенностях межатомных взаимодействиях. Принципы прецизионного управления, основанного на обратной связи и улавливающего самые ничтожные изменения рельефа поверхности, в СТМ и АСМ практически одинаковы.

Один из основных и общих элементов конструкции сканирующих зондовых микроскопов — кантилевер (консоль, кронштейн) — представляет собой зондовый датчик в виде крошечной балки (рис. 2.27) толщиной от 0,1 до 5 мкм, шириной от 10 до 40 мкм и длиной от 100 до 200 мкм. На конце полоски — игла с острием, радиус закругления которого порядка 1 нм (рис. 2.28). Кантилеверы изготавливают из кремния или нитрида кремния, а острие — из этих же материалов или алмаза. Сила взаимодействия расположенных на поверхности атомов и наконечника вызывает отклонения последнего. Для регистрации отклонений используется сфокусированный

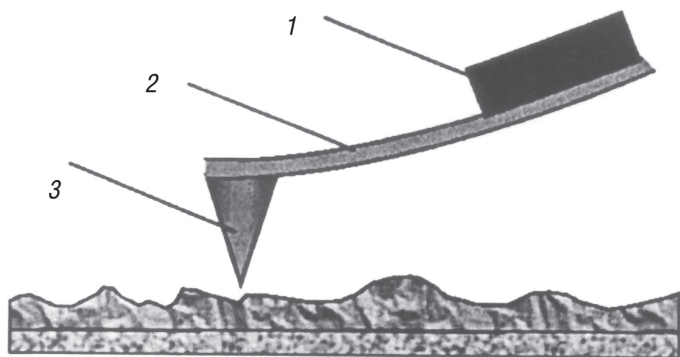


Рис. 2.27. Схематическое изображение зондового датчика АСМ кантилевера: 1 — основание; 2 — консоль; 3 — зонд

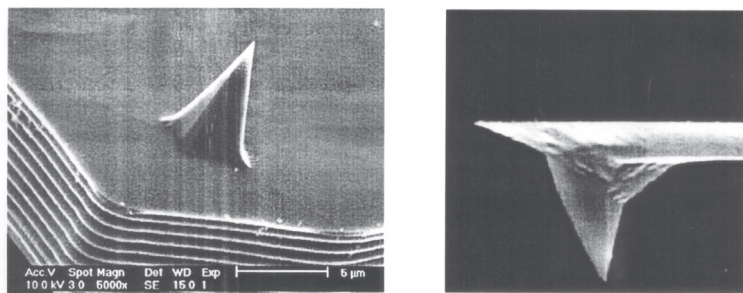


Рис. 2.28. Некоторые разновидности игл кантилеверов

на консоли (кантилевере), в которой закреплен наконечник, лазерный пучок. Отраженный консолью пучок воспринимается приемником излучения.

По мере приближения иглы к поверхности ее атомы все сильнее притягиваются к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока игла и поверхность не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются на расстоянии между атомами около 0,2 нм.

Подобно СТМ в АСМ сканирование поверхности может происходить двумя способами: сканирование кантилевером (зондом) и сканирование подложкой. В первом случае вдоль исследуемой поверхности движется кантилевер, во втором относительно неподвижного кантилевера движется сама подложка.

Для регистрации сил взаимодействия зонда с поверхностью обычно используют метод, основанный на регистрации отклонения лазерного луча, отраженного от кончика зонда. Луч направляется на самый кончик кантилевера, покрытый специальным алюминиевым зеркальным слоем, после чего попадает в специальный четырехсекционный фотодиод.

Таким образом, малейшие отклонения кантилевера приводят к смещению луча лазера относительно секций фотодиода, что, в свою очередь, меняет сигнал с фотодиода, показывающего смещения кантилевера в ту или иную сторону. Такая система позволяет измерять отклонения луча на угол $0,1''$, что соответствует отклонению кантилевера всего на сотые доли нанометра [43].

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию вандерваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией—потенциалом Леннарда—Джонса U_{LD} (рис. 2.29):

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

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальн-

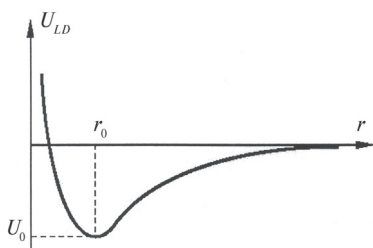


Рис. 2.29. Качественный вид потенциала Леннарда—Джонса

действующее притяжение, обусловленное в основном диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 — равновесное расстояние между атомами, U_0 — значение энергии в минимуме.

Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер (см. ниже рис. 2.34), однако основные черты данного взаимодействия со-

храняются — зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых. Получение с помощью АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 2.30).

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Основные регистрируемые оптической системой параметры — это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания (F_z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (F_L) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через

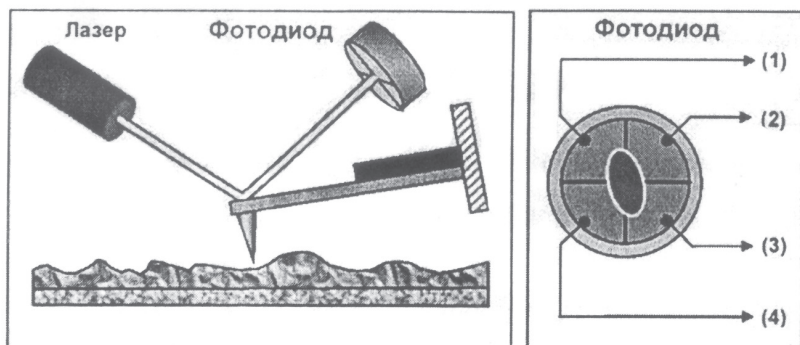


Рис. 2.30. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

$I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, разность токов вида

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

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца (рис. 2.31, а), а комбинация разностных токов

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) + (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных (боковых) сил (рис. 2.31, б). Величина I_z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи АСМ (рис. 2.32). Система ОС обеспечивает $I_z = \text{const}$ с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔZ равным величине ΔZ_0 . При сканировании образца в режиме $Z = \text{const}$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на электроде Z сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$.

Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей

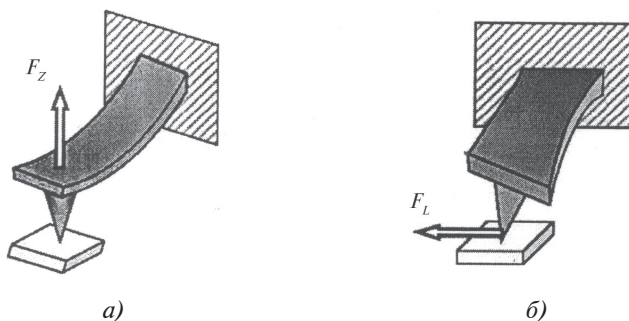


Рис. 2.31. Типы изгибных деформаций консоли зондового датчика

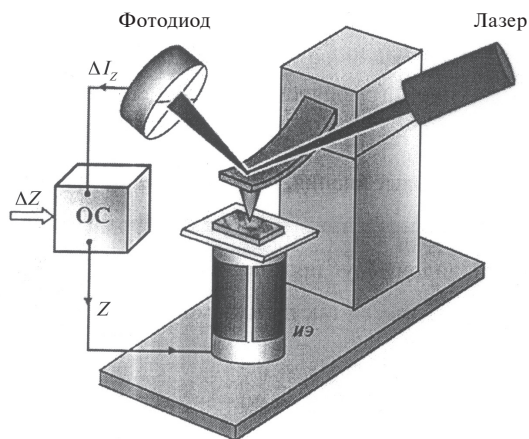


Рис. 2.32. Схема обратной связи в атомно-силовом микроскопе

отклонение консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать при исследовании поверхности образцов атомарное разрешение.

Препятствие такому разрешению может возникнуть в случае «налипания» атомов поверхностного слоя на иглу кантилевера. Совершенно очевидно, что в процессе сканирования в контакте «игла—поверхность» из-за адгезии (слипания разнородных твердых материалов при их контакте) форма иглы меняется. Если радиус острия иглы превысит поперечный размер поверхностного дефекта, то изображение этого дефекта исказится, а часть информации потеряется. Естественно, что разрешающая способность АСМ увеличивается с уменьшением радиуса острия, причем предел раз-

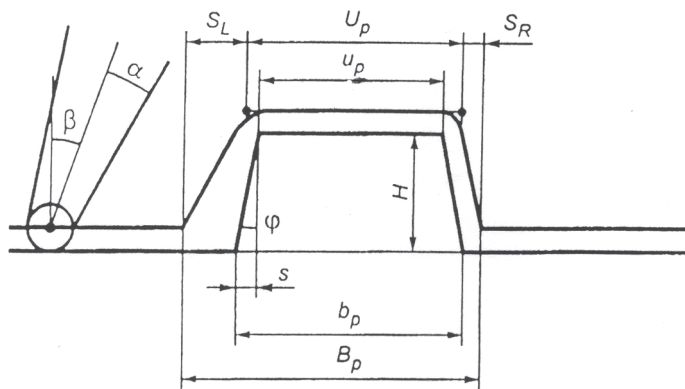


Рис. 2.33. Схема «обкатки» трапецевидного выступа иглой кантилевера

решения больше радиуса иглы. Для разрешения тонких деталей изображения требуются максимально острые иглы. В идеале это атомно-острая игла с одним атомом на кончике. Изготовление таких игл и поддержание их в рабочем состоянии требуют большого экспериментального мастерства. Для предотвращения адгезионного взаимодействия иглы должны изготавливаться из максимально тугоплавкового материала, что сопряжено с большими трудностями.

В НИЦПВ проведено исследование взаимодействия кантилевера с наноструктурами [22,23]. Рассмотрено взаимодействие острия кантилевера с элементом рельефа в виде выступа поверхности твердого тела, профиль которого имеет форму трапеции с равными боковыми сторонами. Высота рельефа H , угол наклона боковых сторон относительно нормали к поверхности φ , размеры верхнего u_p и нижнего b_p оснований (рис. 2.33) заданы. Сечение острия кантилевера будем характеризовать частью окружности с радиусом R и углом наклона α боковых образующих острия относительно оси симметрии. При этом кантилевер может быть наклонен на угол β относительно нормали к плоскости основания элемента. Предполагается, что ортогональность сканера по оси Z идеальна.

Для случая $H > R$ регистрируемая кривая сигнала отклика показана на рис. 2.33 линией, проходящей через центр окружности острия кантилевера. Кривая сигнала отклика по форме близка к трапеции с боковыми сторонами, имеющими разные углы наклона. Приведенные длины отрезков U_p и B_p , характеризующих верхнее

и нижнее основания элемента рельефа, будут больше их размеров u_p и b_p на Δ_u и Δ_b , определяемые выражениями

$$\Delta_u = U_p - u_p = R \left(\frac{1 - \sin|\psi|}{\cos|\psi|} + \frac{1 - \sin|\varphi|}{\cos|\varphi|} \right), \quad (2.1)$$

$$\Delta_b = B_p - b_p = R \left(\frac{1 - \sin|\psi|}{\cos|\psi|} + \frac{1 - \sin|\varphi|}{\cos|\varphi|} \right) + H (\operatorname{tg}|\psi| - \operatorname{tg}|\varphi|). \quad (2.2)$$

Здесь ψ — угол наклона боковых сторон сигнала относительно нормали к оси развертки. Он определяется по формуле

$$\psi = \begin{cases} \alpha + \beta, & \alpha + \beta > \varphi, \\ \varphi, & \alpha + \beta \leq \varphi \end{cases} \quad (2.3)$$

и может быть разным для различных склонов. Необходимо отметить, что в выражениях (2.1) — (2.3) учитываются разные знаки углов φ и ψ наклонов левых и правых сторон выступа и сигнала.

По формулам (2.1) и (2.2) можно определить поправки, которые необходимо учитывать при измерении размеров верхнего и нижнего оснований выступа по регистрируемому на сканирующем силовом микроскопе сигналу отклика. Если $\psi = \varphi$, то

$$\Delta_u = \Delta_b = U_p - u_p = B_p - b_p = 2R \frac{1 - \sin|\varphi|}{\cos(\varphi)}.$$

Описанная геометрическая модель взаимодействия острия кантилевера с элементом рельефа относится к случаю измерения параметров профиля отдельного выступа на поверхности твердого тела. Теперь рассмотрим геометрическую модель взаимодействия острия кантилевера с отдельной впадиной на поверхности твердого тела. Для упрощения анализа примем, что впадина имеет прямоугольный профиль с известной глубиной H и шириной h рельефа.

В случае большой глубины ($H > R$) существуют ограничения, при превышении которых острие не сможет достичь дна элемента рельефа. Простые геометрические расчеты позволяют записать неравенство, при выполнении которого возможно касание плоскости дна канавки:

$$h > h_\alpha = H \operatorname{tg}(\alpha + \beta) + 2R.$$

Современные кантилеверы имеют следующие параметры: $\alpha = 10...25^\circ$, $\beta = 0...20^\circ$ и $R = 10...50$ нм. Тогда с таким кантилевером h_a будет равна при разных глубинах H значениям, приведенным в табл. 2.1. Из этой таблицы следует, что профиль окон в металлических или диэлектрических пленках толщиной H можно измерять при ширине их более указанного значения.

Таблица 2.1

Критическая ширина h_a прямоугольных канавок глубиной $H > R$ для разных глубин и параметров кантилеверов

H , нм	Ширина, h_a , нм, при α			
	10°		25°	
	$R = 10$ нм	$R = 30$ нм	$R = 50$ нм	$R = 100$ нм
100	75	115	200	—
200	130	170	300	400
300	190	230	400	500
500	305	345	600	700

В случае мелкого рельефа, когда глубина H канавки меньше радиуса R сферы острия кантилевера, при выполнении неравенства

$$h > h_0 = 2\sqrt{H(2R - H)}$$

можно измерить параметры профиля мелкого элемента рельефа поверхности твердого тела: $H/R = 1/2:1/4:1/6:1/8$ при $h_0/R = 1,74/1,32; 1,10/0,96$, соответственно.

Силы, возникающие между кантилевером и поверхностью, при разных расстояниях между ними довольно разнообразны:

- при контакте поверхности образца с кантилевером преобладает сила упругого отталкивания, приблизительно соответствующая задаче Герца;

- на расстояниях кантилевер—образец порядка нескольких десятков ангстрем главным является межмолекулярное взаимодействие, называемое вандерваальсовой силой;

- при тех же расстояниях в присутствии жидких пленок большое влияние могут оказывать капиллярные силы и адгезия. Радиус действия капиллярных сил определяется толщиной жидкой пленки;

- при удалении кантилевера от поверхности преобладающим становится электростатическое взаимодействие;
- на зазорах порядка тысячи ангстрем преобладают магнитные силы.

Потенциалы сил F , действующих на различных расстояниях h между образцом и кантилевером, можно получить в виде кривой (рис. 2.34), характеризующей режимы работы АСМ. При этом в зависимости от расстояния зонд—образец при сканировании различают три режима работы такого микроскопа: контактный, бесконтактный и полуконтактный (промежуточный между контактным и бесконтактным).

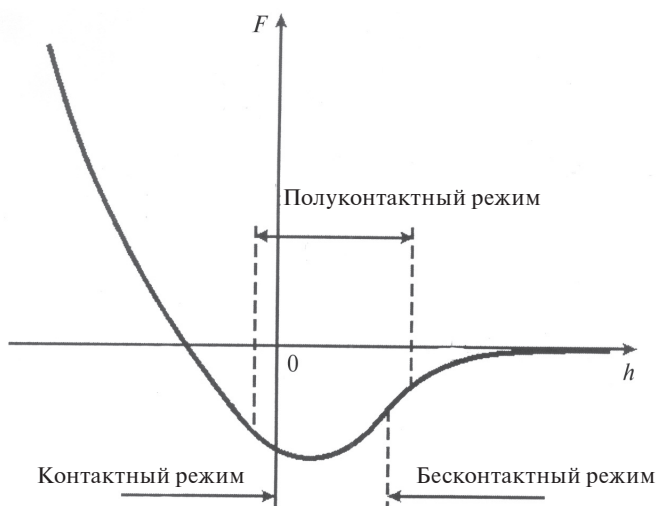


Рис. 2.34. Силы взаимодействия (F_{Γ} и $F_{\text{В}}$) зонда с образцом

В контактном режиме острие зонда непосредственно соприкасается с поверхностью образца в процессе сканирования, в бесконтактном — зонд находится достаточно далеко и не касается поверхности, а полуконтактный режим подразумевает частичный контакт. Последние два режима работы АСМ необходимы для реализации модуляционных (или колебательных) методик.

Каждый режим предназначен для решения определенного ряда задач. Например, существующие три метода измерения рельефа с помощью атомно-силовой микроскопии используются:

- контактный — для измерения топографии поверхности в контактном режиме с силами Герца (F_r);
- бесконтактный — для измерения топографии поверхности в бесконтактном режиме с силами Ван-дер-Ваальса (F_v);
- полуконтактный (или прерывисто-контактный) — для измерения в вибрационном режиме, при котором колеблющееся острие слегка стучит по поверхности образца. Этот режим называют еще режимом «обстукивания».

В контактных методиках острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравновешиваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В этом режиме работы АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания), либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При сканировании образца в режиме $F_z = \text{const}$ система ОС поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом (рис. 2.35). При этом управляющее напряжение в петле ОС, подающееся на электрод Z сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца.

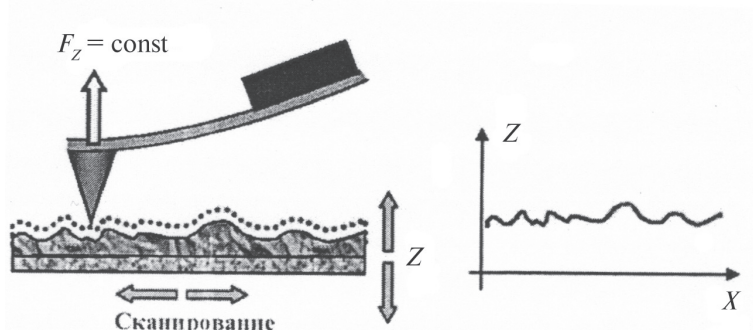


Рис. 2.35. Работа АСМ при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ($Z = \text{const}$). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте над образцом (рис. 2.36). При этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли, пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. Полученное АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

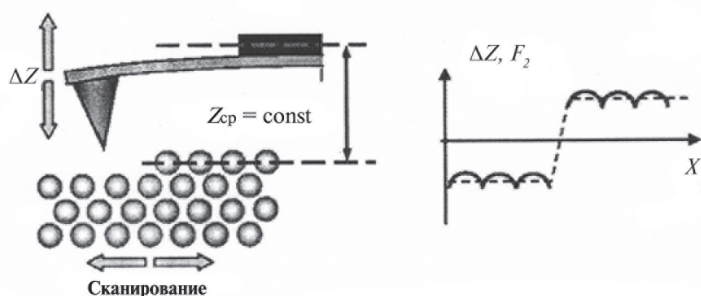


Рис. 2.36. Работа АСМ при постоянном расстоянии между зондом и образцом

Для контактного режима работы АСМ отталкивающая межатомная сила должна быть уравновешена другими усилиями. Это происходит за счет двух сил — капиллярной и консольной.

Капиллярная сила — это воздействие на острие сканирующей иглы со стороны тонкого слоя влаги и загрязнений, обычно присутствующих на поверхностях, находящихся в обычной среде. Капиллярная сила возникает, когда адсорбированная на поверхности влага приподнимается вокруг острия. Оказываемое на острие сильное притягивающее воздействие (около 10^{-8} Н) удерживает его в контакте с поверхностью. Величина капиллярной силы зависит от расстояния между острием и образцом. Ввиду того, что острие находится в контакте с образцом, капиллярная сила должна быть постоянной, поскольку расстояние между острием и образцом фактически не изменяется. Другое условие, позволяющее считать капиллярную силу постоянной, — предположение о достаточной однородности слоя влаги. Воздействие со стороны самой измерительной консоли подобно усилию в сжатой пружине.

Величина и знак (отталкивающая или притягивающая) *консольной силы* зависят от отклонения консоли и ее константы упругости. Сила, прилагаемая измерительной консолью контактного АСМ, в отличие от капиллярной, является переменной.

Общее усилие, прикладываемое со стороны острия сканирующей иглы к образцу, — это сумма капиллярной и консольной сил. Величина суммарной силы варьируется от 10^{-8} Н (когда измерительная консоль отводится от образца почти с таким же усилием, как вода притягивает острие к его поверхности) до более типичного рабочего диапазона в пределах $10^{-7} \dots 10^{-6}$ Н.

В бесконтактном режиме, известном также как режим притяжения, АСМ отслеживает притягивающие вандерваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5...10 нм. На таком расстоянии электронные орбитали атомов острия сканирующей иглы начинают синхронизироваться с электронными орбиталями атомов образца. В результате возникает слабое притяжение, потому что в любой момент времени атомы острия и образца поляризованы в одном и том же направлении. В свободном пространстве эти атомы будут сближаться до тех пор, пока сильное электростатическое отталкивание, описанное выше, не станет преобладающим. Чаще всего бесконтактные АСМ конструируются для работы в динамическом режиме.

Из рис. 2.34 видно, что в области бесконтактной работы АСМ наклон кривой вандерваальсовых сил более пологий, чем в контактной. Это означает, что отклонения измерительной консоли при реакции на изменение величины зазора между острием и образцом будут меньше. Кроме того, здесь необходимо использовать более жесткую консоль, так как в противном случае острие сканирующей иглы «залипнет» на поверхности образца как только приблизится к ней на достаточно малое расстояние, когда начинают работать силы притяжения. Однако следует учитывать, что жесткая консоль в ответ на малые силы отклоняется меньше, чем мягкая, и поэтому для бесконтактного АСМ должна быть использована более чувствительная схема детектирования. В бесконтактном режиме работы АСМ суммарная сила между острием и образцом небольшая: обычно $\sim 10^{-12}$ Н. Эта малая сила является преимуществом при исследовании мягких и упругих образцов. Еще одно преимущество заключается в том, что такие образцы, как, например, кремниевые подложки, не загрязняются при контакте с острием.

При исследовании жестких образцов изображения, полученные в контактном и бесконтактном режимах, могут выглядеть одинаково. Однако если на поверхности жесткого образца лежат, к примеру, несколько монослоев конденсированной влаги, то эти изображения могут значительно различаться. При работе АСМ в контактном режиме луч, проникая через слой жидкости, отображает нижележащую поверхность, тогда как в бесконтактном режиме работы АСМ будет давать изображение поверхности слоя влаги.

Наряду с описанными, АСМ могут работать и в ряде других режимов.

Измерение боковых сил. Во время сканирования возникает дополнительная крутильная деформация кантилевера. Она обусловлена моментом сил, действующих на острие иглы. Угол кручения при небольших отклонениях пропорционален боковой силе. Латеральные (т.е. боковые) отклонения консоли обычно возникают по двум причинам: из-за изменения наклона поверхности и изменения ее фрикционных параметров (коэффициента трения). В первом случае консоль может закручиваться, когда ей попадает постепенный наклон. Во втором случае сканирующая игла, пересекая некоторый участок, может испытывать большее трение, вызывая тем самым и большее закручивание измерительной консоли. Чтобы разделить эти два эффекта, АСМ должен «уметь» одновременно считывать данные о латеральном и вертикальном отклонениях (т.е. визуализировать топографию).

Измерительная система микроскопа позволяет регистрировать кручение кантилевера. Луч лазера, отраженный от кантилевера, получает в этом случае дополнительное смещение в боковом направлении. Для измерения боковых сил АСМ работает в режиме поддержания постоянной силы, т.е. как при снятии топографии. При движении по плоской поверхности, на которой присутствуют участки с разным коэффициентом трения, угол кручения будет изменяться от участка к участку (рис. 2.37). В данном случае можно говорить об измерении локальной силы трения. Если присутствует рельеф, то такая интерпретация невозможна. Тем не менее этот вид измерений позволяет получать изображения и облегчать поиск. В режиме измерения боковых сил легко добиться атомарного разрешения на слюде и некоторых других слоистых материалах.

Следует отметить, что при измерении топографии с атомарным разрешением получается атомарный рельеф до нескольких анг-

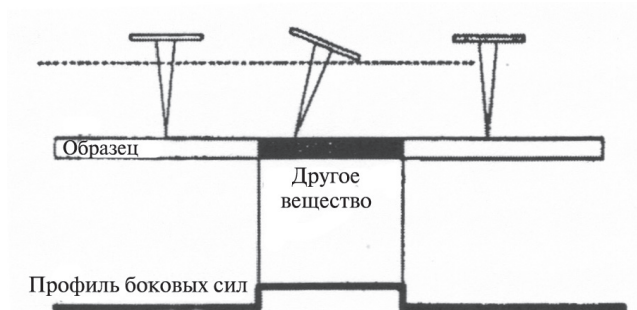


Рис. 2.37. Профиль боковых сил из-за участков поверхности с разными коэффициентами трения

стрем, тогда как реальный рельеф составляет доли ангстрема. Такая большая величина рельефа объясняется влиянием крутильной деформации кантилевера из-за неидеальности регистрирующей системы — кручения кантилевера воспринимается как его продольный изгиб. Это возникает, например, даже при очень небольшом угле поворота фотодиода относительно направления движения луча при продольном изгибе кантилевера.

Существуют даже специальные *латерально-силовые микроскопы* (ЛСМ). ЛСМ — это контактный АСМ, отображающий латеральные (т.е. боковые) отклонения измерительной консоли (закручивание), которые возникают в ней в плоскости, параллельной поверхности образца. С помощью ЛСМ возможны визуализация изменений поверхностного трения, являющихся результатом неомогенности материала поверхности, а также получение контрастных изображений любых поверхностей.

Создание ЛСМ связано с возникновением такой области исследований, как нанотрибология. Эта технология предоставляет исключительную возможность исследовать процессы трения и изнашивания на молекулярном уровне при взаимодействии как отдельных выступов микрорельефа, так и отдельных атомов или молекул.

Режим спектроскопии. В этом режиме модулируется туннельное напряжение между образцом и иглой и регистрируется амплитуда отклика туннельного тока на эту модуляцию. При этом постоянная составляющая туннельного напряжения остается неизменной, а обратная связь поддерживает постоянное среднее значение туннельного тока. Таким образом, результат измерения представляет

собой производную dI/dU в заданной точке вольт-амперной характеристики. Поскольку форма вольт-амперной характеристики определяется, в первую очередь, энергетическим спектром объемных и поверхностных электронных состояний иглы и образца, этот режим и получил название *режима спектроскопии*.

В данном режиме, как и в режиме измерения локальной высоты барьера, важно, чтобы обратная связь успевала с высокой точностью поддерживать постоянным среднее значение I (если усилитель работает не в логарифмическом режиме), поскольку на многих образцах изменение среднего значения I из-за неровностей рельефа может привести к гораздо большим отклонениям амплитуды колебаний туннельного тока, чем изменение свойств поверхности.

Режим измерения жесткости. В режиме измерения локальной жесткости сигнал модуляции подается на обкладки пьезотрубки. При этом игла кантилевера касается поверхности и вибрация образца передается кантилеверу. Измеряемой величиной является амплитуда колебаний балки кантилевера. Коэффициент передачи колебаний образца в колебания балки кантилевера пропорционален отношению жесткости системы «игла—поверхность» в данной точке к жесткости балки. В одном предельном случае абсолютно гибкого кантилевера с жесткой иглой на жестком образце колебания пьезотрубки полностью передаются балке. В другом предельном случае очень жесткого кантилевера в гибком или легко деформируемом образце и/или при мягкой игле колебания трубки приводят лишь к деформации поверхности иглы, тогда как балка остается неподвижной.

Следует помнить, что жесткость системы «игла—образец» зависит не только от модулей Юнга соприкасающихся поверхностей, но и от геометрии, в частности от радиусов кривизны. Наибольшая жесткость в области контакта достигается в случае поверхностей, имеющих равную по величине кривизну, но противоположного знака, т.е. при контакте круглого острия иглы с круглой впадиной того же радиуса. Поэтому режим измерения локальной жесткости будет контрастировать ступеньки на образце, показывать небольшие бугорки как области с пониженной жесткостью, даже если они состоят из того же материала, что и весь образец.

Режим снятия изображения сил. Работа АСМ с использованием обратной связи приводит к увеличению уровня шумов, частичной потере информации о топографии поверхности или ограничению

скорости сканирования. В некоторых случаях полезно использовать режим сканирования, при котором ОС отключается, положение пьезосканера по Z фиксируется, а регистрируемым сигналом становится непосредственно сигнал рассогласования в фотодиоде. Это режим постоянной высоты ($Z = \text{const}$). В данном случае сила прижатия кантилевера к поверхности изменяется в процессе сканирования. Однако если образец достаточно жесткий, получаемое изображение хорошо отражает топографию поверхности. Используя результаты снятия зависимости прогиба кантилевера от расстояния между зондом и образцом, можно пересчитать регистрируемый ток в линейные размеры. При этом следует помнить, что при больших отклонениях от нулевого положения зависимость разностного сигнала рассогласования от перемещения зонда становится нелинейной. Примерный диапазон линейности зависит от кантилевера: чем короче кантилевер, тем меньше диапазон. Динамика отслеживания поверхности в этом режиме ограничена частотными свойствами кантилевера, а не обратной связи. Резонансные частоты кантилеверов значительно выше характерной частоты обратной связи, которая составляет единицы килогерц. Это дает возможность сканировать с более высокими скоростями.

Режим регистрации ошибки обратной связи. Возникающая при сканировании в режиме топографии ошибка обратной связи содержит дополнительную информацию о топографии. Она может быть использована для более точного восстановления рельефа. Однако этот режим можно рассматривать как промежуточный между режимами постоянной силы и постоянной высоты, если отрегулировать скорость отработки ОС так, чтобы она отслеживала пологие изменения рельефа и не успевала отслеживать крутые. Тогда во время пересечения зондом небольших неоднородностей сканирование будет происходить при почти постоянной длине пьезосканера. В результате на изображении будут слабо проявляться медленные изменения рельефа и с высоким контрастом — резкие. Это может быть полезно для отыскания мелких неоднородностей на большом поле на фоне крупных пологих особенностей рельефа.

Укрупненно в отношении возбуждения вынужденных колебаний измерительной консоли АСМ различают основные два режима: статический и динамический. Если в измерительной консоли АСМ модулируют колебания, то такой режим называют *динамическим*, в противном случае — *статическим*.

В статическом режиме силы взаимодействия между острием иглы и поверхностью образца вызывают отклонение измерительной консоли, изгибая ее до достижения статического равновесия. В процессе сканирования образца (при движении острия над неподвижным образцом или образца под неподвижным острием) АСМ детектирует отклонения консоли, формируя набор данных о топографии одним из двух описанных выше способов: при режиме постоянной высоты (его другое название — режим переменного отклонения) и при режиме постоянной силы.

В динамическом режиме АСМ модулирует механические колебания измерительной консоли на частоте, близкой к резонансной (типичные значения находятся в пределах от 30 до 300 кГц), с амплитудой в несколько нанометров. Величина самой резонансной частоты зависит от прикладываемой внешней силы, поэтому в процессе приближения острия сканирующей иглы к поверхности образца она изменяется, поскольку при этом изменяется и величина вандерваальсовой силы. Отталкивающая сила стабилизирует упругую реакцию консоли и увеличивает резонансную частоту, тогда как при воздействии притягивающей силы наблюдается обратная картина.

В процессе сканирования образца в динамическом режиме система обратной связи АСМ передвигает сканирующее устройство вверх и вниз, сохраняя либо амплитуду, либо резонансную частоту измерительной консоли постоянной, что позволяет поддерживать постоянным также среднее расстояние между острием и образцом. Как и при работе в статическом режиме постоянной силы, данные о передвижениях сканирующего устройства используются для визуализации топографии. При таком методе измеряется и визуализируется поверхность постоянного градиента сил.

В качестве альтернативного метода можно получать образы поверхности переменного градиента сил, для чего необходимо просто отключить систему ОС. Подобно статическому режиму эти два метода обеспечивают, соответственно, легкость восприятия АСМ изображения и высокую скорость сканирования. Чувствительность схемы детектирования в динамическом режиме обеспечивает субангстремное вертикальное разрешение на изображениях.

Для получения изображений поверхности образца можно использовать данные не только о перемещении сканирующего устройства («запись по высоте»), но и об изменении в процессе

сканирования амплитуды или частоты колебаний консоли. В случае «записи по амплитуде» или «по частоте» появляется возможность визуализировать распределение механических свойств по поверхности образца, что дает не менее ценную информацию, чем данные о его топографии.

Сравнение основных режимов работы АСМ в их различных комбинациях приведено в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Режимы работы атомно-силового микроскопа

Вид режима	Статический	Динамический
Контактный	Преимущества: высокое латеральное (боковое) разрешение; возможность определять деформацию в системе «острие—поверхность»	Преимущества: возможность определять площадь контакта или модуль упругости; высокое силовое разрешение ($\sim 0,001$ нН); незначительный температурный дрейф
	Недостатки: возможно повреждение поверхности; низкое силовое разрешение (~ 1 нН); подверженность температурному дрейфу	Недостатки: возможно повреждение поверхности; модуляция нарушает адгезионное взаимодействие между острием и поверхностью
Бесконтактный	Преимущества: работа без повреждения поверхности	Преимущества: работа без повреждения поверхности; высокое силовое разрешение; незначительный температурный дрейф
	Недостатки: низкое силовое пространственное разрешение; подверженность температурному дрейфу	Недостатки: низкое пространственное разрешение (~ 10 нм)

Качество результатов, которые можно получить при бесконтактном режиме работы АСМ, в значительной мере зависит от использования качественной измерительной консоли и сканирующей иглы. Измерительная консоль для бесконтактного режима, как отмечалось, должна быть значительно жестче, чем консоль для контактного режима работы АСМ, чтобы в процессе своих осцилляций (колебаний) она случайно не коснулась поверхности. Более того, острая игла при бесконтактном режиме даже более важна, чем при контактном: при работе в бесконтактном режиме наклон кривой вандерваальсовых сил пологий, поэтому с поверхностью образца будет взаимодействовать большее количество атомов острия.

Режим «обстукивания», по сути, является реализацией работы АСМ в динамическом режиме. При этом амплитуда и фаза колебаний кантилевера зависят от степени взаимодействия поверхности и зонда в нижней точке колебаний кантилевера. Поскольку в этой точке колебаний зонд механически взаимодействует с поверхностью, то на изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера в этом режиме существенное влияние оказывает локальная жесткость поверхности образцов. В режиме «обстукивания» измерительная консоль колеблется на своей резонансной частоте с высокой амплитудой — порядка 100 нм. При каждом колебании острие касается образца в своей нижней точке (отсюда термин режим «обстукивания»). При работе в режиме «обстукивания» повреждение образца менее вероятно, чем в контактном, поскольку в процессе перехода к каждой последующей точке сканирования устраняются боковые (латеральные) силы (трение или протягивание) между образцом и острием. Однако вертикальные силы в данном режиме должны быть значительно выше, чем капиллярная сила (10^{-8} Н), для того чтобы дать острию сканирующей иглы возможность проникать внутрь и выходить из водного слоя без задержки. Эта вертикальная сила достаточно велика, чтобы деформировать поверхность мягких и упругих материалов. Поэтому изображения, полученные в режиме «обстукивания», часто представляют собой смесь топографии и упругих свойств поверхности образца.

2.4. Разновидности ближнепольной микроскопии

Микроскопия ближнего поля. Методы исследования и микроскопы, принцип работы которых основан на использовании близко поднесенных к изучаемому объекту малой диафрагмы, обеспе-

чивающей излучение малого диаметра, или зонда, выполняющего ту же роль, входят в микроскопию ближнего поля. СТМ и АСМ также относятся к приборам микроскопии ближнего поля, использующим эффект туннелирования электронов для регистрирующего (сенсорного) и управляющего устройств. Применение сенсорных устройств, основанных на других физических принципах, расширяет область применения бурно развивающейся микроскопии ближнего поля. С каждым годом появляются новые конструкции микроскопов.

Ближнепольная (ближкопольная) сканирующая оптическая микроскопия (БСОМ) является особой разновидностью сканирующей зондовой технологии, в которой используется видимый свет. Другое название этой методики – сканирующая световая микроскопия. Традиционно разрешение оптических микроскопов ограничено длиной волны света – примерно 0,5 мкм. БСОМ улучшает разрешение оптического микроскопа на порядок и представляет собой сочетание растровой зондовой и оптической микроскопии. Световой пучок подводится с помощью наноразмерного волоконно-оптического наконечника и используется как для возбуждения образца, так и для сбора отраженного им излучения. В результате сканирования либо наконечником, либо предметным столиком с образцом поточечно воспроизводится изображение изучаемого образца (рис. 2.38).

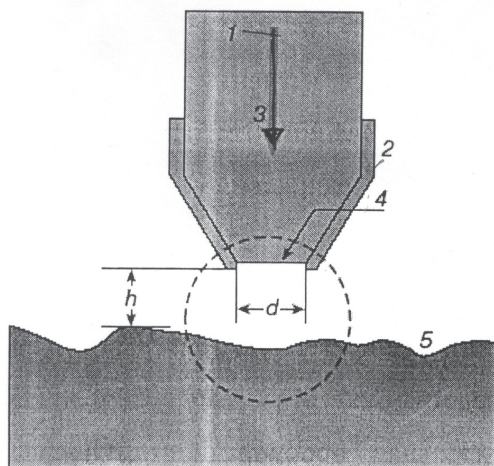


Рис. 2.38. Схема волоконно-оптического ближнепольного зонда: 1 – заостренное оптическое волокно; 2 – металлическое покрытие; 3 – проходящее через зонд излучение; 4 – выходная апертура зонда, $d \ll \lambda$; 5 – поверхность исследуемого образца; 6 – расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой зонда, $h \ll \lambda$. Штрихами очерчена область ближнепольного контакта

Отличительным элементом ближнепольных приборов является оптический зонд, обычно представляющий собой заостренное оптическое волокно 1, наружная поверхность которого, за исключением вершины конуса, покрыта непрозрачным слоем металла 2. Зонд формирует «световую воронку». Видимый свет исходит из узкого конца зонда («световой воронки») диаметром 10...30 нм и попадает на детектор либо после отражения от образца, либо пройдя сквозь него. Интенсивность оптического сигнала регистрируется детектором в каждой точке измерений, а набор данных, считанных со всей сканируемой поверхности, составляет БСОМ-образ. С помощью БСОМ можно формировать изображение поверхности в видимом свете с разрешением около 15 нм при условии, что расстояние между источником света и образцом очень мало ($h \sim 5$ нм).

«Световая воронка» и система поддержания постоянного расстояния между источником света и образцом — это две достаточно «тонкие» части БСОМ. Обычно «световая воронка» изготавливается нагреванием оптического волокна, протяжкой его до малого диаметра с последующим скалыванием с одного конца. После этого на волокно для лучшей светопроводимости наносят слой металла (металлизируют). Другой способ изготовления «световой воронки» предусматривает высверливание небольшого отверстия в острие пустотелой сканирующей иглы АСМ и направление внутрь ее света. Разработка эффективной «световой воронки» в настоящее время является областью активных исследований.

К настоящему времени создано около 20 типов БСОМ, различающихся особенностями оптической схемы и функциональным назначением зонда. В техническом смысле ближнепольная оптика БПО сочетает элементы обычной оптики и сканирующей зондовой микроскопии.

На практике используются несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные конфигурации БСОМ показаны схематично на рис. 2.39. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда. Такая схема позволяет получить максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (рис. 2.39, *а*), так и на просвет (рис. 2.39, *б*). Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего

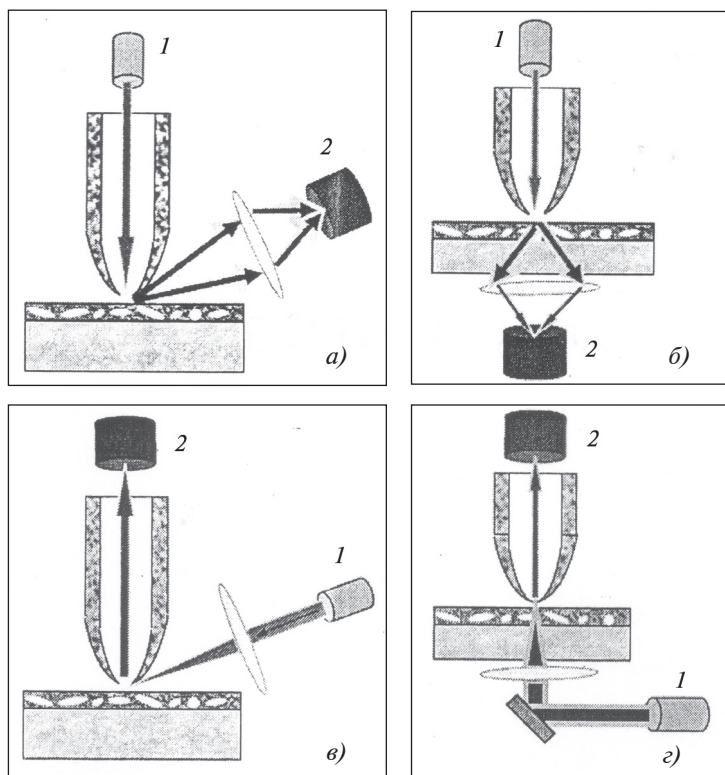


Рис. 2.39. Возможные конфигурации схем ближнепольных оптических микроскопов:
1 – лазер; 2 – фотодетектор

зеркала или линзы. Кроме того, данная конфигурация БСОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии. В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (как, например, при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда.

Чтобы получить простое оптическое изображение поверхности, БСОМ должен поддерживать постоянное расстояние между сканирующим зондом и образцом. Для этого могут быть использованы традиционные для АСМ методики поддержания постоянного отклонения измерительной консоли.

Магнитный силовой микроскоп (МСМ). В приборе использован принцип силового микроскопа ближнего поля, в котором зондом служит намагниченное острие. Его взаимодействие с поверхностью образца позволяет регистрировать магнитные микрополя и представлять их в качестве карты намагниченности. Разрешение микроскопа составляет около 25 нм при размере доменов около 200 нм. Микроскоп предназначен для изучения магнитных свойств образца. Он позволяет визуализировать намагниченные области и границы магнитных доменов, а также отображает пространственные вариации магнитных сил на поверхности образца. Особенностью конструкции МСМ является то, что острие сканирующей иглы покрывается тонкой ферромагнитной пленкой или используется намагниченный никелевый либо железный зонд (рис. 2.40). Микроскоп работает в бесконтактном режиме и детектирует изменения в резонансной частоте измерительной консоли, обусловленные изменениями магнитного поля в зазоре между острием сканирующей иглы и образцом.

Магнитно-силовое изображение получается сначала в результате определения топографии вдоль линии сканирования, а затем путем подъема консоли на определенную высоту над поверхностью для последующего сканирования ее контура. Этот режим именуется *режимом подъема*. При этом расстояние между наконечником и поверхностью не зависит от топографии, а изображение получается путем регистрации изменений магнитных сил взаимодействия острия наконечника с поверхностью.

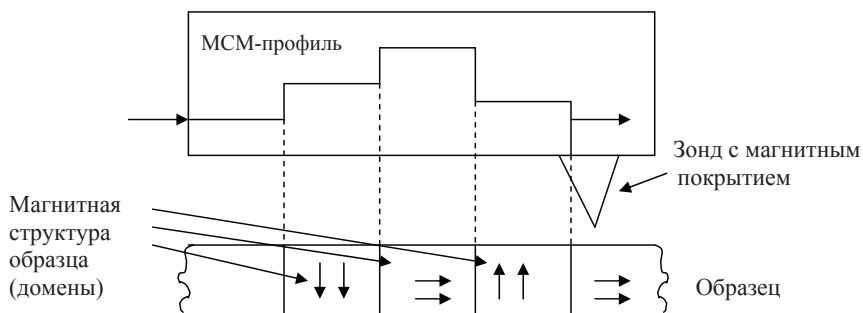


Рис. 2.40. Принцип работы магнитного силового микроскопа

Таким образом, полученные с помощью МСМ изображения содержат информацию как о топографии, так и о магнитных свойствах поверхности. То, какая информация преобладает на изображении, зависит от величины расстояния между острием и поверхностью, потому что межатомная магнитная сила существует при больших зазорах, чем это наблюдается для вандерваальсовой силы. Если острие находится близко к поверхности (< 10 нм), то в режиме работы стандартного бесконтактного АСМ на изображении будет отражена преимущественно топография. При увеличении зазора между острием и образцом (примерно до 30...300 нм) влияние топографии снижается и становятся видны магнитные эффекты. Анализируя ряд изображений, полученных при различной высоте острия над поверхностью, можно успешно отделить магнитные эффекты от влияния топографии. Подобное поведение характерно также и для электростатических сил.

Структура магнитных доменов изображается с нанометровым разрешением, не доступным для других методик. АСМ/МСМ – это приборы, которые могут быть сочленены с СТМ и смонтированы в камере сверхвысокого вакуума, что обеспечивает получение изображений со сверхвысокой разрешающей способностью (иногда даже в пределах размеров атомов (например, графит в воздушной среде)) не только для образцов, обладающих электропроводностью, как в СТМ, но и для диэлектрических материалов. С помощью МСМ можно изучать структуру магнитных битов информации на дисках и других магнитных носителях, непосредственно контролируя качество считывающей головки и запоминающей среды.

Теоретически доказана возможность восстановления с помощью МСМ информации с жестких дисков, однако на практике возникает ряд трудностей. Во-первых, размер одного скана составляет обычно 10×100 мкм. Поэтому для получения полного изображения серию данных по магнитному рельефу различных участков дисков необходимо «сшить». Во-вторых, перед записью на диск данные подвергаются преобразованию (RLL-кодирование). Вариантов такого кодирования существует очень много, и в жестких дисках разных моделей даже одного производителя они могут отличаться. Поэтому задача извлечения информации из магнитного рельефа поверхности также не отличается простотой. Тем не менее, разработав специальное программное обеспечение и используя высокие вычислительные мощности современных компьютеров, такую задачу вполне возможно решить.

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

$$R \approx \frac{\lambda}{2n} \quad \text{или} \quad R = \frac{\lambda}{2} A, \quad (2.4)$$

где A — числовая апертура объектива; n — показатель преломления среды.

Для освещения объекта наиболее часто применяют белый свет, длину волны которого можно принять равной $l \approx 550$ нм. Максимальное значение числовой апертуры, достигаемое при использовании иммерсии, составляет $A = 1,44$. В соответствии с условием (2.4) разрешающая способность R оптического микроскопа будет равна ≈ 200 нм.

Если освещать образец через диафрагму с диаметром отверстия d , намного меньшим длины волны падающего света, и регистрировать интенсивность проходящего через объект или отраженного от него излучения, то размер диафрагмы будет определять разрешение прибора. Так, для $R \ll 550$ нм получено разрешение около 50 нм, что существенно выше, чем у оптического микроскопа.

14 июля 2004 г. корпорация IBM (США) сделала революционный шаг на пути создания систем магниторезонансной визуализации нанометровых объектов, непосредственно зарегистрировав ничтожный магнитный сигнал от единичного электрона, находящегося в глубине твердотельного образца. Прибор отнесен к магниторезонансной силовой микроскопии (МРСМ).

Это достижение является важнейшим шагом к созданию микроскопа, позволяющего получить трехмерные изображения с атомным разрешением. Появление подобного прибора имеет огромное значение для изучения разнообразных объектов — от белков и лекарственных средств до интегральных микросхем и промышленных катализаторов, понимание функционирования которых требует детального знания атомной структуры.

Группе ученых под руководством Д. Ругара удалось повысить чувствительность магниторезонансных методов примерно в 10 млн

раз по сравнению с медицинскими магниторезонансными установками, применяемыми для исследования внутренних органов человека. Такое повышение чувствительности позволяет распространить область применимости магниторезонансной визуализации на нанометровые масштабы.

Основным элементом магниторезонансного микроскопа является миниатюрная консоль — крошечный кремниевый кронштейн в тысячу раз тоньше человеческого волоса. Кронштейн колеблется с частотой около 5000 Гц. К его концу прикреплен магнит. Одиночные (неспаренные) электроны и атомные ядра ведут себя подобно крохотным стержневым магнитам.

Это явление обусловлено фундаментальным свойством электронов, которое называется *спином*. Магнит на консоли магниторезонансного силового микроскопа взаимодействует со спинами частиц образца аналогично тому, как притягиваются и отталкиваются два стержневых магнита. Под воздействием высокочастотного магнитного поля, настроенного в резонанс с частотой собственной прецессии исследуемого спина, этот спин при колебаниях консоли датчика меняет свою ориентацию на противоположную и обратно. Хотя сила магнитного взаимодействия между магнитом датчика и спином чрезвычайно мала (порядка 10...18 Н), консоль датчика настолько чувствительна, что изменение спина вызывает заметное изменение частоты ее собственных колебаний.

В то время как медицинские магниторезонансные установки способны регистрировать группы не менее чем из триллиона спинов протонов, исследователям IBM удалось уловить значительно более слабый сигнал от единичного электронного спина. Ученые также продемонстрировали пример простейшей (одномерной) визуализации структуры с разрешением 25 нм, что примерно в 40 раз лучше, чем у лучших существующих магниторезонансных микроскопов традиционной конструкции.

Электростатический силовой микроскоп (ЭСМ). Здесь напряжение прикладывается между острием и образцом, при этом измерительная консоль движется над поверхностью, не касаясь ее (рис. 2.41). Величина этого отклонения пропорциональна плотности заряда и может быть измерена стандартной системой.

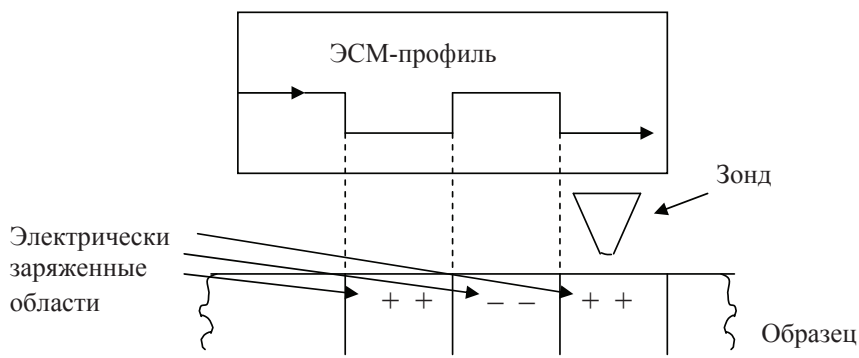


Рис. 2.41. Картографирование электростатических полей с помощью ЭСМ

В электростатическом силовом микроскопе вибрирующий зонд несет электрический заряд, а амплитуда его вибраций зависит от электростатических сил, возникающих в результате взаимодействия с зарядами на поверхности образца. С помощью такого микроскопа можно выявлять картину распределения электрофизических свойств различных материалов, например концентрации легирующей примеси в кремнии. (Напомним, что легирование полупроводников применяется для изменения соотношения между концентрациями подвижных отрицательных и положительных носителей заряда — электронов и дырок соответственно.) Для этого к зазору между зондом электростатического силового микроскопа и исследуемой поверхностью прикладывается напряжение, которое смещает электроны или дырки под зондом, оставляя там заряженную область, электростатически взаимодействующую с острием.

Последовательные перемещения острия зонда позволяют точно и с высоким разрешением измерить величину заряда, а следовательно, и количество смещенных электронов или дырок, соответствующее концентрации легирующих атомов. Острие и образец ЭСМ рассматривают как конденсатор и измеряют изменение емкости до 10^{-22} Фс с полосой пропускания 1 Гц. Микроскоп позволяет изучать изменение (распределение) потенциала вдоль поверхности образца бесконтактным методом.

Методы микроскопии поверхностных свойств дают возможность отслеживать и регистрировать амплитуду и частоту колебаний зонда (измерительной консоли) в процессе сканирования. Устройства, реализующие такие методики, представляют собой АСМ, в конструкции которого предусмотрена модуляция вынужденных колебаний в зонде или образце. Эти методы обычно позволяют одновременно с получением изображений топографии также регистрировать изменения механических свойств поверхности образца.

На рис. 2.42, *а* представлен вариант, когда АСМ работает в контактном режиме и в измерительной консоли возбуждаются колебания с постоянной амплитудой A . С помощью системы обратной связи отклонение консоли поддерживается постоянным; частота ее колебаний изменяется в соответствии с жесткостью сканируемого участка поверхности. Таким образом можно, например, выявлять разнородные включения в материале поверхности. Аналогично, при поддержании постоянной частоты колебаний консоли и регистрации изменений их амплитуды возможна визуализация распределения вязких характеристик поверхности. При этом на более вязких участках амплитуда будет меньше.

Механические свойства поверхности можно исследовать также путем построения ее фазового образа (рис. 2.42, *б*). Для этого необходим АСМ, работающий в динамическом режиме. Как и в предыдущих случаях, в измерительной консоли или образце модулируются вынужденные колебания. Система при этом сравнивает

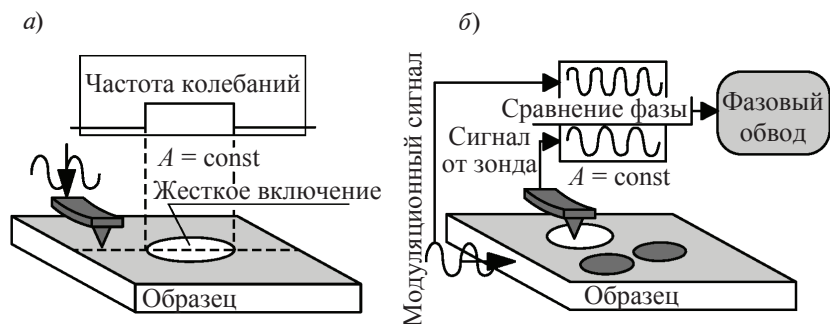


Рис. 2.42. Визуализация механических свойств поверхности:

а — при отслеживании частоты колебаний зонда (частота увеличивается на более жестких участках); *б* — при записи разности фаз частоты сигнала, прикладываемого для возбуждения колебаний, и частоты колебаний зонда (построение фазового образа)

реальную частоту колебаний консоли с частотой сигнала, прикладываемого для возбуждения колебаний. Изменения в сдвиге фаз между этими двумя сигналами будут отражать изменения механических свойств поверхности образца.

С помощью *сканирующей термальной микроскопии* (СТерМ) можно визуализировать локальные вариации теплофизических поверхностей. Данная методика реализуется за счет использования терморезистивного зонда, работающего в одном из двух режимов — постоянного тока или постоянной температуры.

В режиме постоянного тока электрическое сопротивление термочувствительного зонда изменяется вместе с изменением температуры в данной точке сканирования. Это регистрируется путем измерения падения напряжения при пропускании через зонд слабого постоянного тока, исключаяющего, однако, его нагрев. При такой схеме работы картографируются температурные поля на сканируемой поверхности.

В режиме постоянной температуры отслеживается тепловой поток от зонда к образцу при поддержании постоянной температуры зонда, что позволяет визуализировать локальные изменения теплопроводности поверхности образца. Набор данных составляется из значений напряжения, прикладываемого к зонду для его обогрева и изменяющегося в каждой точке сканирования в зависимости от теплопроводности материала образца.

Зонд растрового термического микроскопа является, пожалуй, самым крошечным в мире термометром, с помощью которого можно измерять поверхностные изменения температуры в десятитысячную долю градуса на длине несколько десятков нанометров. Зонд представляет собой вольфрамовую проволочку до 30 нм в поперечнике, покрытую никелем, который отделен от вольфрама слоем диэлектрика везде, кроме самого кончика. Такой вольфрамоникелевый зонд работает как термопара, генерируя напряжение, пропорциональное его температуре. Когда нагретый кончик зонда приближают к исследуемому (твердотельному) образцу, являющемуся лучшим проводником тепла, чем воздух, теплопотери кончика острия возрастают. Последний охлаждается, термоЭДС термопары уменьшается пропорционально изменению ширины зазора. Наоборот, когда зонд удаляется от образца, термоЭДС увеличивается. Таким образом, потери тепла выявляют топографию исследуемой поверхности точно так же, как туннельный ток или силы

межатомного отталкивания выполняют эту роль в микроскопах ближнего поля.

Растровый термический микроскоп применяют для картографирования температуры в живых клетках или для измерения очень малых, практически незаметных скоростей истечения потоков жидкости или газа.

Одной из эффективных СЗМ-технологий является нанолитография. *Нанолитография* — это совокупность методов и технологий, позволяющих наносить на поверхность рисунок субмикронных или нанометровых размеров. Обычно СЗМ применяются для формирования изображения поверхности без ее повреждения. Однако АСМ или СТМ могут быть использованы для направленной модификации поверхности путем приложения либо повышенной нагрузки (АСМ), либо повышенных пульсаций тока (СТМ).

Для нанолитографии может быть использовано большинство СТМ, содержащих устройства для генерации повышенных пульсаций тока. В случае использования АСМ он должен работать в контактном режиме. Кроме того, необходимым условием является контролируемое перемещение острия зонда по схеме, задаваемой оператором.

Однако даже усовершенствованные конструкции атомно-силовых микроскопов оказывают все же достаточно большое давление на объект, что может привести к загрязнению или повреждению последнего. Поэтому разработано новое семейство сканирующих микроскопов с зондами-остриями, среди которых основным следует считать лазерный силовой микроскоп. «Сила», которую чувствует этот микроскоп, — это малая сила притяжения между исследуемой поверхностью и зондом (кремниевым или вольфрамовым), находящимся от нее на расстоянии от 2 до 20 нм. Она складывается из силы поверхностного натяжения воды, конденсирующейся в зазоре между острием и поверхностью, и слабых сил Ван-дер-Ваальса. Притягивающая сила очень мала — в 1000 раз меньше, чем межатомное отталкивание в АСМ. При перемещении острие вибрирует с частотой, близкой к резонансной. Лазерно-силовой микроскоп регистрирует силу межатомного взаимодействия по ее влиянию на динамику вибрирующего зонда.

В качестве сенсора в АСМ использованы силы отталкивания (примерно 10^{-9} Н), которые возникают при приближении зонда к поверхности на межатомное расстояние и являются результатом

взаимодействия волновых функций электронов атомов зонда и образца. Последнее достижение в этой области — создание лазерного силового микроскопа, который измеряет силы отталкивания до 10^{-11} Н (в АСМ эти силы ограничены 10^{-9} Н) на расстоянии до 20 нм, с разрешением порядка 5 нм.

Изменение амплитуды измеряется с помощью сенсорного устройства на базе лазера. Для этого используется другой принцип микроскопии — *интерферометрия*. Лазерный луч расщепляется на два: луч сравнения, который отражается от стационарного зеркала или призмы, и зондирующий луч, который отражается от обратной стороны острия. Два луча складываются и интерферируют, порождая сигнал, фаза которого чувствительна к изменению длины пути, пройденного зондирующим лучом. Таким образом, интерферометр измеряет вибрации кончика острия амплитудой до 10^{-5} нм.

Рассмотренный принцип позволяет лазерно-силовому микроскопу регистрировать малые неровности рельефа величиной до 5 нм (около 25 атомных слоев).

Техника сканирующих зондов располагает возможностями оптической микроскопии. Рассматриваются способы перенесения в микроскопию ближнего поля таких чисто оптических эффектов, как поляризационный контраст, фазовый контраст, методы усиления контраста и т.д. Существующие сканирующие микроскопы с зондами-остриями позволяют с разрешением в несколько нанометров «увидеть» мир молекул или микросхем, а в совокупности со средствами оптической микроскопии эта же техника раскроет окно в этот мир в свете, тенях и цвете.

Следует упомянуть и еще об одном, совершенно новом методе — *протонной микроскопии*, или *протонной радиографии*. В основе лежит так называемый *эффект теней*. В одном из вариантов кристаллический образец «освещают» параллельным пучком протонов, высокая энергия которых (сотни или даже тысячи килоэлектронвольт) обеспечивает их проникновение чрезвычайно близко к ядрам атомов, составляющих кристаллическую решетку образца. Рассеиваясь на ядрах в различных направлениях, протоны «продираются» сквозь кристалл, частично выходя из него и засвечивают расположенную с «освещаемой» стороны образца фотопластинку, где получается специфическая сетка ярких линий с пятнами разных размеров. Эта картина напоминает картины дифракции электронов или рентгеновских лучей на кристаллах. Однако подобие это чисто внеш-

нее, так как принципиально различны механизмы их получения. В первых двух случаях происходит волновое взаимодействие, тогда как при протонографии — корпускулярное взаимодействие протонов и ядер. Это отличие дает определенное преимущество: повышая энергию протонов, мы увеличиваем глубину их проникновения в образец, не ухудшая при этом (что наиболее важно) способности «видеть» атомы.

Физика взаимодействия протонов с ядрами очень сложна, и мы останавливаться на ней не будем. Отметим лишь возможности протонографии. По протонограмме можно определить тип структуры кристалла, кристаллографическую ориентацию, углы между кристаллографическими осями. Ее вид чрезвычайно чувствителен к малейшим искажениям (деформациям) кристаллической решетки. Протонограмма также регистрирует точечные дефекты. Важным преимуществом протонографии является возможность послойного анализа микроструктуры кристаллических образцов без их разрушения: повышая энергию протонов, можно проникать все глубже и глубже.

Послойное исследование можно проводить и не меняя энергии. Для этого перед фотопластинкой помещают металлическую фольгу определенной толщины. Протоны, вышедшие из глубины образца и потерявшие, таким образом, значительную часть энергии, будут поглощаться фольгой, тогда как протоны, рассеянные вблизи поверхности, пройдут сквозь фольгу и попадут на пластинку. Последовательно меняя толщину фольги, можно получить серию протонограмм с различной глубины образца и установить, например, распределение по глубине каких-либо дефектов. При этом образец не разрушается.

2.5. Спектроскопия в нанометрологии

2.5.1. Общие сведения

Одним из основных методов исследования наночастиц является спектроскопия.

Спектроскопия — разделы физики и аналитической химии, посвященные изучению спектров взаимодействия излучения (в том числе электромагнитного излучения, акустических волн и др.) с веществом. В физике спектроскопические методы используются для изучения всевозможных свойств их взаимодействий, в аналитической химии — для обнаружения и определения веществ при помо-

щи измерения их характеристических спектров методами спектроскопии или спектрального анализа.

Спектр (от лат. *specter* — видение, призрак) — распределение значений физической величины (обычно энергии, частоты или массы). Графически такое распределение представляется в виде линий. Обычно под спектром подразумевается электромагнитный спектр — спектр частот (или, что то же самое, энергий квантов) электромагнитного излучения.

Термин «спектр» ввел И. Ньютон в 1671–1672 гг. для обозначения многоцветной полосы, похожей на радугу, которая получается при прохождении солнечного луча через треугольную стеклянную призму. Исторически раньше всех прочих спектров было начато исследование оптических спектров. Первым был Исаак Ньютон, который в своем труде «Оптика» (1704 г.) опубликовал результаты своих опытов разложения с помощью призмы белого света на отдельные компоненты различной цветности и преломляемости, т.е. получил спектры солнечного излучения и объяснил их природу, показав, что цвет есть собственное свойство света, а не вносится призмой, как утверждал Р. Бэкон в XIII в. Фактически, Ньютон заложил основы оптической спектроскопии: в «Оптике» он описал все три используемых поныне метода разложения света — преломление, интерференцию и дифракцию, а его призма с коллиматором, щелью и линзой была первым спектроскопом.

Оптическая спектроскопия — спектроскопия в оптическом (видимом) диапазоне длин волн с примыкающими к нему ультрафиолетовым и инфракрасным диапазонами (от нескольких сотен нанометров до единиц микрометра). Этим методом получено подавляющее большинство информации о том, как устроено вещество на атомном и молекулярном уровнях и как атомы и молекулы ведут себя при объединении в конденсированные вещества.

Особенность оптической спектроскопии по сравнению с другими видами спектроскопии состоит в том, что большинство структурно-организованной материи (крупнее атомов) резонансно взаимодействует с электромагнитным полем именно в оптическом диапазоне частот. Поэтому именно оптическая спектроскопия используется в настоящее время очень широко для получения информации о веществе.

Через 100 лет (1802 г.) У. Волластон наблюдал темные линии в солнечном спектре, но не придал своим наблюдениям значения.

В 1814 г. эти линии независимо обнаружил и подробно описал И. Фраунгофер (линии поглощения в солнечном спектре называются линиями Фраунгофера), но не смог объяснить их природу.

Фактически, спектральный анализ открыл новую эпоху в развитии науки — исследование спектров как наблюдаемых наборов значений функции состояния объекта или системы оказалось чрезвычайно плодотворным и в конечном счете привело к появлению квантовой механики. Планк пришел к идее кванта в процессе работы над теорией спектра абсолютно черного тела.

В 1910 г. были реализованы первые неэлектромагнитные спектры: Дж. Дж. Томсон получил первые масс-спектры, а затем в 1919 г. Ф.У. Астон построил первый масс-спектрометр.

В 1854 г. Г. Кирхгоф и Р. Бунзен начали изучать спектры пламени, окрашенного парами металлических солей, и в результате ими были заложены основы спектрального анализа — одного из самых мощных методов экспериментальной науки.

В 1856 г. немецкий физик М. Мейерштейн впервые сконструировал современный спектрограф, а в 1859 г. немцы Г. Кирхгоф и Р. Бунзен опубликовали работу «О линиях Фраунгофера», где изложили принципы спектрального анализа по оптическим спектрам атомов.

Целенаправленная научная спектроскопия началась в 1853 г., когда Андрес Йонас Ангстрем сопоставил линии излучения газов с различными химическими элементами. Так зародился новый метод получения информации о составе веществ — спектральный анализ.

Спектральный анализ — совокупность методов определения состава (например, химического) объекта, основанных на изучении спектров взаимодействия материи с излучением, включая спектры электромагнитного излучения, радиации, акустических волн, распределения по массам и энергиям элементарных частиц и др. Традиционно различают атомный и молекулярный спектральный анализ, эмиссионный — по спектрам испускания и абсорбционный — по спектрам поглощения, а также масс-спектрометрический по спектрам масс атомарных или молекулярных ионов.

Атомы каждого химического элемента имеют строго определенные резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают свет. Это приводит к тому, что в спектрографе на спектрах видны линии (темные или светлые) в определенных местах, характерных для каждого вещества.

Каждая спектральная линия соответствует определенному квантовому переходу (скачку). В зависимости от направления квантового перехода образуются спектральные линии поглощения или испускания света. Интенсивность линий зависит от количества вещества и его состояния. В количественном спектральном анализе определяют содержание исследуемого вещества по относительной или абсолютной интенсивностям линий или полос в спектрах.

Оптический спектральный анализ характеризуется относительной простотой выполнения, отсутствием сложной подготовки проб к анализу, незначительным количеством вещества (10...30 мг), необходимым для анализа на большое число элементов. Атомарные спектры (поглощения или испускания) получают переводением вещества в парообразное состояние путем нагревания пробы до 1000...10 000 °С. В качестве источника возбуждения атомов при эмиссионном анализе токопроводящих материалов применяют искру или дугу переменного тока, при этом пробу помещают в кратер одного из угольных электродов.

Для анализа растворов широко используют пламя или плазму различных газов. Обычно наблюдают спектральные линии, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При использовании других областей это всегда отмечают в названии соответствующего метода: рентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, гамма-спектроскопия. В последнее время наибольшее распространение получили эмиссионные и масс-спектрометрические методы спектрального анализа, основанные на возбуждении атомов и их ионизации в аргоновой плазме индукционных разрядов, а также в лазерной искре.

Физика, начиная с первой трети XX в., развивается под идеями «принципа неопределенности» Гейзенберга (1927 г.) из-за метрологических ограничений на количество информации, получаемой от физического эксперимента. Многие считают этот принцип непреодолимым, а потери информации неизбежными. Спектральный анализ можно отнести к методам, в какой-то мере смягчающим и приближающим к обоснованной детерминации результатов опыта.

Химики-аналитики, работающие в области коллоидной химии с мелкораздробленными частицами, т.е. нанообъектами, употребляют классический термин «ультрадисперсные системы». Поэтому российский академик А.Н. Русанов считает, что слово «нано», внесенное неспециалистами в коллоидную химию, — это некий «жар-

гон», который служит пропуском к источникам финансирования. Тем не менее корректировка понятий вряд ли состоится из-за широкого распространения слова «нано» во всем мире.

Типы спектров классифицируются по характеру:

- распределения значений физической величины;
- физических процессов, лежащих в основе их получения.

По первому признаку спектры могут быть дискретными (линейчатыми), непрерывными (сплошными), а также представлять собой комбинацию (наложение) дискретных и непрерывных спектров.

Примерами линейчатых спектров могут служить масс-спектры и спектры связанно-связанных электронных переходов атома; примерами непрерывных спектров — спектр электромагнитного излучения нагретого твердого тела и спектр свободно-свободных электронных переходов атома; примерами комбинированных спектров — спектры излучения звезд.

По второму признаку, например по типу взаимодействия излучения с материей, спектры делятся на эмиссионные (спектры излучения), адсорбционные (спектры поглощения) и спектры рассеивания.

Основными преимуществами спектроскопии перед другими методами анализа являются:

- высокая чувствительность ($10^{-7} \dots 10^{-10} \%$) спектрального анализа, которая всегда выше чувствительности весового химического анализа;
- достаточно хорошая точность — особенно при малых концентрациях точность спектрального анализа превосходит точность химического анализа;
- экспрессность — в абсолютном большинстве случаев при спектральном анализе затраты времени от взятия пробы и до получения конечного результата несравнимо меньше, чем при других методах;
- многокомпонентность — методами спектрального анализа возможно одновременное определение 20 и более элементов, в то время как при химическом анализе возможно только раздельное определение каждого элемента, для чего требуется проведение отдельных специфических реакций;
- контроль изделий без их разрушений — спектроскопия остается единственным доступным методом анализа крупногабарит-

ных изделий и предметов, не допускающих повреждения их поверхностей;

- требование малого количества анализируемого образца — во многих случаях для проведения спектрального анализа достаточно сотых долей грамма исследуемого вещества;
- универсальность — практически одни и те же методы спектрального анализа пригодны для определения различных элементов и в самых разнообразных объектах — от природного сырья до живой клетки;
- документальность — при фотоэлектрической регистрации (или использовании ЭВМ) результаты анализа могут храниться длительное время и являться документом, по которому можно многократно произвести проверку правильности и точности анализа.

Наибольшее распространение в исследованиях массосодержания отдельных элементов в специальных пробах имеют оптические спектры. Это спектры электромагнитного излучения в диапазоне длин волн $10^3 \dots 10^{-3}$ мкм.

Сегодня количественный химический анализ как экспериментальное определение в объекте (веществе, материале) содержания одного или нескольких компонентов превращается в специфический вид измерения в государственных системах обеспечения единства измерений. Такие (химические) измерения называют *аналитическими*.

В сфере нанотехнологий для получения аналитической информации используются универсальные анализаторы: газовые и жидкостные хроматографы, масс-спектрометры, хромато-масс-спектрометры, оптические спектрометры (эмиссионные, рентгеновские, атомно-абсорбционные и др.).

Государственные эталоны для аналитических измерений сосредоточены в метрологических научно-исследовательских институтах России — ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, ВНИИФТРИ, ВНИИР (г. Казань) и др. Основные методы спектрального анализа в нанометрологии приведены на рис. 2.43.



Рис. 2.43. Классификация основных спектральных методов

По сути, нанометрология спектрометрии базируется на квантовой метрологии, которая основана на волновой механике, устанавливающей способ описания и законы движения микрочастиц вещества в заданных внешних полях. Используется для описания структуры атомов и их спектров.

2.5.2. Атомный спектральный метод

Внедрение атомного спектрального метода в фундаментальную метрологию началось в середине XX в. с замены механического эталона длины — метра — на длину волны спектральной линии атома криптона.

Любая элементарная система (ядерная, атомная, молекулярная), поглощая энергию, переходит из более низкого энергетического состояния (уровня) в более высокое (возбужденное) состояние. При переходе из более высокого энергетического состояния в более низкое часть поглощенной энергии испускается в виде квантов света. Этот процесс может быть спонтанным (самопроизвольным), т.е. происходящим в отсутствие внешнего излучения, и вынужденным, т.е. происходящим под действием внешнего излучения. Поглощение же всегда является вынужденным процессом.

В основе всех спектроскопических методов лежит взаимодействие электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества (материала). Учение о спектрах электромагнитного излучения базируется на квантовых представлениях, введенных в спектроскопию Н. Бором. Сформулированные им два постулата о существовании стационарных состояний и о квантовых переходах с излучением получили всестороннее экспериментальное подтверждение не только для простейших, но и для самых сложных атомов, молекул, атомных ядер, а также конденсированных макроскопических систем (например, кристаллов).

Электромагнитное излучение (свет) может быть описано двумя способами. Первый отражает волновую природу света и наиболее удобен для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, процессов интерференции, дифракции и преломления световых лучей. Второй способ учитывает корпускулярную природу света и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Переходы между электронными уровнями лежат в основе большой группы аналитических методов спектроскопии (атомно-эмиссионной — АЭС, атомно-абсорбционной — ААС, атомно-флуоресцентной — АФС, рентгеновской — РС, электронной — ЭС).

При использовании методов атомной спектроскопии образец (чаще раствор), содержащий анализируемые вещества, т.е. элемен-

ты, содержание которых надо определить, распыляется в виде струи мелких капелек. Небольшая часть этого потока переносится к ячейке атомизации, в качестве которой обычно используются пламя, нагреваемая печь или плазма. В высокотемпературной среде ячейки атомизации растворитель аэрозоля испаряется практически мгновенно, оставляя сухие частицы анализируемого образца. Эти частицы быстро превращаются в газообразные молекулы, свободные нейтральные атомы или ионы. Относительное содержание каждого типа частиц сильно зависит от температуры и среды в ячейке атомизации.

В методах атомной абсорбции, атомной эмиссии и атомной флуоресценции ячейку атомизации и ее рабочие характеристики выбирают так, чтобы получить максимально возможную долю нейтральных атомов. Во всех трех методах энергия передается этим атомам, но механизм, по которому происходит возбуждение атомов, и способы измерения соответствующих сигналов различны.

Атомные спектры — это оптические спектры свободных или слабо связанных атомов (одноатомных газов, паров). *Атом* — электронейтральная система, состоящая из ядра и некоторого числа электронов. Если атом поглощает энергию в ультрафиолетовой или видимой области, то один или несколько электронов внешней валентной оболочки переходят в более высокоэнергетическое состояние, т.е. возбуждаются. Это состояние неустойчиво, и, следовательно, такие электроны почти немедленно возвращаются в основное состояние либо путем излучения света с энергией, характерной для данного атома, либо путем передачи энергии в результате столкновений с молекулами, атомами или ионами, присутствующими в ячейке атомизации.

Механизмы возбуждения и возвращения в основное состояние в атомной абсорбции, атомной эмиссии и атомной флуоресценции несколько различны.

В атомной эмиссии, где часть нейтральных атомов определяемого элемента в газовой фазе возбуждается при столкновениях с молекулами, ионами, атомами или электронами в ячейке атомизации, измеряется энергия, испускаемая возбужденными атомами при их переходе в основное состояние путем излучения.

В атомной абсорбции, где нейтральные атомы определяемого элемента в газовой фазе в ячейке атомизации возбуждаются внешним источником света, измеряется доля излучения светового источника, поглощаемого атомами в процессе возбуждения.

В атомной флуоресценции, где нейтральные атомы анализируемого элемента в газовой фазе возбуждаются в ячейке атомизации внешним источником света, как и в атомной абсорбции, измеряется доля энергии, испускаемой возбужденными атомами, претерпевающими переход в основное состояние путем излучения, как в атомной эмиссии.

Каждому возбужденному состоянию соответствует своя индивидуальная энергия возбуждения, т.е. энергия или соответственно длина волны фотона, которая производит возбуждение до этого энергетического уровня. Если между величиной энергии, необходимой для возбуждения данного атома, и энергией, используемой для возбуждения, имеется несоответствие, возбуждения атома не происходит.

Для перевода анализируемой пробы вначале в газообразное, а затем в возбужденное состояние необходимы источники возбуждения и атомизации в спектральном анализе. Существует много способов атомизации соединений, осуществляемых в большинстве случаев за счет тепловой энергии электричества или пламени. Наибольшее распространение получили следующие источники возбуждения спектров: пламя, дуга постоянного или переменного тока, искра, индуктивно связанная плазма и др.

Пламя. Использование пламени различного состава в атомной спектроскопии является исторически самым старым способом получения плазмы исследуемого вещества. Однако и в настоящее время он не потерял своего значения. Главным достоинством пламени служит высокая стабильность, позволяющая получить высокую точность измерений — не хуже 3%. Основным недостатком пламенных источников возбуждения спектров, особенно при использовании горючих смесей с высокой скоростью сгорания, является их взрывоопасность. Кроме того, пламя — удобный и воспроизводимый источник тепла, но этот источник далек от идеала, потому что два эндотермических процесса (испарение растворителя и последующая атомизация) должны пройти за столь короткий промежуток времени, что каким-то частицам удается пролететь сквозь пламя, не атомизируясь.

Дуга постоянного тока. Электрической дугой называется форма газового разряда, характеризующаяся большой плотностью тока и малым падением потенциала вдоль столба разряда. При дуговом разряде постоянного тока, наряду с положительным столбом раз-

ряда, который излучает основное количество световой энергии, несколько отличное по спектральному составу, свет испускается также приэлектродными областями. Дуга постоянного тока питается постоянным напряжением 170...250 В и мощностью 2...5 кВт. Зажигание дуги осуществляется соприкосновением электродов, концы которых при этом разогреваются. При последующем разведении электродов в промежутке между их концами появляются раскаленные ионизируемые газообразные продукты испарения материала электродов, обеспечивающие прохождение тока через область дуги. Плотность тока регулируется реостатом и контролируется амперметром.

Дуга переменного тока [50]. Для искрового разряда в данном случае используют специальные повышающие трансформаторы. При этом температура разряда достигает 12 000 К (у дуговой – не более 7000 К).

В практике эмиссионного спектрального анализа находят применение более совершенные источники возбуждения спектра – плазматроны. Их преимущество состоит в том, что они позволяют сконцентрировать энергию в небольшом объеме и получить за этот счет довольно высокую температуру плазмы – до 50 000 К и значительно выше.

Возможно и возбуждение лазером. Мощный лазерный поток, сфокусированный на небольшой площади, может превратить в пар заметные количества даже труднолетучих соединений. К достоинствам лазерного способа возбуждения следует отнести возможность исследования проб с плохой электропроводностью.

В атомно-адсорбционной спектроскопии, как правило, используются электротермические атомизаторы (ЭТА). В основе ЭТА – миниатюрные графитовые трубки, нагреваемые в атмосфере инертного газа мощной электрической дугой (печь Кинга, графитовая кювета Львова) или электрическим током, пропускаемым через стенки печи, для испарения проб, подаваемых в виде раствора или порошка. Разработаны различные варианты ЭТА с использованием графитовых, вольфрамовых, платиновых нитей или петель, стержней и лент, нагреваемых электрическим током.

В промышленных конструкциях ЭТА предусмотрен специальный блок питания, позволяющий по заранее заданной программе, в зависимости от методики, регулировать время и температуру нагрева трубки. При расшифровке полученных спектров с помощью

таблиц и атласов спектральных линий элементов предпочтительно использование наиболее чувствительных (последних) линий, сохраняющихся в спектре при минимальной концентрации определяемого элемента. Спектрограммы просматривают на измерительных микроскопах, компараторах, спектропроекторах. Для качественного анализа достаточно установить наличие или отсутствие аналитических линий определяемых элементов. По яркости линий при визуальном просмотре можно дать грубую оценку содержания тех или иных элементов в пробе.

Количественный атомно-спектральный анализ (АСА) осуществляется сравнением интенсивностей двух спектральных линий в спектре пробы, одна из которых принадлежит определяемому элементу, а другая (линия сравнения) – основному элементу пробы, концентрация которого известна, или специально вводимому в известной концентрации элементу («внутреннему стандарту»).

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС). Атомно-эмиссионная спектроскопия (спектрометрия) или атомно-эмиссионный спектральный анализ – совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе (см. группу методов оптической спектроскопии). Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн: примерно от 200 до 1000 нм. (Для регистрации спектров в области длин волн менее 200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области длин волн более 1000 нм необходимы специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.)

АЭС – способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др.

В эмиссионном АСА широко используют электрические источники света. В электрической дуге постоянного тока между специально очищенными угольными электродами различной формы, в каналы которых помещают исследуемое вещество в измельченном состоянии, можно производить одновременное определение

десятков элементов. Она обеспечивает относительно высокую температуру нагрева электродов и благоприятные для условия возбуждения атомов пробы в дуговой плазме, однако точность этого метода невысокая из-за нестабильности разряда. Повышая напряжение до 300...400 В или переходя к высоковольтной дуге (3000...4000 В), можно увеличить точность анализа.

Более стабильные условия возбуждения создает дуга переменного тока. В современных генераторах дуги переменного тока можно получить различные режимы возбуждения: низковольтную искру, высокочастотную искру, дугу переменного тока, импульсный разряд и т.д.

АЭС – самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля за промышленным производством, для поиска и переработки полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа является возможность бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

В атомной эмиссии ячейка атомизации служит для превращения различных составляющих образца в нейтральные атомы в газовой фазе и для перевода этих атомов в возбужденное состояние путем столкновений. В атомной абсорбции и атомной флуоресценции ячейка атомизации служит только для превращения различных компонентов образца в нейтральные атомы газовой фазы.

В атомной абсорбции и атомной флуоресценции используются источники возбуждения, испускающие энергию в точности или почти соответствующую значениям энергии, необходимой для возбуждения выбранных энергетических уровней каждого атома. Использование этих источников возбуждения сильно ограничивает количество энергетических уровней содержащегося в образце отдельного элемента, которые можно возбуждать.

В атомной эмиссии, напротив, атомы в основном состоянии в ячейке атомизации подвергаются столкновениям, покрывающим

широкий интервал энергий. В результате все энергетические уровни, связанные с основным состоянием, даже уровни, очень близкие к основному состоянию, для всех элементов, присутствующих в ячейке атомизации, возбуждаются одновременно, причем многие из них в масштабах, достаточных для испускания заметных сигналов. В атомной эмиссии возбуждение атомов образца почти не контролируется (лишь в общем виде, путем выбора температуры в ячейке атомизации). Следовательно, спектр атомной эмиссии каждого элемента обычно состоит из большого числа линий и эмиссионный спектр каждого образца является суммой спектров всех элементов в образце.

Лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия анализа элементного состава (Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS), являющаяся разновидностью атомной эмиссионной спектроскопии, использует импульсный лазер для воздействия на материал и образования плазмы. Свет, излученный плазмой, измеряется во времени для получения его спектральных характеристик, что позволяет иметь информацию об элементном составе образца.

Технология лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии анализа элементного состава возникла в 1962 г., когда она была продемонстрирована с использованием рубинового лазера. В 1980 г. в США впервые разработано практическое применение метода LIBS. Технология LIBS имеет предел разрешения в области, которая зависит от определяемого элемента. Применение LIBS не требует подготовки образца (шлифовка, растворение и т.д.), а также не зависит от его размера и формы.

Новая усовершенствованная переносная система для лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии анализа состава AvaLIBS включает до шести спектрометров. Внешний источник питания лазера подключается к главной консоли через специальный кабель. Излучательный модуль присоединяется к консоли через гибкое соединение (длиной 3 м) и может использоваться для непосредственного подведения к измеряемому образцу. Излучательный модуль может также быть присоединен к камере для проведения измерений образцов, что полностью изолирует излучение лазера за пределами измерительной камеры.

Программная оболочка LIBS контролирует точное время между вспышкой лазера и началом интеграционного времени измерения. Время контролируется за счет синхронизации начала и длительности излучения лазера и запуска измерения на спектрометре в

режиме внешнего триггера. В таком режиме спектрометр получает входной сигнал от лазера или одновременно с лазером от внешнего источника. Задержка начала измерительного периода синхронизируется с внешним сигналом. Программное обеспечение AvaSoft позволяет определять время задержки перед началом измерения и время интеграции. Аналитическое программное обеспечение Plusus включает значительную базу данных для различных атомов, ионов и молекул, а также может быть непосредственно использовано для идентификации и обработки спектральных данных.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС). Для микроэлементного анализа применяется метод атомно-абсорбционной спектроскопии, который основан на поглощении светового излучения атомами элемента. Под действием излучения внешний электрон переходит с основного уровня E_0 на более высокий по энергии E^* в результате фотонного возбуждения, т.е. облучения светом определенной длины волны. При этом интенсивность возбуждающего излучения понижается. Излучение с длиной волны, при которой происходит поглощение, называется *резонансным*.

Методом ААС определяют элементы, резонансные линии которых находятся в области от 190 до 900 нм (70 элементов). Метод отличается высокой селективностью: атомное поглощение наблюдается в очень узкой области спектра, в связи с чем наложение линий элементов в атомной спектроскопии практически отсутствует. К достоинствам метода следует также отнести:

- высокую чувствительность (нижние концентрационные пределы обнаружения на уровне единиц мкг/дм³);
- экспрессность (на анализ одного образца необходимо 5...120 с);
- высокую воспроизводимость результатов измерений;
- малые количества пробы, требуемые для анализа.

В этом методе пробу превращают в пар в атомизаторе (пламени, графитовой трубке, плазме стабилизированного высоко- или сверхвысокочастотного разряда). Свет от источника дискретного излучения, проходя через этот пар, ослабляется, и по степени ослабления интенсивности линий определяемого элемента судят о его концентрации в пробе.

Атомно-адсорбционную спектроскопию проводят на специальных спектрофотометрах. Методика ее проведения по сравнению с другими методами значительно проще, для нее характерна высокая точность определения не только малых, но и больших концен-

траций элементов в пробах. Она с успехом заменяет трудоемкие и длительные химические методы анализа, не уступая им в точности.

Основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра: источник резонансного излучения, атомизатор, монохроматор, регистрирующее устройство. По способу перевода атомов в состояние пара в ААС различают два вида атомизации: пламенную и электротермическую (ЭТА). Преимущества ЭТА перед пламенной атомизацией состоят в более низких пределах обнаружения и более высокой чувствительности (почти в 100 раз) определения элементов. Измерения проводят с использованием очень малых объемов проб (5...50 мкл). Несомненным преимуществом анализа в случае ЭТА перед пламенем является конечность процесса атомизации во времени. Это дает возможность контролировать формирование аналитического сигнала, представляющего собой зависимость оптической плотности от времени протекания атомизации.

В современных моделях АА-спектрометров, например в спектрометре «Квант Z.ЭТА» с автоматической зеемановской коррекцией, предусмотрена функция графического вывода изображения формы сигнала. Стадия атомизации при проведении анализа на этом спектрометре осуществляется в соответствии с концепцией о мгновенном разогреве атомизатора: время атомизации составляет 1с. Применение этой концепции к процессу атомизации позволяет получать наиболее корректные и достоверные сигналы поглощения, что значительно улучшает метрологические характеристики спектрометрии.

Современная метрология времени и длины целиком опирается на достижения атомной спектроскопии (АС) в микроволновом и оптическом диапазонах. Абсолютные измерения модуля напряженности малых и средних магнитных полей основаны на радиоспектроскопии основных и метастабильных состояний атомов. На основе АС может быть построен также эталон напряженности электрического поля и массы, что очень важно для нанометрологии.

В 1962 г. Алан Уоллш, разработавший метод атомно-абсорбционного анализа и основавший компанию «Techtron» (отделение оптических спектральных приборов Varian), выпустил первый в мире серийный атомно-абсорбционный спектрометр АА-2. С тех пор фирма «Varian» продолжает разрабатывать новые принципы в АА-спектрометрии, постоянно совершенствуя свое оборудование.

Атомно-абсорбционный спектрометр включает следующие основные узлы:

- селективный источник излучения определяемого элемента;
- атомизатор — устройство для перевода исходной пробы в аналитически активную форму, т.е. в пар, состоящий из нейтральных атомов. В качестве универсальных атомизаторов используют газовое пламя и электротермически нагреваемую кювету. Некоторые элементы определяют в кварцевой кювете методом летучих гидридов (мышьяк, селен, сурьма) или холодного пара (ртуть);
- монохроматор для выделения аналитической линии определяемого элемента;
- фотоприемник для преобразования светового сигнала на выходе монохроматора в электрический;
- электронную систему для усиления и обработки сигнала.

Сегодня фирма выпускает целую гамму спектрометров серии AA: AA 140/240, AA 240FS, AA 240Z/280Z, AA 240G, M4000, M7500. Различные современные спектрометры выпускает фирма «Analytik Jena AG» («Carl Zeiss Jena»). Среди них спектрометры novAA 300 и novAA 400.

В серию спектрометров novAA 400 входят следующие модели:

- *novAA 400* — атомно-абсорбционный спектрометр с электротермическим и пламенным атомизаторами, дейтериевым корректором неселективного поглощения;
- *novAA 400F* — атомно-абсорбционный спектрометр novAA 400F с пламенным атомизатором, дейтериевым корректором неселективного поглощения;
- *novAA 400G* — атомно-абсорбционный спектрометр с электротермическим атомизатором и дейтериевым корректором неселективного поглощения.

Эта же фирма производит атомно-абсорбционные спектрометры ZEEnit 600, ZEEnit 650, ZEEnit 700 и AAS ZEEnit 600 — единственный спектральный прибор, в котором реализованы две схемы зеемановской коррекции неселективного поглощения; классическая двухполевая и дополнительная трехполевая схема.

Атомно-абсорбционный спектрометр AAS ZEEnit 650 отличается от 600-й модели наличием дополнительного дейтериевого корректора.

Известны и другие фирмы по выпуску АА-спектрометров: «Hitachi», «Perkin-Elmer», «Shimadzu».

Комбинированный атомно-абсорбционный спектрометр А-2 является первым отечественным атомно-абсорбционным спектрометром с двумя типами атомизации — пламенной и электротермической (рис. 2.44).

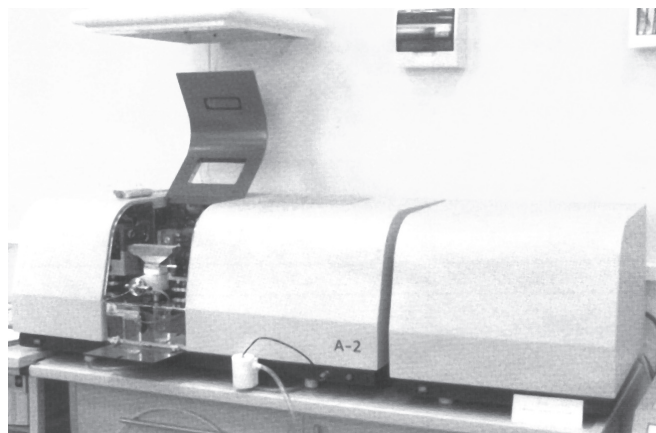


Рис. 2.44. Атомно-абсорбционный спектрометр А-2

Прибор предназначен для количественного элементного анализа жидких проб различного состава и происхождения. Имеет высокую селективность и большую чувствительность. Обладает хорошими метрологическими характеристиками и обеспечивает широкий диапазон определяемых концентраций. По заказу спектрометр комплектуется ртутно-гидридной приставкой и устройствами автоматического ввода проб (автосамплерами) для пламенной и электротермической атомизации.

Метод измерения этим прибором основан на резонансном поглощении света свободными атомами элементов, возникающем при пропускании его через слой атомного пара в электротермическом или пламенном атомизаторе.

Современная нормативная база контрольно-аналитических лабораторий подразумевает наличие двух приборов для проведения атомно-абсорбционного анализа: одного с пламенным способом атомизации, другого — с электротермическим. Использование двух спо-

способов атомизации в атомно-абсорбционном спектрометре А-2 обеспечивает определение содержания элементов в широком интервале концентраций: от 0,5 мкг/л (при работе в режиме электротермической атомизации) до 5000 мкг/л (при работе в режиме пламенной атомизации). Кроме того, сочетание в этом спектрометре двух способов атомизации позволяет использовать один прибор, что значительно сокращает расходы на приобретение и эксплуатацию оборудования.

Точность установки длины волны составляет $\pm 0,25$ нм, а разрешающая способность — 0,3 нм. Относительная погрешность измерений не превышает 5%.

Выпускаемые в России АА-спектрометры семейства «Квант» («Кортэк», Россия) включают базовые модели «Квант-2А» и «Квант-З.ЭТА» с электротермическими атомизаторами и коррекцией фона на основе обратного эффекта Зеемана. В приборе «Квант-З.ЭТА» реализована технология быстро нагреваемой печи (БНП). Нагрев печи со скоростью $10 \text{ К} \cdot \text{мс}^{-1}$ обеспечивает рекордные пределы обнаружения элементов на уровне наноконцентраций, например: Cd — 0,1 нг/л, Pb — 10 нг/л, Mo — 15 нг/л. Данные спектрометры предназначены для проведения количественного анализа 70 и более химических элементов по их атомным спектрам испускания и поглощения.

«Квант-2А» (рис. 2.45) — спектрометр с пламенным атомизатором и системой коррекции фона на основе дейтериевой лампы с полым катодом. С помощью прибора можно проводить анализ атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами. Он может быть оборудован ртутно-гидридным генератором и проточно-инжекционным блоком, позволяющими на порядок повысить чувствительность и достоверность анализа. Имеется устройство автоматического ввода проб — автосамплер.



Рис. 2.45. Спектрометр «Квант-2А»

Программное обеспечение в среде Windows сохраняет автоматически устанавливаемые параметры настройки и калибровки спектрометра. Выполнение поджига пламени, регулирование расхода газов, контроль и обеспечение безопасности, а также управление, в том числе и автосамплером, осуществляются автоматически.

В конструкции использованы электрические и пневматические компоненты ведущих мировых фирм и высококачественные оптические элементы.

«Квант-Z.ЭТА» (рис. 2.46) – прибор с электротермическим атомизатором (графитовой печью). Графитовые печи с пиролитическим покрытием позволяют определять крайне низкие концентрации элементов в растворах и обеспечивают стабильность результатов измерений. Защитный газ – аргон. Расход аргона не более 0,5 л/мин. В процессе работы осуществляется высокоэффективная коррекция помех, основанная на обратном эффекте Зеемана. Управление прибором и обработка информации осуществляются с помощью компьютера.



Рис. 2.46. Спектрометр «Квант-Z.ЭТА»

Метрологические характеристики спектрометров на уровне моделей А-2. В НИИОФИ исследованы методы коррекции спектральных помех в ААС на основе эффекта Зеемана и с использованием источника непрерывного спектра [46].

Эффект Зеемана (1896 г.) заключается в расщеплении атомных спектральных линий в магнитном поле. Для коррекции помех спектрометр «Квант-Z.ЭТА» оборудован специальным монохроматором, который служит для выделения узких интервалов длин волн (частот) оптического излучения с помощью призм и дифракцион-

ных решеток. В результате получают монохроматический свет, т.е. световые колебания одной частоты. Свет высокой степени монохроматичности излучают свободные атомы и лазеры.

Из приведенных результатов следует, что при зеемановской коррекции фонового поглощения в АА-спектрометрах возможно получение существенного выигрыша в светосиле прибора за счет расширения выделяемого монохроматором спектрального интервала. Это позволяет уменьшить пределы обнаружения и расширить диапазон концентраций определяемых элементов.

Атомно-абсорбционные спектрометры (Varian) серии SpectrAA, однолучевые модели 50 и 140, а также двухлучевые 55, 240 и 280 построены по модульному принципу. Недорогой однолучевой прибор можно впоследствии достроить до полностью автоматизированного двухлучевого с пламенным, гидридным и электротермическим атомизаторами. Указанные приборы могут работать в режиме пламенной эмиссии с настройкой по длинам волн, интенсивности эмиссии, высоте пламени и т.д., а кроме того обеспечивают сканирование оптического диапазона. В приборах установлены автоматически настраиваемый монохроматор и быстрый (2 мс) дейтериевый корректор фона. Все приборы, в том числе и системы со встроенным процессором (модели 50/55), могут работать с программным обеспечением SpectrAA Win.

SpectrAA 50/55 — модели этой серии отличаются невысокой стоимостью, наличием встроенной системы обработки данных с интерфейсами на многих языках, включая русский, и идеально подходят для использования в промышленности. Это двухламповые модели со встроенной системой управления/обработки данных, которые также могут управляться с внешнего компьютера с программным обеспечением на базе Windows 95/98.

AA 140/AA 240 — модели с внешней системой обработки данных оптимально подходят для проведения автоматизированного анализа большого количества проб. Применение уникального программного обеспечения на базе многозадачной операционной системы Windows, автосамплера SPS-5 и приставки SIPS позволяет не только анализировать большие серии проб, но также разводить образцы, делать стандартные добавки в пламени и калибровку из единственного стандартного раствора в полностью автоматическом режиме.

AA 240FS/AA 280FS — модели разработаны для лабораторий с большим потоком проб, обеспечивают проведение многоэлемент-

ного анализа со скоростью, превышающей скорость анализа на последовательном спектрометре.

Серия *FS* не имеет аналогов в мире. Это обусловлено конструктивными особенностями и уникальным программным обеспечением *SpectrAA Win Pro*.

Сочетание спектрометра *AA 240FS* и двухканальной приставки *SIPS-20* позволяет реализовать ранее невозможный на атомно-абсорбционных приборах режим работы с внутренним стандартом.

При работе с автосамплером *SPS* время анализа десяти элементов в 20 пробах сокращается с 1 ч 36 мин до 46 мин. Точность анализа не хуже 2%.

Атомно-флуоресцентный спектральный анализ (АФА). В этом методе так же, как и в атомно-абсорбционном, пробу превращают в пар в атомизаторе (пламени, графитовой трубке, плазме). Затем атомные пары пробы облучают светом источника резонансного излучения и регистрируют флуоресценцию определяемого элемента. Для некоторых элементов (*Zn*, *Cd*, *Hg* и др.) относительные пределы их обнаружения этим методом весьма малы ($\sim 10^{-5} \dots 10^{-6} \%$).

Спектрофлуориметр «*Cary Eclipse*» (*Varian*) с двумя сверхбыстрыми сканирующими монохроматорами создан на основе пульсирующей ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда. Закон Шварцшильда (1900 г.) устанавливает в определенном диапазоне выдержек пропорциональность почернения фотоснимка в зависимости от типа фотоматериала. Это определяет количество отложения наночастиц светопоглощающего вещества (например, металлического серебра).

Прибор предназначен для проведения исследовательских работ и рутинных измерений в различных областях, обладает максимальной чувствительностью, быстродействием и имеет мощное программное обеспечение, превосходящее все современные аналоги.

Он позволяет работать в режимах флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции. В режиме флуоресценции прибор обеспечивает сбор 80 точек в секунду, что необходимо для изучения быстрых кинетических процессов. В режиме фосфоресценции сбор данных проводится каждую микросекунду.

Сочетание мощности светового импульса пульсирующей ксеноновой лампы со светособирающей оптикой Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светотдачу более чем в 100 раз и создает световую иммунность

к комнатному освещению при открытом кюветном отделении. Чувствительность «Cary Eclipse» дает возможность определять пикумольные концентрации в пробах малого (0,5 мл в стандартной кювете) объема.

Большое кюветное отделение (19,8 x 27,3 x 20,5 см) позволяет без проблем устанавливать в прибор различные приставки и нестандартные образцы. Оптические компоненты смонтированы на трехмерной стальной базе для повышенной стабильности при проведении измерений.

Программное обеспечение осуществляет сканирование по спектрам возбуждения и эмиссии, а также синхронное сканирование со сбором трехмерных массивов данных.

Масс-спектрометрия. Принцип масс-спектрометрии основан на анализе зависимости ионного тока в вакууме от отношения массы ионов исследуемого вещества к заряду данных ионов. Это универсальный аналитический метод. Он реализуется с помощью масс-спектрометров — средств измерения для разделения ионизированных атомов или молекул по их массам, принцип действия которых основан на воздействии электрических и магнитных полей на ионы, движущиеся в вакууме. Для регистрации ионного тока используются усилители постоянного тока или фотопластинки.

Масс-спектрометр — это вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях и необходимый для получения масс-спектра.

История масс-спектрометрии ведется от основополагающих опытов Дж. Томсона, который создал первый масс-спектрометр (1912 г.) и получил масс-спектры молекул ряда элементов. Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия непосредственно детектирует сами частицы вещества.

Масс-спектр, как и любой спектр, в узком смысле — это зависимость интенсивности ионного тока (количества) от отношения массы к заряду (качества). Ввиду квантования массы и заряда типичный масс-спектр является дискретным. Обычно (в рутинных анализах) так оно и есть, но не всегда. Природа анализируемого вещества, особенности метода ионизации и вторичные процессы в масс-спектрометре могут оставлять свой след в масс-спектре.

Так, ионы с одинаковыми отношениями масс к заряду могут оказываться в разных частях спектра и даже сделать часть его непрерывным. Атомы химических элементов имеют специфическую массу.

Таким образом, точное определение массы анализируемой молекулы позволяет установить ее элементный состав. Масс-спектрометрия также предоставляет важную информацию об изотопном составе анализируемых молекул.

Для того чтобы получить масс-спектр, необходимо превратить нейтральные молекулы в атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы — ионы. Этот процесс называется *ионизацией*. Для органических и неорганических веществ он осуществляется по-разному.

Другим необходимым условием получения масс-спектра является перевод ионов в газовую фазу в вакуумной части масс-спектрометра. Глубокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра, а при его отсутствии ионы рассеются и рекомбинируют (превращаются обратно в незаряженные частицы).

Условно способы ионизации органических веществ можно классифицировать по фазам (жидкая, газовая и твердая), в которых находятся вещества перед ионизацией.

1. *Жидкая фаза:*

- термоспрей;
- ионизация при атмосферном давлении (AP):
 - электроспрей (APESI),
 - химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI),
 - фотоионизация при атмосферном давлении (APPI).

2. *Газовая фаза:*

- электронная ионизация (EI);
- химическая ионизация (CI);
- электронный захват (EC);
- ионизация в электрическом поле (FI).

3. *Твердая фаза:*

- прямая лазерная десорбция — масс-спектрометрия (LDMS);
- матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI);
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS);

- бомбардировка быстрыми атомами (FAB);
- десорбция в электрическом поле (FD);
- плазменная десорбция (PD).

В неорганической химии для анализа элементного состава применяются жесткие методы ионизации, так как связь атомов в твердом теле гораздо сильнее. Для того чтобы разорвать эти связи и получить ионы, требуются значительно более жесткие методы, а именно:

- ионизация в индуктивно-связанной плазме (ICP);
- термоионизация или поверхностная ионизация;
- ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация (см. искровой разряд);
- ионизация в процессе лазерной абляции.

Исторически первые методы ионизации были разработаны для газовой фазы. К сожалению, очень многие органические вещества невозможно испарить, т.е. перевести в газовую фазу. А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Сегодня используются в основном ионизация при атмосферном давлении и ее подвиды: электроспрей (ESI), химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI) и фотоионизация при атмосферном давлении (APPI), а также ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы (MALDI).

Полученные при ионизации ионы с помощью электрического поля переносятся в масс-анализатор. Там начинается второй этап масс-спектрометрического анализа — сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду). Существуют следующие типы масс-анализаторов: непрерывные и импульсивные.

Непрерывными масс-анализаторами являются:

- магнитный масс-анализатор;
- масс-анализатор со скрещенными магнитным и электростатическим полями;
- квадрупольный масс-анализатор.

К импульсным масс-анализаторам относятся:

- времяпролетный масс-анализатор;
- ионная ловушка;
- квадрупольная линейная ловушка;
- ионно-циклотронная ловушка;

- масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с фурье-преобразованием;
- орбитрэп.

Разница между непрерывными и импульсными масс-анализаторами заключается в том, что в первые ионы поступают непрерывным потоком, а во вторые — порциями, через определенные интервалы времени.

Масс-спектрометр может содержать два масс-анализатора. Такие масс-спектрометры называют *тандемными* и применяют, как правило, вместе с «мягкими» методами ионизации, при которых не происходит фрагментации ионов анализируемых молекул (молекулярных ионов). Таким образом, непрерывный масс-анализатор исследует молекулярные ионы. Покидая его, молекулярные ионы фрагментируются под действием соударений с молекулами инертного газа или излучения лазера. После этого их фрагменты анализируются в импульсивном масс-анализаторе.

Наиболее распространенными конфигурациями тандемных масс-спектрометров являются квадруполь-квадрупольная и квадруполь-времяпролетная.

Первоначально в масс-спектрометрах в качестве детектора использовали фотопластинку. Сейчас для этой цели применяются диодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый диод, выбивает из него пучок электронов, которые, в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него еще большее количество электронов и т.д. Другой вариант — фотоумножители, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Кроме того, используются микроканальные умножители, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея).

Важнейшими техническими характеристиками масс-спектров являются чувствительность, динамический диапазон, разрешение, скорость сканирования. Для того чтобы достигнуть как можно большей чувствительности при улучшении отношения сигнал-шум, прибегают к детектированию по отдельным выбранным ионам. Выигрыш в чувствительности и селективности при этом весьма велик, однако при использовании приборов низкого разрешения приходится приносить в жертву другой важный параметр — достоверность. Для разрешения этой проблемы нужны приборы высокого

разрешения с двойной фокусировкой, которые обеспечивают высокий уровень достоверности, не снижая чувствительности, или использовать тандемную масс-спектрометрию. Итак, лучшим по чувствительности является органический хромато-масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой.

Классические квадрупольные приборы нового поколения имеют улучшенные характеристики благодаря ряду примененных в них инноваций, например использованию искривленного квадрупольного префильтра, предотвращающего попадание нейтральных частиц на детектор и, следовательно, снижению шума.

На сегодня наиболее распространенные методами атомно-спектральных измерений (АСИ) являются эмиссия, абсорбция и флуоресценция. Основные изготовители аппаратуры АСИ – это иностранные фирмы: «Thermo», «PerkinElmer», «Jobin Yvon», «AnalytikJena» («Carl Zeiss»), «Spectro». Россия и СНГ: ЛОМО, КОМЗ, СЭЛМИ, АО «Цветметавтоматика», ОКБА «Химавтоматика», а также ВНИИОФИ и КОРТЭК, ЛЮМЭКС, ВМК «Оптоэлектроника», РУП ОПТРОН. В табл. 2.3 указаны основные потребители средств АСИ.

Таблица 2.3

Потребители аппаратуры АСИ

Отрасль	Процент потребления
Черная и цветная металлургия	22
Атомная и химическая промышленность	13
Горнодобывающий и нефтегазовый комплекс	1
Автомобилестроение, авиастроение, судостроение, космическое машиностроение	22
Экспертные организации ГТК, МВД и ФСБ	6
Сельское хозяйство и агрохимия	2
Медицина и медицинская промышленность	2
Госсанэпиднадзор	11
Эколого-аналитический контроль и мониторинг	21

2.5.3. Молекулярные методы спектроскопии

Молекулярный спектральный анализ (МСА). Данный вид анализа предназначен для качественного (идентификации) и количественного определения индивидуальных веществ или вещества в смесях. Это могут быть известное молекулярное вещество, новые стабильные и нестабильные молекулы и частицы (ионы, радикалы и др.), различные конформеры одних и тех же молекул. Методом, используемым для МСА, исследуют вещества в любых агрегатных состояниях, растворах, плазме, адсорбционном слое и т.д. в широком диапазоне температур (от близких к абсолютному нулю до сотен и тысяч градусов). Информативность метода определяется строгой индивидуальностью спектров молекул, а сочетание методов анализа по нескольким видам спектров еще более увеличивает надежность определения состава анализируемой пробы. Установлены общие закономерности, связывающие спектры веществ с их строением.

Методы, применяемые для МСА, основаны на сравнении измеренных молекулярных спектров исследуемого образца со стандартными спектрами индивидуальных веществ (или расчетными спектрами, когда спектры индивидуальных соединений неизвестны). При этом используются все виды молекулярных спектров, характеризующих взаимодействие вещества с электромагнитным излучением (спектры поглощения, испускания, рассеяния, отражения, вращения плоскости поляризации, фотоэлектронной эмиссии). Измерения могут производиться в широком диапазоне длин волн: от 10^{-12} м (излучение) до 10^3 м (радиоволны; диапазон частот $10^{18} \dots 10^6$ Гц).

Молекулярный спектр является однозначной характеристикой молекулы, определяется ее свойствами и структурой в целом, а также свойствами входящих в нее атомов. Для проведения МСА используют спектры: электронные (спектры поглощения в УФ- и видимой области, спектры люминесценции), колебательные (ИК-спектры поглощения и испускания, спектры комбинационного рассеяния), вращательные (микроволновые), а также электронно-колебательные, колебательно-вращательные и др.

Для целей МСА могут служить и другие методы исследований: для оптически активных молекул — дисперсия вращения плоскости поляризации, поляриметрия, электронный и колебательный круговой дихроизм (в УФ-, видимой и ИК-областях, в спектрах

квадрупольного резонанса). С появлением лазеров стали интенсивно развиваться методы, основанные на нелинейных эффектах, возникающих при взаимодействии вещества с лазерным излучением большой мощности. К ним относятся когерентное рассеяние света, вынужденное комбинационное рассеяние света, в том числе гиперкомбинационное рассеяние света, инверсное, усиленное поверхностью и другие виды комбинационного рассеяния света, нелинейная спектроскопия. Точность МСА возросла как благодаря применению лазеров, так и за счет новых методов регистрации спектров (многоканальные методы, в первую очередь фурье-спектроскопия, фотоакустическая спектроскопия) и использованию низких температур (матричная изоляция, сверхзвуковые молекулярные пучки и др.). В некоторых случаях МСА обеспечивает определение вещества в количествах до 10^{12} г.

Качественный МСА позволяет по молекулярным спектрам идентифицировать индивидуальные вещества или устанавливать молекулярный состав исследуемого образца. Наиболее специфичны спектры веществ, которые содержат в определенном интервале частот исследуемого диапазона большое число спектрально-разрешенных линий или полос (число полос во вращательных спектрах газообразных веществ в микроволновом диапазоне достигает $\sim 10^6$).

Для повышения информативности МСА в некоторых случаях измерение спектров комбинируют с другими методами идентификации веществ, например сочетают ИК-спектрометр и газовый хроматограф, что позволяет получать спектры индивидуальных компонентов сложной смеси веществ. В связи с развитием фурье-спектроскопии, резко повысившей чувствительность ИК-спектрометров поглощения, стало возможным измерять спектры отдельных хроматографических фракций при содержании исследуемого вещества $\sim 10^{-9}$ г. Сочетание ИК-спектрометров и спектрометрии комбинационного рассеяния с микроскопом дает возможность получать спектры микрообразцов и исследовать распределение веществ на поверхности гетерогенных образцов.

Разновидностью МСА является структурно-групповой анализ, с помощью которого можно определять в смеси не отдельные вещества, а классы веществ, имеющих общий спектральный признак, например органические кислоты и кетоны. Метод основан на наличии в молекулярных спектрах так называемых характеристических частот, наиболее ярко проявляющихся в колебательных спектрах.

Количественный МСА обычно проводят с помощью спектрофотометров, измеряющих соотношение падающего и прошедшего через образец излучений. Количественный МСА по спектрам испускания или комбинационного рассеяния света осуществляют путем сравнения полученных спектров со спектрами эталонных веществ, записанными в тех же условиях. Интенсивность линии определяемого вещества сравнивают с интенсивностью некоторой стандартной линии.

Среди других методов качественного и количественного МСА наибольшей чувствительностью обладает флуоресцентный анализ, однако в обычных условиях он уступает методам колебательной спектроскопии в универсальности и избирательности. Количественный МСА по спектрам флуоресценции основан на сравнении свечения раствора исследуемого образца со свечением ряда эталонных растворов близкой концентрации.

В научных исследованиях часто проводят МСА неустойчивых и короткоживущих молекул, а также анализ промежуточных продуктов химических реакций и их кинетики. Для этой цели разработаны скоростные методы возбуждения и регистрации спектров. Так, с помощью фурье-спектрометров получают ИК-спектры за время до 10^{-3} с, при импульсном лазерном возбуждении – спектры комбинационного рассеяния за время $\sim 10^{-9}$ с, спектры поглощения и флуоресценции за время $\sim 10^{-12}$ с и даже 10^{-15} с (фемтосекундная спектроскопия).

При низких температурах время жизни неустойчивых молекул возрастает, что позволяет изучать их обычными спектральными методами.

Электронная (или фотоэлектронная) спектроскопия – разновидность МСА – является очень чувствительным и удобным методом определения спектров поглощения, пропускания или отражения, изучения кинетики реакции, сопровождающейся спектральными изменениями. Основана она на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии.

Спектрофотометрия – физико-химический метод исследования растворов и твердых веществ, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200...400 нм), видимой (400...760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра. Важная зависимость, изучаемая в спектрофотометрии, – зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны.

Спектрофотометрия широко применяется при изучении строения и состава различных соединений (комплексов, красителей, аналитических реагентов и др.), для качественного и количественного определения веществ (следов элементов в металлах, сплавах, технических объектах). Приборы, используемые в спектрофотометрии, называются *спектрофотометрами*.

Спектрофотометр СФ-102 (рис. 2.47) работает в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Оптическая схема с разделением светового потока позволяет учесть флуктуации и дрейф интенсивности излучения источника света. В полной мере возможности спектрофотометра раскрываются при работе с внешним компьютером со специальным программным обеспечением UVWIN.

Ключевые компоненты спектрофотометра: дейтериевая лампа, высокоэффективная голографическая решетка и детектор, которые обеспечивают такие основные характеристики, как максимально низкий уровень рассеянного света, высокая фотометрическая точность, стабильность базовой линии, широкий динамический диапазон и долговечность прибора. Отделение для дейтериевой и галогеновой ламп выполнено таким образом, чтобы упростить их установку и исключить при этом ошибки оператора.

Спектрофотометр комплектуется двумя кварцевыми кюветами и запасной галогеновой лампой.

Абсолютная погрешность установки длины волны составляет ± 1 нм, а систематическая составляющая основной погрешности спектрометра не выше 1%. Оптическое разрешение – 2...3 нм.

Сканирующий спектрофотометр СФ-104 имеет аналогичные метрологические характеристики и работает в УФ- и видимой областях спектра. Оптическая схема с разделением светового потока позволяет учесть флуктуации и дрейф интенсивности излучения источника света.

Данный спектрофотометр разработан специально для российского рынка с целью реализации наибольшего количества методик выполнения измерений с применением спектрофотометров и фотокolorиметров.



Рис. 2.47. Спектрофотометр СФ-102

Фурье-спектроскопия — метод оптической спектроскопии, в котором спектры получают в два этапа: сначала регистрируется корреляционная функция оптического поля (интерферограмма), а затем путем обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр (используется теорема Винера—Хинчина).

Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных вычислителей. Однако сложность получения спектров с помощью фурье-спектрометров значительно компенсируется их достоинствами:

1. Фурье-спектромеры позволяют регистрировать одновременно весь спектр. Благодаря тому, что в интерферометре допустимо входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле, что позволяет:

- уменьшить время регистрации спектров;
- увеличить отношение сигнал-шум;
- повысить разрешение;
- уменьшить габариты прибора.

2. Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны.

3. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в фурье-спектрометрах она определяется непосредственно.

Наиболее часто фурье-спектрометры применяются в тех исследованиях, где другие методы малоэффективны или вовсе неприменимы, например в ИК-области спектра. Построены также фурье-спектрофотометры, перекрывающие спектральный диапазон от дальней инфракрасной области до ультрафиолетовой области.

Новые спектрометры серии «Scimitar 800/1000/2000» (Varian) — высокоэффективные, надежные и простые в использовании приборы, обеспечивающие анализ в средней и ближней областях ИК-спектра.

Возможности спектрометров «Scimitar» предполагают использование любых методов, включая рутинный контроль качества и спектральную идентификацию.

Основными их особенностями являются:

- встроенная диагностика, обеспечивающая оптимальную работу прибора;
- встроенный полистироловый стандарт, позволяющий пользователям самостоятельно проводить тестирование работоспособности прибора с получением отчета о прохождении теста.

Спектрометры серии «Excalibur He» сконструированы на базе патентованных динамически юстируемых интерферометров «Permatrac», имеющих гибкую конфигурацию, и совместимы с любыми стандартными приставками основных производителей, включая автоматически распознаваемые.

Серия приборов «Excalibur He» включает три базовых модели: «Excalibur He 3100», «Excalibur He 3600» и «Excalibur He 4100».

Инфракрасный ФТ-02 (рис. 2.48) – универсальный лабораторный фурье-спектрометр среднего ИК-диапазона, снабженный системой сбора и обработки данных на персональном компьютере и пакетом аналитических программ. Предназначен для идентификации неизвестного вещества, определения состава твердых проб, жидкостей и газов, проведения структурно-группового анализа и экологических исследований. Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения по шкале волновых чисел – не более $0,05\text{ см}^{-1}$.

Фурье-спектрометры – это семейство лабораторных приборов для средней и ближней ИК-областей спектра. Предназначены для качественного и количественного анализа твердых, жидких и газообразных веществ, многокомпонентных растворов и смесей, контроля качества продукции по ИК-спектрам. Приборы полностью

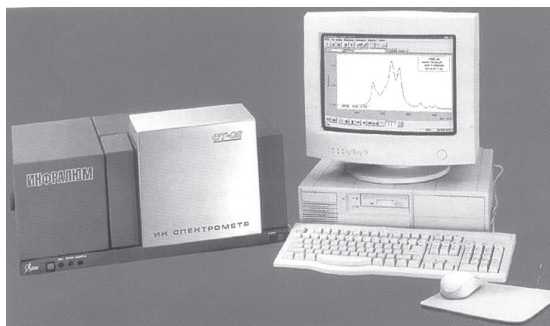


Рис. 2.48. Фурье-спектрофотометр инфракрасный Инфракрасный ФТ-02

автоматизированы. Управление осуществляется от персонального компьютера.

Преимущества фурье-спектрометрии:

- высокая чувствительность — спектрометр в 10...100 раз превосходит по чувствительности дифракционные приборы типа ИКС и SPEKORD, что позволяет регистрировать предельно низкие концентрации и малые количества веществ;
- надежность идентификации, которая осуществляется автоматически с помощью библиотеки стандартных спектров, включенных в базу данных спектрометра, и базируется на анализе всей спектральной области «отпечатков пальцев»;
- высокая производительность — время получения спектра при стандартных требованиях к разрешению и фотометрической точности не превышает 15...20 с;
- автоматизация измерений — результаты измерений автоматически протоколируются и заносятся в базу данных;
- простота эксплуатации — спектрометр не требует настройки.

Имеется встроенный стандарт длины волны. Процесс тестирования и поверки автоматизирован.

Колебательная спектроскопия. Это раздел молекулярной спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Диапазон частот колебательных переходов — от $3 \cdot 10^{11}$ до 10^{14} Гц.

Колебательные уровни молекул обусловлены колебательными движениями ядер в молекулах около некоторых равновесных положений. Частоты этих колебаний (нормальных колебаний молекул) отвечают энергии примерно от 0,025 до 0,5 эВ, т.е. волновым числам от 200 до 4000 см^{-1} . Переходы между колебательными уровнями молекул лежат в основе методов инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР). В последнем случае изменения $\Delta\nu$ частоты рассеянного света равны частотам переходов между колебательными уровнями рассеивающих молекул. В отличие от ИК-спектроскопии СКР позволяет изучать колебания и вращения бездипольных молекул. Этот метод обладает большей избирательностью, чем ИК-спектроскопия.

Колебательные спектры могут быть получены либо в результате непосредственного поглощения веществом инфракрасного излучения, либо при поглощении видимого и ультрафиолетового

излучений, когда часть поглощенной энергии расходуется на возбуждение молекул, а большая часть реэмиттируется веществом. Соответственно колебательная спектроскопия подразделяется на инфракрасную и спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую).

Колебательная спектроскопия используется для получения информации о структуре молекулы, необходимой как для количественного, так и качественного анализа. При этом спектры обычно интерпретируются на основе привлечения эмпирических закономерностей.

Колебательные уровни молекул можно также наблюдать в видимой и ультрафиолетовой областях по электронно-колебательным спектрам поглощения и излучения, поскольку электронные переходы в молекулах сопровождаются изменениями колебательной энергии.

ИК- и КР-спектры используют для идентификации и определения структуры химических соединений, для количественного анализа, в исследованиях химической кинетики, адсорбции, катализа и т.д. Электронно-колебательные спектры лежат в основе большой группы высокочувствительных аналитических методов, особенно широко применяемых для анализа растворов.

Вращательные уровни молекул обусловлены вращением молекул как целого. Разности энергий соседних вращательных уровней составляют от сотых долей электронвольта для самых легких молекул до сотысячных долей электронвольта для наиболее тяжелых молекул. Им соответствуют волновые числа от 100 до $0,1 \text{ см}^{-1}$. Вращательные спектры наблюдаются в далекой ИК-области и микроволновом диапазоне. При изменении электронного и колебательного состояний молекул всегда меняются вращательные состояния, что приводит к появлению вращательной структуры электронных и колебательных спектров в УФ-, видимой и ИК-областях, а также в спектрах СКР.

Вращательные спектры молекул веществ в газовой фазе высоко индивидуальны, что позволяет с их помощью отождествлять конкретные молекулы (конформации, изотопные разновидности и др.). Исследование параметров спектральных линий во вращательных спектрах дает сведения о межмолекулярных взаимодействиях. Определяемые из вращательных спектров молекулярные параметры характеризуются высокой точностью. Так, длины связей в молеку-

лах находят с точностью до тысячных долей нанометра, валентные углы — с точностью до десятых долей градуса. Микроволновая спектроскопия наряду с газовой электронографией является основным методом изучения геометрии молекул.

Уровни тонкой структуры энергетических уровней атомов и молекул обусловлены наличием у электрона собственного момента (спина). Разности энергий этих уровней составляют от сотых долей электронвольта (т.е. десятых долей обратного сантиметра) для атома водорода до десятых долей электронвольта (т.е. тысяч обратных сантиметров) для самых тяжелых атомов и молекул, содержащих такие атомы. Соответствующие переходы для наиболее легких атомов и молекул наблюдаются в микроволновой области и изучаются радиоспектроскопическими методами. Наличие уровней тонкой структуры приводит к образованию характерной, так называемой мультиплетной структуры спектров в видимой и ультрафиолетовой областях.

Рамановская спектроскопия. Высокая направленность, монохроматичность, большая интенсивность делают излучение лазера перспективным и в спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), или рамановской спектроскопии, позволяющей изучать спектры молекул, не активные в поглощении.

СКР — спектроскопия высокого разрешения; ее эффективность может быть существенно увеличена путем использования дополнительного излучения лазера, резонансно подстраиваемого на одну из собственных молекулярных частот. Практическое использование СКР — дистанционный анализ газовых (в том числе загрязненных) компонентов атмосферы.

Эластичное рассеяние фотонов молекулой называется *рэлеевским рассеянием*. Однако небольшая часть фотонов (примерно 1 из 107) претерпевает упругое рассеяние по причине изменений элементарных возбуждений исследуемого материала. Если лазерное излучение в диапазоне длины волн от ближнего УФ до ближнего ИК (включая видимый участок) падает на образец, то фотоны, порождаемые эластичным рассеянием молекул, образуют излучение с длиной волны, отличной от таковой у падающего пучка. Этот эффект был открыт в 1928 г. индийским ученым Раманом и получил название *рамановского рассеяния*. Оно связано с изменением колебательной энергии молекул. Иными словами, имеет место рождение фонона (стоксов процесс) или его аннигиляция (антистоксов

процесс). Количество фоонов в возбужденном состоянии зависит от температуры. Если возникновение рамановского эффекта, длящегося не более 10^{-14} с, выглядит достаточно простым, то теория рамановского рассеяния далеко не элементарна. Для ее объяснения необходимо привлечение аппарата теории групп и теории возмущений высоких порядков.

Раман в качестве источника монохроматического излучения использовал отфильтрованное солнечное излучение, монохроматором служил цветной фильтр, а приемником излучения — глаз. Поскольку интенсивность рассеянного рамановского излучения чрезвычайно мала, то потребовался мощный источник монохроматического излучения, что стало возможным только после появления лазера (рис. 2.49).

Рамановская спектроскопия является общепризнанным методом для определения химического состава и структуры веществ по уникальным низкочастотным колебаниям молекул или фононным спектрам кристаллов. Однако в реальных исследованиях часто возникает проблема выделения нужного колебательного сигнала на фоне шумов, что снижает качество измерений.

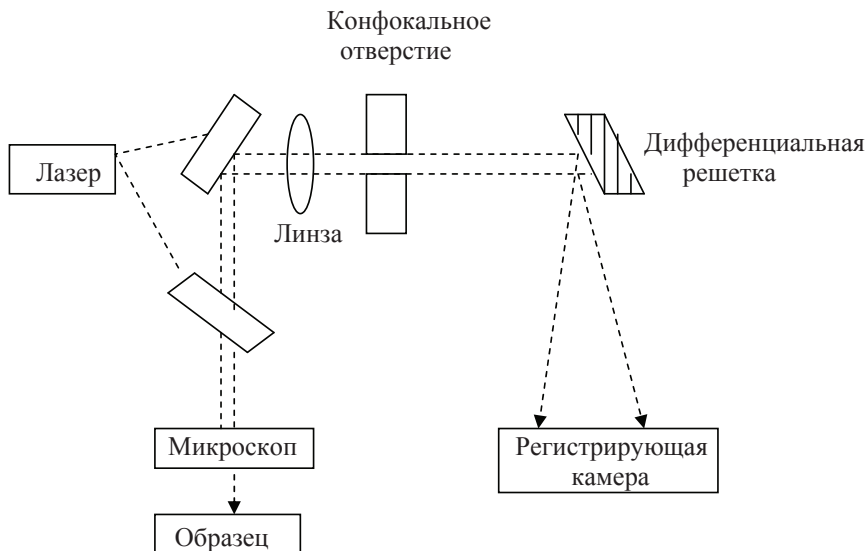


Рис. 2.49. Схема рамановского спектрометра

Рамановский спектрометр может быть дисперсионным или недисперсионным. Дисперсионные приборы содержат дифракционную решетку или призму, разделяющие пучки на цветовые составляющие. Недисперсионные приборы базируются на интерферометре Майкельсона и именуются рамановскими спектрометрами с преобразованием Фурье (FT-Raman).

В универсальных дисперсионных приборах используются двойные и тройные монохроматоры. В усовершенствованные рамановские спектрометры вводятся различные оптические элементы типа узкополосных фильтров, конфокальных диафрагм, микроскопов и поляризаторов.

Быстродействие рамановской спектроскопии позволяет исследовать изменения фазы образцов (аморфных или кристаллических), их размеров и механические напряжения в нанокристаллах. Более того, с помощью соответствующего математического аппарата можно по форме и положению пика полосы первого порядка рамановского рассеяния определить напряжение внутри нанокристалла, а также его размер и кристаллический коэффициент (отношение). Введение в спектрометр линз и других оптических приборов, например микроскопа и поляризатора, расширяет возможности использования рамановской спектроскопии.

Поскольку эта методика поставляет информацию о фазовых изменениях материала (вещества), размерах и механических напряжениях, она широко используется при калибровке наноструктур.

2.5.4. Радиоспектроскопия

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

С середины XX в. в связи с развитием радиотехники широкое применение получили радиоспектроскопические, в первую очередь магниторезонансные методы спектроскопии: ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия, являющаяся сейчас одним из основных методов установления и подтверждения пространственной структуры органических соединений), электронного парамагнитного резонанса, циклотронного резонанса, ферромагнитного и антиферромагнитного резонанса.

Рентгеновский структурный анализ — совокупность методов исследования атомной структуры вещества с помощью дифракции рентгеновских лучей. Применяется для рентгенодиагностики жидкостей и твердых тел.

Радиоспектроскопия — исследование вещества по спектрам поглощения их атомами, ионами и молекулами электромагнитных волн радиодиапазона (частота колебаний ниже $6 \cdot 10^{12}$ Гц).

Уровни сверхтонкой структуры обусловлены наличием собственных моментов (ядерных спинов) у атомных ядер. Разности энергий этих уровней очень малы: от десятимиллионных до сотых долей электронвольта (от тысячных до десятых долей обратного сантиметра). Переходы между такими уровнями лежат в основе группы указанных выше радиоспектроскопических (спин-резонансов) методов анализа.

Электронный парамагнитный резонанс — спектроскопический метод изучения вещества, открытый Е.П. Завойским в Казанском государственном университете в 1944 г. Метод основан на явлении резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле. Неспаренные электроны парамагнитных частиц ориентируются в постоянном магнитном поле так, что их собственный момент количества движения (спин) направлен либо по полю, либо против поля, чему соответствуют два энергетических уровня частицы. Расстояние между этими уровнями есть энергия зеемановского расщепления (т.е. расщепление спектральных линий в магнитном поле).

При действии на систему, содержащую парамагнитные частицы, переменного электромагнитного поля частоты, направленного перпендикулярно напряженности постоянного магнитного поля, индуцируются переходы электрона между зеемановскими уровнями. Поскольку на нижнем уровне число электронов больше, чем на верхнем, то и число переходов с нижнего уровня на верхний будет преобладать над числом обратных переходов. В результате происходит резонансное поглощение энергии электромагнитного поля, которое регистрируется радиоспектрометром.

Поглощение энергии излучения регистрируется в виде спектра ЭПР на экране осциллографа или на самописце. Обычно записывается первая производная от интенсивности линии поглощения. Предел обнаружения современных приборов достигает $5 \cdot 10^{10}$ частиц.

К веществам, у которых наблюдается сигнал ЭПР, относятся: органические и неорганические свободные радикалы; ионы с частично заполненными внутренними уровнями; атомы и молекулы с нечетным числом электронов; кристаллы, имеющие центры окра-

ски; металлы и полупроводники, содержащие электроны проводимости. Ограничением метода ЭПР является малое число объектов, доступных для исследования, поскольку большинство ионов металлов и органических веществ диамагнитно. Возможности метода расширяют за счет комплексообразования ионов с органическими лигандами, являющимися стабильными свободными радикалами (спин-меченые реагенты). В этом случае концентрацию диамагнитного иона определяют по парамагнетизму органической части компонентов соединения.

Метод ЭПР дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку, от микровключений. При этом формируется полная информация о данном ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. А кроме того, что очень важно, метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

Однако метод ЭПР дает возможность получить не только характеристику иона в кристалле, но и самого кристалла, особенностей распределения электронной плотности, кристаллического поля, ионности-ковалентности в кристалле и, наконец, просто диагностическую характеристику минерала, так как каждый ион в каждом минерале имеет свои уникальные параметры. В этом случае парамагнитный центр является своеобразным зондом, дающим спектроскопические и структурные характеристики своего микроокружения.

Наибольшее применение получили радиоспектрометры РЭ-1306 и ЭПР ВИГТ 421400.012 [47].

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Ядерная спектроскопия — область ядерной физики, в которой исследуются свойства ядер по изменению энергетического спектра, интенсивности и поляризации частиц, образующихся при радиоактивном распаде или ядерных реакциях.

Ядерный магнитный резонанс — это резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Явление ЯРМ было открыто в 1945–1946 гг. двумя независимыми группами ученых под руководством Ф. Блоха и Э. Перселла (США), которые в 1952 г. стали лауреатами Нобелевской премии.

Одни и те же ядра атомов в зависимости от окружения в молекуле формируют различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. Зная этот сдвиг, можно определить химическое строение веществ, конформацию молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.

Основой ЯМР является мощный магнит. В эксперименте, впервые осуществленном на практике Перселлом, образец помещался в стеклянную ампулу диаметром около 5 мм и заключался между полюсами сильного электромагнита. Затем для улучшения однородности магнитного поля ампулу начинали вращать, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливать. В качестве источника излучения использовался радиочастотный генератор высокой добротности. Под действием усиливающегося магнитного поля ядра, на которые был настроен спектрометр, начинали резонировать. При этом экранированные ядра резонировали на частоте чуть большей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксировалось радиочастотным мостом и затем записывалось самописцем. Частоту увеличивали до тех пор, пока она не достигала некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Так как идущие от моста токи были весьма малы, то снятием одного спектра не ограничивались, а делали несколько десятков проходов. Все полученные сигналы суммировались на итоговом графике, качество которого зависело от отношения сигнал-шум прибора.

В современных приборах ЯМР используется метод так называемой *импульсной спектроскопии* (PW), основанный на фурье-преобразованиях полученного сигнала. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля.

В импульсном варианте возбуждение ядер осуществляют не постоянной волной, а с помощью короткого импульса, продолжительностью несколько микросекунд, так как желательно, чтобы все ядра облучались одинаково. Для этого и используют «жесткие импульсы», т.е. короткие импульсы большой мощности.

Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на один-два порядка. Мощность достигает нескольких тысяч ватт.

В результате импульсной спектроскопии получают не обычный спектр с видимыми пиками резонанса, а изображение затухающих резонансных колебаний, в котором смешаны все сигналы от всех резонирующих ядер, — так называемый «спад свободной индукции». Для преобразования данного спектра используют фурье-преобразование, по которому любая функция может быть представлена в виде суммы множества гармонических колебаний.

Анализ с помощью ЯМР основан на следующих замечательных свойствах данного метода:

- сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы, лежат в строго определенных участках спектра;
- интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;
- ядра, лежащие через 1—4 связи, способны давать сигналы в результате так называемого расщепления.

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР). Квадруполь (от лат. *quadrum* — четырехугольник) представляет собой нейтральную систему из четырех электрических зарядов, образующих два одинаковых, но противоположно ориентированных диполя. Квадрупольный момент ядра определяет отклонение электрического заряда в атомном ядре от сферически симметричного.

Ядерный квадрупольный резонанс — это резонансное поглощение электромагнитной энергии в кристаллах, обусловленное переходами между энергетическими уровнями, образующимися в результате взаимодействия ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом, с электрическим кристаллическим полем. Указанный резонанс является частным случаем ядерного магнитного резонанса в кристаллах. Так называемый «чистый» ЯКР наблюдается в отсутствие постоянного магнитного поля.

Взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным внутренним электрическим полем кристалла приводит к появлению энергетических состояний, соответствующих различным ориентациям ядерного спина относительно кристаллографических осей. Радиочастотное магнитное поле, так же как и в случае с ЯМР, вызывает вынужденные магнитные дипольные переходы между этими состояниями, что обнаруживается как резонансное поглоще-

ние электромагнитной энергии. Так как энергия квадрупольного взаимодействия изменяется в широких пределах в зависимости от свойств ядра и структуры кристалла, то частоты ЯКР лежат в диапазоне от сотен килогерц и до тысяч мегагерц. Положение энергетических уровней не зависит от ориентации осей кристалла относительно прибора, что позволяет пользоваться поликристаллическими образцами. Аппаратура, применяемая для исследования ЯМР, принципиально не отличается от спектрометров ЯМР.

В зависимости от соотношения энергий квадрупольного взаимодействия ядра с полем и магнитного взаимодействия говорят о квадрупольном расщеплении линий ЯМР или о зеемановском расщеплении в ЯКР.

Метод ЯКР применяется для определения квадрупольных моментов ядер. С его помощью исследуются также симметрия и строение кристаллов, степень упорядоченности макромолекул и характер химической связи. Если при ЯМР структура кристаллов определяет только возмущения зеемановских уровней, приводящие к уширению и расщеплению линий, то при ЯКР структура кристалла определяет сами резонансные частоты. Для ЯКР характерна сильная зависимость ширины линий от наличия дефектов в кристалле. Измерение ширины линий позволяет исследовать внутренние напряжения, присутствие примесей и явления упорядочения в кристаллах.

Циклографический резонанс — связанное с квантовыми переходами носителей заряда резонансное поглощение электромагнитной энергии в полупроводнике или в металле, находящемся в постоянном магнитном поле.

2.5.5. Ядерные методы спектроскопии

Мессбауэровская спектроскопия магнитных наночастиц. Основной характеристикой электромагнитного излучения является его спектр, т.е. совокупность различных значений, которые может принять физическая величина. Спектр может быть непрерывным и дискретным. Электромагнитный спектр можно изобразить графически в виде кривой, отложив по оси абсцисс одну из величин, характеризующих энергию квантов, а по оси ординат — интенсивность излучения (в эмиссионных методах) или оптическую плотность (абсорбционность) в абсорбционных методах. Для измерения мощности, энергии и других характеристик излуче-

ния в спектроскопии обычно используются не фотометрические, а энергетические единицы. Фотометрические величины связаны с энергетическими через функцию видности. К основным измеряемым величинам относятся: энергетический поток, освещенность, яркость источника, интенсивность спектральных линий, экспозиция и ряд других.

Одной из разновидностей этой группы методов является *гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия*, основанная на явлении излучения и резонансного поглощения квантов атомными ядрами в твердых телах без потери части энергии на отдачу ядра. Эффект Мессбауэра позволяет наблюдать ядерное резонансное поглощение (рассеяние) со спектральными линиями естественной ширины, которая обычно лежит в интервале от 10^{-9} до 10^{-5} эВ.

В специальном случае, известном как *резонансная флуоресценция*, и поглощаемое, и испускаемое излучения обладают одинаковой энергией, длиной волны и частотой. При *резонансном электромагнитном излучении*, испускаемом системой связанных зарядов (например, атомов), его частота совпадает с частотой возбуждающего света.

Немецкий физик Р. Мессбауэр в 1958 г. добился резонансной флуоресценции гамма-лучей. (Гамма-излучение — это коротковолновое электромагнитное излучение с длиной волны менее 10^{-10} м, возникающее при распаде радиоактивных ядер и элементарных частиц материи.) Эффект Мессбауэра, названный *ядерным гамма-резонансом (ЯГР)*, состоит в том, что испускание и поглощение гамма-квантов атомными ядрами в твердом теле не сопровождаются изменением колебательной энергии тела. Ядерный гамма-резонанс позволяет генерировать гамма-лучи, длина волны которых постоянна с точностью до одной стотриллионной (10^{14}) доли, а также получать сведения о структуре вещества, что исключительно важно для проведения точных измерений гравитационного, электрического и магнитного полей малых частиц. Последнее и является предметом нанометрологии.

Возможности мессбауэровской спектроскопии положены в основу многочисленных неразрушающих методов изучения химического строения различных соединений, количественных исследований в химии комплексных соединений, в аналитической химии, катализе, археологии, биофизике, металлургии, радиационной химии, ядерной физике и геологии. Магнитные наночастицы

и их ансамбли широко применяются во многих областях науки и инженерии. В последнее время большое внимание уделяется как исследованию магнитных наночастиц из-за их необычных свойств, которые делают их привлекательными с точки зрения фундаментальных свойств, так и потенциальному применению в различных технологических областях, таких как средства магнитной записи информации, сенсоры на эффекте гигантского магнитосопротивления, магнитные затворы, магнитные холодильники, феррожидкости, электромагнитные экраны, биотехнология и медицина. Например, наночастицы магнитных оксидов железа (маггемит Fe_2O_3 и магнетит Fe_3O_4) используются в таких областях, как технология разделения отходов, целенаправленная доставка лекарств, гипертермическая обработка раковых клеток, магнитные накопители, фотонные кристаллы и др. Поэтому простые и экономичные методы воспроизводимого производства наночастиц различных материалов являются чрезвычайно важными для развития нанотехнологии.

Мессбауэровская спектроскопия ядер ^{57}Fe является исключительным методом для исследования наноструктурированных соединений железа. Этот метод, в отличие от рентгеновских, не ограничивается исследованием хорошо закристаллизованных материалов, он применим и к аморфным веществам, и к материалам с любым размером кристаллитов. Данный метод обеспечивает нас информацией не только о статических свойствах, но и о фазовом составе, кристаллической структуре, магнитных свойствах, суперпарамагнитной релаксации, диффузии, колебаниях атомом и др. Мессбауэровские методы контроля на разных этапах процесса приготовления наноструктурированных материалов и их эволюции при различных обработках могут быть успешно применены в нанотехнологии. Мессбауэровская спектроскопия может дать ценную информацию о суперпарамагнитном поведении наночастиц оксидов железа.

Большая часть атомов наночастицы находится на поверхности. Когда размер частицы становится меньше 10 нм в диаметре, структура и свойства поверхности начинают играть существенную роль. В этом случае мессбауэровская спектроскопия может дать селективную информацию о свойствах внутренней части и поверхности наночастиц.

В нанометрологии используются и другие, правда, менее распространенные принципы спектроскопии, такие как:

- *вакуумная спектроскопия* — спектроскопия коротковолновой ультрафиолетовой области и мягких рентгеновских лучей (длина волны от 200 до 0,4...0,6 нм, или от 2000 до 4...6 Å. Излучение в этом диапазоне длин волн сильно поглощается в воздухе;

- *инфракрасная спектроскопия* — область спектроскопии, включающая получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ИК-области спектра. Инфракрасные спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно — вследствие переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул;

- *микроволновая спектроскопия* — область радиоспектроскопии, в которой исследуются спектры веществ в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн (сверхвысокие частоты);

- *нейтронная спектроскопия* (нейтронная спектрометрия) — область ядерной физики, охватывающая исследования зависимости эффективного поперечного сечения взаимодействия нейтронов с атомными ядрами от энергии нейтронов;

- *бета-спектроскопия* (ядерная спектроскопия) — область спектроскопии, исследующая свойства ядер в разных состояниях в зависимости от изменения энергетического спектра, интенсивности, поляризации частиц, образующихся при радиоактивном распаде.

Перспективы наноспектрометрии состоят в развитии пяти основных ветвей атомной спектрометрии: абсорбционной, эмиссионной, масс-спектрометрической, флуоресцентной и ионизационной.

2.5.6. Электронная спектроскопия

Оже-спектроскопия основана на эффекте, открытом в 1925 г. французским физиком Пьером Оже в инертных газах. Суть этого явления в том, что если на одном из внутренних уровней энергии атома по каким-то причинам создается вакансия — дырка, то она быстро заполняется другим электроном атома, а лишняя, выделяющаяся при этом энергия передается еще одному электрону, который и «выстреливается» из атома (оже-электрон). Энергия этих электронов определяется природой испускающих атомов, а число электронов пропорционально количеству таких атомов. Поэтому оже-спектроскопия

позволяет проводить одновременно качественный и количественный анализ исследуемого вещества. Оже-электроны имеют энергию, которой едва хватает для прохождения твердого вещества толщиной в нескольких ангстрем. Следовательно, они несут информацию именно о приповерхностных слоях кристалла.

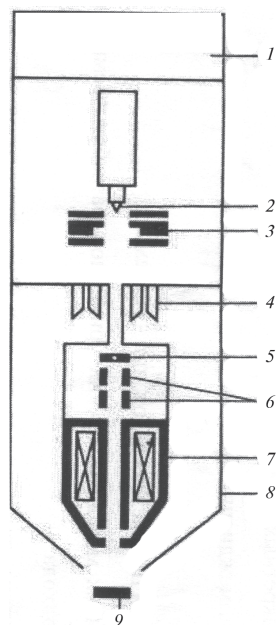
Таким образом, *оже-эффект* — это автоионизация возбужденного атома путем эмиссии электронов из атома при наличии в нем вакансий. Первичную вакансию в поверхностных атомах можно создать электронным, фотонным и ионным пучками. Соответственно различают электронную, фотонную и ионную оже-спектроскопии поверхности, первая из которых получила наибольшее распространение. Достигнутая на сегодня чувствительность, обеспечиваемая этим методом, позволяет регистрировать, например, адсорбированные на поверхности атомы в количествах, не превышающих доли процента от общего числа поверхностных атомов.

Растровые оже-электронные микроскопы (РОЭМ) — приборы, в которых при сканировании электронного зонда детектируются оже-электроны из глубины объекта, не превышающей 0,1...2 нм. При такой глубине зона выхода оже-электронов не увеличивается (в отличие от электронов вторичной эмиссии) и разрешение прибора зависит только от диаметра зонда. Прибор работает при сверхвысоком вакууме (10^{-7} ... 10^{-8} Па). Его ускоряющее напряжение около 10 кВ.

На рис. 2.50 представлено устройство РОЭМ. Электронная пушка состоит из гексаборид-лантанового или вольфрамового термокатода, работающего в режиме Шоттки, и трехэлектродной электростатической линзы. Электронный зонд фокуси-

Рис. 2.50. Схема растрового оже-электронного микроскопа:

1 — ионный насос; 2 — катод; 3 — трехэлектродная электростатическая линза; 4 — многоканальный детектор; 5 — апертурная диафрагма объектива; 6 — двухъярусная отклоняющая система для развертки электронного зонда; 7 — объектив; 8 — наружный электрод цилиндрического зеркального анализатора; 9 — объект



руется этой линзой и магнитным объектом, в фокальной плоскости которого находится объект. Сбор оже-электронов производится с помощью цилиндрического зеркального анализатора энергии, внутренний электрод которого охватывает корпус объектива, а внешний примыкает к объекту. С помощью анализатора, дискриминирующего оже-электроны по энергиям, исследуется распределение химических элементов в поверхностном слое объекта с субмикронным разрешением. Для исследования глубинных слоев прибор оснащается ионной пушкой, с помощью которой удаляются верхние слои объекта методом ионно-лучевого травления.

Дифракция медленных электронов основана на фундаментальном свойстве материи — волновом характере движения частиц. Этот метод служит аналогом рентгеноструктурного анализа, применяемого для исследования кристаллической структуры в объеме вещества.

При дифракции на кристалле электроны малых энергий способны проникать лишь в поверхностные слои. Поэтому исследование дифракции таких электронов на регулярно расположенных атомах предоставляет сведения о структуре поверхности. Это помогает использовать дифракцию медленных электронов как чувствительный метод наблюдения поверхностных структурных превращений.

В последнее время все большую популярность приобретают комбинированные методы исследования поверхности. Например, электронная оже-спектроскопия образца производится практически одновременно с рассеянием на нем медленных электронов, а также ионов, атомов и рентгеновских лучей. Поэтому вакуумная камера, в которую помещается образец, обычно имеет множество вводов и позволяет использовать сразу несколько зондирующих агентов.

Фотолюминесцентная спектроскопия (ФЛС) — простая, разносторонняя, бесконтактная, неразрушающая методика исследований электронной структуры материалов, используемая при изучении полупроводников, особенно тех, что применяются в оптоэлектронных приборах.

Фотолюминесценция (ФЛ) основана на облучении изучаемого кристалла фотонами с энергиями, превышающими энергию ширины его запрещенной зоны. Поток фотонов направляется на образец, где он поглощается и передает избыточную энергию материалу в процессе возбуждения фотолюминесценции. Эта избыточная энергия может претерпеть диссипацию внутри образца и породить люминесценцию, которая в случае так называемого «фотовозбуждения»

именуется фотолюминесценцией. Интенсивность и спектральный состав излучения фотолюминесценции являются величинами, характеризующими важнейшие свойства материала. Фотовозбуждение порождает электронно-дырочные пары внутри материала, перемещающиеся в зоны разрешенных возбужденных состояний.

Фотолюминесценция — это процесс спонтанного излучения при оптическом возбуждении (накачке) материала. Поскольку накачка является оптической, т.е. бесконтактной, то необходимости в электрических контактах и соединениях нет и возможно применение высококорезистивных материалов. Более того, ФЛ можно использовать фактически для исследования любой поверхности при любых условиях окружающей среды, а также при изучении множества параметров материала, например электрических свойств образца и дискретных электронных состояний. Характерные особенности эмиссионного спектра могут быть использованы для идентификации поверхностных, пограничных и примесных уровней, а также при измерении разупорядоченности сплавов и шероховатости поверхности. Интенсивность ФЛ сигнала (ФЛС) позволяет судить о качестве поверхностей и границ их разделов. Поскольку фотолюминесценция сигнала нечувствительна к давлению в камере, где расположен образец, то свойства поверхности можно изучать при относительно высоком давлении.

Типичная ФЛ-установка состоит из трех основных частей: источника излучения, обеспечивающего возбуждение; дьюара для размещения образцов при низких температурах; приемника для сбора фотонов, излучаемых образцом, и устройства обработки получаемой информации (рис. 2.51).

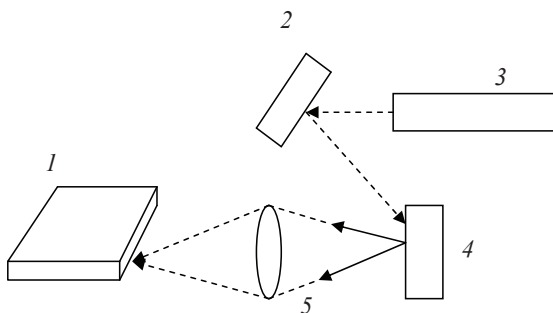


Рис. 2.51. Структурная схема типичной ФЛ-установки:

1 — монохроматор; 2 — зеркало;
3 — источник возбуждения (накачка); 4 — образец; 5 — линзы

Электролюминесцентная спектроскопия (ЭЛС). Явление электролюминесценции (ЭЛ) было обнаружено в 1936 г. Г. Дестиау, когда он открыл люминофоры, светившиеся при высокой напряженности порядка — 10 кВ/см электрического поля. Электролюминесценция отличается от фотолюминесценции процессом возбуждения: в ФЛ рождение и рекомбинация электронно-дырочных пар происходит за счет оптического возбуждения (накачки) материала, в то время как в ЭЛ те же процессы нуждаются в электрическом возбуждении. Процессы излучения света в ЭЛ те же, что и в ФЛ, т.е. излучение фотона имеет место при переходе электрона с верхнего энергетического уровня на нижний. Это случается при переходах из зоны проводимости в валентную зону, в примесные состояния или из донорского уровня в акцепторный.

В ЭЛ носители могут быть возбуждены тремя способами: электрической ионизацией внутри кристалла; инъекцией носителей или накоплением (аккумуляцией) носителей в определенной точке кристалла, т.е. увеличением их концентрации путем пропускания тока.

Аппаратура ЭЛ идентична аппаратуре ФЛ, но с дополнением системы электрических измерений. Измерения можно проводить как при комнатной, так и при криогенной (отрицательной) температуре. Головка криостата закрепляется на 3D-микропозиционирующем устройстве и имеет выходное окно для пропускания испускаемого излучения в монохроматор.

Электролюминесценция играет важную роль в исследованиях электрических свойств электронных приборов в нанометрическом диапазоне. Она позволяет понять механизмы излучения света приборами на основе нанокристаллов.

2.5.7. Рентгеноспектроскопия

Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФС). Рентгеновское излучение — это электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на энергетической шкале между ультрафиолетовым и гамма-излучением (соответствует длинам волн от 10^{-14} до 10^{-8} м).

Спектральный рентгеновский анализ — элементный анализ вещества по его рентгеновским спектрам с использованием закона Мозли. Закон Мозли (1913 г.) устанавливает зависимость частоты характеристического рентгеновского излучения от атомного номера химического элемента, позволяя тем самым однозначно определить атомный номер любого химического элемента.

Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия была разработана в середине 1920-х годов М. Сегбаном (с соавторами), за что он был удостоен Нобелевской премии в области физики в 1924 г. Первоначально эта методика именовалась электронной микроскопией для химического анализа. В дальнейшем, по мере развития других методик электронной микроскопии, РФС получила широкое распространение для исследований поверхностей. На поверхность материала направляется пучок рентгеновского излучения. Это приводит к эжекции электронов с различными энергиями. Они покидают образец и попадают в электронный спектрометр, регистрирующий эмитированные электроны с последующим анализом в зависимости от их кинетической энергии.

Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия широко применяется при изучении атомного состава поверхности вещества и окружающей ее химической среды (например, сил сцепления атомов или окисления поверхности), состоящей из любых элементов, кроме водорода и гелия. Следовательно, РФС является одной из основных методик исследований наноструктурированных материалов, у которых наноэффекты активно проявляются на поверхности.

Несмотря на то что рентгеновские лучи могут проникать в глубь вещества на десятки микрометров, эжектируемые электроны, достигающие анализатора, эмитируют из верхнего слоя толщиной в десятки ангстрем. При взаимодействии падающего фотона с электроном, обладающим энергией связи E_b и находящимся на внутренней оболочке (основном уровне) атома, возникает фотоэлектрический эффект, но только при условии, что энергия фотона превышает E_b . Рентгеновское характеристическое излучение регистрируется кристаллическим (волноводисперсным) и полупроводниковым (энергодисперсным) спектрометрами, которые взаимно дополняют друг друга. В первом случае рентгеновское излучение после отражения кристаллом спектрометра попадает в газовый пропорциональный счетчик, а во втором — рентгеновские кванты возбуждают сигналы в полупроводниковом охлаждаемом (для снижения шума) детекторе из кремния, легированного литием, или из германия. После усиления сигналы спектрометров могут быть поданы на модулятор ЭЛТ и на ее экране возникнет картина распределения того или иного химического элемента по поверхности объекта.

На РЭМ, оснащенный рентгеновскими спектрометрами, производят локальный количественный анализ: регистрируют число

импульсов, возбуждаемых рентгеновскими квантами от участка, на котором остановлен электронный зонд. Кристаллический спектрометр с помощью набора кристаллов-анализаторов с различными межплоскостными расстояниями дискриминирует с высоким спектральным разрешением характеристический спектр по длинам волн. Полупроводниковый спектрометр дискриминирует рентгеновские кванты по их энергиям и регистрирует одновременно все элементы. Его спектральное разрешение ниже, чем у кристаллического спектрометра, однако выше чувствительность. Имеются и другие преимущества: быстрая выдача информации, простая конструкция, высокие эксплуатационные характеристики.

Отражательная способность рентгеновского излучения образцом основана на интерференции лучей от различных границ раздела, в то время как дифракция рентгеновских лучей возникает в результате интерференции их части, дифрагировавшей на элементах периодической кристаллической решетки.

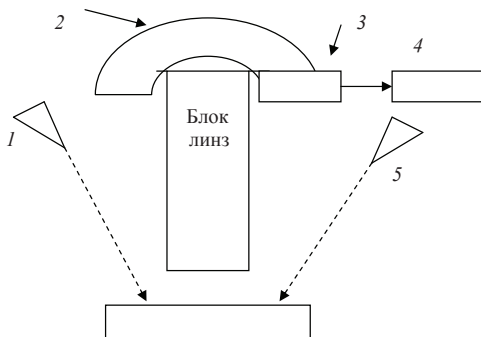
Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия требует наличия сверхвысокого вакуума для предохранения поверхности от загрязнения и увеличения длины свободного пробега эмитировавших электронов. Загрязнения опасны прежде всего потому, что из-за высокой чувствительности РФС они сильно влияют на получаемый эмиссионный спектр.

Установка РФС содержит источник рентгеновского излучения, анализатор и детектор (приемник) электронов. Для профилирования глубины в состав аппаратуры вводятся ионный инжектор (ионная пушка) и анализаторы отклоняющего типа, разделяющие электроны с определенными энергиями по различным траекториям на их пути к детектору (рис. 2.52).

Существует несколько типов анализаторов с различной геометрией взаимного расположения их составных частей. Наиболее известны цилиндрический зеркальный анализатор, 127° -ный анализатор и концентрический полусферический анализатор, который используется чаще всего. Он состоит из двух концентрических металлических полусфер. Между ними создается разность потенциалов и образуется электрическое поле, в которое инжектируют электроны, направляемые в промежуток между полусферами. Высокоскоростные электроны бомбардируют наружную полусферу, а медленные притягиваются внутренней полусферой. В результате только электроны, обладающие энергией в определенном узком

Рис. 2.52. Измерительная схема РФС :

- 1 – источник рентгеновского излучения;
 2 – полусферический анализатор;
 3 – детектор;
 4 – регистратор;
 5 – ионная пушка



диапазоне ее значений (энергией пролета, pass energy), пролетают вдоль всей полуокружности и попадают на детектор.

Высокоэнергетические ионы из ионного инжектора бомбардируют поверхность образца, предназначенного для проведения анализа. В результате для очистки поверхности от загрязнений или глубинного профилирования удаляются несколько монослоев. Источником образования ионов служит инертный газ (обычно аргон).

Полученные в результате столкновений с электронами положительно заряженные распыленные ионы ускоряются с энергиями в диапазоне 0,5...10 кэВ и фокусируются на поверхности образца, производя ее протравливание для последующего анализа по глубине.

В настоящее время РФС является наиболее широко применяемой методикой детального изучения поверхностей наноструктур, позволяющей получать информацию о концентрации атомов и разновидностях химических сред на анализируемой поверхности наноструктуры. Однако аппаратура, работа с ней и обработка полученных данных требуют большого внимания. Методика очень полезна в нанотехнологии, так как уменьшение размеров увеличивает важность и значимость роли поверхностей. Ионный инжектор позволяет проводить изучение глубинных профилей. Более того, РФС дает возможность со значительно большей точностью определять параметры тонких пленок. Эта методика весьма полезна при изучении поверхностей нанопорошковых образцов материалов.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия. Метод рентгеновской флуоресценции — неразрушающий метод для измерения толщины пленок, основанный на рентгеновском спектре.

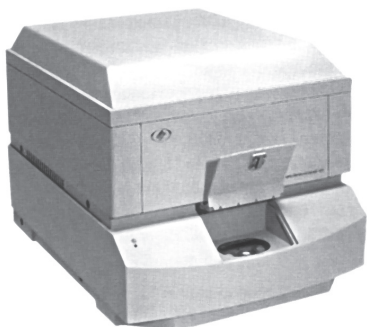


Рис. 2.53. Рентгенофлуоресцентный спектрометр «Спектроскан»

Наибольшее распространение получили рентгенофлуоресцентные спектрометры «Спектроскан» (рис. 2.53). Эти современные высокотехнологичные приборы предназначены для экспресс-анализа элементного состава любых веществ. С их помощью определяется содержание элементов в воде, нефти и нефтепродуктах, минеральных маслах, горных породах, рудах, сплавах и т.д.

Основные особенности и преимущества этого прибора следующие:

- анализируются любые вещества — твердые, жидкие, порошкообразные (осажденные на фильтры), пленки;
- содержание всех необходимых элементов определяется из одной пробы;
- приборы имеют высокую чувствительность — нижний предел обнаружения от 0,0001% (1 ppm);
- использование волно- и/или энергодисперсионного измерительного канала обеспечивает наилучшую разрушающую способность — разделение аналитических линий во всем диапазоне измерений;
- уникальная светосильная схема обеспечивает высокую скорость счета и экспрессность анализа;
- процедура анализа полностью автоматизирована — всем процессом измерений — от смены образцов до вывода результатов — управляет персональный компьютер;
- современное программное обеспечение в среде Windows и мощная математическая поддержка позволяют проводить качественный и количественный анализ, а также безэталонный анализ методом фундаментальных параметров;
- осуществляется диагностика ошибочных ситуаций в процессе выполнения анализов;
- приборы надежны, просты в обслуживании и абсолютно безопасны, имеют низкое энергопотребление. Освобождены от реги-

страции в органах Санэпиднадзора как источники ионизирующего излучения;

- отсутствуют внешние системы охлаждения и системы газовой прокачки измерительных каналов;
- разработанные и аттестованные Госстандартом методики выполнения измерений обеспечивают процедуру и результаты измерений, соответствующие ГОСТам и международным стандартам ISO.

Прибор позволяет контролировать состав материалов в ходе технологического процесса и в конечном продукте, а также проводить неразрушающий контроль деталей машин и механизмов, входной контроль сплавов, определять состав и толщину пленок и покрытий.

В серию спектрометров входят «Спектроскан МАКС-GV», «МАКС-G» и «МАКС-GF2E». Это наиболее универсальные и совершенные приборы серии. Сканирование по спектру и высокая разрешающая способность пяти кристаллов-анализаторов исключают наложение близких спектральных линий разных элементов и необходимость их математического разделения, правильно учитывается фон. Все это повышает точность и достоверность анализа.

Образцы при измерениях расположены вне вакуума, что позволяет без специальной пробоподготовки и шлюзования анализировать вещества как в твердом, так и в порошкообразном и жидком состояниях. Автоматическое пробозагрузочное устройство на 16 проб имеет два гнезда с вращением для повышения представительности анализа неоднородных образцов.

Конструктивно спектрометр состоит из трех блоков: спектрометрического блока, высоковольтного источника питания и вакуумного насоса.

Определенный интерес для технического оснащения нанометрологии представляют рентгеновские методы EXAPS¹- и XANES²-спектроскопии.

EXAPS-спектроскопия — метод, основанный на анализе зависимости значения коэффициента поглощения вблизи края поглощения химического элемента, входящего в состав исследуемого ве-

¹ EXAPS от англ. Extended X-ray Absorption Fine Structure — протяженная структура края рентгеновского поглощения.

² XANES от англ. X-ray Absorption Near-Edge Structure — структура (спектр) рентгеновского поглощения вблизи края поглощения.

щества, в области энергий до 100...150 эВ выше края поглощения. Для получения EXAFS спектров обычно используют синхротронное излучение.

XANES-спектроскопия — метод, основанный на анализе зависимости значения коэффициента поглощения вблизи края поглощения химического элемента, входящего в состав исследуемого вещества, в области энергий не более 50 эВ выше края поглощения. Для получения XANES-спектров обычно используют синхротронное излучение.

2.5.8. Лазерная спектроскопия

Рассматривая задачи метрологического обеспечения измерений спектральных характеристик лазеров [42], можно отметить, что создание лазеров с управляемыми параметрами излучения (частотой, спектром, длительностью и мощностью импульса) открыло новый этап в развитии спектроскопии высокого разрешения. Лазер становится универсальным инструментом при решении научных и прикладных спектроскопических задач, причем коренным образом изменяются методы и схемы спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Наряду с классической спектроскопией интенсивно развивается ее новая область — *лазерная спектроскопия*.

Основные методы и область применения лазерной спектроскопии, лазеры с перестраиваемой частотой и их характеристики, требования к спектральной аппаратуре постоянно меняются и ужесточаются.

Лазерная спектроскопия внутри доплеровского контура с использованием лазеров с перестраиваемой частотой позволяет выявить тонкую и сверхтонкую структуру линии поглощения, скрытую доплеровским уширением, а также провести прецизионные измерения естественной ширины и времени жизни уровней вращательных постоянных молекул. Возможность высокоточной настройки на центр доплеровского контура линии открывает еще одно интересное и важнейшее применение этого метода — разделение изотопов, стимулирование и селективное управление химическими реакциями.

Высокое разрешение спектров поглощения, обеспечиваемое лазерами с перестраиваемой частотой, дает возможность определить самое главное для газовой среды — модель столкновений и величины, характеризующие элементарные акты столкновений, а также вращательные и центробежные постоянные, электрические характеристики атомов и молекул. Имея эти данные, можно с высо-

кой точностью решать прямую спектроскопическую задачу, практическая реализация которой, например для газодинамики и атмосферной оптики, имеет большое значение.

На основе лазеров с перестраиваемой частотой и управлением другими параметрами излучения в настоящее время уже разработано несколько вариантов спектрометров линейной и нелинейной лазерной спектроскопии для исследования тонкой и сверхтонкой структуры спектров поглощения веществ, а также приборы для атомного и молекулярного флуоресцентного анализа.

Для решения задач линейной спектроскопии высокого разрешения с успехом применяются маломощные лазеры с малой шириной линии люминесценции и спектра излучения (менее 100 кГц), перестройка частоты излучения которых осуществляется смещением линии люминесценции. К таким лазерам относятся полупроводниковые лазеры на тройных соединениях и лазеры на спиновых переходах.

При решении комплексных задач линейной, нелинейной и нестационарной спектроскопии эффективно использование лазеров, модификация конструкции резонатора которых позволяет сочетать мобильное изменение параметров излучения — частоты, ширины спектра, длительности и мощности импульса — с вариацией спектроскопических методов, обеспечивающих широкий диапазон чувствительности, например, к поглощению. В этом отношении представляют несомненный интерес лазеры с широким контуром усиления в сочетании с адсорбционным и оптико-акустическим методами, методом анализа спектра поглощения по тушению генерации лазера и методом спектроскопии внутри доплеровского контура. Такое сочетание обеспечивается скоростным свипированием частоты в процессе генерации, возможностью смены методов в ходе эксперимента, широким динамическим диапазоном чувствительности к поглощению ($1 \dots 10^{-11} \text{ см}^{-1}$), перестройкой в широких пределах длительности импульса и мощности излучения. Указанные возможности представляют жидкостные, твердотельные, газовые лазеры высокого давления, а также параметрические генераторы света.

Управление спектрально-кинематическими характеристиками излучения лазеров этих типов осуществляется введением в резонатор диспергирующих элементов — призм, интерферометров различных типов, поглощающих селекторов, поляризационных фильтров или их комбинаций. Практически при использовании активных

сред с широким контуром усиления и соответствующего нелинейного преобразования частоты когерентное излучение может быть получено на любой частоте видимого и инфракрасного диапазонов.

Эффективность использования методов лазерной спектроскопии в спектроскопических исследованиях и практических приложениях зависит от состояния измерений и контроля за параметрами лазерного излучения, и в первую очередь спектрального состава и генерируемой длины волны. Для решения большого круга спектроскопических задач частоту и ширину спектра излучения нужно измерять с относительной погрешностью 10^{-7} . В отдельных случаях это значение должно быть уменьшено до $10^{-8} \dots 10^{-9}$, что находится на уровне предельной точности абсолютных измерений длин волн. При решении ряда прикладных задач требования к точности значительно ниже ($10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-7}$).

Метрологическое обеспечение перестраиваемых лазеров требует нового подхода и к спектрометрии их частот. Если для лазеров с узкой шириной линии люминесценции (например, газовых), положение которой на шкале указано с точностью 10^6 , достаточно производить относительные измерения спектра (частотные интервалы и относительные интенсивности генерируемых частот), то неопределенность линии генерации перестраиваемых лазеров делает в большинстве случаев необходимым абсолютную привязку спектра излучения к шкале длин волн.

Таким образом, перед приборостроителями и метрологами ставятся новые задачи. Во-первых, нужно создать новый вид спектральной аппаратуры, отвечающей поставленным выше требованиям. Во-вторых, следует разработать поверочную схему, предусматривающую соподчиненность существующих эталонов и вновь разрабатываемых рабочих и образцовых средств измерений, а также методику передачи единицы длины волны во всех звеньях схемы.

2.6. Хроматография в наноизмерениях

2.6.1. История и классификация методов хроматографии

Хроматография (от греч. *chroma* — цвет) — метод разделения и анализа смесей веществ с целью изучения физико-химических свойств этих веществ. Основан на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через подвижную.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают однородным (без примесей).

Принципиальное отличие хроматографических методов от других физико-химических методов анализа — это возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси могут быть идентифицированы (установлена природа) и количественно определены (масса, концентрация) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

Метод хроматографии был впервые применен русским ученым-ботаником М.С. Цветом в 1900 г. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция, для разделения пигментов растительного происхождения. Первое сообщение об этом было сделано 30 декабря 1901 г. в С.-Петербурге. В 1910–1930 гг. метод был незаслуженно забыт и практически не развивался.

В 1941 г. А. Мартин и Р. Синдж разработали новую разновидность хроматографии, в основу которой легло различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Метод получил название *распределительной хроматографии*. За разработку метода в 1952 г. они были удостоены Нобелевской премии по химии.

С середины XX в. хроматография интенсивно развивается и становится одним из основных методов наноизмерений. Исключительное значение имело создание сотрудником фирмы «Перкин-Эльмер» М. Голеем (США) капиллярного варианта хроматографии (1956 г.), в котором сорбент наносится на внутренние стенки капиллярной трубки, что позволяет анализировать микроколичества многокомпонентных смесей.

В конце 1960-х годов резко возрос интерес к *жидкостной хроматографии*. Появилась высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Этому способствовало создание высокочувствительных детекторов и новой аппаратуры. В настоящее время ВЭЖХ занимает ведущие позиции среди других методов хроматографии.

Современный этап в развитии ионообменной хроматографии начался в 1975 г., когда Г. Смол, Т. Стивенс и У. Бауман (США) предложили новый аналитический метод, названный *ионной хроматографией* (вариант высокоэффективной ионообменной хроматографии).

Явление хроматографии связано с разделением субстанции на компоненты. Разделение смеси не вызывает особых трудностей, если ее компоненты находятся в различных фазах, и существенно осложняется, если компоненты смеси образуют одну фазу. В этом случае приходится изменять агрегатное состояние отдельных компонентов (например, добиваться их выпадения в осадок) либо применять химические или физические методы разделения. В основе последних лежат кинематические явления или фазовые равновесия.

Такие широко известные методы разделения, как дистилляция, кристаллизация, экстракция и адсорбция, основаны на изменении фазовых равновесий. В этих процессах молекулы веществ, образующих смесь, переходят через границу раздела, стремясь к такому распределению между фазами, при котором в каждой из них устанавливается постоянная равновесная концентрация. Если свойства компонентов исследуемой смеси близки, то достаточная степень разделения достигается лишь многократным повторением элементарного акта разделения.

Более полного разделения можно достичь, если на эффект, вызываемый многократным установлением фазовых равновесий, наложить действие кинематического фактора. В тех случаях, когда используются кинематические явления (например, при молекулярной дистилляции), через поверхность раздела фаз и лишь в одном направлении переносятся молекулы только одного вещества. Если разделение смеси производить в таких системах, в которых одна из фаз (подвижная) перемещается относительно другой (неподвижной), то улавливание и удаление молекул, покидающих поверхность раздела фаз, осуществляются благодаря постоянному перемещению подвижной фазы. Если в качестве неподвижной фазы взять мелкоизмельченный сорбент и наполнить им трубку (стеклянную или металлическую), а движение подвижной фазы (жидкости или газа) осуществлять за счет перепада давления на концах этой трубки, то последняя будет представлять собой хроматографическую колонку, в которую будет поступать разделяемая смесь веществ вместе с потоком подвижной фазы. При контакте с поверхностью неподвижной фазы каждый из компонентов разделяемой смеси распределяется между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с его свойствами, например адсорбируемостью или растворимостью.

Итак, *хроматографией* следует называть процесс, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента

в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Хроматографический процесс осуществляется при сорбционном распределении вещества между двумя фазами, одна из которых перемещается относительно другой. Состав смеси, покидающей хроматографическую колонку, непрерывно изменяется.

Термин «хроматография» имеет три значения и используется для обозначения специального раздела химической науки, процесса и метода:

- *хроматография* — наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;

- *хроматография* — процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц;

- *хроматография* — метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различиях в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

К настоящему времени разработано множество видов хроматографических техник: колоночная, тонкослойная, бумажная, ионообменная, весь спектр электрофоретических методов, аффинная хроматография, высокоэффективная жидкостная, сверхкритическая жидкостная и, наконец, газовая. Классификация видов хроматографии приведена на рис. 2.54.

При расшифровке классификации используется ряд терминов и пояснений:

- *колонка* — содержит хроматографический сорбент, выполняет функцию разделения смеси на индивидуальные компоненты;

- *элюент* — подвижная фаза: газ, жидкость или (реже) сверхкритический флюид;

- *хроматограмма* — результат регистрирования зависимости концентрации компонентов на выходе из колонки от времени;

- *детектор* — устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки;

- *хроматограф* — прибор для проведения хроматографии.

- Распределительная
- Ионообменная
- Адсорбционная
- Эксклюзионная
- (молекулярно-ситовая)
- Гель-хроматография
- Осадочная хроматография
- Адсорбционно-комплексобразовательная
- Газовая хроматография
 - газожидкостная
 - газотвердофазная
- Жидкостная хроматография
 - жидкостно-жидкостная
 - жидкостно-твердофазная
 - жидкостно-гелевая
- Сверхкритическая флюидная хроматография

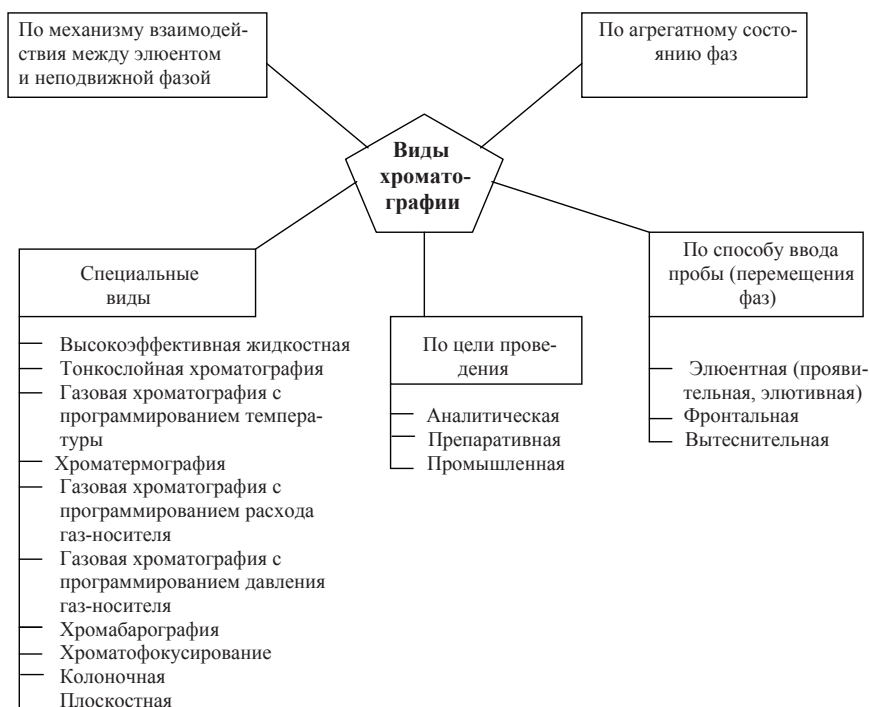


Рис. 2.53. Классификация видов хроматографии

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбируемости разделяемых веществ адсорбентом (твердое тело с развитой поверхностью); *распределительная* — на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесенная на твердый макропористый носитель) и элюен-

те, *ионообменная* — на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами разделяемой смеси, *эксклюзионная* (молекулярно-ситовая) — на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель), и наконец, *осадочная* — на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твердой неподвижной фазе.

В соответствии с агрегатным состоянием элюента различают хроматографию:

- газовую;
- жидкостную или высокоэффективную жидкостную.

Газовая хроматография (ГХ) — универсальный метод анализа различных веществ, характеризующийся высокими значениями чувствительности и скорости измерения, а также низкой себестоимостью. Данный метод широко используется для анализа состава и качества природного и попутного газов, промышленных газов, различных токсикантов в воздушной и водной среде, газовых сред атомных электростанций, трансформаторных масел, биологических жидкостей и тканей организма человека на содержание алкоголя, наркотических и лекарственных веществ, качества растительного и животного масел, а также при контроле технологического процесса.

Жидкостная хроматография (ЖХ) используется для анализа, разделения и очистки синтетических полимеров и химических соединений. Применение высокочувствительных детекторов позволяет работать с очень малыми количествами веществ ($10^{-11} \dots 10^9$ г), что исключительно важно в биологических исследованиях и наноисследованиях.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография бывает газоадсорбционной (неподвижная фаза — твердый адсорбент) и газожидкостной (неподвижная фаза — жидкость), а жидкостная хроматография — жидкостно-адсорбционной (или твердожидкостной) и жидкостно-жидкостной.

Элюентная хроматография — наиболее часто используемый вариант проведения аналитической хроматографии. Анализируемую смесь вводят в поток элюента в виде импульса. В колонке смесь разделяется на отдельные компоненты, между которыми находятся зоны подвижной фазы.

При *фронтальной хроматографии* смесь непрерывно подают в колонку, при этом на выходе из колонки только первый, наименее удерживаемый компонент можно выделить в чистом виде.

Остальные зоны содержат два и более компонентов. Родственный метод — твердофазная экстракция (сорбционное концентрирование).

При *вытеснительной хроматографии* в колонку после подачи разделяемой смеси вводят специальное вещество—вытеснитель, которое удерживается сильнее любого из компонентов смеси. Образуются примыкающие друг к другу зоны разделяемых веществ.

Различают *колоночную* и *плоскостную хроматографию*.

В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки — колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления. Разновидность колоночной хроматографии — *капиллярная*, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки.

Плоскостная хроматография подразделяется на *тонкослойную* и *бумажную*. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая пленка наносятся на стеклянную или металлическую пластинки; в бумажной хроматографии применяют специальную хроматографическую бумагу. Хроматография используется для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений. Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых *хроматографами*, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант.

Хроматографы предназначены для анализа и препаративного (в том числе промышленного) разделения смесей веществ. При анализе разделенные в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство — детектор, регистрирующее их концентрации во времени. Построенную по результатам выходную кривую называют *хроматограммой*. Для качественного хроматографического анализа определяют время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента из колонки при данной температуре и использовании определенного элюента.

Для количественного анализа определяют высоты или площади хроматографических пиков с учетом коэффициентов чувствительности применяемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

В некоторых случаях для идентификации веществ используется сочетание хроматографии с другими физико-химическими и физическими методами, например с масс-спектрометрией, ИК-, УФ-спектроскопией и др. Для расшифровки хроматограмм и выбора условий проведения опыта применяют ЭВМ.

Основные достоинства хроматографического анализа:

- экспрессность, высокая эффективность, возможность автоматизации и получение объективной информации;
- сочетание с другими физико-химическими методами;
- широкий интервал концентраций соединений;
- возможность изучения физико-химических свойств соединений;
- возможность проведения качественного и количественного анализов;
- применение для контроля и автоматического регулирования технологических процессов.

Таким образом, хроматография включает группу аналитических методов, применяемых для разделения смесей соединений на основании определенных физических свойств отдельных веществ. Принцип, лежащий в основе процесса, — избирательное распределение компонентов смеси между двумя несмешивающимися фазами: подвижной и неподвижной. Неподвижной фазой могут быть твердое вещество или жидкость, закрепленная на пористом носителе, а подвижной — жидкость или газ.

2.6.2. Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография — это современный аналитический и препаративный метод, позволяющий решать множество задач в различных областях, в том числе определять уровень различных органических соединений. Также возможно определение чистоты и качества соединений. Среди множества моделей наилучшие метрологические характеристики имеют:

- изократические ВЭЖХ системы «Стайер»;
- градиентные ВЭЖХ системы «Стайер»;
- ионные хроматографические системы «Стайер».

Принцип жидкостной хроматографии состоит в разделении компонентов смеси, основанном на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна.

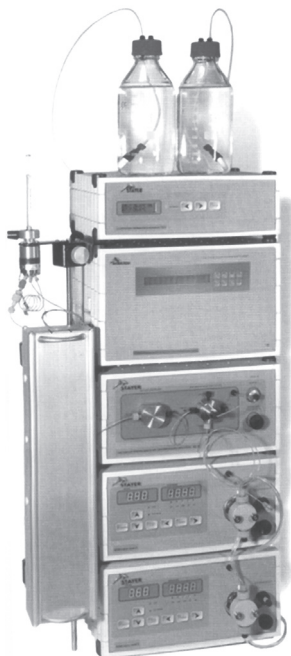


Рис. 2.55. Хроматограф жидкостный градиентный «Стайер»



Рис. 2.56. Хроматограф жидкостный ионный «Стайер»

Хроматограф жидкостный градиентный «Стайер» (рис. 2.55) предназначен для исследований сложных смесей органических соединений в том случае, когда невозможно подобрать условия удовлетворительного разделения всех компонентов в изократическом режиме. Прибор с успехом может применяться как для рутинных анализов, так и для выполнения сложных научных исследований.

Процесс смешения компонентов и формирования профиля градиента происходит в зоне высокого давления и обеспечивает высокую (не ниже 2%) воспроизводимость смешения фаз – важнейший показатель качества этих приборов.

Широко распространены также жидкостные ионные хроматографы «Стайер» (рис. 2.56) и «Стайер-А».

Хроматографы ионные серии «Стайер» представляют собой модульные хроматографические системы с кондуктометрическим детектированием, реализующие возможность работы как в одно-, так и в двухколоночном варианте ионной хроматографии. Системы поставляются в полимерном исполнении, исключая влияние металлических материалов на результаты анализа и обеспечивающем высокую коррозионную стойкость оборудования. Управление модулями систем осуществляется с клавиатур модулей, а сбор, обработка и хранение хроматографических данных – с помощью программно-аппаратного комплекса МультиХРОМ для Windows.

В высокоэффективных жидкостных хроматографах «Стайер» реализован один из самых точных методов анализа качества различных сред.

«Сердце» хроматографа — хроматографическая колонка. Существуют два основных типа колонок: насадочные и капиллярные. Насадочные колонки представляют собой стеклянные или металлические трубки длиной от 1 до 5 м со внутренним диаметром от 1,5 до 5 мм. Они заполнены «насадкой» — твердой основой с нанесенной на нее неподвижной фазой. В качестве твердой основы используются различные пористые вещества, на поверхности которых должна образовываться тончайшая пленка неподвижной фазы.

В случае капиллярной колонки можно использовать саму стенку колонки как твердую основу. Технология изготовления капиллярной колонки — это нанесение на стенку длинного капилляра из кварцевого стекла (как правило, до 30 м) тончайшего слоя неподвижной фазы. Эта технология позволила существенно улучшить параметры разделения смесей. У капиллярных колонок предпочтение отдают малым диаметрам (0,25 мм).

Колонки для жидкостной хроматографии позволяют проводить разделение различных веществ, входящих в состав образца, за счет их физико-химических взаимодействий с сорбентом колонки. Широкий выбор колонок со специфическими селективными свойствами и разнообразной геометрией дает возможность выполнять анализ объектов любой сложности. Существует большое количество типов и размеров колонок. Каждая колонка подвергается индивидуальному тестированию и сопровождается паспортом качества. Колонки могут быть укомплектованы защитной картриджной системой для продления их срока «жизни». Сменные картриджи (предколонки) подбираются в соответствии с сорбентом рабочей колонки.

На рис. 2.57 приведены колонки серии LUNA для жидкостной хроматографии, поставляемые компанией PHENOMENEX.

Выбор детектора — ключ к успеху в хроматографии. Эволюция хроматографии во многом это история совершенствования способов детектирования. Детектор фиксирует изменение какого-либо физического свойства носителя при попадании в поток исследуе-

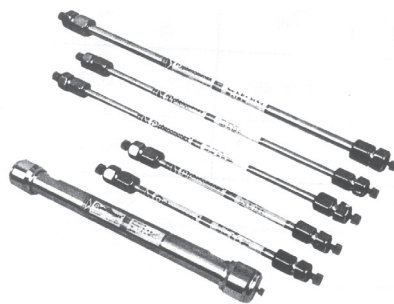


Рис. 2.57. Колонки серии LUNA для жидкостной хроматографии

мого вещества. В настоящее время в практике хроматографии применяются следующие основные виды детекторов: детектор по теплопроводности (катарометр), пламенно-ионизационный детектор, термоионный детектор, детектор электронного захвата, масс-спектрометр. Кроме того, достаточно широко применяются фотоионизационный детектор, детектор хемилюминесценции, атомно-эмиссионный и спектрофотометрический детекторы.

Критериями выбора детектора являются чувствительность и диапазон применения. Катарометр позволяет определить вещество, содержание которого в пробе составляет 10...3%. Чувствительность ионизационных детекторов к органическим веществам значительно выше (10...8%). Для термоионного детектора чувствительность по отношению к фосфорсодержащим соединениям возрастает еще на 3...4 порядка. Электроно-захватный детектор практически нечувствителен к соединениям без атомов галогенов, зато по отношению к полигалогенпроизводным на 2...3 порядка чувствительнее, чем ионизационно-пламенный детектор.

Многообразие детекторов определяется их принципом действия и узким предназначением. Например, компания «Аквилон» поставляет спектрофотометрические (UVV 104.1M), кондуктометрические (СД 510), флуориметрические (121 M) и дифференциальные рефрактометрические (102 M) детекторы.

На рис. 2.58 приведен детектор светорассеяния (модель 75). Это универсальное детектирующее устройство, предназначенное для анализа нелетучих и слаболетучих органических и неорганических соединений после их хроматографического разделения.

Отклик детектора не зависит от способности анализируемого компонента поглощать или излучать свет и является функцией массы анализируемого компонента, введенного в детектор. Одно из множества достоинств данного детектора — возможность анализа таких традиционно «неудобных», с точки зрения хроматографиста, соединений, как жирные кислоты, аминокислоты, липиды, многоатомные спирты, без их химической модификации.

Детектор светорассеяния позволяет заменить рефрактометрический детектор в тех случаях, когда необходимы высокая чувствительность или градиентное элюирование.

Этапы процесса детектирования следующие (рис. 2.59):

- 1) распыление элюента с образцом в виде мелкодисперсного аэрозоля;
- 2) испарение молекул растворителя в нагретой испарительной трубке;
- 3) рассеяние света частицами неиспарившегося образца.

Предел детектирования составляет менее $2 \cdot 10^{-8}$ г вещества.

2.6.3. Газовая хроматография

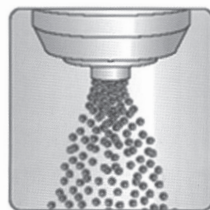
Газовая хроматография — метод, предусматривающий разделение смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком инертного газа (газа-носителя). Разделяемая смесь многократно распределяется между газом-носителем (подвижной фазой) и нелетучей неподвижной жидкой фазой, нанесенной на инертный материал (твердый носитель), которым заполнена колонка. Принцип разделения — неодинаковое сродство органических веществ к летучей подвижной фазе и стационарной фазе в колонке. Компоненты смеси селективно удерживаются неподвижной фазой, а затем выходят из колонки и регистрируются детектором. Сигналы детектора записываются в виде хроматограммы автоматическим потенциометром (самописцем) или же регистрируются на экране компьютера. Эффективность разделения смеси растет с увеличением числа элементарных актов распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами.

Разделение многокомпонентных проб и их регистрация находят применение в нефтяной, металлургической, химической, фармацев-

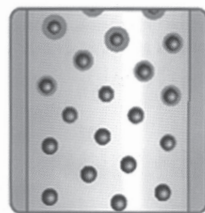


Рис. 2.58. Детектор светорассеяния (модель 75)

Распыление элюента



Испарение элюента



Рассеяние света

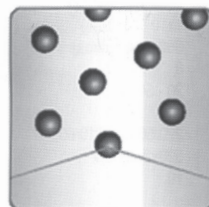


Рис. 2.59. Этапы процесса детектирования

тической, пищевой и других отраслях промышленности. С повышением экологических требований к среде обитания, продуктам, лекарствам можно ожидать еще более широкого внедрения газовой хроматографии в повседневную жизнь. Оправдано и применение этого метода в рутинном анализе, например, бензина или природного газа.

Устройство газового хроматографа отличается простотой. Несмотря на многочисленные усовершенствования, ключевые компоненты его конструкции неизменны. Схема установки газового хроматографа приведена на рис. 2.60. Установка состоит из газового баллона, содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чаще всего гелий, азот, аргон и др. С помощью редуктора, регулирующего давление газа до необходимого, газ-носитель поступает в колонку, представляющую собой трубку, заполненную сорбентом или другим хроматографическим материалом, играющим роль неподвижной фазы. Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки, как правило, равна 20...50 мл/мин. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят специальными инъекционными шприцами (0,5...20 мкл) в поток газа-носителя (в испаритель) через мембрану. Для введения твердых проб используют специальные приспособления. Проба должна испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем.

Применяют разделительные колонки двух типов: в 80% случаев спиральные, или насадочные (набивные), и капиллярные.

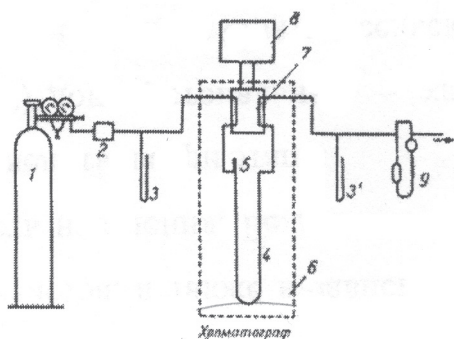


Рис. 2.60. Схема газового хроматографа:

- 1 — баллон высокого давления с газом-носителем; 2 — стабилизатор потока; 3 и 3' — манометры; 4 — хроматографическая колонка; 5 — устройство для ввода пробы; 6 — термостат; 7 — детектор; 8 — самописец; 9 — расходомер

Спиральные колонки диаметром 2...6 мм и длиной 0,5...20 м изготавливают из боросиликатного стекла, тефлона или металла. В колонки помещают стационарную фазу: в газоадсорбционной хроматографии это адсорбент, а в газожидкостной хроматографии — носитель с тонким слоем жидкой фазы. Правильно подготовленную колонку можно использовать для нескольких сотен определений. Для наноизмерений, как правило, используются капиллярные колонки с тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы (0,01...1 мкм) непосредственно на внутренней поверхности капилляров. Капиллярные колонки изготавливают из различных материалов — нержавеющей стали, меди, дедерона, стекла; диаметр капилляров — 0,2...0,5 мм, длина — от 10 до 100 м.

Температура колонок определяется, главным образом, летучестью пробы и может изменяться в пределах от -196°C (температура кипения жидкого азота) до 350°C . Температуру колонки контролируют с точностью до нескольких десятых градуса и поддерживают постоянной с помощью термостата.

Для непрерывного измерения концентрации разделяемых веществ в газе-носителе в комплекте газового хроматографа предусмотрено несколько различных детекторов.

Определение качественного состава смеси проводится путем сопоставления времени удерживания данного компонента и эталона — вещества известной структуры. Совпадение времени удерживания эталона и определяемого компонента может указывать на их идентичность. Эталон чаще всего добавляется в исследуемую смесь (метод метки). При этом число пиков на хроматограмме не должно изменяться, а интенсивность пика одного из компонентов должна увеличиваться.

Многообразие конструкций газовых хроматографов связано со спецификой объектов исследования. Наибольшее распространение получили хроматографы «Кристалл» моделей 2000М, 4000М, 5000М, «Кристаллюкс» (рис. 2.61) и «Varian» моделей СР-3800 и СР-3900 (рис. 2.62).

Конструктивное построение хроматографов основано на взаимозаменяемых узлах, проверяемых на специальном тестовом оборудовании. Встроенный управляющий контролер, защищенный от помех по электрической сети, определяет высокую надежность хроматографов при проведении анализов. Электронные регуляторы расхода и давления обеспечивают абсолютную воспроизводимость времен удерживания и удобство управления газовыми потоками.

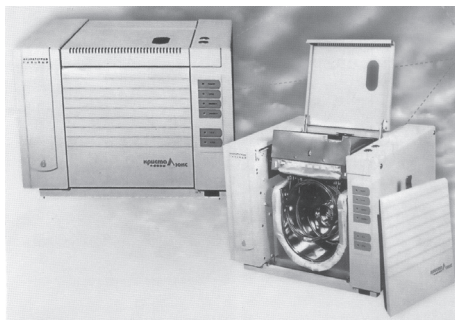


Рис. 2.61. Газовый хроматограф
«Кристаллюкс-4000М»

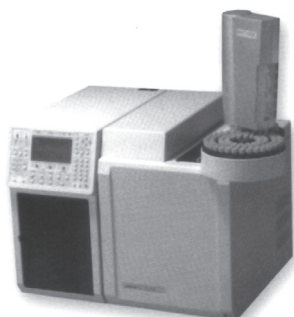


Рис. 2.62. Газовый хромато-
граф CP-3800 (Varian)

Полный электронный контроль всех параметров анализа хроматографами серии «Хроматэк-Кристалл» позволяет создавать лаборатории, обеспеченные безопасной и надежной системой сбора данных. Наиболее известны лаборатории, оборудованные хроматографами «Хроматэк-Кристалл 2000М», «Хроматэк-Кристалл 5000.1» и «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Многопортовые автоматические краны и многоканальное детектирование позволяют реализовывать схемы анализа сложных многокомпонентных смесей за один ввод анализируемого образца.

Для газовой хроматографии наибольшее распространение получили капиллярные колонки «Zerbu» (модель ZB) компании PHENOMENEX. Общий вид таких колонок (ZB-1, ZB-5) представлен на рис. 2.63.

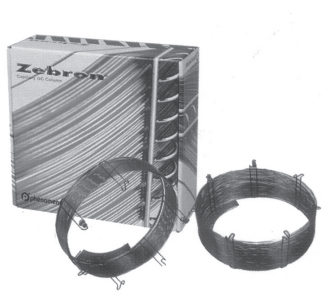


Рис. 2.63. Колонки для газовой
хроматографии

Газовые хроматографы, как и жидкостные, комплектуются различными детекторами, позволяющими расширить круг исследуемых объектов. С помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД) можно определять почти все органические соединения. Термоионный детектор (ТИД) селективен к фосфор- и азотсодержащим соединениям. Электрозахватный детектор (ЭЗД) селективен к галогенсодержащим соединениям (например, пестицидам, гербицидам).

Детектор теплопроводности (ДТП) применяют для анализа органических (большие концентрации) и некоторых неорганических соединений, различных газовых смесей. Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) селективен к фосфор- и серосодержащим соединениям. Фотоионизационный детектор (ФИД) применяют для анализа ароматических и алифатических непредельных углеводородов и других органических соединений.

Задача хроматографической аналитики узнать, какие компоненты (идентифицировать их) и сколько каждого соединения содержится в смеси. Для этого идеальным является сочетание хроматографии с масс-спектрометрией. Газовая хроматография как нельзя лучше подходит для сочетания с ионным источником масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе.

Хроматомасс-спектрометрия — новый этап в хроматографии. Применение масс-спектрометра в качестве детектора газового хроматографа явилось событием такого масштаба, что потребовало самостоятельного наименования. Эта комбинация называется хроматомасс-спектрометрия «Хромасс». Масс-спектрометр обладает способностью не только зарегистрировать появление в нем разделяемого компонента, но и установить его структуру.

Широкое применение хроматомасс-спектрометров потребовало создания гигантских библиотек — баз данных масс-спектров всевозможных соединений. То, что в методе газожидкостной хроматографии широко варьируются температура, скорость газа-носителя, параметры хроматографической колонки, жидкая фаза, тип детектора, позволяет создавать совершенно уникальные условия для решения различных задач нанометрологии.

2.7. Сравнительный анализ технических средств нанометрологии

Совершенствование методов аналитической диагностики поверхности приводит к решению фундаментальных и прикладных задач наноиндустрии, связанных с описанием объектов по топологическим, морфологическим и электрофизическим параметрам. Наиболее информативными методами решения этих задач являются растровая электронная микроскопия, сканирующая туннельная

микроскопия, атомно-силовая микроскопия, электронная спектроскопия, вторично-ионная масс-спектроскопия, спектроскопия и микроскопия на основе острофокусированных ионных пучков. В основе данных методов лежит принцип зондового сканирования поверхности объектов и регистрации частиц, излучений, силовых и электростатических взаимодействий между зондом и исследуемой поверхностью.

Сканирующий туннельный микроскоп стал важнейшим инструментом нанотехнологий. Зондовые микроскопы, включающие сканирующие туннельные, атомно-силовые, магнитные и оптические микроскопы, дают возможность не только видеть атомы и наночастицы, но и манипулировать ими, создавая новые наноструктуры.

Зондовые методы исследований наноструктур связаны с решениями фундаментальных проблем физики катализа, электроники, коррозионной стойкости, прочности и энергоемкости материалов. Отличие данных методов заключается в природе физических явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии зонда с твердым телом.

Основные методы, средства и измеряемые свойства нанообъектов приведены в табл. П1 приложения.

Изображения, получаемые с помощью сканирующих зондовых микроскопов, достаточно легко интерпретировать. В случае же электронной или оптической микроскопии изображение базируется на сложных электромагнитных дифракционных эффектах. Поэтому иногда могут возникать затруднения при определении, является ли некоторый элемент микрорельефа поверхности выступом или впадиной. На СЗМ-изображении выступ однозначно предстает выступом, а впадина ясно видна как впадина. Кроме того, на получаемых с помощью оптических или электронных микроскопов изображениях плоского образца, состоящего из чередующихся отражающих и поглощающих участков, могут возникать искусственные изменения контрастности. Сканирующие зондовые микроскопы практически безразличны к изменениям оптических или электронных свойств и дают информацию об истинной топографии поверхности.

СТМ предоставляют ряд уникальных возможностей, таких как:

- неразрушающий характер анализа поверхности материала, обусловленный отсутствием механического контакта образца и низкой энергией туннелирующих электронов;

- разрешение на атомном уровне;
- получение реального трехмерного изображения рельефа поверхности;

- работа не только в вакууме, но и на воздухе.

Однако область применения СТМ ограничивается проводящими объектами.

При сопоставимых параметрах с растровым электронным микроскопом по чувствительности и локальности атомно-силовой микроскоп имеет ряд преимуществ:

- возможность исследования материалов различной природы, в том числе диэлектрики, которые не могут исследоваться методом РЭМ без потери в разрешающей способности вследствие «зарядки» поверхности образца;

- проведение измерений в атмосферных условиях;
- неразрушающий характер воздействия на образец;
- возможность получения характеристик материалов, структур и приборов по электрофизическим параметрам.

В 1999 г. во ВНИИМСе появилось, а в настоящее время получило дальнейшее развитие новое направление, связанное с разработкой системы метрологического обеспечения измерений геометрических параметров двух- и трехмерных наноструктур, предназначенных для поверки нового поколения приборов — суперпрецизионных нанопозиционеров, использующихся в области высоких технологий. Специфика работ состоит в том, что в отличие от традиционного понятия нанометрологии как области измерений в диапазоне $10^{-6} \dots 10^{-9}$ м исследования проводятся в значительно более широком диапазоне, но с нанометровой точностью. В рамках решения этой задачи проведены работы по созданию государственного специального эталона единицы длины в области измерений субмикрощероховатости на базе атомно-силового микроскопа с встроенными интерференционными датчиками перемещений.

В отличие от растрового электронного микроскопа, который дает псевдотрехмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трехмерный рельеф поверхности. Рассматриваемая с их помощью непроводящая поверхность не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости.

В ряде работ [48,49] для получения трехмерного изображения объекта исследований предлагается метод оптической лазерной триангуляции. *Триангуляция* – метод определения положения объекта через систему связанных треугольников с известной длиной одной из сторон треугольника и прилежащего угла. Принцип метода лазерной триангуляции показан на рис. 2.64.

Метод основан на триангуляции проецирования точки или линии, получаемой с помощью проектора на базе, например, лазерного диода на поверхность объекта измерения. Отраженный от

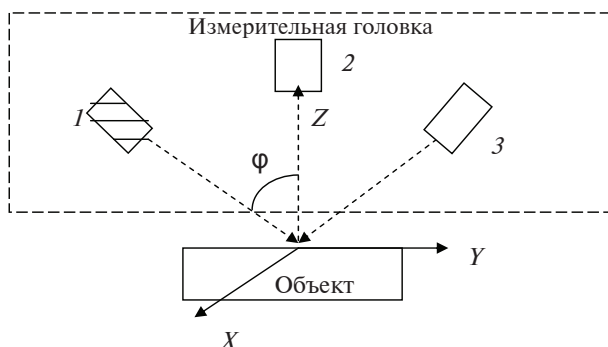


Рис. 2.64. Метод лазерной триангуляции:
1 – лазерный проектор; 2 – приемник изображения;
3 – дополнительный лазерный объект

поверхности объекта свет фиксируется телевизионной камерой в виде изображения. Поскольку луч проектора направлен под углом φ к оптической оси телевизионной камеры, положение получаемой на изображении линии будет зависеть от высоты профиля, в данном случае – контактной площадки, покрытой оловом, которая может быть измерена методом триангуляции. Так как угол φ наклона лазерного луча должен быть фиксированным, приемник изображения и лазерный проектор объединены в жесткую конструкцию, представляющую собой измерительную головку. Изображение фиксируется в координатах X, Y, Z .

В принципе атомно-силовой микроскоп способен дать более высокое разрешение, чем растровый электронный. Например, АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по раз-

решению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом. Разрешение СЗМ не ограничено дифракцией, ограничением является только размер объема взаимодействия зонда и образца, т.е. несколько пикометров (10^{-12} м).

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ следует отнести небольшой размер поля сканирования: тогда как РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости, АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 мкм. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе последнего приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АСМ не может сканировать изображения так же быстро, как это делает РЭМ. Для получения АСМ-скана, как правило, требуется несколько минут, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Достаточно медленная скорость развертки АСМ часто приводит к появлению на изображении искажений, вызываемых тепловым дрейфом. Это ограничивает возможности микроскопа при точном измерении элементов сканируемого рельефа.

Изображения, полученные с помощью АСМ, могут быть искажены гистерезисом пьезокерамического материала сканера, а также перекрестными паразитными связями, действующими между X -, Y -, Z -элементами сканера, что может потребовать программной коррекции. Современные АСМ используют программное обеспечение, которое вносит исправления в реальном масштабе времени (ориентированное сканирование), либо сканеры, снабженные замкнутыми следящими системами, которые практически устраняют данные проблемы. В некоторых АСМ вместо пьезотрубки используются X -, Y - и Z -элементы сканера, механически несвязанные друг с другом, что также позволяет исключить часть паразитных связей.

Основные технические сложности, характерные для АСМ:

- создание иглы, заостренной действительно до атомных размеров;

- обеспечение механической (в том числе тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше $0,1 \text{ \AA}$;
- разработка детектора, способного надежно фиксировать столь малые перемещения;
- получение развертки с шагом в доли ангстрема;
- обеспечение плавного сближения иглы с поверхностью.

В обзоре атомно-силовых микроскопов (см. «Фотоника» 2007, № 5) предпочтение отдано микроскопам компании VEECO (Nanoscope, США) (www.veeco.com), представленной на рынке с 1945 г. Сначала она производила приборы для определения утечек газа, а сейчас это крупнейший производитель высокотехнологичного оборудования, в том числе АСМ, ранее выпускавшихся под торговой маркой «Nanoscope» компанией «Digital Instruments».

Модельный ряд микроскопов очень разнообразен. В нем представлены приборы для исследования образцов больших размеров (до 200 мм в диаметре), а также приборы, ориентированные на сканирование с большой скоростью и в жидкости. Параметры универсального микроскопа «Mutimode 5» этой компании приведены в табл. П2 приложения.

Дополнительно АСМ позволяет работать с образцами при контролируемом нагреве и охлаждении от -35 до 250°C .

Существует мнение, что лучшим из микроскопа компании VEECO был «Nanoscope 3». Сейчас приборы стали значительно сложнее. Они содержат много дополнительной электроники, которая не только расширяет функциональные возможности, но и увеличивает уровень шума. Это, однако, не мешает им обеспечивать максимум удобства и получение хороших изображений.

Сегодня в мире в широком ассортименте выпускаются СЗМ и принадлежности к ним. Среди наиболее известных фирм можно назвать «Digital Instruments», «Park Scientific Instruments», «Omicron», «Topometrix, Burleigh» и др. Цены на них колеблются в широких пределах — от 40 тыс. долларов за простейший АСМ до 100...200 тыс. долларов и выше в зависимости от комплектации и спектра решаемых задач.

Цены на микроскопы компании VEECO традиционно высоки. Сейчас компания стала выпускать «бюджетные» модели ценой порядка 60 тыс. долларов США. Например, модель «Caliber».

Конкурент компании VEECO — компания «Asylum Research» (США, www.asylumresearch.com) — выделилась из компании «Digital Instruments» (DI, США) в 1998 г. Компания выпускает микроскопы,

в которых объединены функции сканирующего атомно-силового и оптического («Nicon», «Zeiss» или «Olympus») микроскопов. Технику АСМ при этом можно комбинировать с различными оптическими методами, в том числе с флуоресцентной микроскопией, что может быть полезно в биологических приложениях. Микроскопы фирмы допускают работу с образцами при контролируемом нагреве (до 80 °С при точности 0,1 °С или до 300 °С при точности 0,3 °С).

Наиболее крупная российская компания, производящая АСМ — NT-MDT (Зеленоград, основана в 1991 г, www.ntmdt.ru), — работает под торговыми марками «Integra» («Интегра»), «Solver» («Солвер») и «Smena» («Смена»). Она производит широкий модельный ряд приборов. Из указанного ряда наиболее универсальные приборы «Integra» и «Solver».

«Integra» — новый продукт, разработанный в последнее время компанией NT-MDT, который допускает размер скана до 200x200x20 мкм, может работать в жидкости, а также использует управляемое охлаждение и нагревание. В нем воплощена концепция «Нанолaborатории», а сам продукт «Integra» имеет целый ряд специализированных опций: «Прима», «Аура», «Максимус», «Вита», «Солярис», «Томо», «Спектра» (подробнее см. раздел «Products» на сайте компании). У микроскопа «Solver Pro-M» в процессе сканирования может перемещаться как образец, так и зонд; возможно также одновременное сканирование зондом и образцом (при их одновременном перемещении). При этом максимальное поле сканирования составляет 150 × 150 × 15 мкм. Компактный, простой микроскоп «Smena» рассчитан на широкий круг пользователей.

Компания «Центр перспективных технологий» (ЦПТ, www.nanoscopy.net) выпустила свой первый российский туннельный микроскоп в 1990 г. Политика компании — поддержка низких цен на выпускаемую продукцию. Модельный ряд микроскопов здесь не столь велик, а базовая модель — «FemtoScan 001». Микроскоп позволяет работать с контролируемым нагревом образцов (до 80 °С при точности ±0,05 °С). В предлагаемом компанией программном продукте предусмотрены специальные приложения для проведения измерений по Интернету. Эта особенность уникальна и полезна в целом ряде случаев.

Еще один российский производитель — компания/концерн «Наноиндустрия» (www.nanotech.ru) производит только туннельный микроскоп модели «Умка».

Компания «Agilent Technologies» (www.agilent.com), бывшее подразделение компании «Hewlett-Packard», сегодня (кроме прочего оборудования) выпускает и АСМ. В частности, есть две модели: «Agilent 5500» и более дешевая «Agilent 5100», которая обладает всеми основными возможностями первой модели.

Все микроскопы компании «Agilent» позволяют сканировать в специальном запатентованном режиме. Микроскоп оборудован не только стандартной (стационарной) ячейкой для жидкости, но и ячейкой для проточной жидкости. Предусмотрены различные держатели для образцов, например держатель для чашки Петри. Возможна также работа с образцами при контролируемом нагреве и охлаждении (от -35 до 250°C).

Еще одна компания, которую следует отметить, — это корейская PSIA (дочернее отделение компании «Park Scientific Instruments», www.psiainc.com). Сегодня компания выпускает несколько типов микроскопов. Базовым является микроскоп ХЕ-100. В микроскопе ХЕ-150 увеличен допустимый размер образцов до $200 \times 200 \times 20$ мм и их масса — до 1 кг. Важно то, что файлы изображений микроскопа PSIA дают возможность работать в любых системах обработки изображений.

В табл. П2 приложения также представлены АСМ ряда других фирм-производителей (WITec, «Micro Photonics», «Ampios Technology» и «Omicron»), модели которых можно встретить на российском рынке.

Наиболее продвинутые фирмы активно участвуют в разработке широкого спектра измерительного и испытательного оборудования для наноиндустрии. Это компании ТОКИО БОЭКИ, НТ-МДТ, BRUER, НПП, компания ЛАБТЕСТ и «Ниеншанц», «Центр перспективных технологий», Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, «Неч Гереэбау» («Netzsch Gerätebau»), Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов «Nanofactory Instruments AB» (Швеция), Торговый дом «Научное оборудование», ООО «Лаборатория АМФОРА», CSM-INSTRUMENTS, «Agilent», «Beskman Coulter». Характерно, что в Германии только в округе «Северный Рейн — Вестфалия» создано 500 предприятий, занимающихся проблемами наноиндустрии.

По метрологическому обеспечению работ в области нанотехнологий достигнуты неплохие результаты в следующих сферах:

- исследований и разработки методов и средств калибровки сканирующих зондовых микроскопов;
- создания нового поколения приборов с минимальными температурными градиентами для контроля прецизионных деталей в нанометровом диапазоне;
- исследования бесконтактной очистки иглы сканирующего туннельного микроскопа от налипающих на нее наночастиц при работе в атмосфере;
- влияния свойств физического вакуума на предельные возможности нанотехнологий;
- моделирования и классификации наноструктур на основе трехзначной логики;
- самоорганизации, самоформирования, самосборки для практической реализации нанотехнологий;
- реализации удаленного доступа к сканирующему туннельному и атомно-силовому микроскопам в режиме реального времени.

Несмотря на множество достоинств прямых методов исследования нанопорошков и наноматериалов имеется ряд препятствий (барьеров) на пути исследования наночастиц или зерен сложной (несферической) формы. Большинство методик основаны на исследовании 2D-изображений и расчете двухмерных параметров. Однако подобная методика и соответствующие расчеты корректны для сферических частиц. В случаях, когда изображение состоит из изображений сечений зерен, в предположении сферичности форм объектов, необходимо применять стереологические методики.

Национальные метрологические институты стран с наиболее развитыми нанотехнологическими направлениями создают специальные научно-исследовательские лаборатории, оснащенные современными средствами измерений, зачастую совмещенными с соответствующим технологическим оборудованием. Наиболее известны подразделения метрологии Института стандартов и технологии (NIST, США), Национальной физической лаборатории (NPL, Великобритания), Физико-технического института (PTB, Германия), Национального метрологического института (LNE, Франция).

Оснащение данных лабораторий включает ряд приборов, позволяющих проводить измерения физических величин в нанометровом диапазоне. К ним относятся следующие микроскопы: сканиру-

ющие электронные, просвечивающие электронные, сканирующие туннельные, атомно-силовые, ближнего поля, конфокальные, интерференционные и ряд других, обеспечивающих наивысшее разрешение по измеряемым физическим величинам при нанометровых размерах исследуемого объекта.

Однако в процессе исследований различных наноструктур стало ясно, что для обеспечения единства измерений параметров наноструктур данной приборной базы недостаточно. Возникла необходимость значительно повысить точность измерений и увеличить количество измеряемых параметров. Поскольку пока не разработаны приборы, основанные на новых физических принципах, повышение точности приведенных выше приборов достигается за счет увеличения стабильности параметров окружающей среды, обеспыливания, всесторонней защиты от различных внешних воздействий.

Получение информации о различных физических параметрах нанообъекта во многих случаях может быть достигнуто только путем одновременного измерения ряда физических параметров, поскольку при переносе объекта от одного прибора к другому ряд его свойств может существенно измениться. Это привело к созданию комбинированных приборов, позволяющих, например, без выноса образца в атмосферу исследовать один и тот же его участок методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, ближнепольной оптической микроскопии, дифрактометрии, поляриметрии и т.д. Приборы подобного типа разработаны и используются в Национальной физической лаборатории (например, оптико-рентгеновский интерферометр и атомно-силовой микроскоп в комбинации с рентгеновским интерферометром).

Ввиду того что появляется большое количество наноструктурированных материалов с новыми свойствами, число нормируемых параметров, требующих проведения измерений, постоянно возрастает. Также возникает необходимость в создании стандартных образцов новых наноструктурированных материалов и их аттестации. Поэтому для получения и исследования новых свойств наноструктурированных материалов должна быть обеспечена возможность изготовления таких материалов, а также оказания на них в процессе измерений различных воздействий.

Требованиям соответствует разработанная в NIST (США) измерительно-технологическая установка высшей точности для создания и исследования наноструктур. Установка считается од-

ним из наиболее совершенных инструментов для исследований наноструктурированных материалов.

Для повышения достоверности регистрации параметров нанобъекта его исследование осуществляется непосредственно сразу после изготовления, причем транспорт объекта из технологической камеры в измерительную осуществляется с помощью специального робота в сверхвысоком вакууме. Это позволяет, например, в течение нескольких часов исследовать свойства поверхности, свободной от газового монослоя.

Установка «Cross Beam 1540», оснащенная двумя электромагнитными колоннами, обеспечивает подачу на образец сфокусированного электронного и ионного пучков. Электронный пучок используется для наблюдения структуры образца, а ионный пучок — для создания и обработки образца. В электронном пучке достигается разрешение 0,8 нм.

Существующие на сегодняшний день стандартные методики РЭМ, СТМ и АСМ не позволяют напрямую количественно оценить многие параметры наблюдаемых объектов без проведения дополнительной, весьма сложной подготовки исследуемых объектов, создания текстовых структур и получения на них калибровочных зависимостей, интерпретации полученных результатов. Тем не менее, РЭМ, АСМ и СТМ являются на сегодня наиболее распространенными в практике СЗМ технологиями. Большинство промышленно выпускаемых устройств обычно разработаны таким образом, что для добавления к прибору новых функций и возможностей достаточно переоснастить его основной блок, заменив отдельные небольшие части. Иногда единственным необходимым изменением является переключение из одного режима в другой непосредственно в обслуживающей компьютерной программе. С этой целью, например, установка «Cross Beam 1540» оснащена детекторами, позволяющими с высокими разрешением и контрастом наблюдать наноструктуру образца и исследовать его состав. В их число входят:

- детектор отраженных электронов с селекцией по углу и по энергии;
- детектор вторичных электронов;
- детектор для работы в просвечивающем режиме;
- анализатор катодолюминесценции;
- рентгеновский спектрометр;
- квадрупольный масс-спектрометр.

В установке «Gross Beam 1540» система подачи в область ионного луча поочередно пяти газовых смесей позволяет наносить вольфрам, углерод, платину, золото, а также дифторид ксенона, а ионный пучок установки осуществляет ионно-лучевое травление образца, которое используется в различных исследовательских целях и при конструировании наноструктур.

Для исследования атомарной структуры нанообъектов в составе измерительно-технологического комплекса целесообразно иметь просвечивающий электронный микроскоп. Рекордным по разрешению и одновременно коммерчески доступным является ПЭМ «Либра 200» фирмы «Карл Цейс», обеспечивающий разрешение до 0,8 Å.

В составе измерительно-технологического комплекса должны быть приборы, обеспечивающие измерение оптико-физических параметров наноструктурированных материалов. К таким приборам относится ближнепольный сканирующий оптический микроскоп-фотолюминесцентный спектрометр NFS-2000/300 фирмы «Jasco» (Великобритания).

Для исследования нанообъектов со сложной трехмерной топологией, в том числе в приложении нанобиотехнологий, в составе измерительно-технологического комплекса обеспечения необходимо иметь конфокальный сканирующий микроскоп. Одним из лучших образцов таких приборов является микроскоп-спектрометр «Leica TCS SPE» фирмы «Leica Microsystems».

Особое место в метрологическом обеспечении нанотехнологий занимают методы спектроскопии. Сравнительная оценка возможностей и характеристик различных оптических методов не может носить абсолютного характера в связи с большим разнообразием и спецификой задач анализа. Различными могут быть требования к концентрационному диапазону, точности и нижним границам количественных определений. В зависимости от массы анализируемой пробы существенно различны требования к характеристике пределов обнаружения, достигаемых применяемым методом анализа. Так, располагая большой массой пробы, можно определять микропримеси с помощью методов анализа, характеризующихся низкими относительными пределами обнаружения. Если же в распоряжении аналитика имеется лишь малая масса пробы, метод анализа должен характеризоваться низкими абсолютными пределами обнаружения интересующих элементов-примесей. Не последнюю роль в оценке

недостатков и достоинств различных методов играет экономичность этих методов: стоимость аппаратуры, расход энергии, трудовые затраты, продолжительность анализа.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ — практически самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения малых содержаний элементов. Важным достоинством метода по сравнению с другими физико-химическими методами анализа является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Достоинствами метода атомно-флуоресцентного анализа являются сравнительно низкий уровень фона, высокая селективность измерений, малые спектральные помехи, что позволяет детектировать слабые аналитические сигналы и соответственно очень малые абсолютные количества элементов. К недостаткам методов атомно-абсорбционной и в определенной мере атомно-флуоресцентной спектromетрии следует отнести затруднительность одновременно определения нескольких элементов.

С точки зрения возможности определения ультрамалых абсолютных содержаний элементов-примесей особого внимания заслуживают новые атомно-флуоресцентные и атомно-ионизационные методы с возбуждением и ионизацией атомов с помощью перестраиваемых лазеров на красителях, а также некоторые современные варианты оптических атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа. В последнее время широкое распространение получил атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектров в высокостабильной индуктивно-связанной плазме. Современные анализаторы на основе этого метода обычно содержат полихроматор с решеткой Шелле. Такая оптическая схема позволяет одновременно регистрировать все спектральные линии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах.

Программное обеспечение современных анализаторов способно автоматически рассчитывать концентрацию определяемых элементов по интенсивности их спектральных линий с коррекцией фона и возможных спектральных наложений. Такие анализаторы отличаются высокой точностью.

Физико-химические методы хроматографии незаменимы там, где необходимо исследовать наночастицы отдельных веществ, вхо-

дящих в структуру объекта. Особый интерес представляет появление хроматомасс-спектрометрии, объединяющей спектрометрию с хроматографией. Это обеспечивает возможность проводить на наноуровне не только дифференциацию компонентов, но определять их структуру.

Существенный недостаток методов спектроскопии и хроматографии состоит в необходимости соблюдения строгих мер предосторожности и обеспечения техники безопасности при работе в лабораториях спектрального анализа и хроматографии. Эти же меры должны выполняться вообще при работе с наноматериалом. Во избежание тяжелых неприятных последствий, которые могут иметь место вследствие неумелого или небрежного обращения с электрическими установками, баллонами, наполненными газами, и т.д., работающим в названных лабораториях следует неукоснительно соблюдать требования техники безопасности и меры предупреждения несчастных случаев.

Большую опасность представляют приборы и электрические устройства высокого напряжения: генераторы дуги переменного тока и генераторы высоковольтной конденсированной искры. В искровом генераторе к электродам подается энергия большой мощности, а на выходе напряжение может достигать 15 кВ и выше. Соприкосновение с находящейся под током высоковольтной частью схемы генератора может привести к тяжелым увечьям и даже смертельному исходу. Поэтому все генераторы и спектрографы следует надежно заземлять. Переключение электрической схемы внутри генератора можно осуществлять только при отключении прибора от сети.

При работе дугового или искрового генератора образуются вредные для здоровья газы — озон или окислы азота, а при горении угольной дуги — окись углерода и др. Кроме того, при испарении образцов в источниках возбуждения спектра происходят распыление вещества электродов и образование аэрозолей, оказывающих вредное воздействие на оператора. К веществам, образующим особо опасные аэрозоли (дымы), относятся ртуть, бериллий, мышьяк, ванадий, свинец, селен, теллур и их соединения. Возбуждение спектров этих веществ должно проводиться в специальных защитных камерах. При подготовке проб вредных веществ (измельчение) следует пользоваться респираторами и предохранительными очками. Лаборатории должны иметь общую хорошую приточно-вытяжную

вентиляцию. Над каждым источником света должен быть вытяжной короб с подсосом для удаления вредных газов и паров.

Горючие и поддерживающие горение сжатые и сжиженные газы (ацетилен, водород, кислород, бутан и др.) получают и хранят в баллонах. Работа с газами, находящимися в баллонах, требует большой осторожности, внимания и строгого соблюдения установленных правил обращения с ними. При нарушении этих правил и инструкций может произойти взрыв баллона с тяжелыми для работающего последствиями.

Для внешнего отличия, а также для предохранения поверхности газовых баллонов от коррозии их снаружи окрашивают масляной краской в следующие отличительные цвета: азот – черный, аммиак – желтый, аргон (технический) – черный, аргон (чистый) – серый, ацетилен – белый, бутилен – красный, кислород – голубой, закись азота – серый, углекислый газ – черный. Баллон устанавливается как можно дальше от источников тепла (электропечей, батарей отопления и т.д.). Баллон с газом должен находиться на расстоянии не менее 1...1,5 м от газовых горелок и других источников тепла с открытым пламенем. Каждое конкретное рабочее место должно быть обеспечено подробной инструкцией по охране труда и технике безопасности.

Экспертные оценки показывают, что совершенствование метрологического обеспечения нанотехнологий требует существенных материальных затрат, сопоставимых с основными фондами производства. По расчетам, приведенным в статье «Метрологическое обеспечение нанотехнологий» (см. «Управление качеством». 2008. № 12, с. 40–44), примерный состав измерительной аппаратуры для достижения единства измерений параметров наноструктурированных объектов и материалов в современном представлении должен включать:

- установку «Gross Beam 1540» в полной комплектации – 2 млн евро;
- просвечивающий электронный микроскоп «Либра 200» – 2 млн евро;
- ближнепольный микроскоп-спектрометр «Jasco NFS-200/300» – 500 тыс. евро;
- конфокальный сканирующий микроскоп-спектрометр «Leica TCS SPE» – 350 тыс. евро.

Ориентировочная стоимость приборов для создания измерительного комплекса в указанной комплектации составляет около 4,85 млн евро.

Методы микроскопии применительно к исследованиям структуры наноразмерных объектов носят сугубо локальный характер. С одной стороны, тем самым обеспечивается достаточно точное описание отдельных элементов, но, с другой стороны, вносит погрешность в силу необъективности в выборе анализируемой поверхности. Во избежание возможной неоднозначности следует получить несколько изображений образца в ряде его произвольных расположений. Кроме того, полезно провести наблюдения с помощью микроскопа при разных увеличениях.

Поэтому основная рекомендация сводится к использованию нескольких методик и сопоставлению получаемых результатов. Практика показывает, что при этом исключаются недостатки и систематические погрешности рутинных измерений. В результате две дополняющие друг друга методики дают больше полезной информации, чем каждая из них в отдельности.

ГЛАВА 3. НЕСТАБИЛЬНОСТЬ, ТОЧНОСТЬ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ НАНОИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Основные положения

Понятие точности в наноиндустрии трактуется весьма широко. Это и точность самого средства измерения (СИ), и точность результата измерения, и точность взаимного позиционирования объекта и сканирующего (или измерительного) инструмента. Точность средства измерения и точность результата измерений характеризуют качество измерений, отражают близость к нулю погрешности результата измерений. Эти характеристики подробно изложены в соответствующих стандартах Государственной системы измерений (ГСИ), поэтому более подробно остановимся на понятии позиционирования.

Точность позиционирования в нанотехнологии определяется тем, что производство наноизделий всегда связано с прецизионным позиционированием (нанопозиционированием). *Нанопозиционирование* — установка исследуемого объекта (или зонда) в требуемое положение в заданной системе координат. При этом абсолютные погрешности определения координат не превосходят 1 нм.

Не менее, чем точность перемещений, важна точность геометрической формы инструментов. Более точные инструменты позволяют, в свою очередь, повысить точность измерений и производства. Нанотехнология часто требует острых и тонких инструментов правильной формы. Современные зонды быстро изнашиваются, отсюда возникает потребность в их точном измерении, прецизионной коррекции работы механизмов позиционирования в соответствии с износом, определении оптимальной частоты смены инструмента. В Японии уже разработаны и используются методы и модели точного расчета геометрии зондов СЗМ. Эллипсометр «Nanofilm» позволяет измерять толщину пленок с вертикальным разрешением 0,1 нм на поверхности объектов произвольной формы с формированием высококонтрастной карты толщины с микрометровым горизонтальным разрешением. Точные измерения межмолекулярных сил, линейных размеров наноструктур и молекул, их механических свойств являются основой теоретического осмысления, разработки систем компьютерного моделирования и проектирования наносистем. Исследования

точной обработки наноструктур, прецизионного позиционирования и пространственной метрологии направлены на разработку технологий, необходимых для производства эталонов с атомной точностью и заданной структурой. Это обеспечит достаточный контроль состава и структуры нанообъектов для воспроизведения атомных структур в промышленных масштабах.

Весьма перспективна возможность силового позиционирования с помощью магнитострикционных материалов, обусловленная эффектом магнитострикции. При приложении магнитного поля к стриктору происходит изменение ориентации магнитострикционных доменов, приводящее к возникновению значительных усилий. *Стриктор* – конструктивный элемент из материала, претерпевающего изменение длины при изменении приложенного к нему магнитного поля. Линейные нанопозиционеры обеспечивают в пределах 4 мм разрешение 0,6 нм при ручном управлении. Аналогично сконструированный линейный нанопозиционер, в котором позиционирование магнитной системы производится с помощью шагового двигателя, управляемого компьютером, обеспечивает минимальное разрешение на уровне 0,01 нм. Система нанопозиционирования «Mad City Labs Nano-PDQ» позволяет достичь результатов, приведенных в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Технические характеристики нанопозиционера

Характеристика	Значение
Диапазон перемещения (X), мкм	50
Диапазон перемещения (Y), мкм	50
Диапазон перемещения (Z), мкм	50
Разрешение, нм	0,1
Резонансная частота (X), кГц	$2,5 \pm 20 \%$
Резонансная частота (Y), кГц	$1,5 \pm 20 \%$
Резонансная частота (Z), кГц	$1,0 \pm 20 \%$
Скорость сканирования (полная амплитуда), Гц	до 400
Коэффициент жесткости, Н/мкм	3,0
Максимальная нагрузка (горизонтальная), Н	5
Максимальная нагрузка (вертикальная), Н	2

В российских стандартах по поверке и калибровке микроскопов, используемых в наноиндустрии [8–14], в качестве наименьшего дискретного элемента изображения информативного сигнала используется пиксел (пиксель). Это обусловлено тем, что основным «кирпичиком», из которых строятся все компьютерные изображения, является элемент картинки, или пиксел. *Пиксел* — это световое пятно на экране дисплея, которое может принимать различные оттенки. Любое изображение вне зависимости от его сложности — это всего лишь совокупность пикселов.

В литературе и общении используются два произношения: пиксел (английское) и пиксель (французское). Пиксель — это сокращение слов *picture element* («условная точка», или «элемент изображения»). Анализ, проведенный по источникам Интернета (Ю.А. Сманцер, <http://www.kv.by/index.ru>), свидетельствует о том, что написание и произношение «пиксел, пиксели» является более корректным, чем «пиксель, пиксели», несмотря на распространенность последнего варианта. Ю.А. Сманцер советует: «На вопрос, как произносить и писать термин «пиксел(ь)», пусть каждый ответит сам. Выбор за вами. Однако не забывайте о корректности, если она вам необходима. Термин все-таки англоязычный».

Все пиксели одного изображения имеют одинаковый размер, который изначально определен разрешением, с которым было сканировано или оцифровано изображение. Так, разрешение 600 пикселов / дюйм указывает, что размер каждого пиксела равен 1/600 дюйма. При более высоком входном разрешении генерируются пиксели меньшего размера, что, в свою очередь, обеспечивает большее количество информации и вероятных деталей на единицу времени измерения, а также большую плавность тоновых переходов. Изменив разрешение, можно изменить размер пиксела. Понятие «размер пиксела» (и обратная ему величина — количество пикселов на дюйм) напрямую связано с разрешением матрицы монитора: чем выше ее разрешение, тем меньше расстояние между соседними пикселями и, следовательно, выше четкость изображения.

При попытке напечатать ровно один пиксел, разные программы будут выдавать разные результаты. В среднем сторона (диаметр) одного напечатанного на бумаге пиксела равна 0,35 мм. Любой пиксел состоит из пяти элементов информации: положения по вертикали, положения по горизонтали, яркости красного,

синего и зеленого цветов. Совместно эти элементы информации позволяют поместить точку правильного цвета в правильном месте на экране. Все пиксели, заполняющие экран, вместе образуют один видеокадр.

Параметр «пиксел» используется также для оценки разрешающей способности монитора: чем больше пикселей может отобразить ваш монитор, тем лучше.

3.2. Измерение линейных размеров рельефных наноструктур

Развитие нанотехнологии неразрывно связано с измерением линейных размеров рельефных элементов на поверхности твердого тела. В настоящее время такие измерения выполняют с помощью растровых электронных микроскопов. В мировой практике применения РЭМ для этих целей наметились два подхода: один из них связан с использованием низковольтных (менее 3 кВ) микроскопов, другой — высоковольтных (более 15 кВ).

По методике, изложенной в [16, 20], задачу сравнения процедуры измерений с использованием разных типов РЭМ можно разбить на три составляющие. Во-первых, необходимо правильно выбрать объект измерения и исследовать его с помощью обоих типов микроскопов. Во-вторых, надо иметь методы калибровки этих микроскопов (определения основных параметров, таких как увеличение и диаметр зонда). В-третьих, необходимо разработать методы измерения линейных размеров на этих типах РЭМ, которые в принципе могут быть различными.

В качестве объекта измерения лучше всего подходит рельефная структура тест-объекта МШП-2,0К, который представляет собой набор рельефных шаговых структур, выполненных на поверхности кремния путем анизотропного травления. Аббревиатура МШПС-2,0К расшифровывается как мера ширины и периода, специальная, номинальный размер 2,0 мм, кремниевая. Мера имеет трапециевидную форму профиля, а в качестве аттестуемых параметров выбраны шаг и ширина линии элемента рельефа (выступа).

Сканирование трапециевидных структур с большими углами наклона боковых стенок на высоковольтных РЭМ, работающих в режиме регистрации вторичных медленных электронов, приводит

к появлению сигнала, форма которого показана на рис. 3.1. При условии, что

$$u \gg d, \quad (3.1)$$

(где d — эффективный диаметр электронного зонда РЭМ, сфокусированный на поверхность объема диаметра электронного пучка), связь параметров выступа и видеосигнала можно описать выражениями:

$$\begin{aligned} b &= mB; \\ u &= mU; \\ s_L &= ms_L; \\ s_R &= ms_R. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Здесь m — масштабный коэффициент изображения РЭМ, связанный с его увеличением M выражением $m = 1/M$. Величина m была названа размером пиксела, и это название утвердилось.

Из рис. 3.1 следует, что нижние границы выступа соответствуют точкам 1 и 4 на сигнале, а верхние границы — точкам 2 и 3. При соблюдении условия (3.1) автоматически выполняются условия

$$b \gg d; s_{L,R} \gg d. \quad (3.3)$$

Поэтому на видеосигналах положения точек 1–4 можно легко определить. Однако при малых размерах верхнего основания выступа условия (3.3) будут выполняться, а условие (3.1) — нет. В этом случае положения точек 1 и 4 определить легко, а точек 2 и 3 — затруднительно.

Современные новые растровые электронные микроскопы имеют диаметры зондов 10...30 нм. Поэтому такие микроскопы доступны для исследования только структуры объекта с шириной

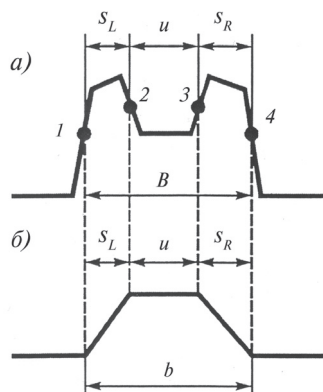


Рис. 3.1. Форма сигнала (а), получаемого при сканировании на высоковольтном РЭМ, и выступа (б) с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. Параметры сигнала и их связь с параметрами выступа показаны штриховыми линиями

верхнего основания $u \gg 30$ нм. Именно это и было отражено в стандарте [8], где в качестве нижней границы размеров верхних оснований выступов выбрано значение 30 нм.

Однако есть и другой подход, состоящий в том, что параметры выступа связаны соотношением $b = u + s_L + s_R$. Поэтому, измерив величины b , s_L и s_R , можно найти размер верхнего основания выступа:

$$u = b - (s_L + s_R). \quad (3.4)$$

Значения s_L и s_R можно определить после обработки сигнала, зарегистрированного на РЭМ при сканировании зондом одиночных левой и правой ступенек рельефа, если удастся доказать, что проекции наклонных стенок у одиночных ступенек и выступов одинаковы. Такие эксперименты были выполнены на низковольтном РЭМ, входящем в электронно-оптическую метрологическую систему (Electron optical metrological system – EOMS, РТВ, Германия).

Авторы [31] отмечают большую погрешность расчета определения размеров верхних оснований выступов по формуле (3.4). Это связано с разностным методом определения размера выступа. В настоящее время уменьшить погрешность не представляется возможным. Все упирается в эффективный диаметр зонда используемого РЭМ. Снижения погрешности измерений можно добиться первым методом (см. формулы (3.2)). Однако это возможно только при выполнении условия (3.1), а для этого необходимы растровые электронные микроскопы с эффективными диаметрами зондов менее 2 нм, что в настоящее время неосуществимо. Лучшие РЭМ имеют минимальный размер эффективного диаметра зонда 10 нм. И это только для нового РЭМ. Эксплуатация в течение одного-двух лет ухудшает параметры РЭМ.

Тем не менее конструкция тест-объекта измерений позволяет не только легко находить любой элемент любой шаговой структуры, но и выделять на выбранном рельефном элементе один и тот же фрагмент, что исключает ошибки, связанные с неодинаковостью разных элементов, обусловленные технологией изготовления самого объекта.

На рис. 3.2 приведены изображения шаговых структур тест-объекта МШПС-2,0К и видеопрофиля на фоне меры. На рисунке

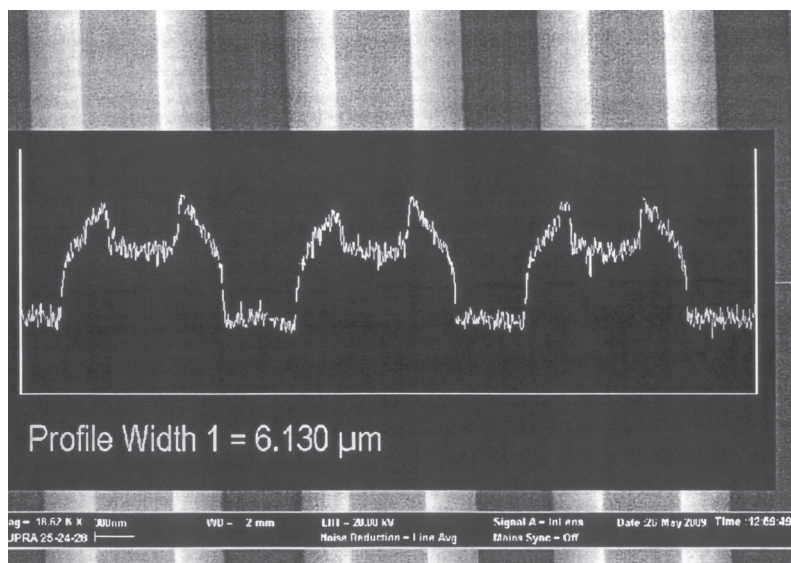


Рис. 3.2. Изображения шаговой структуры тест-объекта МШПС-2,0К и видеопрофиля, полученных на РЭМ

четко видно: темные линии — это впадины, более светлые — выступы, а совсем светлые — боковые плоскости меры.

На рис. 3.3 показаны формы сигналов, полученных в высоковольтном (кривая 1) и низковольтном (кривая 2) микроскопах.

Схема шаговой структуры, имеющей трапецевидный профиль элементов, и сигналов, получаемых в высоко- и низковольтном РЭМ, представлены на рис. 3.4. Из рисунка следует, что форма сигналов обоих микроскопов (см. рис. 3.3) хорошо совпадает с формой модельных сигналов (см. рис. 3.4, б и в) для этих микроскопов.

Выбор в качестве объекта измерений шаговой структуры позволяет существенно упро-

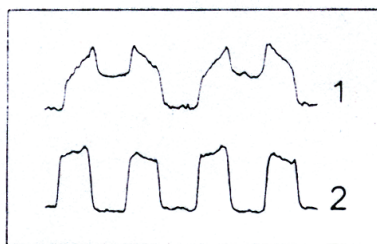


Рис. 3.3. Видеосигналы изображений, полученных на растровых электронных микроскопах CamScan S-4 (сигнал 1) и S-6200H (сигнал 2) при сканировании шага (два выступа и канавка между ними) измеряемого тест-объекта МШПС-2,0К

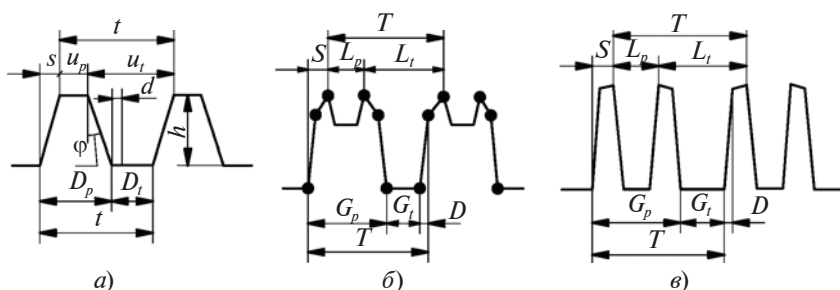


Рис. 3.4. Схема шаговой структуры (а) и сигналов, получаемых при ее сканировании с большим наклоном боковых стенок в высоко- (б) и низковольтном (е) РЭМ

стить калибровку обоих типов РЭМ. Увеличение M микроскопа в этом случае можно определить, зная аттестованное значение шага структуры t и найденного на изображении значения параметра T , который характеризует шаг на изображении (сигнале):

$$M = T/t. \quad (3.5)$$

Такая калибровка увеличения легко осуществляется как в низковольтных, так и высоковольтных РЭМ. Однако в настоящее время в связи с использованием цифровых изображений параметр увеличения теряет свой физический смысл, поэтому в качестве параметра РЭМ, характеризующего увеличение, используют размер пиксела:

$$m = 1/M = t/T. \quad (3.6)$$

Диаметр d электронного зонда РЭМ можно определить по формуле

$$d = mD = Dt/T. \quad (3.7)$$

Калибровку РЭМ можно произвести также, используя проекции боковой наклонной стенки выступов и канавок шаговой структуры МШПС-2,0К:

$$m = s/S; \quad (3.8)$$

$$d = Ds/S. \quad (3.9)$$

В ряде случаев это даже более выгодно, чем определение по формулам (3.5) и (3.7), так как в силу особенностей технологии изготовления тест-объекта МШПС-2,0К проекция боковой наклонной стенки имеет меньший разброс значений по всему тест-объекту, чем шаг.

Отметим, что методы калибровки обоих типов РЭМ одинаковы. Это обусловлено выбором в качестве тест-объекта, с помощью которого осуществляется калибровка микроскопов, шаговой структуры МШПС-2,0К.

Методы измерения линейных размеров рельефных элементов полностью определяются физическими механизмами формирования изображений в РЭМ и режимом сбора вторичных электронов, которые возникают в результате взаимодействия электронного зонда с исследуемым объектом. Если энергия электронов не превышает 5 эВ, то они считаются медленными.

Энергия вторичных электронов лежит в диапазоне от нуля до E , где E — энергия первичных электронов в зоне микроскопа. Для низковольтных РЭМ значение E составляет менее 3 кэВ. Современные детекторы вторичных электронов не позволяют различать электроны по энергиям в такой области. Поэтому низковольтный электронный микроскоп имеет только один режим сбора вторичных электронов.

Диапазон энергий, в котором находятся вторичные электроны высоковольтных РЭМ, — от нуля до десятков килоэлектрон-вольт. Современные детекторы вторичных электронов, применяемые в растровых электронных микроскопах, обычно отдельно регистрируют как низко- (менее 50 эВ), так и высоковольтные (более 2 кэВ) вторичные электроны. Поэтому высоковольтные РЭМ имеют два режима сбора электронов: вторичных медленных и обратнорассеянных.

Установлено, что режим сбора обратнорассеянных электронов является нелинейным, т.е. он вносит нелинейные геометрические искажения в форму изображения рельефных элементов и поэтому не может применяться для измерения линейных размеров. В силу этого для высоковольтных микроскопов был выбран режим сбора вторичных медленных электронов. В этом режиме при условии, что размеры всех элементов шаговой структуры тест-объекта много больше диаметра d электронного зонда РЭМ:

$$s = h \operatorname{tg} \varphi \gg d; u_{p,t} \gg d; b_{p,t} \gg d, \quad (3.10)$$

формы сигналов в высоко- и низковольтных РЭМ будут иметь вид, показанный на рис.3.3, б и в, соответственно.

Условия (3.10) можно преобразовать в другие, более удобные для работы на РЭМ:

$$S \gg D; L_{p,t} \gg D; G_{p,t} \gg D. \quad (3.11)$$

При таких условиях изображения (сигналы) РЭМ можно анализировать даже без предварительной калибровки микроскопа (определения размеров пиксела m и диаметра зонда d), поскольку в (3.11) входят только измеряемые параметры сигналов (см. рис. 3.4, б и в).

Зная увеличение микроскопа (размер пиксела) и диаметр зонда, определенные с помощью аттестованного значения шага t (см. (3.5)–(3.7)) или проекции наклонной стенки s (см. (3.8) и (3.9)), можно найти все параметры шаговой структуры тест-объекта тест-объекта:

- размеры верхнего и нижнего оснований выступов:

$$u_p = mL_p - d; \quad (3.12)$$

$$b_p = mG_p - d. \quad (3.13)$$

- размеры канавок:

$$u_t = mL_t + d; \quad (3.14)$$

$$b_t = mG_t + d. \quad (3.15)$$

- проекции боковой наклонной стенки:

$$s = mS. \quad (3.16)$$

Так как в процессе одного измерения определяются все параметры РЭМ и рельефной структуры, то такое измерение не чувствительно к погрешностям фокусировки.

Методы измерения линейных размеров рельефных структур (включая ширину линий — размеры верхних и нижних оснований выступов и канавок) для обоих типов РЭМ одинаковы. Это обусловлено выбором в качестве экспериментального объекта, размеры которого измеряются, тест-объекта МШПС-2,0К.

Таким образом, современные модели формирования сигналов на РЭМ правильно учитывают влияние параметров микроскопов на форму сигналов вторичных медленных электронов, а методы измерения линейных размеров (ширины линий) пригодны для проведения таких измерений на высоко- и низковольтных РЭМ.

3.3. Точность измерения линейных наноразмеров

В работе [15] проанализировано влияние параметров растровых электронных микроскопов на точность измерения линейных размеров и определены погрешности, с которыми должны быть известны эти параметры для использования указанных микроскопов в нанотехнологиях.

Технические и экономические показатели растровых электронных микроскопов зависят от характеристик электронного зонда, из которых наиболее важными являются геометрические: размер (диаметр) сфокусированного пучка электронов, углы его сходимости и расходимости, а также глубина фокусировки микроскопа. Точное измерение параметров зонда необходимо для определения линейных размеров микроструктур в нанометровом диапазоне.

Рельефные структуры, используемые в микро- и нанотехнологиях, имеют довольно сложную форму профиля (см. рис. 3.4, а). С учетом особенностей взаимодействия электронного зонда с рельефной поверхностью структуры можно разделить на четыре основные группы:

1) прямоугольные, которые (на практике обычно не встречаются) созданы специально для применения в качестве эталонных мер для калибровки РЭМ. У них угол наклона боковых стенок $\varphi < \varphi_d/2$, где φ_d — угол сходимости/расходимости электронного зонда РЭМ;

2) трапецевидные с малыми углами наклона боковых стенок, которые являются основным видом структур:

$$d > s = h \operatorname{tg} \varphi;$$

3) трапецевидные с большими углами наклона $\varphi > 0$, характеризующиеся связью $d \ll s = h \operatorname{tg} \varphi$. Наиболее важным для этих структур является использование их для калибровки растровых электронных и атомно-силовых микроскопов;

4) трапецевидные с отрицательными углами наклона боковых стенок $\varphi < 0$. Эти структуры встречаются довольно редко и для калибровки РЭМ не используются.

Измерение линейных размеров микро- и наноструктур.

В результате фундаментальных исследований, выполненных в последние годы [15–17], установлены положения контрольных точек на видеосигналах, полученных в режиме сбора вторичных медленных электронов. На рис. 3.5,а, 3.6,а и 3.7,а приведены реальные формы сигналов, а на рис. 3.5,б, 3.6,б и 3.7,б – схемы сигналов и выбираемые на них контрольные точки. Эти точки соответствуют максимумам сигналов или являются точками пересечения прямых линий, аппроксимирующих отдельные участки сигнала (уровень основания сигнала и его склоны). На рис. 3.5,б, 3.6,б и 3.7,б также обозначены контрольные отрезки (расстояние между некоторыми контрольными точками). Размеры отрезков связаны с размерами рельефных структур линейно:

- для прямоугольных структур

$$l = L/M - 2\delta, \quad (3.17)$$

$$l = G/M + d; \quad (3.18)$$

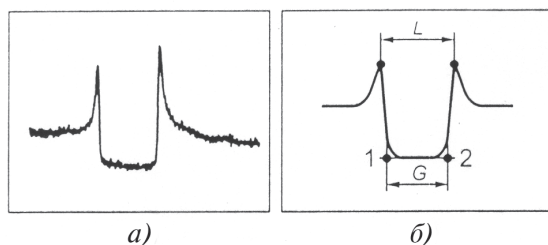


Рис. 3.5. Форма реального сигнала РЭМ (а), получаемого в режиме сбора вторичных медленных электронов при сканировании щелевидной канавки РПС, и схема сигнала с измеряемыми параметрами (б)

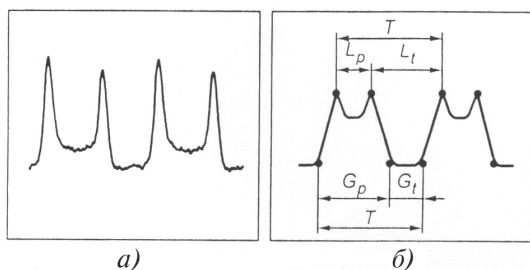


Рис. 3.6. То же, что и на рис. 3.5, но для шаговой структуры с малыми углами наклона боковых стенок

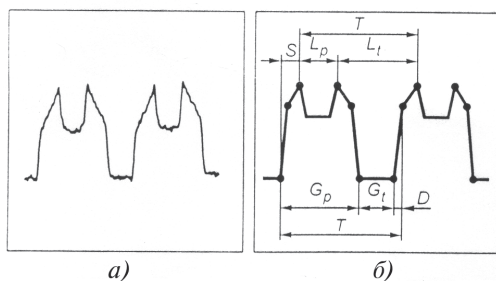


Рис. 3.7. То же, что на рис. 3.5 и 3.6, но для шаговой структуры с большими углами наклона боковых стенок

- для структур с малыми углами наклона боковых стенок

$$t = T/M, \quad (3.19)$$

$$l_p = (u_p + b_p)/2 = L_p/M, \quad (3.20)$$

$$l_t = (u_t + b_t)/2 = L_t/M, \quad (3.21)$$

$$u_p = (2L_p - G_p)/M + d, \quad (3.22)$$

$$b_p = G_p/M - d, \quad (3.23)$$

$$u_t = (2L_t - G_t)/M - d, \quad (3.24)$$

$$b_t = G_t/M + d; \quad (3.25)$$

- для структур с большими углами наклона боковых стенок

$$t = T/M, \quad (3.26)$$

$$s = S/M, \quad (3.27)$$

$$d = D/M, \quad (3.28)$$

$$u_p = L_p/M + d, \quad (3.29)$$

$$b_p = G_p/M - d, \quad (3.30)$$

$$u_t = L_t/M - d, \quad (3.31)$$

$$b_t = G_t/M + d. \quad (3.32)$$

Измерение линейных размеров прямоугольных структур. Для прямоугольных канавок параметр G видеосигнала (BC) (см. рис. 3.7, б) связан с шириной канавки l соотношением (3.17), а расстояние L между максимумами BC — выражением (3.18).

Влияние диаметра зонда на точность измерения ширины размеров прямоугольных структур можно определить по формуле

$$(\Delta l / l)^2 = (1 - d / l)^2 \left[(\Delta G / G)^2 + (\Delta M / M)^2 \right] + (\Delta d / l)^2. \quad (3.33)$$

Измерение линейных размеров трапецевидных структур с малыми углами наклона боковых стенок. Для этих структур линейные уравнения, связывающие параметры структуры и сигнала, имеют вид (3.19)—(3.31). Параметрами линейных уравнений (3.22)—(3.25) являются увеличение M микроскопа и диаметр d электронного зонда. Эти выражения указывают на то, что диаметр зонда играет важную роль в измерениях линейных размеров рельефных структур. Оценим, какой вклад вносит погрешность измерения диаметра зонда в полную погрешность определения линейных размеров элементов микроструктур. Из (3.22)—(3.25) легко получить следующие выражения:

- для выступов

$$(\Delta b_p / b_p)^2 = (1 + d / b_p)^2 \left[(\Delta G_p / G_p)^2 + (\Delta M / M)^2 \right] + (\Delta d / b_p)^2, \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\Delta u_p}{u_p}\right)^2 = \left(1 - \frac{d}{u_p}\right)^2 \left[\left(\frac{2\Delta L_p}{2L_p - G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G_p}{2L_p - G_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \right] + \left(\frac{\Delta d}{u_p}\right)^2; \quad (3.35)$$

• для канавок

$$(\Delta b_t / b_t)^2 = (1 - d / b_t)^2 \left[(\Delta G_t / G_t)^2 + (\Delta M / M)^2 \right] + (\Delta d / b_t)^2; \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\Delta u_t}{u_t}\right)^2 = \left(1 + \frac{d}{u_t}\right)^2 \left[\left(\frac{2\Delta L_t}{2L_t - G_t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G_t}{2L_t - G_t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \right] + \left(\frac{\Delta d}{u_t}\right)^2. \quad (3.37)$$

Измерение линейных размеров трапецевидных структур с большими углами наклона боковых стенок. Для таких структур размеры нижнего основания выступов и канавок определяются выражениями (3.25)–(3.28). Поэтому погрешности измерения нижнего основания находим по формулам (3.30) и (3.32), а верхнего основания – по формулам

$$(\Delta u_p / u_p)^2 = (1 - d / u_p)^2 \left[(\Delta L_p / L_p)^2 + (\Delta M / M)^2 \right] + (\Delta d / u_p)^2; \quad (3.38)$$

$$(\Delta u_t / u_t)^2 = (1 - d / u_t)^2 \left[(\Delta L_t / L_t)^2 + (\Delta M / M)^2 \right] + (\Delta d / u_t)^2. \quad (3.39)$$

Анализ погрешностей измерений линейных размеров. Отметим, что формула (3.29) для прямоугольной канавки является следствием (3.32) для трапецевидной, а выражения (3.34) и (3.35) для трапецевидных структур с большими углами наклона боковых стенок с точностью до замены переменных и знака в первой скобке соответствуют (3.30) и (3.32) для трапецевидных структур с малыми углами наклона боковых стенок. Поэтому анализ соответствующих выражений одинаков.

На точность измерения расстояний $G_{p,t}$ и $L_{p,t}$ на видеосигналах сильное влияние оказывают шумовая составляющая сигнала и алгоритмы поиска соответствующих контрольных точек (см. рис. 3.5, б). Однако при разумных ограничениях (вклад шумов не превышает 10 % амплитуды сигнала) и автоматической обработке сигналов изображений структур в современных экспериментах $G_{p,t}/G_{p,t} \sim L_{p,t}/L_{p,t} \sim 10^{-3}$. Поэтому с учетом условия

$$b_{p,t}, u_{p,t} \gg d \quad (3.40)$$

формулы (3.34)–(3.37) можно упростить:

$$(b_{p,t} / b_{p,t})^2 = (\Delta M / M)^2 + (\Delta d / b_{p,t})^2; \quad (3.41)$$

$$(\Delta u_{p,t} / u_{p,t})^2 = (\Delta M / M)^2 + (\Delta d / u_{p,t})^2. \quad (3.42)$$

Современные способы калибровки РЭМ позволяют получать относительные погрешности увеличения в диапазоне 0,2...0,7 %, а значения Δd обычно не превышают 1...2 нм. Поэтому в диапазоне измеряемых размеров элементов микроструктур $b_{p,t}, u_{p,t} > 10$ мкм вкладом погрешности измерения диаметра зонда Δd можно пренебречь. Тогда погрешности измерения верхних и нижних оснований трапеции определяются только погрешностью увеличения $\Delta M / M$ при калибровке:

$$\Delta b_{p,t} / b_{p,t} \approx \Delta u_{p,t} / u_{p,t} \approx \Delta M / M. \quad (3.43)$$

В диапазоне 10 мкм $> b_{p,t}, u_{p,t} > 1$ мкм вкладом Δd можно пренебречь только при малых диаметрах зондов ($d < 100$ нм). В этом случае используют формулу (3.42). При больших диаметрах надо применять выражения (3.41) и (3.42).

В диапазоне 1 мкм $> b_{p,t}, u_{p,t} > 100$ нм пренебрегать значениями Δd или ΔM нельзя ни при каких диаметрах зондов и необходимо пользоваться формулами (3.41) и (3.42). В этом случае вклад погрешности измерения диаметра зонда в полную погрешность определения линейных размеров элементов рельефных структур может достигать 80 %.

При размерах элементов микроструктур $b_{p,t}, u_{p,t} < 100$ нм вкладом погрешности увеличения микроскопа при калибровке в (3.41) и (3.42) можно пренебречь. Тогда получим $\Delta b_{p,t} = u_{p,t} = \Delta d$. Это означает, что погрешность измерения линейных размеров элементов рельефных структур в нанометровом диапазоне (меньше 100 нм) полностью определяется погрешностью измерения диаметра электронного зонда РЭМ. Кроме того, использование микроскопа для измерения размеров элементов микроструктур в диапазонах больше 1 мкм можно при диаметрах зондов до 100...200 нм, в то время как в диапазоне меньше 100 нм требуются зонды диаметра-

ми 30 нм и менее. Такие размеры зондов в настоящее время имеются только у новых микроскопов. После 3...5 лет интенсивной эксплуатации (например, в промышленности) размеры зондов увеличились до 50 нм и более. В этом случае РЭМ уже не обеспечивает возможность измерения линейных размеров в нанометровой области. Поэтому необходима разработка новых микроскопов с меньшими размерами зондов. Причем в этих микроскопах должна быть решена задача автоматической фокусировки, т.е. поддержания размера зонда с погрешностью менее 1 нм при изменении параметров РЭМ в широком диапазоне.

Отметим одну особенность измерения линейных размеров элементов микроструктур с использованием выражений (3.8) и (3.9). В этом случае диаметр зонда не оказывает влияние на измерение размеров средних линий трапециевидных выступов l_p и канавок l_t (при выполнении условий):

$$\begin{cases} d > s = h \operatorname{tg} \varphi; \\ b_{p,t}, u_{p,t} \gg d. \end{cases}$$

Погрешность же измерения средней линии элемента структуры определяется в основном погрешностью увеличения микроскопа:

$$\Delta l_{p,t} / l_{p,t} = \Delta M / M. \quad (3.44)$$

При малых размерах зондов $d \ll l_{p,t}$ формула (3.44) справедлива. Однако выгоды это не приносит, так как в технологиях микро- и нанoeлектроники необходимо знать линейные размеры микро- и наноструктур на уровнях верха и особенно низа выступов и канавок, а такие размеры можно определить, только зная диаметр зонда.

Таким образом, точное знание размера зонда гарантирует возможность измерений на РЭМ линейных размеров прямоугольных и трапециевидных структур в широком диапазоне значений, вплоть до десятков нанометров. Причем погрешность таких измерений в большей степени определяется погрешностью измерения диаметра электронного зонда этого микроскопа. Поэтому настоящей потребностью современных микро- и нанотехнологий являются РЭМ с зондами диаметрами менее 20 нм.

3.4. Погрешности измерения длины волны и частоты лазера

Повышение точности эталонных и образцовых средств измерений и повышение точности передачи размеров единиц в низшие звенья поверочной схемы являются основными задачами метрологии.

Наиболее распространенными видами измерений с использованием частотно-стабилизированных лазеров являются измерения длин волн, линейных размеров, перемещений. Измерения длин волн лазеров рабочим эталоном единицы длины для спектроскопии осуществляют в диапазоне спектра 0,4...3,39 мкм и имеют точность в несколько нанометров.

В работе [18] предложен метод измерения длин волн лазера с использованием в качестве образцового средства измерения нестабилизированного по частоте гелий-неонового лазера с йодной ячейкой поглощения.

Этот метод является модификацией известного метода гетеродинамирования, в котором сигнал биений разностной частоты двух генераторов измеряется частотомером или измерительным приемником. В данном случае сигнал биений отображается фотографически, а затем обрабатывается.

В качестве проверяемого взят лазер ЛГ-77, стабилизированный по частоте. Оба лазера работают на длине волны 0,63 мкм.

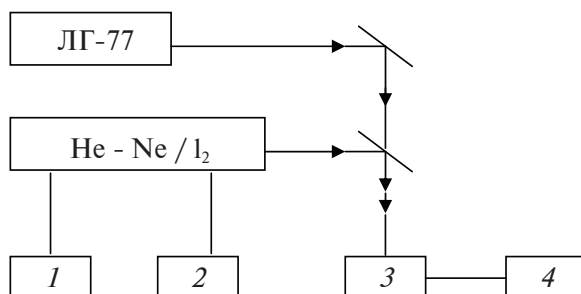


Рис. 3.8. Схема измерения длины волны лазера:
1 – блок питания; 2 – блок сканирования; 3 – фотоприемное устройство; 4 – осциллограф

Наличие ряда резонансных пиков в зависимости выходной мощности от частоты в He-Ne / I₂-лазере, значения длин волн которых известны до девятого-десятого знаков, позволяет использовать резонансные пики в качестве реперов при определении неизвестной длины волны.

Резонансные пики контрастностью 3...5% возникают при нагреве йодных паров в ячейке поглощения лазера до температуры 120...150 °С. При сканировании частоты излучения He-Ne / I₂-лазера по контуру линии усиления на экране осциллографа наблюдаются сигнал биений разностной частоты образцового и поверяемого лазеров и резонансные пики образцового лазера. (рис. 3.9). Так как поверяемый лазер стабилизируется по частоте, то местоположение сигнала биений указывает на местоположение частоты (длины волны) этого лазера.

За реперы взята группа пиков *d, e, f, g*, идентификация которых сделана ранее. На рис. 3.9, воспроизводящем осциллограмму, показано расположение резонансных пиков и сигнала биений разностной частоты двух лазеров. Согласно рисунку неизвестная длина волны λ , соответствующая положению сигнала биений, может быть выражена через известные (пики) по формуле $\lambda = \lambda_0 (1 - \lambda_0 \Delta\nu / c)$, где λ_0 — длина волны соответствующего пика; $\Delta\nu$ — частотное расстояние между сигналом биений и пиком; c — скорость света.

Отснятые на фотопленку осциллограммы проецируют на экран и на увеличенном изображении измеряют линейные расстояния от вершин пиков до биений. Исходя из того, что $c/(2L) = 150 \text{ МГц}$, где $L = 1 \text{ м}$ — длина резонатора образцового лазера, линейные интервалы пересчитывают в значения частоты.

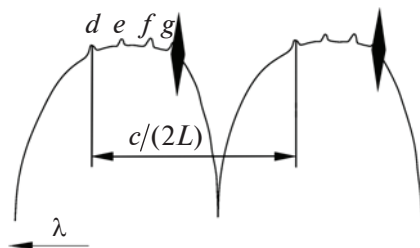


Рис. 3.9. Осциллограмма резонансных пиков и биений

Один из методов, позволяющих измерять с высокой точностью длины волн лазеров инфракрасного диапазона, состоит в преобразовании их излучения в видимый диапазон спектра и в измерении длины волны преобразованного и вспомогательного излучений [19]. Преобразование осуществляется при взаимодействии сигнальной волны с частотой f_c и накачивающей с частотой f_N . При этом возникает излучение на комбинационных частотах $f_s = f_N \pm f_c$. В последующем используют выражение для разностной частоты:

$$f_s = f_N - f_c. \quad (3.45)$$

Пусть имеется стабильный лазер видимого диапазона с хорошо известной длиной волны λ_0 , который назовем *опорным*. Можно записать:

$$f_N = f_0 + \Delta\nu, \quad (3.46)$$

где f_0 — частота опорного лазера; $\Delta\nu$ — текущая разность частот между накачивающим и опорным лазерами. Тогда

$$f_s = f_0 + \Delta\nu - f_c. \quad (3.47)$$

Переходя в (3.47) к длинам волн, получим

$$\frac{c}{\lambda_s} = \frac{c}{\lambda_0} + \Delta\nu - \frac{c}{\lambda_c}$$

или

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\Delta\nu}{c} - \frac{1}{\lambda_s}. \quad (3.48)$$

При измерении длин волн с помощью перестраиваемого многолучевого интерферометра его настраивают по излучению опорного лазера таким образом, чтобы выполнялось условие

$$m_0 \frac{\lambda_0}{2} = L. \quad (3.49)$$

Одновременно перестраивают лазер накачки, а соответственно и его частоту так, чтобы выполнялось условие

$$m_s \frac{\lambda_s}{2} = L. \quad (3.50)$$

В формулах (3.49) и (3.50) m_0 и m_s — некоторые целые числа.

Измерим получившуюся при этом величину $\Delta\nu$. Если известно λ_0 и $\Delta\nu$, то, используя (3.48)–(3.50), определим

$$\lambda_c = \frac{\lambda_0}{1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0 \Delta\nu}{c}}. \quad (3.51)$$

Иногда случается, что невозможно изменить частоту f_x или сравнить f_N с f_0 . Например, если необходимо получить очень большие уровни накачки, то приходится мириться с многомодовым характером излучения. В такой ситуации необходимо при выбранной методике измерений менять частоту f_c .

Пусть $f_c = f_{\text{сл}} - \Delta f$, где $f_{\text{сл}}$ — частота стабильного лазера инфракрасного диапазона. Тогда аналогично (3.47) имеем:

$$f_s = f_N - f_{\text{сл}} + \Delta f. \quad (3.52)$$

Выполнив вычисления и подстановки аналогично (3.47)–(3.50), получим:

$$\lambda_{\text{сл}} = \frac{\lambda_N}{1 - \frac{m_s}{m_N} + \frac{\Delta f \lambda_N}{c}}. \quad (3.53)$$

Таким образом, в этом случае необходимо измерить длину волн накачивающего излучения.

Наконец, рассмотрим вариант, когда нет опорного лазера, нет возможности перестроить лазеры ИК-диапазона, но можно перестроить частоту накачивающего излучения f_N .

Интерферометр настраивают таким образом, чтобы при частоте f_s был максимум его пропускания, а f_N перестраивают так, чтобы она совпала с другой полосой пропускания интерферометра. Для установившегося режима можно записать:

$$L = m_s \frac{\lambda_s}{2}; \quad (3.54)$$

$$L = m_N \frac{\lambda_N}{2}; \quad (3.55)$$

$$f_c = f_N - f_{c0}$$

или

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{\lambda_N} - \frac{1}{\lambda_{c0}}. \quad (3.56)$$

Используя формулы (3.54)–(3.56), получим

$$\lambda_{c0} = \frac{\lambda_N}{1 - \frac{m_s}{m_N}}. \quad (3.57)$$

Рассмотрим теперь погрешность данного метода измерения длин волн. Принимая во внимание (3.51), относительная погрешность измерения $\frac{\Delta\lambda_c}{\lambda_c}$ будет определяться значением λ_c , вычисляемым по формуле

$$\Delta\lambda_c = \sqrt{\left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial \lambda_0}\right)^2 \Delta\lambda_0^2 + \left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial \Delta\nu}\right)^2 \Delta(\Delta\nu)^2 + \left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial m_c}\right)^2 \Delta m_s^2 + \left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial m_0}\right)^2 \Delta m_0^2 + \left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial c}\right)^2 \Delta c^2}. \quad (3.58)$$

Для анализа возможной точности измерения оценим каждое слагаемое в уравнении (3.58):

$$\frac{\partial \lambda_c}{\partial \lambda_0} \Delta\lambda_0 = \frac{\Delta\lambda_0}{\left(1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0 \Delta\nu}{c}\right)^2} + \frac{\lambda_0 \Delta\nu \Delta\lambda_0}{c \left(1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0 \Delta\nu}{c}\right)^2}; \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial \lambda_c}{\partial \Delta\nu} \Delta(\Delta\nu) = \frac{\lambda_0^2 \Delta(\Delta\nu)}{c \left(1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0 \Delta\nu}{c}\right)^2}; \quad (3.60)$$

$$\frac{\partial \lambda_c}{\partial c} \Delta c = \frac{\lambda_0 \Delta v \Delta c}{c^2 \left(1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0}{c} \Delta v \right)^2}; \quad (3.61)$$

$$\frac{\partial \lambda_c}{\partial m_s} \Delta m_s = \frac{\lambda_0 \Delta m_s}{m_0 \left(1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0}{c} \Delta v \right)^2}; \quad (3.62)$$

$$\frac{\partial \lambda_s}{\partial m_0} \Delta m_0 = \frac{\lambda_0 m_s \Delta m_0}{m_0^2 \left(1 - \frac{m_s}{m_0} + \frac{\lambda_0 \Delta v}{c} \right)^2}. \quad (3.63)$$

Считая, что накачка производится He-Ne-лазером с $\lambda = 0,63$ мкм и измерения ведутся на интерферометре с базой ~ 30 см, анализ входящих погрешностей произведем при подстановке следующих значений, входящих в (3.58) величин: $\lambda_0 = 0,63 \cdot 10^{-4}$ см; $\Delta \lambda_0 = 10^{-8} \lambda_0$; $m_s \approx m_0 \approx 10^6$; $\Delta v \approx 10^7$ Гц; $c \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с.

Подстановка этих значений в (3.59)–(3.63) показывает, что слагаемые (3.60) и (3.61) пренебрежимо малы; (3.56) накладывает

принципиальное ограничение на длину волны лазера — в области

$$10,6 \text{ мкм она составляет по абсолютному значению } \frac{\partial \lambda_c}{\partial \lambda_0} \Delta \lambda_0 = \frac{\Delta \lambda_0}{0,08},$$

т.е. определяется погрешностью измерения длины волны опорного генератора. Погрешность может быть меньше, если измеряется длина более коротких волн.

Ограничения, накладываемые (3.62) и (3.63), носят скорее технический характер. Если считать, что $m_s \approx m_0$, то они составляют по абсолютному значению

$$\frac{\partial \lambda_c}{\partial m_i} \Delta m_i \approx 10^{-11} \text{ мкм},$$

где $\Delta m_i \geq \Delta m_s \approx \Delta m_0$.

Таким образом, погрешность измерения длины волны излучения ИК-диапазона будет принципиально ограничена погрешностью измерения длины волны лазера видимого диапазона. Этот

факт позволяет надеяться на измерение длин волн ИК-диапазона с высокой точностью.

3.5. Нестабильность мощности излучения лазеров

Для успешного решения различных задач научного и практического характера требуются высокостабильные монохроматические источники излучения с большой длиной когерентности. Такими источниками являются стабилизированные по частоте лазеры. Нестабильность мощности излучения определяется как отношение амплитуды отклонений мощности к среднему ее значению.

Применение лазеров в измерительной технике сдерживается недостаточной стабильностью параметров излучения серийных приборов. Среди выпускаемых промышленных лазеров большинство составляют гелиево-неоновые (He-Ne). Поэтому им уделяется основное внимание.

Исследованию нестабильности частоты излучения He-Ne-лазеров посвящено много работ, что в значительной мере связано с переходом на новое определение метра. Появление опытной партии отечественных He-Ne/I₂-лазеров типа «Стандарт», обеспечивающих максимальную в настоящее время воспроизводимость частоты в видимом диапазоне, позволило решать вопросы эталонной базы и метрологического обеспечения наноиндустрии. Создание стабилизированных по частоте He-Ne-лазеров с внутренними зеркалами ЛГН-303 и ЛГН-302 позволяет рассчитывать на их широкое внедрение и прецизионные измерения.

Исследование нестабильности мощности излучения He-Ne-лазеров актуально также в связи с реализацией программы метрологического обеспечения лазерной энергетической фотометрии, фотошаблонов для микроэлектроники и получения информационно-измерительной техники.

Различные модели He-Ne-лазеров имеют нестабильность мощности в пределах от 1 до 5 % без систем стабилизации мощности и от 0,1 до 3 % с использованием стабилизации. Относительная нестабильность частоты и длина волны излучения поверяемого лазера могут быть определены путем сравнения его частоты с частотой образцового лазера. Частоты сравниваются методом оптического гетеродинамирования, т.е. путем смешения излучения поверяемого и образцового лазеров с лазером-гетеродином [21].

Лазер-гетеродин позволяет перенести спектр биений в область более высоких частот, что необходимо для измерения нестабильности лазеров, имеющих близкую среднюю частоту. Кроме того, этот метод дает возможность определить знак ухода средней частоты испытуемого лазера относительно образцового.

Лазер-гетеродин необходимо использовать также при измерении параметров лазеров с высокой стабильностью и воспроизводимостью частоты, например стабилизированных He-Ne-лазеров с излучением на длине волны 3,39 мкм. Гетеродины позволяют устранить взаимное влияние лазеров, которое может привести к эффектам захвата частоты генерации.

Точность измерений можно оценить по методике, описанной в [21]. Пусть длина волны поверяемого лазера $\lambda_n = \lambda_0 + \Delta\lambda$, где λ_0 — длина волны образцового лазера; $\Delta\lambda$ — разность длин волн образцового и поверяемого лазеров. Отсюда находим:

$$\Delta\lambda = \lambda_0 - \lambda_{\pi} = \frac{c}{\nu_0} - \frac{c}{\nu_{\pi}} = \frac{\lambda_0^2}{c} \Delta\nu,$$

где ν_0 и ν_{π} — частоты генерации образцового и поверяемого лазеров; c — скорость света; $\Delta\nu$ — разность частот образцового и поверяемого лазеров.

Если λ_{π} определяется методом статистической обработки ряда измерений, то

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{c} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Omega_{1i} - \Omega_{2i}),$$

где N — число наблюдений значений разностной частоты; Ω_{1i}, Ω_{2i} — показания частотомеров. Обозначая

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Omega_{1i} - \Omega_{2i}) = \overline{\Delta\Omega},$$

можно записать:

$$\lambda_{\pi} = \lambda_0 + \frac{\lambda_0^2}{c} \overline{\Delta\Omega}.$$

Среднее квадратическое отклонение измерения длины волны поверяемого лазера определится как

$$\sigma(\lambda_{\pi}) = \sqrt{(\delta\lambda_0)^2 + \left(2 \frac{\overline{\Delta\Omega}}{\nu} \delta\lambda_0\right)^2 + \left(\frac{\overline{\Delta\Omega}}{\nu^2} \delta c\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\nu} \delta\Omega\right)^2},$$

где $\overline{\Delta\Omega}$ — среднее арифметическое значение разности частот образцового и поверяемого лазеров при наблюдениях; ν — частота генерации лазеров; $\delta\lambda_0$, δc , $\delta\Omega$ — погрешности определения длины волны образцового лазера, скорости света и самого частотомера соответственно.

Длина волны поверяемого лазера

$$\lambda_n = \lambda_0 + \Delta\lambda \pm \delta(\lambda_n),$$

причем $\Delta\lambda$ характеризует воспроизводимость длины волны поверяемого лазера, а $\delta(\lambda_n)$ — погрешность определения длины волны поверяемого лазера.

Таким образом, стабилизированные по частоте He-Ne-лазеры могут быть использованы в качестве первичного эталона длины волны.

3.6. Разрешающая способность растрового электронного микроскопа

Разрешающая способность растрового электронного микроскопа является его важнейшей технической характеристикой, от которой зависит класс прибора, его возможности и область использования. Наилучшее разрешение РЭМ достигается в режиме сбора медленных вторичных электронов, и именно в этом режиме принято оценивать разрешение прибора.

Обычно эта характеристика определяется по размеру минимального элемента изображения, надежно фиксируемого на снимке или экране видеоконтрольного устройства. В ряде случаев разрешением считается диаметр пучка первичных электронов, которым сканируется образец. И в том, и в другом случае оценки разрешения микроскопа неоднозначны, так как в первом из них нечетко определены условия надежного воспроизведения минимального элемента изображения, а во втором — неясно, что считать диаметром электронного зонда, поскольку такой зонд не имеет четко очерченных границ. В качестве диаметра сканирующего зонда можно было бы использовать его ширину, определенную по заранее установленному уровню плотности потока электронов (например, по уровню, равному половине максимального). Однако это требует разработки специальных и достаточно

сложных методов и аппаратуры для измерений распределения плотности тока в зондирующем пучке. Наконец, нет оснований ожидать, что разрешение РЭМ, оцененное по минимальному элементу объекта на видеоконтрольном устройстве и по диаметру зонда (определенному тем или иным способом), окажется одинаковым.

Представляется важным сформулировать физически обоснованный критерий разрешения РЭМ и установить его связь с диаметром электронного зонда.

Поскольку РЭМ является, по сути, оптическим прибором, резонно характеризовать его разрешение параметром, близким по смыслу тому, который используется в оптической микроскопии. В соответствии с критерием Рэлея, широко применяемым в физике, две точки предмета считаются разрешенными оптической системой, если расстояние между ними превышает величину δ :

$$\delta = 0,61 \lambda_c / A,$$

где λ_c — длина волны света; A — числовая апертура объектива.

Заметим, что каждая из двух точек воспроизводится оптической системой в виде диска Эйри. Изображения точек частично накладываются друг на друга. В некогерентном свете при расстоянии между ними, равном δ , освещенность в точке $\delta/2$ меньше максимальной освещенности, соответствующей центру диска Эйри, на 26,5 %. Для деталей предмета, не являющихся точками (линий, краев двумерных образований и др.), а также для точек, освещенных когерентным светом, принят тот же критерий — глубина провала освещенности $\Delta I/I = 26,5\%$. При этом предел разрешения одной и той же оптической системы, оцененный по деталям предмета разной формы и для различной когерентности излучения, оказывается другим.

В работе [20] установлена связь между разрешением, гауссовским радиусом σ зонда и длиной λ поглощения вторичных электронов:

$$\left. \begin{aligned} \delta / \sigma &= 1,85, \\ \delta &= 1,8\sigma + \lambda. \end{aligned} \right\} \quad (3.64)$$

Обычно $\sigma = 0...20$ нм, а $\lambda = 0,5...10$ нм.

Разрешение РЭМ есть расстояние между деталями объекта, изображение которых обнаруживает глубину провала яркости величиной 15% (физиология глаза).

По экспериментально измеренному разрешению прибора по формулам (3.64) можно оценить гауссовский радиус зонда.

Предельное разрешение растрового электронного микроскопа в режиме сбора вторичных электронов для рельефных форм ограничено величиной порядка λ . Для одиночного выступа с вертикальными боковыми гранями предельное разрешение не превосходит $0,6\lambda$.

3.7. Оценка расходимости лазерного излучения

Расходимость — один из основных параметров лазерного излучения. Наиболее распространенным методом ее измерения является метод фокального пятна и различные его модификации, например методом фокального пятна с применением зеркального клина (ЗК) [24].

Расходимость лазерного излучения определяется его диаграммой направленности, под которой понимается изменение энергии (мощности) излучения как функции угловых координат α, β . При измерении расходимости излучения в дальней зоне линейные координаты однозначно связаны с угловыми координатами α, β , т.е. $W_{\alpha, \beta} \sim W_{x, y}$. Так как форма сечения пучка в фокальной плоскости в общем случае обладает аксиальной симметрией, то часто пучок излучения характеризуют максимальным и минимальным значениями расходимости в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для некоторого заданного уровня энергии максимальная и минимальная расходимости лазерного излучения могут быть определены по формулам

$$\theta_{\max} = d_{\max} / f; \quad \theta_{\min} = d_{\min} / f', \quad (3.65)$$

где d_{\max}, d_{\min} — максимальный и минимальный диаметры пучка излучения на заданном уровне энергии; f' — фокусное расстояние объектива.

Схема измерения расходимости методом фокального пятна с применением ЗК (рис. 3.10), установленного между объективом и его задней фокальной плоскостью, предполагает использование

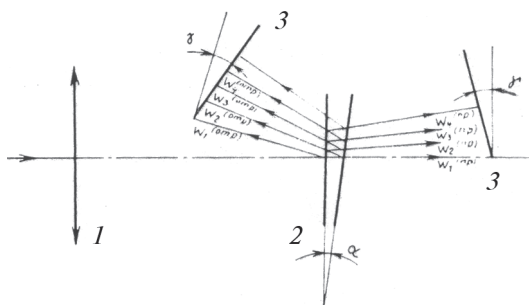


Рис. 3.10. Схема измерения расходимости лазерного излучения:

1 — безабберационный объектив; 2 — зеркальный клин; 3 — фоторегистратор

безабберационного объектива и фоторегистратора, расположенного в фокусе объектива. Фоторегистратор может быть установлен как в проходящем, так и в отраженном от ЗК пучках излучения. С точки зрения минимальных погрешностей измерения энергетической расходимости наиболее оптимальна схема измерения, в которой регистратор установлен в отраженном пучке.

Зеркальный клин конструктивно представляет собой две плоскопараллельные пластины с зеркальными покрытиями, коэффициенты отражения которых равны ρ_1 и ρ_2 . Пластины устанавливаются под углом α друг к другу зеркальными поверхностями внутрь.

Измерение расходимости рассматриваемым методом предполагает анализ изоэнергетических зон, полученных в результате многократного ослабления прошедшего через ЗК излучения. Изоэнергетические зоны на заданном уровне энергии отображаются регистратором, установленным в фокальной плоскости объектива. В качестве регистратора может быть использован любой материал (среда), чувствительный к исследуемому излучению и способный с высокой точностью отображать размеры падающего на него пучка излучения (например, термобумаги, фотопленки и т.д.). Плотность энергии в изоэнергетических зонах определяется параметрами исходного излучения, а соотношение уровней энергии каждой зоны — коэффициентом ослабления излучения ЗК.

Коэффициент ослабления излучения ЗК в прямом и отраженном пучках определяется по формуле

$$K = \frac{W_1^{(\text{пр})}}{W_2^{(\text{пр})}} = \frac{W_{(n-1)}^{(\text{пр})}}{W_n^{(\text{пр})}} = \dots = \frac{W_2^{(\text{отр})}}{W_3^{(\text{отр})}} = \frac{W_{(n-1)}^{(\text{отр})}}{W_n^{(\text{отр})}} = \frac{1}{\rho_1 \rho_2},$$

где $W_n^{(\text{пр})}$ — плотность энергии в n -м пучке, прошедшем зеркальный клин; $W_n^{\text{отр}}$ — плотность энергии в n -м пучке, отраженном от зеркального клина.

Угол α должен быть минимальным. Его значение выбирается обычно равным $20' \dots 40'$. Падение излучения на грань ЗК должно быть близким к нормальному. В ЗК излучение испытывает многократное отражение. Осевые лучи пучков, прошедшие ЗК, делают в нем оптические пути разной длины и развернуты относительно соседних на угол 2α . Для регистрации распределения плотности энергии излучения в фокусе объектива в каждом из прошедших ЗК пучков плоскость регистратора должна быть развернута на некоторый угол γ относительно грани выходного зеркала. Угол поворота γ может быть легко определен или расчетным путем из несложных геометрических построений, или экспериментально. Угол падения на регистратор осевых лучей каждого из пучков излучения с выхода ЗК можно определить по формуле

$$\gamma_m = (90^\circ + \gamma) - (2m - 1)\alpha,$$

где γ_m — угол между плоскостью регистратора и осевым лучом m -го пучка; m — номер пучка (пятна), считая от пучка с максимальной энергией.

Для схемы, в которой регистратор установлен в отраженном от ЗК пучке лучей, имеем

$$\gamma_m = (90 + \gamma) - [\nu - (2m - 2)\alpha],$$

где ν — угол между осевым лучом падающего на ЗК пучка излучения и его первой поверхностью.

После экспонирования регистратора в исследуемом излучении за ЗК и соответствующей его обработки на нем отображается n пятен с диаметрами $d_1, d_2, \dots, d_m, d_n$. Количество отображаемых пятен определяется параметрами ЗК и интенсивностью падающего на него излучения. Граничная линия каждого пятна излучения соответствует пороговой чувствительности регистратора $W_{\text{пор}}$. Таким образом, контур m -го пятна определяет изолинию в распределении энергии

$$W_m = W_{\text{пор}} K^{m-1}.$$

С учетом изложенного определение максимального и минимального значений ширины диаграммы направленности по заданному уровню энергии может быть сведено к построению соответствующих кривых относительно распределения плотности энергии. Для этого делается допущение, что в сечении пучка распределение описывается плавной четкой функцией типа Гаусса, которую можно с достаточной для практики точностью построить по некоторому числу точек (например, от 8 до 10). Количество точек кривой определяется количеством полученных на регистраторе пятен. При построении обычно по оси абсцисс откладывают соответственно $d_{\max}/2$ и $d_{\min}/2$, а по оси ординат – коэффициент ослабления излучения. Значения d'_{\max} и d'_{\min} определяют путем измерения максимального и минимального размеров каждого пятна.

Учитывая, что каждый из пучков образует с плоскостью регистратора в общем случае угол γ_m , отличный от нормального, проекции диаметров пятна на плоскость, нормальную к m -му пучку, будут равны:

$$d_m = d'_m \cos(90 - \gamma_m) = d'_m \cos[\gamma - (2m - 1)\alpha].$$

3.8. Особенности наноизмерений в АСМ-режиме

Если сравнивать разрешение СЗМ в СТМ- и АСМ-режимах, то из-за гораздо большего радиуса АСМ-иглы разрешение, которое можно ожидать от этого режима, будет как минимум на порядок ниже разрешения, получаемого в режиме СТМ. Кроме того, для АСМ характерны неортогональность и нелинейность осей сканирования, неизвестность формы и размеров острий кантилеверов, нелинейность сканирования. Поэтому до сих пор АСМ не является полностью самостоятельным прибором, на котором можно проводить измерения линейных размеров рельефных структур в нанодиапазоне, так как для его калибровки приходится использовать результаты, полученные с помощью РЭМ. В то же время РЭМ – такой прибор, для калибровки которого достаточно результатов, получаемых на нем самом.

Ниже описывается метод прямого измерения на АСМ ширины рельефных элементов и линейности сканирования в нанометровом диапазоне [22, 23]. Для этого показано формирование сигнала АСМ при сканировании выступа с трапецевидным профи-

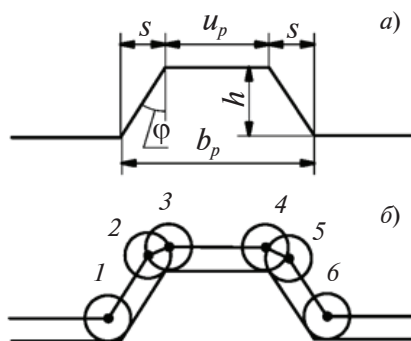


Рис. 3.11. Формы выступа с трапециевидным профилем (а) и формирование контрольных точек сигнала АСМ при сканировании трапециевидных выступов с большими углами наклона боковых стенок (б)

лем и большими углами наклона боковых стенок относительно нормали к плоскости основания. На рис. 3.11, а приведена схема такого выступа и обозначены его параметры, а рис. 3.11, б поясняет формирование сигнала АСМ при сканировании выступа сферой острия кантилевера (радиус сферы r). Положения сфер 1–6 обозначают контрольные точки на кривой сигнала, указывающие моменты одновременного касания сферой острия кантилевера плоскости основания выступа и его боковых стенок, а точки 2 и 3 (4 и 5) характеризуют границы огибания сферой верхнего левого (правого) угла выступа.

Таким образом, линии, формирующие сигнал между точками 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6, являются прямыми, а линии между точками 2 и 3, 4 и 5 – частью окружностей радиуса (для нормированного сигнала, у которого цены деления по осям X и Y совпадают). Поэтому при условии малости радиуса острия кантилевера по сравнению с параметрами выступа $b_p \gg 2r$, $u_p \gg 2r$, $s \gg 2r$ форма сигнала близка к трапеции.

Трапециевидное приближение сигнала. Рассмотрим трапециевидное приближение сформированного сигнала АСМ. На рис. 3.12, а изображено такое приближение и обозначены характеризующие его параметры. Основание сигнала формируется прямыми линиями 1 (слева) и 5 (справа). Боковые стенки сигнала описываются прямыми 2 и 4, а вершина сигнала – прямой линией 3. Точки пересечения прямых линий 1 и 2 (4 и 5) расположены на сигнале, а прямые линии 2 и 3 (3 и 4) образуют точки пересечения, которые не лежат на сигнале.

Выражения, связывающие параметры трапецевидного приближения сигнала и выступа, следующие:

$$u_p = m_X U_p - rQ(\varphi),$$

$$b_p = m_X B_p - rQ(\varphi),$$

$$s = m_X S_L = m_X S_R, h = m_Z H,$$

где m_X, m_Z — цена деления по осям X и Y ; $Q(\varphi) = 2((1 - \sin \varphi) / \cos \varphi)$.

Форма производной сигнала. Положения точек 1 и 6 на сигнале (см. рис. 3.11, б) легко выделить, так как они являются точками его излома. В то же время определить положения точек 2–5 очень сложно из-за плавного изменения сигнала в области этих точек. Однако на линии, соответствующей первой производной сигнала, это сделать довольно легко.

На рис. 3.12, б приведены формы модельного сигнала и его первой производной dV/dX , а также положения контрольных точек, соответствующих особым положениям острия кантилевера. Штриховые линии на рис. 3.12, б показывают связь контрольных точек сигнала (см. рис. 3.11, б) с особенностями его первой производной. На производной сигнала положения контрольных точек 2–5 определились значительно легче, чем на самом сигнале, так как они являются точками излома его первой производной. Кроме того, необходимо отметить, что из-за линейности сигнала в областях между точками 1 и 2 (5 и 6) в этих областях первая производная является константой (см. рис. 3.12, б).

Используя положения контрольных точек 1–6, записываем следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} L_{34} &= u_p / m_X; \\ L_{25} &= (u_p + 2r \cos \varphi) / m_X; \\ L_{16} &= B_p = (b_p + rQ(\varphi)) / m_X; \end{aligned} \right\} \quad (3.66)$$

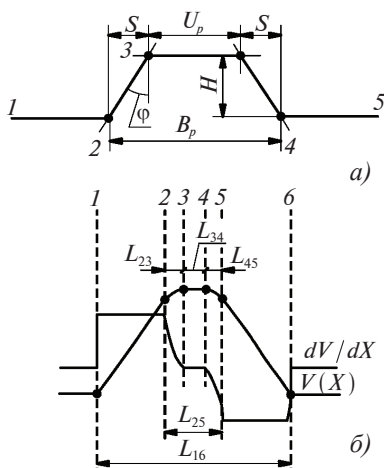


Рис. 3.12. Формы сигнала (а) и его первой производной (б)

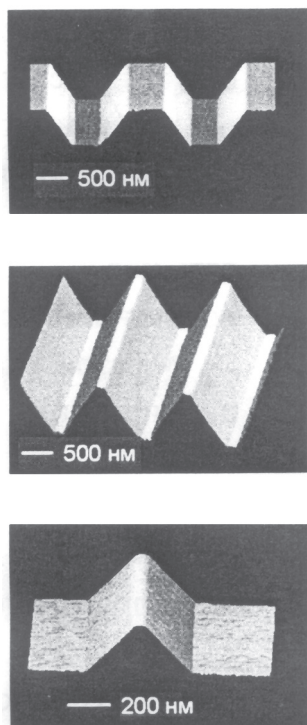


Рис. 3.13. Изображения отдельных элементов тест-объектов МШПС-2,0К с выступами разной ширины и высоты, полученные на АСМ

форм рельефных элементов тест-объектов с разными значениями ширины и высоты выступов.

Тест-объект МШПС-2,0К, созданный по технологии анизотропного травления, имеет боковые стенки, обладающие высокой (вплоть до атомарной) линейностью. Такая мера наиболее удобна для измерения линейности сканирования в случае больших перемещений, так как основную ее часть составляют наклонные стенки рельефных элементов. Поэтому для выступов тест-объектов МШПС-2,0К угол наклона боковых стенок $\varphi = \text{arccctg}\sqrt{2} = 35,26^\circ$. При этом $Q(\varphi) = \sqrt{6} - \sqrt{2} = 1,0353$.

$$L_{23} = L_{45} = r \cos \varphi / m_x, \quad (3.67)$$

где L_{ij} — расстояние между проекциями точек i и j на сигнал и его первой производной (см. рис. 3.12, б) в направлении сканирования.

Из (3.66) следует, что можно прямым методом определить на АСМ ширину верхнего основания трапециевидного выступа, а из (3.67) — радиус острия кантилевера.

Таким образом, с помощью первой производной сигнала, полученного АСМ при сканировании трапециевидного выступа с большими углами наклона боковых стенок, можно прямым способом определить размер верхнего основания выступа и радиус острия кантилевера.

Данный метод прямого измерения размера верхнего основания выступов трапециевидной формы опробован авторами на микроскопе «Smena В» фирмы НТ-МДТ (Россия). В качестве исследуемых образцов использовались шаговые структуры тест-объекта МШПС-2,0 К. На рис. 3.13 приведены полученные на АСМ изображения

На рис. 3.14 показаны формы сигнала $V(X)$, его первой производной и выделены анализируемые области (1–6). Размеры этих областей указаны в табл. 3.2. Из рис. 3.14 следует, что как форма сигнала, так и форма его производной хорошо совпадают с модельными формами (см. рис. 3.12), хотя на производной сигнала наблюдаются отдельные выбросы.

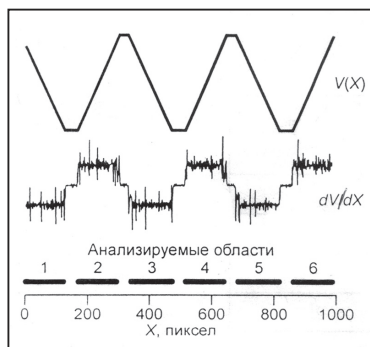


Рис. 3.14. Формы сигнала $V(X)$, его первой производной dV/dX и анализируемые области (1–6) на линейность сканирования

Таблица 3.2

Размеры анализируемых областей планирования

Область сканирования	Диапазон, пиксел
1	1...125
2	170...295
3	339...470
4	515...639
5	684...815
6	861...984

Характерно, что одинаковые стенки сигналов (области 1, 3, 5 и 2, 4, 6) имеют одинаковый наклон. Это свидетельствует о том, что сканирование исследуемого АСМ линейно. Отклонение от линейности определяется в соответствии с выражением $dV/dX = A + BX$, где A , B – линейный и нелинейный параметры сканирования, соответственно.

Данные эксперименты с использованием АСМ модели «Smena В» и меры МШПС-2,0К приведены в табл. 3.3.

Из табл. 3.3 следует, что нелинейность сканирования B не превышает 0,6% в пределах всего диапазона сканирования (размер строки изображения составляет 1000 пикселей).

Таблица 3.3

**Значения параметров сканирования
в анализируемых областях**

Область сканирования	<i>A</i>	<i>B</i>, %, не более
1	$-10,96 \pm 0,13$	0,4
2	$-10,91 \pm 0,15$	0,4
3	$-10,94 \pm 0,12$	0,4
4	$11,68 \pm 0,18$	0,6
5	$11,62 \pm 0,19$	0,6
6	$11,60 \pm 0,22$	0,6

Отметим, что разные в пределах погрешностей наклоны правых и левых стенок сигнала (см. табл. 3.3) связаны либо с наклонным положением меры на столике микроскопа, либо с неортогональностью *Z*-сканера (при этом неортогональность должна быть линейной). Однако все это не сказывается на результатах измерений линейности сканирования.

3.9. Введение концепции неопределенности

В последние годы в отечественных нормативных документах начинает использоваться широко применяемый в мировой практике термин «неопределенность измерений», что способствует гармонизации отечественных и международных требований к качеству результатов измерений как необходимому этапу на пути интеграции российской экономики в мировой рынок.

В 2002 г. был опубликован русский перевод Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», предназначенного для широкого круга химиков-аналитиков и метрологов. ЕВРАХИМ — Европейское общество по аналитической химии; СИТАК — Сотрудничество в области прослеживаемости измерений в аналитической химии. Документ ЕВРАХИМ по существу является «химической адаптацией» Руководства по выражению неопределенности измерений, подготовленного ИСО еще в 1993 г. С июля 2003 г. Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (МГССМС) введены в действие Рекомендации по межгосударственной стандартизации «Приме-

нение Руководства по выражению неопределенности измерений». В 2006 г. состоялось заседание рабочей группы Научно-технической комиссии по метрологии (НТКМетр) МГССМС, посвященное координации работ по внедрению оценки неопределенности измерений в метрологическую практику государств — участников МГССМС (Протокол № 3-2006). Так, с июля 2007 г. стандарт ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» устанавливает единообразные требования к этим лабораториям, действующим в разных странах. Одно из требований связано с применением концепции неопределенности измерений.

Понятие «неопределенность измерений» введено в практику описания точности средств измерений взамен термина «погрешность измерений». Основное различие этих терминов состоит в том, что оценка точности дается не по отклонению от истинного значения величины (погрешность), а по разбросу значений, которые могут быть с определенной вероятностью приписаны результату измерений (неопределенность). Важной особенностью концепции неопределенности измерений является то, что составляющие неопределенности классифицируются не по природе возникновения (как систематическая и случайная погрешности), а по методу их определения. Составляющие, определенные путем статистической обработки многократных измерений, относятся к типу А, а составляющие, определенные другими методами, — к типу В. Все составляющие перечня неопределенностей называют стандартными неопределенностями, подчеркивая тем самым, что они выражены в терминах среднего квадратичного отклонения соответствующих распределений и что при расчете суммарной неопределенности различие в методах их определения стирается и все составляющие имеют при сложении равный статус. Концепция неопределенности измерений получила широкое распространение во всем мире.

Существует некоторое противоречие между принципами, положенными в основу концепции неопределенности измерений, и системой отечественных стандартов, касающихся погрешностей результатов измерений. Основные положения, устанавливающие соответствие между двумя формами представления результатов измерений, и их сравнительный анализ приведены в работе [7].

Факторами, которые влияют на проведение измерений и могут вызвать необходимость подсчета неопределенности измерения, являются: образцы для испытаний, измерительное/испытательное оборудование, испытатель(и), методы измерений/испытаний. Влияние разных факторов на неопределенность измерения может быть выявлено с использованием так называемой причинно-следственной (между следствием и его причинами) диаграммы Ишикавы «рыбий скелет» (рис. 3.15).

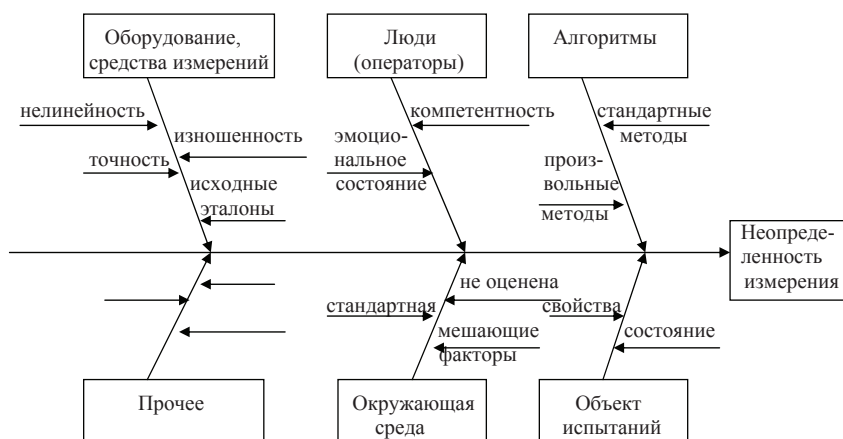


Рис. 3.15. Вид диаграммы Ишикавы

Традиционно диаграмму Ишикавы принято рисовать с «головы рыбы», находящейся справа и олицетворяющей конечный результат. Влево к «хвосту» идет горизонтальный «хребет», от которого отходят линии — «ребра». Каждое «ребро» соответствует наиболее видимой причине полученного результата. От каждого «ребра» могут отходить более мелкие линии — подпричины. Проследить всю последовательность подпричин от первой до последней и в обратном направлении — от последней до первой — крайне важно для выяснения ошибочных действий или досадных просчетов. Такая, казалось бы, простая схема позволяет обнаружить самые глубинные причины неудачи или успеха, о которых нелегко было бы догадаться без наглядного разбора всех нюансов измерительного процесса.

Из изложенного следует, что оценка неопределенности, так же как и погрешности, базируется на математической статистике.

К настоящему времени выработаны определенные принципы и правила использования статистических методов в метрологии. Основные из них:

1. Оценка значения измеряемой величины всегда сопровождается оценкой точности измерений.

2. Оценки значения измеряемой величины и соответствующей точности признаются достоверными только при проверке согласия экспериментальных данных с принятой моделью при обработке данных.

3. Модели экспериментальных данных, используемые в метрологии, должны базироваться на определенных физических закономерностях или являться результатом коллективного обсуждения и одобрения (как, например, общепринято использование равномерного закона распределений при моделировании систематических погрешностей).

4. Алгоритмы обработки данных и оценивания точности измерений должны быть регламентированы международными стандартами ИСО, МОЭМ и др.

Последний принцип непосредственно направлен на обеспечение единства измерений в части обработки и представления их результатов. Поэтому его реализация необходима в методиках измерений и поверок, которые находятся в сфере государственного метрологического надзора и контроля.

Надо отметить, что внедрение концепции неопределенности измерений обеспечивает прозрачность и единообразие методов оценивания точности. Здесь полезным оказался унифицированный подход, использующий стандартные неопределенности входных данных. Этот подход базируется на статистическом тождестве: дисперсия суммы случайных величин равна сумме дисперсий этих величин и их попарных ковариаций, которое справедливо вне зависимости от закона распределения этих величин.

Следует признать, что простота и однозначность в вычислениях неопределенности нарушаются на заключительном этапе оценивания при переходе от стандартной неопределенности к расширенной неопределенности входной величины, когда имеет значение закон распределения выходной величины. Здесь вступают в определенное противоречие перечисленные выше принципы:

использовать в каждом конкретном случае модели, наиболее адекватно описывающие экспериментальные данные (принцип 2), и обеспечить унифицированные подходы к обработке данных в типовых метрологических задачах (принцип 4). На сегодняшний день предпочтение тому или иному принципу отдается исходя из конкретной измерительной задачи.

Достаточно часто на практике требование простоты алгоритма обработки по-прежнему играет большую роль и является в определенной степени синонимом требования унифицированности алгоритма, поэтому для разрешения противоречия принимают соглашение использовать коэффициент охвата 2 при уровне доверия 0,95 и коэффициент 3 – при 0,99. В математической статистике существуют различные альтернативы такого упрощенного подхода, основанные на робастных и непараметрических процедурах, использующие обобщения нормального закона, усеченные законы распределения и многие другие.

При вычислении неопределенности измерений в процедурах калибровки и поверки СИ необходимо учитывать следующее. Если абстрагироваться от того факта, что поверка СИ попадает в сферу государственного метрологического контроля и надзора, а калибровка – нет, то следует признать, что измерительные эксперименты при калибровке и поверке, как правило, мало различаются. При калибровке устанавливаются метрологические характеристики (МХ) СИ, а при поверке делается заключение о соответствии этих характеристик требуемым нормам. Поэтому, по сути, в большинстве случаев калибровка является составной частью поверки.

Результатом калибровки является оценка МХ СИ, которая должна сопровождаться указанием соответствующей неопределенности (принцип 1). Например, если устанавливается систематическая погрешность СИ (поправка), то ее оценка должна сопровождаться указанием соответствующей неопределенности. Это справедливо и по отношению к другим МХ СИ (калибровочным кривым и др.).

Особо подчеркнем, что в соответствии с определением МХ СИ применяются для вычисления результата измерения и оценки его точности, но ни в коем случае сами по себе не являются характеристиками точности результата измерения. Случайные погрешности измерений при калибровке складываются из случайных

погрешностей эталонного и поверяемого СИ и, разумеется, отличны от случайных погрешностей результата измерения, полученного с применением поверяемого СИ в соответствии с конкретной методикой выполнения измерения (МВИ). Поэтому выбор числа измерений при калибровке и измерении, вообще говоря, совершенно не связанные между собой задачи. Характеристики точности МВИ устанавливаются в результате метрологической аттестации, которая базируется на экспериментальных исследованиях и информации о используемом СИ, содержащейся в сертификатах калибровок (поверок).

Вычисление неопределенности измерений при калибровке (поверке) не отличается от общей процедуры вычисления неопределенности, хотя формально методики поверки не содержат вычисления неопределенности измерений. Как правило, в этих методиках оценивают некоторую МХ СИ, а затем оценку сопоставляют с предельным значением. Если оценка не превышает указанной границы, то принимают решение о положительных результатах поверки. Совершенно очевидно, что при таком подходе заключение о значении МХ СИ можно признать достоверным с некоторой вероятностью только в том случае, если неопределенность оценки этой МХ СИ пренебрежимо мала. Следовательно, неопределенность оценки МХ СИ должна оцениваться на этапе разработки методики поверки, а сама методика должна быть такой, чтобы можно было пренебречь данной неопределенностью. Если последнее невозможно или предъявляются особо жесткие требования к достоверности поверки, то устанавливают некоторую заниженную границу для оценок МХ СИ.

В некоторых сложных современных методиках поверки, допускающих применение различного поверочного оборудования, прямо включена процедура вычисления неопределенности оценки МХ СИ. Далее сопоставление оценки МХ СИ с установленным пределом происходит с учетом соответствующей неопределенности измерения.

3.10. Погрешность и неопределенность

Важно различать погрешность и неопределенность. Погрешность определяется как разность между отдельным результатом и истинным значением измеряемой величины. Таким образом, погрешность имеет единственное значение. В принципе, значе-

ние известной погрешности можно учесть как поправку к результату измерения. Поскольку истинное значение величины никогда не известно, то погрешность представляет собой идеализированное понятие. Погрешности не могут быть известны точно.

В свою очередь, неопределенность принимает форму интервала значений. Вообще значение неопределенности не может быть использовано для исправления результата измерения.

Неопределенность результата измерения никогда не следует интерпретировать как саму погрешность, а также как погрешность, остающуюся после внесения поправки. Принято считать, что погрешность, как таковая, имеет две составляющие — случайную и систематическую.

Случайная погрешность обычно возникает вследствие непредсказуемых изменений влияющих величин. Эти случайные влияния приводят к разбросу при повторных наблюдениях измеряемой величины. Случайную погрешность результата анализа нельзя скомпенсировать с помощью какой-либо поправки, ее лишь можно уменьшить, увеличив число наблюдений.

Экспериментальное стандартное отклонение среднего арифметического или среднего ряда наблюдений не является случайной погрешностью среднего, хотя его так иногда называют. Оно является мерой неопределенности среднего, обусловленной некоторыми случайными эффектами. Точное значение случайной погрешности среднего, вызванной этими эффектами, остается неизвестным.

Систематическая погрешность определяется как составляющая погрешности, которая в ходе измерений одной и той же величины остается постоянной или изменяется закономерным образом. Она не зависит от числа выполненных измерений и поэтому не может быть уменьшена путем увеличения числа повторных определений при одних и тех же условиях.

Эффекты, величина которых систематически изменяется в ходе повторных определений, например вследствие недостаточного контроля условий эксперимента, вызывают систематические погрешности, которые уже не являются постоянными. Например, постоянное увеличение температуры во время измерений может привести к прогрессирующим изменениям результатов. Датчики и преобразователи, у которых в ходе эксперимента проявляются

эффекты старения, могут также вносить непостоянные систематические погрешности.

В результате измерения следует вносить поправки на все выявленные значимые систематические эффекты.

Измерительные приборы и системы часто настраивают или калибруют с применением образцов сравнения или эталонов, вводя поправки на систематические эффекты. При этом нужно принимать во внимание неопределенности, присущие этим эталонам, неопределенности поправок.

Еще одним видом погрешности является *грубая погрешность*, или промах. Такие погрешности делают измерение недостоверным и обычно возникают из-за ошибки оператора или неправильной работы прибора. Измерения, в которых были обнаружены такие погрешности, должны быть отброшены и исключены из статистического анализа. Таким образом, оценки неопределенности не учитывают возможности появления промахов.

На практике существует много возможных источников неопределенности при измерениях:

- а) неполное определение измеряемой величины;
- б) несовершенная реализация определения измеряемой величины;
- в) нерепрезентативная выборка — измеренный образец может не представлять определяемую измеряемую величину;
- г) неадекватное знание эффектов от условий окружающей среды, влияющих на измерение, или несовершенное измерение условий окружающей среды;
- д) субъективная систематическая погрешность оператора при снятии показаний аналоговых приборов;
- е) конечная разрешающая способность прибора, или порог чувствительности;
- ж) неточные значения, приписанные эталону;
- з) неточные значения констант и других параметров, полученных из внешних источников и используемых в алгоритме обработки данных;
- и) аппроксимация и предположения, используемые в методе измерения и измерительной аппаратуре;
- к) изменения в повторных наблюдениях измеряемой величины при явно одинаковых условиях.

(Эти источники не обязательно являются независимыми и, некоторые из них от a до u могут вносить вклад в источник k .)

Однако бывают ситуации, когда понятие «неопределенность» может быть более удобным. В задачах лабораторных измерений высшей точности требуется оценивать истинное значение измеряемой величины (например, при аттестации эталонов, определениях значений фундаментальных констант и т.д.). При этом может оказаться целесообразным указывать тот доверительный интервал, который с известной вероятностью (доверительной вероятностью) покрывает истинное значение измеряемой величины. Этот интервал действительно адекватен понятию «неопределенность истинного значения измеряемой величины». В подобных задачах понятие «погрешность измерения» теоретически оказывается излишним.

В настоящем пособии использованы следующие термины и определения:

- *границы неисключенной систематической погрешности (НСП) ($\pm \Theta$)* — значения неисключенной систематической погрешности, ограничивающие интервал, внутри которого находится искомое значение этой погрешности;

- *доверительные границы НСП ($\pm \Theta$)* — значения НСП, ограничивающие интервал, внутри которого с заданной вероятностью находится искомое значение этой погрешности;

- *погрешность передачи размера единицы величины* — погрешность результата измерений, выполняемых при передаче размера единицы. В погрешность передачи размера единицы входят НСП и случайные погрешности метода и средств измерений, используемых при передаче размера единицы;

- *доверительные границы суммарной погрешности результата измерений (доверительная суммарная погрешность) ($\pm \Delta(p)$)* — значения суммарной погрешности (композиции случайных погрешностей и НСП), ограничивающие интервал, внутри которого с заданной вероятностью находится значение искомой суммарной погрешности;

- *неопределенность (измерений)* — параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине (по РМГ 43—2001). Этим параметром может быть, например, стандартное отклонение или ширина доверительного интервала;

- *стандартная неопределенность* (u) — неопределенность результата измерений, выраженная в виде среднего квадратического отклонения (СКО) S (по РМГ 43-2001), т.е. $u = S$;
- *расширенная неопределенность* (U) — границы интервала, в пределах которого находится большая часть распределения значений, которые могли бы быть приписаны измеряемой величине;
- *неопределенности первичного эталона* — неопределенности измерений, выполняемых при воспроизведении единицы физической величины, и неопределенности, оцененные на основе анализа экспериментальных данных исследований комплекса СИ и других технических средств, входящих в состав эталона, анализа метода воспроизведения единицы величины, действия влияющих величин, результатов международных сличений эталонов;
- *нестабильность* — изменение оценок погрешности и неопределенности за указанный промежуток времени.

3.11. Этапы оценивания погрешностей и неопределенностей

Оценивание погрешностей и неопределенности состоит из нескольких этапов.

1. Стандартные оценки. Абсолютную погрешность измерений традиционно определяют как разность

$$\Delta = X_g - X_i,$$

где X_g — действительное (истинное) значение физической величины; X_i — результат измерения.

Другие виды погрешностей (относительную, приведенную), используемые в отечественных стандартах, здесь не рассматриваем.

Обычный путь количественной оценки диапазона (разброса) — нахождение стандартного отклонения S . Стандартное отклонение выборки из N измерений — число (цифра), которое показывает, как (насколько) индивидуальное (отдельное) измерение (X_i) отличается от среднего значения (\bar{X}) выборки измерений:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}.$$

Истинное значение стандартного отклонения может быть найдено (оценено) только из очень большого числа результатов. Из умеренного (среднего) числа значений может быть проведена лишь оценка его значения. Символ S обычно используется только для оценки стандартного отклонения.

Чтобы количественно выразить неопределенность, необходимо иметь два числа: ширину диапазона или интервал и уровень доверия, который показывает уверенность в том, что реальное значение находится в этом пределе.

Стандартная неопределенность (u) для единичного результата измерений X_i выражается в виде квадратического отклонения:

$$u(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}},$$

т.е. $S = U(X_i)$.

Для получения стандартной неопределенности все входящие в нее неопределенности должны быть выражены для одного и того же уровня вероятности (доверия). Стандартная неопределенность свидетельствует не только о размахе значений, но и о неопределенности среднего.

Независимо от источника неопределенности измерения приняты два подхода к ее оценке: «тип А» и «тип В». В большинстве случаев необходимо использовать оба типа.

Неопределенность типа А оценивают, используя статистику (обычно из многократных измерений). Стандартная неопределенность типа А является фактически статистической оценкой дисперсии S^2 , т.е. $u = S$.

Неопределенность типа В оценивается из любых других источников (информации, сведений). Это может быть информация из прошлого опыта измерений, сертификатов калибровки, спецификаций производителей, из вычислений и расчетов, опубликованных сведений (информации) и из здравого смысла.

Существует соблазн считать, что тип А определяют случайные причины, а тип В — систематические, но это не всегда верно.

2. Оценивание неисключенной систематической погрешности.

Если НСП, присущая эталону, имеет несколько (m) составляю-

щих, то (границу) доверительную границу результата их суммирования вычисляют по формулам

$$\Theta = \pm \sum_{i=1}^m |\Theta_i|, \text{ если } m \leq 2; \quad (3.68)$$

$$\Theta(p) = \pm k \sqrt{\sum_{i=1}^m \Theta_i^2}, \text{ если } m \geq 3, \quad (3.69)$$

где Θ_i — граница i -й составляющей НСП СИ; k — коэффициент, определяемый выбранной доверительной вероятностью, числом составляющих НСП Θ_i и их соотношением. Значение коэффициента k для доверительной вероятности, равной 0,99, при числе НСП больше четырех ($m > 4$) принимают равным 1,4. При меньшем числе НСП ($m \leq 4$) значение коэффициента определяют по графику, приведенному в ГОСТ 8.207–76.

Для доверительной вероятности, равной 0,95, коэффициент $k = 1,1$.

3. Оценивание случайной составляющей и стандартной неопределенности типа А. Среднее квадратическое отклонение среднего арифметического S_x результатов прямых измерений при воспроизведении размера единицы величины, а также стандартную неопределенность типа А (u_A) среднего арифметического результатов прямых измерений при воспроизведении размера единицы величины вычисляют по формуле

$$S_x = u_A \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n(n-1)}, \quad (3.70)$$

где x_i — i -й результат измерений при воспроизведении размера единицы величины; n — число результатов измерений; \bar{x} — среднее арифметическое результатов измерений.

При многократных измерениях должна быть обеспечена независимость отдельных измерений.

4. Определение стандартной неопределенности типа В. Стандартную неопределенность типа В, обусловленную неисключо-

ченной систематической погрешностью, заданной своими границами $\pm \Theta$, оценивают по формуле

$$u_B = \frac{\Theta}{\sqrt{3}}. \quad (3.71)$$

Стандартную неопределенность типа В, обусловленную неисключенной систематической погрешностью, имеющей несколько составляющих, заданных своими границами $\pm \Theta$, оценивают по формуле

$$u_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \Theta_i^2}{3}} = \sqrt{\frac{\Theta(p)}{3-k}}. \quad (3.72)$$

В большинстве случаев величина Y не является прямо измеряемой, а зависит от N других измеряемых величин $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ через функциональную зависимость:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N).$$

В этом случае стандартная суммарная неопределенность и доверительные границы НСП определяются по другим формулам.

5. Оценивание СКО результата и стандартной неопределенности типа А косвенно измеряемой величины. Среднее квадратическое отклонение $S_{\bar{y}}$ и стандартную неопределенность типа А ($u_{A\bar{y}}$) результата косвенных измерений величины, являющейся функцией $y = f(x_1, x_2, \dots, x_m)$, вычисляют соответственно по формулам

$$S_{\bar{y}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} S_{x_i} \right)^2}, \quad u_{A\bar{y}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} u_A \right)^2}, \quad (3.73)$$

где S_{x_i} — СКО среднего арифметического результатов измерений величины x_i ; $\partial f / \partial x_i$ — i -я частная производная функции $y = f(x_1, x_2, \dots, x_m)$.

6. Определение границы (доверительной границы) НСП. Границу (доверительную границу) НСП результатов косвенных измере-

ний в зависимости от числа величин x_1, x_2, \dots, x_m , содержащих одну НСП, вычисляют по формулам (3.68) или (3.69), в которых

$$\Theta_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \Theta_{x_i},$$

где Θ_{x_i} — НСП результата измерений величины x_i .

Доверительные границы НСП $\Theta(p)$ результата косвенных измерений при наличии в результатах измерений каждой из величин x_1, x_2, \dots, x_m , содержащих несколько НСП, вычисляют по формуле

$$\Theta(p) = \pm k \sqrt{\sum_{i=1}^l \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Theta_{x_i} \right)^2 + \sum_{i=l+1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \Theta_{x_j}(p_i) / k_i \right)^2}, \quad (3.74)$$

где l — число величин x_1, x_2, \dots, x_m , НСП которых представлены границами; $\Theta(p)$ — доверительная граница НСП результата измерений величины x_i ; k, k_i — коэффициенты, соответствующие доверительной вероятности p и p_i соответственно.

7. Определение стандартной неопределенности типа В (u_{By}^-) косвенно измеряемой величины. Стандартную неопределенность типа В косвенно измеряемой величины, обусловленную НСП, определяемую границами Θ_{x_i} и $\Theta_{x_j}(p_i)$, вычисляют по формуле

$$u_{By}^- = \sqrt{\sum_{i=1}^l \left(\frac{\partial f \Theta_{x_i}}{\partial x_i \sqrt{3}} \right)^2 + \sum_{i=l+1}^{nl} \left(\frac{\partial f \Theta_{x_j}}{\partial x_j k_i \sqrt{3}} \right)^2}. \quad (3.75)$$

8. Определение доверительных границ суммарной погрешности. Доверительные границы суммарной погрешности $\Delta(p)$ вычисляют по формуле

$$\Delta(p) = \pm t_{\Sigma} S_{\Sigma}, \quad (3.76)$$

где t_{Σ} — коэффициент, определяемый доверительной вероятностью p и отношением Θ / S ; S_{Σ} — суммарное СКО результата измерений, обусловленного воздействием случайных погрешностей и НСП.

Значение коэффициента вычисляют по формуле

$$t_{\Sigma} = \frac{(tS_x + \Theta)}{(S_x + S_{\Theta})}, \quad (3.77)$$

где t — коэффициент Стьюдента, соответствующий доверительной вероятности p и числу степеней свободы $(n-1)$; Θ — НСП, вычисляемая по формулам (3.68), (3.69) или (3.70) в зависимости от числа ее составляющих.

Суммарное СКО результата измерений, обусловленного воздействием случайных погрешностей и НСП, вычисляют соответственно по формулам:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + \sum_{i=1}^m \frac{\Theta_i^2}{3}}, \quad (3.78)$$

если составляющие НСП представлены границами;

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + \sum_{i=1}^m \frac{\Theta_i^2(p_j)}{3k_j^2}}, \quad (3.79)$$

если составляющие НСП представлены доверительными границами;

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + \sum_{i=l+1}^l \frac{\Theta_i^2}{3} + \sum_{i=l+1}^m \frac{\Theta_i^2(p_j)}{3k_j^2}}, \quad (3.80)$$

если одна часть составляющих НСП представлена границами, а другая часть — доверительными границами.

9. Определение расширенной неопределенности эталона для уровня доверия p . Расширенную неопределенность вычисляют по формуле

$$U_{(p)} = K\sqrt{u_A^2 + u_B^2}. \quad (3.81)$$

Здесь u_A — стандартная неопределенность типа A (при прямых многократных измерениях x_1, x_2, \dots, x_n стандартную неопределенность можно обозначить u_A , при косвенных измерениях — u_{Ay});

u_B — стандартная неопределенность типа B (при прямых многократных измерениях x_1, x_2, \dots, x_n стандартную неопределенность можно обозначить u_B , при косвенных измерениях — u_{A_y}); K — коэффициент охвата, выбираемый в зависимости от принимаемого закона распределения возможных значений измеряемой величины и заданного уровня доверия (доверительной вероятности) по табл. 3.4.

Таблица 3.4

Коэффициент охвата

Уровень доверия	Закон распределения	
	нормальный	равномерный
0,95	2	1,65
0,99	3	1,71

Как правило, для расчетов принимают $K = 3$.

3.12. Пример вычисления погрешности эталона единицы длины (по данным ВНИИМ)

Погрешности рабочего эталона единицы длины — штрихового метра — при сличении с первичным эталоном интерференционным методом определены на основе десяти результатов измерений ($n = 10$). Результат измерений $\bar{x} = 1 \text{ м} + 1,47 \text{ мкм}$. СКО результата измерений при сличении рабочего эталона с первичным $S = 0,023 \text{ мкм}$.

Ниже приведены вычисленные значения НСП, мкм:

- из-за неточного определения показателя преломления воздуха $\Theta_1 = 0,030$;
- из-за неточного значения длин волн $\Theta_2 = 0,016$;
- из-за неточного знания температуры $\Theta_3 = 0,026$;
- из-за неточного определения поправок на размер коллиматорной щели $\Theta_4 = 0,002$;

Требуется определить доверительные границы суммарной погрешности рабочего эталона.

Решение. По формуле (3.69) определяют границы НСП:

$$\Theta(p) = 1,1\sqrt{(0,030)^2 + (0,016)^2 + (0,026)^2 + (0,002)^2} = 1,1\sqrt{0,001836} = 0,047 \text{ мкм.}$$

При уровне доверия $p = 0,95$ принимается, что каждая из $N=4$ составляющих НСП имеет равномерное распределение.

По формуле (3.75) вычисляют суммарное СКО суммы случайных погрешностей и НСП;

$$S_{\Sigma} = \sqrt{0,000529 + 0,000740} = 0,035 \text{ мкм.}$$

Вычисляют доверительные границы суммарной погрешности $t_{\Sigma} S_{\Sigma}$, полагая распределение случайных погрешностей нормальным. Для этого предварительно по формуле (3.74) вычисляют коэффициент t_{Σ} :

$$t_{\Sigma} = \frac{0,060 + 0,047}{0,027 + 0,023} = 2,14.$$

Определяют доверительные границы суммарной погрешности эталона при вероятности 0,95:

$$\Delta(0,95) = 2,14 \cdot 0,035 \text{ мкм} = 0,075 \text{ мкм} \approx 0,08 \text{ мкм.}$$

Доверительные границы суммарной погрешности можно рассчитать по формуле (3.76).

$$\begin{aligned} \text{Соотношение} \quad \frac{\Theta}{S} = \frac{0,047}{0,023} = 2,043; \quad K = 0,72; \quad \Delta(0,95) = \\ 9,72 \cdot (0,060 + 0,047) = 0,077 \text{ мкм} \approx 0,08 \text{ мкм.} \end{aligned}$$

Исследования платино-иридиевой штриховой меры (рабочего эталона) показали, что его максимальная нестабильность не превышает 0,10 мкм в год, т.е. $\nu = 0,10 \text{ мкм/год}$. Нестабильность эталона $\nu = 0,10 \text{ мкм/год}$.

Оценивание неопределенности рабочего эталона. Используя исходные данные о погрешностях эталона, определяют стандартную неопределенность типа *A*: $u_A = 0,023 \text{ мкм}$. Стандартную неопределенность типа *B* вычисляют по формуле

$$u_B = \sqrt{\frac{0,030^2}{3} + \frac{0,016^2}{3} + \frac{0,026^2}{3} + \frac{0,002^2}{3}} = 0,025 \text{ мкм.}$$

Суммарная неопределенность эталона составит

$$u_c = \sqrt{0,023^2 + 0,025^2} = 0,035 \text{ мкм.}$$

Расширенную неопределенность при уровне доверия $p = 0,95$ эталона вычисляют по формуле

$$U(0,95) = 2 \cdot 0,034 = 0,068 \text{ мкм.}$$

Результаты могут быть представлены так: $x = 1 \text{ м} + 1,47 \text{ мкм}$; $U(0,95) = \pm 0,07 \text{ мкм}$, $n = 10$. Нестабильность эталона $v = 0,10 \text{ мкм/год}$.

Особенности реализации и передачи размеров единицы длины с помощью современных туннельных и атомных силовых микроскопов в области нанотехнологий рассмотрены С.А. Кононовым (<http://dibase.ru/article/06042009>). Установлено, что основными метрологическими показателями, характеризующими точность измерений и возможность привязки к эталонам, являются разрешающая способность СИ, калибровочные возможности, неопределенность измерений и предельные ограничения сканирующей зондовой микроскопии. Высокое разрешение СЗМ позволяет обнаруживать геометрические элементы атомарных размеров. Однако объекты нанотехнологии имеют размеры до единиц, десятков и более микрометров. Для измерения геометрических характеристик трехмерного объекта нанотехнологии необходимо наличие (ортогональной декартовой) системы координат, в которой описывается геометрия нанообъекта, и средств измерений каждой из его координат. Средствами измерений координат нанообъектов являются технические устройства, состоящие из регистратора — щуповой системы, основанной на различных физических принципах, обеспечивающих высокое разрешение механической реализации декартовой системы координат, и СИ координат перемещения регистратора.

Проанализируем факторы, дающие вклад в бюджет неопределенности измерений.

- Механические и акустические вибрации — один из самых сильных факторов, ограничивающих разрешающую способность системы. Для уменьшения влияния механических вибраций применяют специальные пружинные подвесы, а головку микроскопа устанавливают на тяжелую плиту. Для уменьшения акустических

вибраций сканирующий туннельный микроскоп помещается в вакуумную камеру;

- влияние внешних электромагнитных наводок и наводки сети питания;

- неопределенность измерений, вызванная нестабильностью поддержания туннельного зазора неизменным;

- несоответствие острия зонда требуемым параметрам;

- перпендикулярность зонда (острия) поверхности образца;

- перпендикулярность реализации осей X и Y при сканировании;

- температурный дрейф сканера. Его можно минимизировать, поместив сканирующую установку в термостат;

- неопределенность измерений, вызванная тем, что (вследствие конструкции сканера) зонд перемещается не по прямой, параллельной поверхности образца, а по дуге окружности;

- несоответствие площади сканирования, заданной оператором, и реально просканированной площади из-за отклонения длины «зонд плюс сканер» от расчетной длины. Уменьшить влияние этого фактора можно, если контролировать длину зонда перед сканированием;

- влияние адсорбента на поверхности образца. Имеется в виду, что на воздухе каждый предмет покрыт тонким слоем воды (примерно 20 \AA) и другими загрязнениями, которые в значительной степени ограничивают разрешающую способность СТМ в воздухе. Влияние этого фактора можно значительно уменьшить, поместив СТМ в вакуум;

- примесные включения, возникающие вследствие того, что различные материалы имеют разные электрические свойства, даже если сканируется атомарно гладкая поверхность. Там, где есть атомы различных элементов, на изображении будут видны отклонения от идеальной плоскости. Избежать влияния этой погрешности невозможно, хотя это влияние очень мало;

- недоощупывание объектов типа «ступенька». Избежать влияния неопределенности измерений за счет этого фактора невозможно, хотя оно также очень мало.

3.13. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии по ГОСТ Р 51309—99

ГОСТ Р 51309—99 распространяется на воды источников водоснабжения и рекомендует для определения массовой концентрации элементов два метода:

- с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА);
- с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Метод ААС-ЭТА позволяет определять массовые концентрации различных элементов, содержащихся в водах, в пределах от 0,0001 до 0,5 мг/дм³, а метод АЭС-ИСП — в пределах от 0,001 до 50 мг/дм³.

Метод ААС-ЭТА. Основан на измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образовавшимся в результате электротермической атомизации анализируемой пробы в графитовой печи спектрометра. В качестве средства измерения используется атомно-абсорбционный спектрометр (спектрофотометр) любого типа с электротермическим атомизатором, позволяющим осуществлять по заданной программе разогрев графитовой печи, оборудованный источниками резонансного излучения (спектральными лампами) для определения соответствующих элементов и устройством для коррекции неселективного поглощения (фона). Стандартный образец состава водного раствора выбирают по ГОСТ 8.315.

Градуировку прибора проводят перед началом измерений подготовленных проб. Для построения градуировочной характеристики не менее трех раз измеряют значение атомного поглощения холостой пробы, а затем — каждого градуировочного раствора определяемого элемента, как правило, в порядке возрастания концентрации. По результатам измерений устанавливают градуировочную зависимость среднего значения атомного поглощения конкретного элемента с учетом среднего атомного поглощения холостой пробы от массовой концентрации элемента в анализируемом градуировочном растворе.

Стабильность градуировочной характеристики контролируют не менее чем через каждые 15 анализируемых проб воды. Для кон-

троля стабильности градуировочной характеристики измеряют приготовленный градуировочный раствор, в котором массовая концентрация элемента находится вблизи рабочего диапазона измерений этого элемента в анализируемой партии проб.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если выполняется условие

$$100|C - C_x| \leq 0,5\delta C_x, \quad (3.82)$$

где C_x — действительное значение массовой концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм³; C — измеренное значение массовой концентрации элемента в этом же градуировочном растворе, мг/дм³; δ — относительная погрешность, %.

В случае невыполнения условия (3.82) проводят повторную градуировку прибора. Результаты измерений обрабатывают по формулам и с использованием таблиц, приведенных в ГОСТ Р 51309.

Метод АЭС-ИСП. Основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем.

При необходимости достижения на используемом типе атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой нижней границы диапазона измерений применяют специальную систему ввода пробы в спектрометр, например ультразвуковое распыление пробы.

В качестве средства измерений используется атомно-эмиссионный спектрометр с радиочастотным электромагнитным генератором для возбуждения индуктивно связанной аргоновой плазмы, оборудованный устройством для контроля скоростей потока аргона и устройством для обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов.

Коррекцию фона и учет взаимного влияния измеряемых элементов за счет спектральных наложений (эффект интерференции) проводят с помощью программного обеспечения спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра. Спектральных наложений избегают путем выбора альтернативной длины волны излучения элемента. Исследование интерференции и расчет необходимых поправок, учитывающих возмож-

ное влияние интерферирующих элементов, проводят на стандартных образцах водных растворов элементов. Выбор точек коррекции фона проводят на наиболее типичных рабочих пробах волн и/или градуировочных растворах смеси элементов путем измерения интенсивности фонового сигнала с одной или двух сторон измеряемого спектрального пика элемента. Следует избегать выбора точек коррекции фона для определяемого элемента в области, в которой возможно появление спектральных линий других интерферирующих элементов.

Градуировку спектрометра проводят перед началом измерений подготовленных проб. Для получения градуировочной характеристики в установленных режимах не менее двух раз измеряют на длине волны излучения определяемого элемента интенсивность атомного излучения холостой пробы и не менее двух градуировочных растворов. Определение градуировочной характеристики, обработку и хранение результата градуировки спектрометра проводят с использованием программного обеспечения спектрометра.

Стабильность градуировочной характеристики контролируется не менее чем через каждые 30 анализируемых проб.

Качество анализов проверяют по результатам оперативных оценок сходимости, воспроизводимости и точности результатов измерений.

Оперативный контроль сходимости. Образцами для контроля являются анализируемые пробы. Подготовленную пробу измеряют два раза в соответствии с требованиями настоящего стандарта. Результат контроля считают удовлетворительным при условии

$$200|X_1 - X_2| \leq d|X_1 + X_2|,$$

где X_1, X_2 — результаты параллельных измерений, мг/дм³; d — норматив оперативного контроля, % (по таблицам стандарта в зависимости от метода).

В случае превышения норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Оперативный контроль воспроизводимости. Образцами для контроля являются рабочие пробы воды. Объем отобранной

пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта различными операторами или в разное время, при соблюдении условий и сроков хранения проб. Результат контроля считают удовлетворительным при условии

$$300|X_1 - X_2| \leq D|X_1 + X_2|,$$

где X_1, X_2 — результаты независимых измерений, мг/дм³; D — норматив оперативного контроля воспроизводимости, %.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Оперативный контроль точности. Контроль точности результатов измерений осуществляют методом добавок воды в рабочие пробы. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений.

Отобранный объем рабочей пробы воды делят на две части, первую из которых анализируют в соответствии с методом настоящего стандарта и получают результат определения содержания элемента в пробе X , мг/дм³. Во вторую часть вносят добавку определяемого элемента, используя стандартные образцы, аттестованные смеси или градуировочные растворы. Содержание добавки должно составлять от 50 до 200% содержания элемента в пробе X . Пробу с добавкой анализируют в соответствии с методом настоящего стандарта, получая результат содержания элемента в пробе с добавкой Y , мг/дм³.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|Y - X - C| \leq K,$$

Здесь X — результат определения массовой концентрации элемента в пробе, мг/дм³; Y — результат определения массовой концентрации элемента в пробе с добавкой, мг/дм³; C — действительное содержание элемента в добавке к пробе, рассчитанное исходя

из значения его содержания в стандартном образце (градуировочном растворе), мг/дм³; K – норматив контроля точности, вычисляемый по формуле

$$K = 0,84\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2},$$

где Δ_1 и Δ_2 – абсолютные погрешности определения массовой концентрации элемента соответственно в пробе и в пробе с добавкой. Значения Δ_1 и Δ_2 рассчитывают по формулам

$$\Delta_1 = 0,01\delta_1 X; \Delta_2 = 0,01\delta_2 Y,$$

где δ_1 и δ_2 – относительные погрешности определения массовой концентрации элемента соответственно в пробе и в пробе с добавкой.

Если значение массовой концентрации элемента в исходной пробе воды менее нижней границы диапазона измерений, то добавка должна в 2...5 раз превышать массовую концентрацию, соответствующую нижней границе диапазона измерений этого элемента. В этом случае норматив оперативного контроля точности рассчитывают по формуле

$$K = 0,84\Delta,$$

где Δ – абсолютная погрешность определения массовой концентрации элемента в пробе с добавкой.

При превышении норматива оперативного контроля точности измерения повторяют. В случае повторного превышения норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Для оценки неопределенности при анализе воды, например на содержание хлоридов, воспользуемся результатами, полученными Д.Н. Измайловой и О.П. Богдевич (Buletinul Institutului de Seismologie al ASM. 2007. №2).

Расчет содержания хлоридов в воде, мг/дм³, выполняется по формуле

$$X = (V_{т2} \cdot M \cdot f_1 \cdot f_2) / V_{с1}, \quad (3.83)$$

где $V_{т2}$ – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование, за вычетом холостой пробы, см³; M – молярность

титрованного раствора; f_1 — атомный вес хлора, равный 35,453; f_2 — коэффициент пересчета в кубические дециметры; V_{Cl} — объем пробы, взятой для определения хлоридов в 1 см³.

Титрование — постепенное добавление исследуемого вещества реагента к анализируемому раствору.

Вклад каждого параметра в неопределенность анализа хлоридов в воде показан на диаграмме Ишикавы (рис. 3.16).

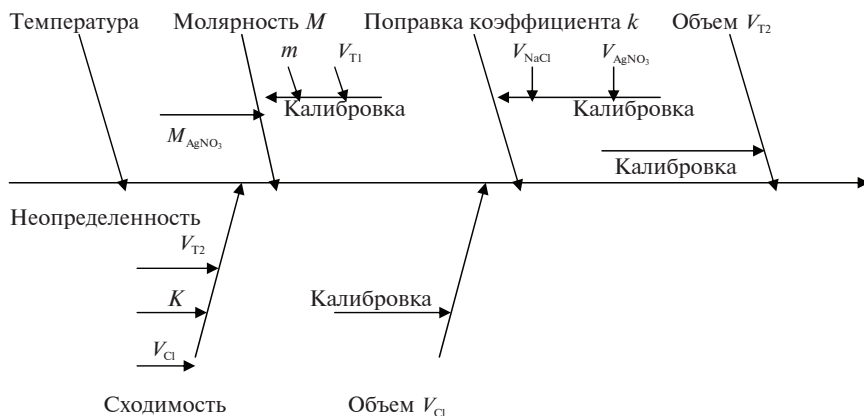


Рис. 3.16. Вклад параметров в неопределенность анализа хлоридов в воде

Поправочный коэффициент вычисляют как

$$k = \frac{V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}. \quad (3.84)$$

Составляющими неопределенности являются ограниченная сходимость результатов самого анализа и неопределенность входных величин уравнения (3.83) по ГОСТ Р 51309–99.

3.14. Оценка неопределенности значений стандартных образцов

Для оценки состава и свойств веществ и материалов в наноизмерениях весьма широко используются стандартные образцы (СО). В России с 2008 г. введены Рекомендации по метрологии

Р 50.2.058—2007 «Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов», для которых справедливы термины и определения, приведенные выше (см. разд. 3.9). Однако, учитывая специфику СО, некоторые определения следует уточнить.

Способ аттестации СО — это метрологически обоснованная процедура установления аттестованного значения данного образца.

Неопределенность аттестованного значения СО — параметр, характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны аттестуемой характеристике СО.

Стандартная неопределенность аттестованного значения СО — неопределенность аттестованного значения СО, выраженная в виде стандартного отклонения.

Расширенная неопределенность аттестованного значения СО — неопределенность аттестованного значения СО, представляющая собой величину, определяющую интервал вокруг аттестованного значения СО, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны аттестуемой характеристике СО.

Неопределенность от способа аттестации СО — составляющая неопределенности аттестованного значения СО, обусловленная способом его аттестации.

Примечание. Руководством [35, 28] эта составляющая неопределенности трактуется как неопределенность от СО.

Стандартная неопределенность от способа аттестации СО — неопределенность от способа аттестации СО, выраженная в виде стандартного отклонения.

Неопределенность от неоднородности материала СО — составляющая неопределенности аттестованного значения СО, обусловленная различием значений аттестуемой характеристики СО в различных частях (пробах) материала СО.

Стандартная неопределенность от неоднородности — неопределенность от неоднородности, выраженная в виде стандартного отклонения, и неопределенности аттестованного значения СО, обусловленная изменением значения аттестуемой характеристики СО в течение срока годности экземпляра СО.

Стандартная неопределенность от нестабильности — неопределенность от нестабильности, выраженная в виде стандартного отклонения.

Основными источниками неопределенности аттестованного значения СО являются:

- неоднородность материала СО;
- нестабильность значений аттестуемой характеристики СО;
- способ установления аттестованного значения СО.

Оценка стандартной неопределенности от неоднородности для СО выполняется статистическими методами по серии измерений с применением однофакторного (для дисперсных материалов) и двухфакторного (для монолитных материалов) дисперсионного анализа. Для данной стандартной неопределенности можно использовать алгоритмы оценивания характеристик неоднородности, указанные в ГОСТ 8.531–2002.

Оценка стандартной неопределенности от нестабильности вычисляется по серии измерений, выполненных за определенный промежуток времени. Различают кратко- и долгосрочную нестабильности. Примером кратковременной нестабильности может быть изменение значения аттестуемой характеристики при транспортировке СО или после вскрытия упаковки. Если после вскрытия упаковки для измерения используют только часть материала СО, то может возникнуть необходимость в определении промежутка времени, в течение которого можно хранить оставшийся материал.

Оценка стандартной неопределенности от способа установления аттестованного значения СО определяется по различным алгоритмам в зависимости от способов аттестации. Выделяют способы аттестации по результатам, полученным в нескольких лабораториях (межлабораторная аттестация) и в одной лаборатории (по аттестованной методике выполнения измерений, аттестация по процедуре приготовления). Методология таких оценок изложена в ГОСТ 8.532–2002 и серии стандартов ГОСТ Р ИСО 5725–2002.

Для иллюстрации изложенного приведем пример из Р 50.2.058–2007, а именно пример оценивания неопределенности в зависимости от способа установления аттестованного значения стандартного образца по результатам косвенных измерений.

Материал стандартного образца состава раствора нитрата кадмия приготовлен с использованием ранее аттестованного СО состава металлического кадмия.

1. Подготовка материала стандартного образца

Мерную колбу (100 см³) взвешивают до и после внесения в нее навески металла. Для взвешивания используют весы с разрешением 0,01 мг. Масса навески металла равна 0,10033 г. Предварительную очистку поверхности металла от загрязнения оксидами не проводили, поскольку материал СО находился в запаянной ампуле в инертной атмосфере аргона.

Для растворения находящейся в колбе навески металлического кадмия в нее вносят аликвоту 4 см³ азотной кислоты (1:3). После растворения колбу заполняют неионизированной водой до метки и содержимое перемешивают, переворачивая колбу не менее 30 раз.

2. Расчет аттестованного значения стандартного образца

Аттестуемая характеристика СО — массовая концентрация кадмия в растворе, мг/дм³. Массовую концентрацию кадмия в растворе C_{Cd} , рассчитывают по формуле

$$C_{Cd} = \frac{1000m\omega}{V},$$

где 1000 — коэффициент пересчета из кубических сантиметров в кубические дециметры; m — масса навески металла; ω — степень чистоты металла, выраженная через массовую долю основного вещества — кадмия (сведения из паспорта на СО); V — объем раствора, см³.

Подставив известные значения в формулу, находят аттестованное значение C_{Cd} :

$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot 100,33 \cdot 0,9998}{100} = 1003,1.$$

3. Выявление и анализ источников неопределенности

Цель настоящего этапа процедуры состоит в том, чтобы перечислить все источники неопределенности для каждого из параметров: степени чистоты металлического кадмия и массы, а также объема его раствора, влияющих на результат измерения.

Степень чистоты металлического кадмия, выраженная через массовую долю кадмия, указана в паспорте на СО (аттестованное значение массовой доли кадмия 0,9998, расширенная неопределенность аттестованного значения СО $\pm 0,0001$ для уровня доверия $p = 0,95$). Масса m металлического кадмия, из которого был приготовлен раствор кадмия, измерена путем взвешивания мерной колбы до и после внесения в нее навески металла.

В документации изготовителя весов указаны три источника неопределенности при взвешивании в таре: повторяемость показаний, считываемость показаний (цифровое разрешение) и неопределенность, обусловленная градуировкой шкалы. Последний источник связан с изменениями чувствительности весов и градуировочной характеристикой неопреде-

ленностью, обусловленной с изменением чувствительности, можно пренебречь, поскольку разность масс получают на одних и тех же весах в очень узком диапазоне.

Примечание. Здесь не учтена поправка на выталкивающую силу воздуха, поскольку по соглашению все результаты приведены для взвешивания на воздухе. Остающиеся неопределенности слишком малы, чтобы их учет был оправдан.

Объем раствора, находящегося в мерной колбе, подвержен влиянию также трех основных источников неопределенности: указанного внутреннего объема колбы, т.е. неопределенности градуировки; отклонения при заполнении колбы до метки, т.е. неопределенности повторяемости; отличия температуры колбы и раствора от температуры, при которой была проведена градуировка.

4. Количественная оценка составляющих неопределенностей

Вклад каждого выявленного источника неопределенности или измеряют непосредственно, или оценивают с использованием результатов предшествующих экспериментов, или выводят исходя из теоретических соображений.

Степень чистоты металлического кадмия, выраженная через массовую долю кадмия, приведена в паспорте на СО и равна $0,9998 \pm 0,0001$. Поскольку нет дополнительной информации, то предполагается прямоугольное распределение. Для получения стандартной неопределенности $U(\omega)$ значение 0,0001 следует разделить на $\sqrt{3}$ (для прямоугольного распределения):

$$U(\omega) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058.$$

Неопределенность, связанную с массой кадмия, оценивают, используя данные из свидетельства о поверке (калибровке) весов и документации изготовителя. В оценке неопределенности, составившей 0,05 мг, учтены доли трех ее источников, выявленных выше.

Примечание. Подобные вычисления составляющих неопределенности массы могут быть очень сложными, поэтому целесообразно обращаться к рекомендациям изготовителя. В данном примере для упрощения эти вычисления опущены.

Неопределенность, зависящую от точности градуировки мерной посуды, оценивают следующим образом. Изготовителем мерной посуды указан объем колбы $(100 \pm 0,1)$ см³ при температуре 20 °С. Значение неопределенности приведено без указания доверительного уровня или вида распределения, поэтому необходимо какое-то дополнительное предположение. В данном случае стандартную неопределенность вычисляют исходя из предположения о треугольном законе распределения [25]: $0,1 / \sqrt{6} = 0,04$.

Примечание. Треугольное распределение выбрано потому, что в реальном процессе производства мерной посуды номинальные значения объема более вероятны, чем крайние значения. Получающееся в результате градуировки распределение вероятностей лучше аппроксимировать треугольным распределением, чем прямоугольным.

Неопределенность, выраженную отклонением при заполнении колбы, можно оценить экспериментально, определяя повторяемость результатов. Серия из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванию мерной колбы вместимостью 100 см³ позволила установить стандартное отклонение, равное 0,02 см³. Это значение можно использовать как значение стандартной неопределенности.

Неопределенность, обусловленную различием между температурой, при которой проводили градуировку, и температурой в лаборатории можно оценить следующим образом.

По данным изготовителя мерной посуды градуировка колбы была проведена при температуре 20 °С, в то время как температура в лаборатории колеблется в пределах ± 4 °С. Неопределенность, вызванную этим эффектом, можно вычислить исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения. Объемное расширение жидкостей существенно больше, чем объемное расширение стекла, поэтому следует учитывать только первую составляющую. Коэффициент объемного расширения воды равен $2,1 \cdot 10^{-4}$ °С⁻¹, что приводит к следующим значениям границ:

$$\pm (100 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) = \pm 0,084.$$

Стандартную неопределенность рассчитываем исходя из предположения о прямоугольном распределении, т.е.

$$0,084 / \sqrt{3} = 0,05.$$

Значения неопределенностей, обусловленных градуировкой мерной колбы, повторяемостью и влиянием температуры, суммируем и получаем суммарную стандартную неопределенность $u_c(V)$ объема V :

$$u_c(V) = \sqrt{0,04^2 + 0,02^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ см}^3.$$

5. Вычисление суммарной стандартной неопределенности

Значения влияющих факторов x , их стандартных неопределенностей $u(x)$ и относительных стандартных неопределенностей $u(x)/x$ представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Значения влияющих факторов и их неопределенностей

Фактор	x	$u(x)$	$u(x)/x$
Степень чистоты металла ω	0,9998	0,000058	0,000058
Масса металла m	100,33 мг	0,05 мг	0,0005
Объем раствора M	100 см ³	0,07 см ³	0,0007

Поскольку $C_{Cd} = \frac{1000m\omega}{V}$, то в соответствии с формулой (3.73) суммарную стандартную неопределенность $u_c(C_{Cd})$ определяем так:

$$u_c(C_{Cd}) = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{Cd}}{\partial m}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial C_{Cd}}{\partial \omega}\right)^2 u^2(\omega) + \left(\frac{\partial C_{Cd}}{\partial V}\right)^2 u^2(V)}.$$

Так как

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_{Cd}}{\partial m} &= \frac{1000\omega}{V} = \frac{C_{Cd}}{m}, \\ \frac{\partial C_{Cd}}{\partial \omega} &= \frac{1000m}{V} = \frac{C_{Cd}}{\omega}, \\ \frac{\partial C_{Cd}}{\partial V} &= -\frac{1000m\omega}{V^2} = -\frac{C_{Cd}}{V},\end{aligned}$$

то относительные стандартные неопределенности, связанные с каждой из составляющих, суммируем следующим образом:

$$\frac{u_c(C_{Cd})}{C_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(\omega)}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V)}{V}\right)^2} = \sqrt{0,000058^2 + 0,0005^2 + 0,0007^2} = 0,0009.$$

Теперь находим суммарную стандартную неопределенность $u_c(C_{Cd})$, мг/дм³:

$$u_c(C_{Cd}) = C_{Cd} \cdot 0,0009 = 1003,1 \cdot 0,0009 = 0,9.$$

Значение расширенной неопределенности $u_c(C_{Cd})$, мг/дм³, рассчитываем, умножая суммарную стандартную неопределенность на коэффициент охвата $k = 2$:

$$U_{0,95}(C_{Cd}) = 2 \cdot 0,9 = 1,8.$$

При использовании ГОСТ Р ИСО 5725—2002 следует установить, не выходит ли лабораторная составляющая систематической погрешности за ожидаемые пределы, основанные на оценке правильности, повторяемости и воспроизводимости.

ГЛАВА 4. ПОВЕРКА И КАЛИБРОВКА В СФЕРЕ НАНОМЕТРОЛОГИИ

4.1. Общие сведения

Соответствие метрологических характеристик средств измерений (СИ) установленным для них требованиям оценивается при проведении поверки и калибровки.

Поверка СИ — установление органом государственной метрологической службы (или другим официально уполномоченным органом, организацией) пригодности СИ к применению на основании экспериментально определяемых метрологических характеристик и подтверждения их соответствия установленным обязательным требованиям.

Калибровка СИ — совокупность операций, выполняемых с целью определения и подтверждения действительных значений метрологических характеристик и/или пригодности к применению СИ, не подлежащих государственному контролю и надзору.

Калибровка производится с использованием значения единицы величины от государственного эталона. Другими словами, поверка и калибровка проводятся с целью подтверждения пригодности СИ к применению.

В России, как и в большинстве развитых стран мира, поверка является государственной функцией. Она реализуется в основном силами Государственной метрологической службы (ГМС).

Таким образом, можно сделать вывод, что цель поверки в конечном счете — это подтверждение и официальное удостоверение того, что СИ соответствует предъявляемым к нему законодательно установленным требованиям и пригодно к эксплуатации. Результаты калибровки, проведенной, например, при аккредитации и условии выполнения иных законодательно оговоренных в статье требований, могут быть использованы в качестве доказательств при разрешении споров, в том числе и в суде.

Все СИ, где бы они ни применялись, должны подвергаться обязательному метрологическому контролю. Средства измерений, не подлежащие поверке, могут подвергаться калибровке при выпуске из производства или ремонта, ввозе по импорту, эксплуатации, прокате и продаже.

В целях защиты граждан и государства калибровка, как и поверка, отличаясь от последней лишь сферой применения и исполнителями, преследует ту же задачу: подтвердить соответствие СИ установленным требованиям с целью допуска его в эксплуатацию.

Калибровка, сличение — совокупность операций, устанавливающих в заданных условиях соотношения между значениями величин, показанных СИ или измерительной системой, либо значениями, представленными мерой или образцовым веществом, и соответствующими значениями, воспроизводимыми эталонами. При этом:

- результат калибровки позволяет или приписать значения измеряемых величин показаниям, или определить поправки к показаниям;
- калибровкой можно также определить другие метрологические свойства, например эффект влияющих величин;
- результат калибровки можно записать в документе, который называется иногда сертификатом о калибровке или протоколом калибровки.

Следовательно, суть операции калибровки — это установление действительных метрологических характеристик СИ. То есть калибровка, как и поверка, является частью системы метрологического обеспечения [29]. Одновременно поверка и калибровка есть составные части системы передачи размера величины.

Как известно, под *измерением* понимают «совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу физической величины, обеспечивающих нахождение соотношения (в явном или неявном виде) измеряемой величины с ее единицей и получение значения этой величины». Следовательно, для выполнения любых измерений необходимо воспроизвести известное значение величины и сопоставить его с измеряемой величиной. При этом необходима уверенность, что значение величины, воспроизводимое или хранимое СИ, будет иметь с погрешность, не превышающую установленные пределы в течение заданного промежутка времени. Использование понятия «неопределенность» наряду с понятием «погрешность» не меняет сути дела.

Создание технических устройств, воспроизводящих и хранящих значение величины с высокой точностью и на протяжении длительного времени, весьма сложно и дорого. В настоящее время в подавляющем большинстве случаев используется подход, при котором такая величина воспроизводится специальным устройством

или комплексом устройств — эталонов, а затем ее размер передается менее точным устройствам. Наиболее точный эталон в стране принято называть *первичным*.

Таким образом, размер величины передается по цепочке сравнений от более точных к менее точным устройствам до тех пор, пока не будет передан интересующему нас рабочему СИ. Поскольку каждое сравнение вносит определенную, пусть даже небольшую погрешность в окончательный результат передачи размера величины, то чем больше будет звеньев в цепи передачи, тем больше будет накопленная погрешность. Поэтому в системе передачи размера величины желательно иметь, по возможности, минимальное количество ступеней.

Хороший пример на эту тему приведен в Руководстве к выражению неопределенности в измерении [28]. Высокоточный эталон напряжения Зеннера калиброван путем сравнения его с эталоном напряжения на эффекте Джозефсона, основанном на принятом значении постоянной Джозефсона, рекомендованном Международным комитетом мер и весов (МКМВ) для международного использования. Относительная комбинированная стандартная неопределенность $u_c(V_s)/V_s$ калиброванной разности потенциалов эталона Зеннера в терминах условных значений составляет $2 \cdot 10^{-8}$. Если же $u_c(V_s)/V_s$ записывается в единицах разности потенциалов Международной системы единиц, т.е. в вольтах, то ее величина составит $4 \cdot 10^{-7}$. Это объясняется тем, что в Международной системе значению константы Джозефсона приписана добавочная неопределенность.

Из данного примера видно, что необходимость выразить результат измерений в установленных единицах системы СИ может порождать дополнительные источники неопределенности. В приведенном примере неопределенность возросла в 20 раз.

Суммарное влияние погрешностей или неопределенностей измерения на каждой последовательной стадии в цепи поверок (калибровок) должно учитываться для каждого эталона и единицы обородования, которые проходят соответствующие процедуры. В поверке высокоточных средств измерения необходимо иметь несколько эталонов, равноценных по точности первичному эталону. При этом возникает проблема их периодического сличения между собой.

В условиях России существенное влияние на построение системы передачи размера величины оказывают площадь ее территории

и условия транспортирования средств измерений к месту поверки. С момента своего возникновения и до сих пор система передачи размера величины у нас в стране строится как жестко централизованная и организованная по территориальному принципу. На территориях республик, краев, областей, некоторых крупных городов созданы и функционируют государственные федеральные учреждения, осуществляющие передачу размера величины по основным видам измерений.

Невозможно в одночасье скачком перейти от привычной ведомственной поверки, которая по сегодняшней терминологии является оценкой соответствия, метрологическим подтверждением пригодности (см. ИСО 10012:2003), к калибровке, которая по своей сути не является оценкой соответствия. Но это дело прошлое, а что же сейчас?

Согласно РМГ 29–99 свидетельство о калибровке не является подтверждением соответствия, требующего установления норм, выполнения которых необходимо подтвердить. В сферах, регулируемых государством, такие требования государством же и устанавливаются. Вне государственно-регулируемых сфер эти требования предъявляют поставщик и потребитель. Но установление таких требований нельзя считать чисто метрологической задачей. Подтверждение соответствия, как и поверка, – это процедура юридическая, а не чисто техническая (см. международный документ МОЗМ МД № 20 «Первичная и последующая поверка средств измерений и измерительных процессов»), в то время как калибровка – чисто метрологическая процедура. Поэтому, получив результаты калибровки, владелец средств измерения должен определить, возможно ли дальнейшее использование каждого конкретного СИ, и, если да, то в каких именно измерительных процессах.

Калибровка СИ производится метрологическими службами юридических лиц с использованием эталонов, соподчиненных государственным эталонам единиц величин. Соответствующие метрологические службы юридических лиц, в том числе частно-предпринимательские, могут быть аккредитованы на право проведения калибровочных работ. При этом аккредитованным метрологическим органам физических лиц предоставляется право выдавать сертификаты о калибровке (от имени организаций, которые их аккредитовали).

Если говорить о калибровке СИ, то возможности ее проведения сопровождаются словом «может», что определяет по существу

добровольность калибровки. Возникает вопрос: можно ли использовать СИ, не прошедшие поверки или калибровки? В сферах государственной метрологической деятельности это будет грубым нарушением законодательства. В сферах негосударственной метрологической деятельности, вообще говоря, не запрещается пользоваться такими СИ. Предусмотрена ответственность, в том числе и уголовная, за нарушение положений по обеспечению единства измерений, установленных метрологических правил и норм независимо от принадлежности физических и юридических лиц к государственной или негосударственной форме собственности. Это условие определяет основную направленность существующего законодательства — защитить права и законные интересы граждан от отрицательных последствий недостоверных результатов измерений [30].

Законом определено, что государственный метрологический контроль и надзор осуществляются главными государственными инспекторами и государственными инспекторами по обеспечению единства измерений. Поверка СИ проводится государственными инспекторами, аттестованными в качестве поверителей. Государственные инспекторы имеют право в пределах возложенных на них должностных обязанностей посещать предприятия, организации, где эксплуатируются, ремонтируются, продаются, хранятся средства измерений, независимо от форм собственности этих предприятий (организаций). При этом государственные инспекторы имеют право проверить состояние и условия применения СИ, а также аттестованные методики для проведения измерений и др.

Определим виды государственного метрологического контроля и надзора раздельно. Установлены три вида государственного метрологического контроля:

- 1) утверждение типа средств измерений;
- 2) поверка средств измерений (в том числе эталонов);
- 3) лицензирование деятельности юридических и физических лиц по изготовлению, ремонту, продаже и прокату средств измерений.

Государственный метрологический надзор осуществляют:

- за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованных методик для выполнения измерений, соблюдением метрологических правил и норм;

- за количеством товаров, отчуждаемых при совершении торговых операций;
- за количеством фасованных товаров в упаковках любого вида, при их расфасовке и продаже.

Государственный метрологический контроль и надзор распространяется в основном на государственные сферы. В сферах свободных рыночных отношений вопросы обеспечения единства измерений упорядочивают проведение работ по сертификации СИ, поскольку сертификат соответствия, подтверждающий технический уровень и качество изготовления этих средств, выдается метрологическим органом, аккредитованным и контролируемым со стороны ГМС. Вместе с тем следует иметь в виду, что необходимость и содержание сертификации СИ как добровольной процедуры по выбору сертифицируемых параметров и объему их проверки могут определяться заявителем.

Калибровка СИ является добровольной процедурой. Но к юридическим лицам, проводящим калибровку СИ, предъявляются практически те же требования, которым должны удовлетворять государственные метрологические органы, проводящие поверку СИ, в частности требования к размерам производственных помещений, квалификации персонала, наличию и метрологической исправности эталонов [30].

Важнейшим элементом метрологического обеспечения средств измерений, применяемых в наноиндустрии, являются эталонные меры и стандартные образцы свойств и состава наноструктурированных материалов. Для каждого вида измерений производится разработка конструкции эталонных мер и стандартных образцов различных наноструктурированных материалов, которые с заданной точностью и высокой стабильностью должны воспроизводить требуемый физический параметр.

Задача обеспечения единства измерений геометрических параметров нанообъектов в наноиндустрии является первоочередной. Она не менее важна и при измерении физико-химических параметров и свойств нанообъектов, таких как механические, оптические, электрические, магнитные, акустические и др. Все эти проблемы требуют привязки к эталону, воспроизводящему единицу данной физической величины. В частности, в области нанотехнологий требуется обязательная привязка к эталону единицы длины.

Обеспечение единства измерений в нанотехнологиях базируется на ряде факторов и требований:

- во-первых, это эталоны физических величин и эталонные установки, а также стандартные образцы состава, структуры и свойств, предназначенные для передачи размера единиц физических величин в нанодиапазоне;
- во-вторых, это аттестованные или стандартизованные методики измерений физико-химических параметров и свойств объектов нанотехнологий, а также методики калибровки (поверки) самих средств измерений, применяемых в нанотехнологиях;
- в-третьих, это метрологическое сопровождение самих технологических процессов производства материалов, структур, объектов и иной продукции нанотехнологий;
- в-четвертых, точные, достоверные и прослеживаемые измерения являются основой для успешного и безопасного развития нанотехнологий, а также доказательной базой для оценки и подтверждения соответствия продукции nanoиндустрии.

Структурная схема прослеживаемости измерений в области нанометрологии линейных размеров приведена на рис. 4.1.

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

Калибровочные образцы (меры) – важные элементы всех измерительных нанотехнологий. Зарубежные производители измерительной аппаратуры, применяемой в nanoиндустрии, обеспечивают аппаратуру собственными калибровочными образцами (мерами). Поэтому результаты, полученные в одной и той же среде с использованием одних и тех же измерительных технологий после калибровки оборудования по разным калибровочным образцам (мерам), могут различаться. По этой причине специалисты по нанометрическим измерениям Евросоюза выступили с инициативой сгруппировать многие из имеющихся калибровочных образцов (мер) и провести исследования с целью определения их параметров (характеристик).

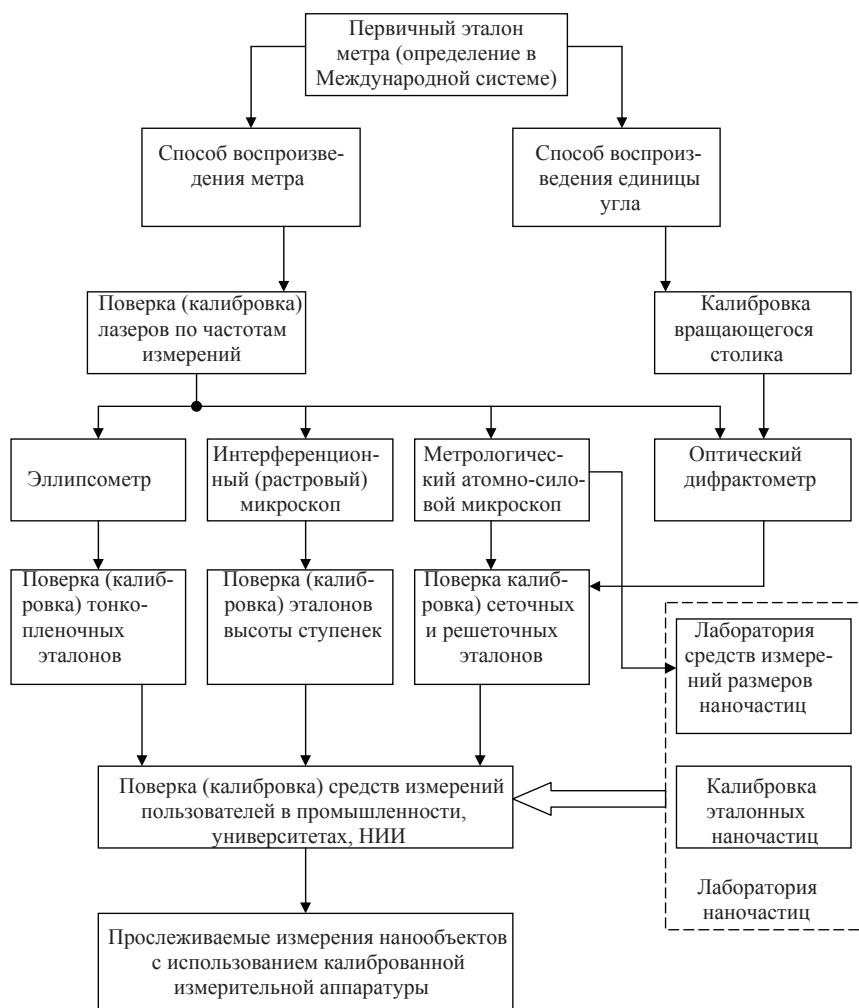


Рис. 4.1. Структурная схема прослеживаемости измерений в области нанометрологии линейных размеров

Значительный объем работ предстоит выполнить в области создания эталонных мер и тест-объектов, а также системы изготовления и аттестации стандартных образцов состава и свойств наноматериалов, роль которых в последнее время неизмеримо возрастает. Крайне важно также отработать систему своевременной разработ-

ки, аттестации и внедрения гармонизированных унифицированных методик выполнения измерений, поверки, калибровки и испытаний высокоточных средств измерений, чтобы они не становились «метрологическими барьерами» на пути внедрения инновационных технологий в сфере наноиндустрии.

Методы исследований и измерений свойств нанообъектов — просвечивающая и растровая электронная микроскопии, сканирующая зондовая микроскопия, ионно-полевая микроскопия, фотоэмиссионная и рентгеновская спектрометрия и рентгеновская дифрактометрия и др., требуют калибровки СИ по стандартным образцам состава, структуры, свойств с известными размерными (т.е. геометрическими) характеристиками.

Измерение длины в нанометровом диапазоне связано с использованием высокоразрешающих методов растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии в сочетании с лазерной интерферометрией и рентгеновской дифрактометрией при сохранении абсолютной привязки к первичному эталону метра.

В России учеными НИЦПВ, ВНИИОФИ, ВНИИМ, ВНИИМС и других организаций [22, 23, 26, 27] концептуально созданы основы метрологического обеспечения измерений длины в диапазоне 1...1000 нм. При этом разработаны:

- методология обеспечения единства измерений в диапазоне длин 1...1000 нм, основанная на принципах зондовой микроскопии, лазерной интерферометрии и рентгеновской дифрактометрии;
- эталонный комплекс СИ, обеспечивающий воспроизведение и поверку размера единицы длины в диапазоне 1...1000 нм с погрешностью 0,5 нм;
- новое поколение мер малой длины для калибровки СИ в диапазоне 1...1000 нм, в том числе меры нанорельефа поверхности;
- методология и алгоритм измерения параметров профиля элементов микро- и наноструктур, а также пакет компьютерных программ для автоматизации таких измерений.

Важнейшим этапом в решении задач метрологического обеспечения линейных измерений в нанометровом диапазоне явилось создание вещественных носителей размера — мер с программируемым нанорельефом поверхности, обеспечивающих калибровку СИ с наивысшей точностью (см. рис. 3.12).

Именно такие трехмерные меры малой длины, или эталоны сравнения, являются материальными носителями размера, позволя-

ющими осуществлять комплексную калибровку и контроль основных параметров растровых электронных и сканирующих зондовых микроскопов. Меры позволяют по одному ее изображению в растровом электронном микроскопе (даже по одному сигналу), что очень важно для контроля технологических процессов, выполнить калибровку микроскопа (определить его увеличение, линейность его шкал и диаметр электронного зонда).

Кроме того, при необходимости подтверждения правильности измерений можно контролировать параметры растрового электронного микроскопа непосредственно в процессе проведения измерений размеров исследуемого объекта, что является дополнительной гарантией высокого качества измерений. Мера позволяет легко автоматизировать линейные измерения и создавать на основе РЭМ автоматизированные измерительные комплексы. В НИЦПВ на основе растрового электронного микроскопа JSM-6460LV создан автоматизированный комплекс для линейных измерений размеров в диапазоне от 10 нм до 100 мкм.

Аналогичным образом по заданным параметрам меры проводятся калибровка и контроль таких характеристик АСМ, как цена деления и линейность шкал по всем трем координатам, ортогональность систем сканирования, радиус острия зонда (кантилевера), настройка параметров и выход микроскопа в рабочий режим.

Системы калибровки и аттестации АСМ успешно внедряются на предприятиях, специализирующихся на создании оборудования для нанотехнологии. Развитие нанотехнологий ужесточает требования к измерительным системам, погрешности измерений которых должны быть сравнимы с межатомными расстояниями. Все это требует серьезного отношения к вопросу обеспечения единства линейных измерений в нанометровом диапазоне.

Растровый электронный и сканирующий зондовый микроскопы только тогда смогут считаться средствами измерений, когда их параметры будут соответствующим образом аттестовываться, калиброваться и контролироваться, причем последнее непосредственно в процессе измерений. Трехмерные меры, или эталоны сравнения, — это материальные носители размера, которые представляют собой своеобразный мост между объектом измерений и эталоном метра, идеальное средство для осуществления таких операций.

Для обеспечения нормативной базы поверки и калибровки специалистами указанных выше научно-исследовательских институтов разработан ряд российских стандартов [8–14].

Сканирующая зондовая микроскопия обеспечивает точное определение расстояний и размеров нанообъектов с нанометровой разрешающей способностью 0,01 нм. Пьезосканеры нуждаются в периодической калибровке с использованием эталонных решеток.

Необходимо отметить несколько факторов, изменяющих параметры калибровки (изменение температуры приводит к так называемым температурным дрейфам и изменениям межатомных расстояний; длина зонда может влиять на линейность шкалы и т.д.). Следовательно, калибровка пьезосканера (пьезопозиционера) должна производиться до и после измерений на неизвестном образце. Параметры калибровки могут быть различными для разных шкал (например, нано- или микрометровая шкала).

На разрешение СЗМ-изображения может сильно влиять и форма острия наконечника СЗМ, характеризующаяся радиусом кривизны (коэффициентом формы). Он может быть оценен с помощью калиброванных образцов или коэффициента кремниевых калиброванных решеток. Эти решетки имеют вид шахматной доски со столбиками квадратной формы с острыми срезанными краями. Радиус кривизны края должен быть менее 5 нм, что позволяет определять коэффициент формы с высокой точностью. Кроме того, уже существуют калиброванные стандартные образцы для аттестации аппаратуры с разрешением 0,1 нм.

Однако в процессе измерений конфигурация наконечника может измениться за счет «прилипания» к нему атомов, молекул и небольших кластеров. В результате изменится разрешающая способность аппаратуры при формировании изображений. Поэтому опытные операторы повторяют формирование изображений с различными наконечниками и используют различные измеряемые параметры, меняя направление сканирования, параметры цепи обратной связи, количество точек и линий.

Поскольку ниже будут использованы некоторые специальные термины, уточним их:

- *медленные вторичные электроны (МВЭ)* — это группа вторичных электронов, возникающая в результате взаимодействия электронного зонда с исследуемым объектом, энергия которых не превышает 50 эВ ($\approx 8 \cdot 10^{-18}$ Дж);

- *эффективный диаметр электронного зонда* — величина, характеризующая поперечный размер электронного зонда, экспериментально определяемая путем обработки кривой видеосигнала в режиме регистрации МВЭ в рамках выбранной модели взаимодействия зонда с веществом;

- *масштабный коэффициент видеоизображения РЭМ* (масштабный коэффициент) — отношение значения длины исследуемого элемента рельефа на объекте измерений к числу пикселей этого элемента на видеоизображении. Масштабный коэффициент определяют для каждого РЭМ;

- *видеоизображение* — изображение на экране монитора в виде матрицы из n строк по m пикселей в каждой, яркость которых прямо пропорциональна значению сигнала соответствующей точки матрицы. Яркость пиксела определяется силой света, излучаемой в направлении глаза наблюдателя.

4.2. Рельефные меры для нанометрового диапазона

4.2.1. Классификация тест-объектов

В разд. 3.2 и 3.3 приводились результаты теоретических исследований геометрии и точности тест-объектов, используемых для поверки и калибровки электронных сканирующих зондовых микроскопов. Такие тест-объекты разрабатываются в различных странах, и возникает проблема выбора их для метрологических операций. С этой целью в работе [33] представлена классификация существующих тест-объектов. Данное исследование полезно и при проектировании новых объектов подобного назначения.

В основу классификации положены профили рельефа элементов тест-объекта, наиболее известные из которых приведены в табл. 4.1.

С учетом особенностей взаимодействия электронного зонда с рельефной поверхностью все структуры тест-объектов можно разделить на четыре основных типа соответственно рельефу профиля:

- 1) прямоугольные;
- 2) трапециевидные с малыми углами наклона боковых стенок;
- 3) трапециевидные с большими углами наклона боковых стенок;
- 4) трапециевидные с отрицательными углами наклона боковых стенок.

Таблица 4.1

Наиболее распространенные тест-объекты для калибровки РЭМ

Тест-объект (страна)	Профиль рельефа	Метод аттестации	Аттестуемый параметр	Номинальный размер, нм	Калибровка РЭМ
HJ-1000 (Япония)	Прямоугольный	Дифракция	Период	240	Увеличение
SRM-2090 (США)	Трапеция с малыми углами наклона	Интерференция	Шаг	200	
BCR-97A/G-7 (Германия)	То же	То же	То же	400	
РПС (Россия)	Прямоугольный	Эллипсометрия	Ширина линии	90...500	Увеличение (диаметр зонда)
МШПС-2,0К (Россия)	Трапеция с большими углами наклона	Интерференция	Шаг	2000	Увеличение
			Ширина линии	5...1500	Увеличение (диаметр зонда)
			Высота рельефа	100...1500	Линейность шкал

Структуры с отрицательными углами наклона боковых стенок встречаются довольно часто, но в настоящее время отсутствуют методы калибровки РЭМ с помощью таких структур, поэтому здесь они не рассматриваются.

У структуры с прямоугольным профилем рельефа поверхности угол наклона боковых стенок относительно нормали к поверхности образца (рис. 4.2) удовлетворяет условию

$$\varphi < \varphi_d / 2. \quad (4.1)$$

Неравенство (4.1) поясняет рис. 4.2, на котором сходящийся электронный зонд облучает поверхность структуры (канавки). При этом электроны можно разделить на две составляющие: электроны, входящие в правую часть зонда, и электроны, входящие в левую части зонда.

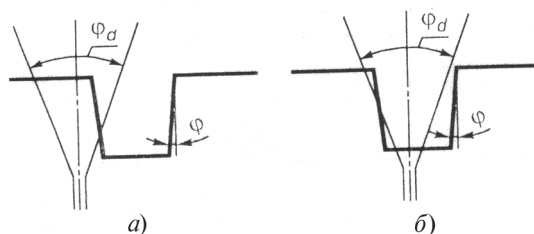


Рис. 4.2. Схема облучения сходящимся пучком электронов структуры с прямоугольным профилем: ось зонда рядом со стенкой вне и внутри канавки

На рис.4.2, *а* ось зонда проходит рядом со стенкой канавки, но вне канавки. Электроны правой части зонда облучают левую боковую стенку канавки, двигаясь из вакуума в твердое тело, а электроны левой части вообще не попадают на эту стенку. На рис.4.2, *б* ось зонда проходит рядом с левой стенкой, но внутри канавки. При этом электроны левой части зонда пересекают левую стенку канавки и движутся из твердого тела в вакуум, а электроны правой части вообще не попадают на эту стенку.

Существует механизм вторичной электронной эмиссии, названный эффектом «стряхивания», который обладает асимметрией — при движении первичных электронов из вакуума в твердое тело происходит эмиссия электронов из поверхностных состояний, а при движении первичных электронов из твердого тела в вакуум эмиссия отсутствует. Поэтому в области, соответствующей левой боковой стенке канавки, правая и левая части электронного зонда вносят в сигнал разный вклад. Аналогичная ситуация наблюдается и у правой стенки канавки (с учетом изменения частей зонда с левой на правую и наоборот). Согласно данным [33], вклад в сигнал эффекта «стряхивания» достигает (для кремния) примерно 50% для горизонтальной поверхности и 100% для вертикальной. Это приводит к тому, что максимумы сигнала, отвечающие прохождению зонда около стенок канавок, оказываются очень узкими, так как их ширина соответствует только половине диаметра зонда.

Прямоугольные структуры удовлетворяют неравенству (4.1). Поэтому, учитывая значение угла сходимости/расходимости современных зондов РЭМ, прямоугольными считают структуры с углами наклона боковых стенок $\varphi < 0,04^\circ$, а трапецевидными — с углами $\varphi > 0,04^\circ$.

Таким образом, для РЭМ практически все структуры, полученные с помощью микро- и нанотехнологий и используемые в промышленности, являются трапецевидными.

Прямоугольные структуры создают по специальным технологиям и применяют только в качестве тест-объектов. В настоящее время существуют два вида прямоугольных структур. В структурах одного вида (НЖ-1000) прямоугольный рельеф получают по технологии анизотропного травления монокремния (см. табл. 4.1). Аттестация периода осуществляется с помощью дифракции лазерного излучения. Эти структуры используют для калибровки увеличения РЭМ.

Другой вид (см. табл. 4.1) – рельефные прямоугольные структуры (РПС) представляют собой щелевидные канавки в кремнии с прямоугольным профилем и известным с высокой точностью расстоянием между противоположными стенками.

В России были изготовлены два вида РПС на основе кремния *n*- и *p*-типов проводимости (*n*-РПС и *p*-РПС, соответственно) с разной шириной канавок (табл. 4.2). Рельефные прямоугольные структуры, объединенные по четыре структуры разной ширины в один тест-объект, применяют для калибровки увеличения РЭМ и измерения диаметра его электронного зонда.

Таблица 4.2

Ширина щелевидных канавок *n*-РПС и *p*-РПС

Вид структуры	Ширина канавки, нм	Вид структуры	Ширина канавки, нм
<i>n</i> -РПС	92,8 ± 0,4	<i>p</i> -РПС	98,9 ± 0,4
	128,5 ± 0,3		150,7 ± 0,3
	344,4 ± 0,8		369,7 ± 0,8
	486,2 ± 0,8		434,7 ± 0,8

Структура с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок удовлетворяет условиям

$$\varphi > \varphi_d / 2; \quad (4.2)$$

$$\varphi = \arctg(s/h) < \arctg(d/h). \quad (4.3)$$

На рис. 4.3 показана ситуация, аналогичная приведенной на рис. 4.2, но в случае выполнения неравенств (4.2) и (4.3). При этом

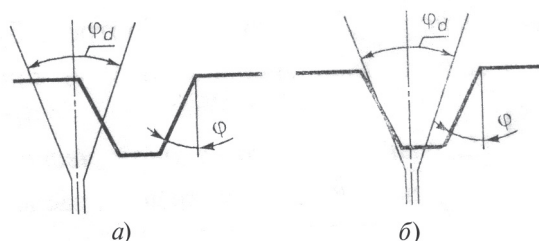


Рис. 4.3. Схема облучения сходящимся пучком электронов структуры с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок: ось зонда со стенкой вне (а) и внутри (б) канавки

электроны правой и левой частей зонда пересекают поверхность левой боковой стенки канавки из вакуума в твердое тело. Поэтому вклады эффекта «стряхивания» в сигнал от правой и левой частей зонда будут одинаковыми. Это приводит к тому, что максимумы сигналов, соответствующие прохождению зонда около стенок канавок, оказываются широкими, поскольку они определяются шириной проекции боковой стенки и диаметром зонда.

Неравенства (4.2) и (4.3) ограничивают углы наклона боковых стенок структур снизу и сверху соответственно. Более удобно (4.3) представить в виде неравенства

$$s = h \operatorname{ctg} \varphi < d,$$

которое указывает, что при его выполнении диаметр зонда столь велик (или проекция боковой наклонной стенки структуры столь мала, но при этом не выполняется условие (4.1)), что зонд засвечивает сразу всю стенку (рис. 4.4, а).

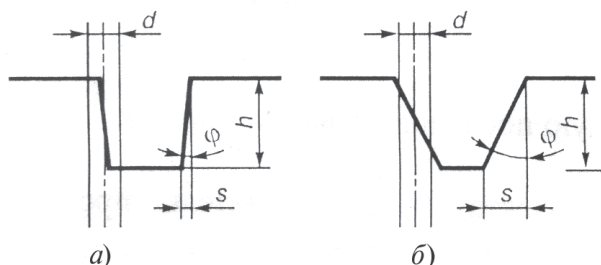


Рис. 4.4. Схемы облучения пучком электронов структуры с трапецевидным профилем и малыми (а) и большими (б) углами наклона боковых стенок

В мировой практике наиболее часто используют две структуры: SRM-2090 и BCR-97A/G-7, с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок (см. табл. 4.1). В табл. 4.3 приведены размеры элементов тест-объекта BCR-97A/G-7.

Таблица 4.3

Размеры верхних и нижних оснований элементов тест-объекта BCR-97A/G-7 с номинальным размером шага 400 нм

Элемент	Верх, нм	Низ, нм
Выступ	$211,7 \pm 1,8$	$300,3 \pm 2,3$
Канавка	$194,0 \pm 1,5$	$96,4 \pm 0,8$

Тест-объекты с малыми углами наклона боковых стенок применяют для калибровки увеличения РЭМ.

Структуры с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок должны удовлетворять условию

$$s = h \operatorname{tg} \varphi \gg d. \quad (4.4)$$

Учитывая диаметры зондов и глубину фокусировки современных РЭМ, для высоты (глубины) рельефа структуры 100 нм получаем

$$\varphi \gg \varphi_s = 6 \dots 17^\circ. \quad (4.5)$$

Такие углы наклона боковых стенок значительно больше углов расходимости современных зондов. Поэтому для анализа экспериментов с трапецевидными структурами можно использовать формы зондов без учета их сходимости/расходимости.

На рис. 4.4, б представлена схема облучения зондом левой стенки канавки. В этом случае правая и левая части зонда пересекают левую стенку канавки одинаково (из вакуума в твердое тело). При этом эффект «стряхивания» дает одинаковый вклад в сигнал для правой и левой частей зонда.

При выполнении неравенства (4.4) диаметр зонда столь мал (или проекция боковой наклонной стенки структуры столь велика), что электронный зонд не может полностью покрыть проекцию боковой наклонной стенки (см. рис. 4.4, б). В этом случае на очень широких максимумах сигналов, соответствующих прохождению зонда по стенкам канавок, появляются характерные точки излома.

Условию (4.4) соответствуют шаговые структуры тест-объекта МШПС-2,0К с углом наклона боковых стенок выступов и канавок $\varphi = \arcsin \sqrt{2} \approx 35,36^\circ$. Это значительно больше нижней границы (4.5) требуемых углов наклона, когда структура считается структурой с большими углами наклона боковых стенок.

В настоящее время выпускают тест-объекты МШПС-2,0К с шагом одного номинального размера (2000 нм) и различными размерами высоты рельефа и ширины выступа (верхнего основания трапеции) — от 500 до 5 нм. Размеры верхних оснований выступов разных тест-объектов МШПС-2,0К, используемых для определения увеличения и диаметра электронного зонда, а также линейности сканирования растровых электронных микроскопов, работающих в нанодиапазоне, составляют, нм: 87 ± 4 ; 63 ± 1 ; 45 ± 3 ; 30 ± 3 ; 25 ± 2 ; 16 ± 2 ; 13 ± 2 ; $5,4 \pm 1,6$.

Таким образом, классификация тест-объектов по профилю их элементов, основанная на физических механизмах формирования сигнала РЭМ, работающего в режиме регистрации вторичных медленных электронов, позволяет осуществлять их выбор для калибровки в нанометровом диапазоне.

4.2.2. Поверка рельефной меры

Для проведения линейных измерений в диапазоне $10^{-9} \dots 10^{-6}$ м используют растровые электронные или сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные микроскопы. Для их поверки и калибровки применяют материальные носители единицы длины — меры, размеры элементов которых определяют, используя стабилизированное по частоте лазерное излучение. Длину волны лазерного излучения поверяют с помощью эталона длины.

В нанометровом диапазоне в качестве мер применяют рельефные меры, представляющие собой пластину из монокристаллического кремния, на поверхности которой сформированы элементы рельефа определенной геометрической формы с размерами основных элементов не более 10^{-6} м (ГОСТ Р 8.628—2007). Этот стандарт устанавливает требования к геометрическим формам и линейным размерам, а также к выбору материала для изготовления рельефных мер нанометрового диапазона из монокристаллического кремния.

Рельефные меры могут быть изготовлены с трапецеидальным профилем элементов рельефа. Методика их поверки установлена в ГОСТ Р 8.629—2007, а применение — для растровых электронных

измерительных микроскопов в ГОСТ Р 8.631—2007 и для сканирующих зондовых атомно-силовых измерительных микроскопов в ГОСТ Р 8.630—2007.

На рабочей поверхности пластины область, занятая рельефной мерой, представляет собой квадрат со стороной не более 10 мм. Поверхность рельефной меры — это совокупность одиночных элементов (выступов, канавок, впадин, ступенек) и одной или нескольких шаговых структур, вспомогательных линий и маркерных знаков. Площадь поверхности, занимаемая указанной совокупностью элементов рельефа, — не более 1 мм².

Схематические изображения наиболее часто используемых элементов поверхности рельефной меры приведены на рис. 4.5.

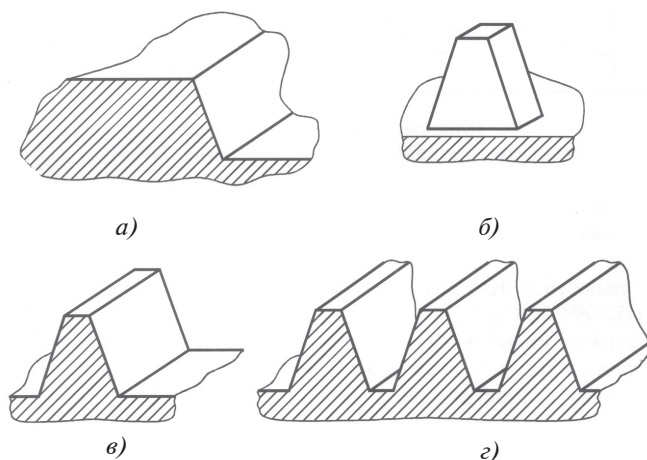


Рис. 4.5. Типовые элементы рельефа рельефной меры:
а — ступенька; б — одиночный выступ; в — выступ трапециевидальной формы; г — шаговая структура (фрагмент)

Конкретную геометрическую форму элементов рельефной меры выбирают в соответствии с методиками поверки растровых электронных измерительных микроскопов по ГОСТ Р 8.631 и зондовых сканирующих атомно-силовых измерительных микроскопов по ГОСТ Р 8.630.

Линейные размеры элементов рельефа выбирают из следующих диапазонов значений:

- ширина линий (верхнее основание выступов) — от $3 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ м;
- высота элементов рельефа — от $1 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-7}$ м;
- шаг периодически повторяющихся структур — от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ м.

Операции и средства поверки (ГОСТ Р 8.629—2007). При проведении первичной и периодических поверок рельефной меры должны быть выполнены операции и применены средства поверки, указанные в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Операции и применяемые средства поверки

Наименование операции	Наименование средства поверки и его основные технические и метрологические характеристики
Внешний осмотр	Вспомогательный оптический микроскоп (увеличение не менее $400\times$), входящий в комплект поставки сканирующего зондового АСМ
Опробование	Сканирующий зондовый АСМ. Вспомогательный оптический микроскоп (увеличение не менее $400\times$), входящий в комплект поставки сканирующего зондового АСМ. Два лазерных двухлучевых интерферометра с источником излучения — гелий-неоновым лазером, длина волны которого стабилизирована по линии насыщенного поглощения в молекулярном иоде и определена с относительной погрешностью не более $3 \cdot 10^{-7}$. В комплект поставки каждого лазерного интерферометра должны входить два зеркала, предназначенные для формирования опорного и информативного лучей, по фазовому сдвигу между которыми определяют перемещение поверяемого элемента в процессе его сканирования АСМ. Абсолютная погрешность определения фазового сдвига — не более 0,002 рад
Определение метрологических характеристик	Атомно-силовой микроскоп. Вспомогательный оптический микроскоп (увеличение не менее $400\times$), входящий в комплект поставки АСМ

Окончание табл. 4.4

Наименование операции	Наименование средства поверки и его основные технические и метрологические характеристики
Определение метрологических характеристик	<p>Два лазерных двухлучевых интерферометра с источником излучения — гелий-неоновым лазером, длина волны которого стабилизирована по линии насыщенного поглощения в молекулярном иоде и определена с относительной погрешностью не более $3 \cdot 10^{-7}$. В комплект поставки каждого лазерного интерферометра должны входить два зеркала, предназначенные для формирования опорного и информативного лучей, по фазовому сдвигу между которыми определяют перемещение поверяемого элемента в процессе его сканирования атомно-силовым микроскопом. Абсолютная погрешность определения фазового сдвига — не более 0,002 рад. Средства измерений параметров окружающей среды с абсолютными погрешностями не более:</p> <ul style="list-style-type: none"> • температуры окружающей среды ... $\pm 0,2^\circ \text{C}$ • относительной влажности воздуха ... $\pm 3 \%$ • атмосферного давления ... $\pm 130 \text{ Па}$

Допускается применять другие средства поверки, точность которых соответствует требованиям настоящего стандарта.

К поверке рельефных мер допускаются лица, имеющие опыт работы с атомно-силовыми микроскопами и двухлучевыми лазерными гетеродинными интерферометрами, знающие требования настоящего стандарта и соответственно аттестованные. При поверке рельефных мер необходимо соблюдать правила электробезопасности, требования лазерной безопасности и требования по обеспечению безопасности на рабочих местах согласно ГОСТ 12.2.061.

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, $^\circ \text{C}$ (20 ± 3)
- относительная влажность воздуха, % не более 80
- напряжение питающей сети, кПа 100 ± 4
- частота питающей сети, Гц 220^{+22}_{-33}

Параметры окружающей среды измеряют до начала и после окончания измерений, при этом разность показаний должна быть не более:

- температуры окружающей среды, °C..... ± 1
- атмосферного давления, Па..... ± 300
- относительной влажности воздуха, %..... ± 10

Помещение (зона) размещения средств измерений для поверки рельефных мер должно быть в эксплуатируемом состоянии и обеспечивать класс чистоты не более 8 ИСО по взвешенным в воздухе частицам размерами 0,5 и 5 мкм и концентрациями, определенными по ГОСТ ИСО 14644-1. Периодичность контроля состояния помещения (зоны) определяют по ГОСТ Р ИСО 14644-2. Эксплуатацию помещения (зоны) осуществляют по ГОСТ Р ИСО 14644-5.

Проведение поверки. Эта процедура включает несколько этапов.

1. *Внешний осмотр.* При осмотре поверяемой рельефной меры должно быть установлено:

- соответствие комплекта поставки данным, приведенным в паспорте (формуляре) на рельефную меру;
- отсутствие механических повреждений футляра, в котором осуществлялось хранение и транспортирование рельефной меры.

Предварительный визуальный внешний осмотр рельефной меры проводится для выявления возможных повреждений. Для этого с помощью специальных зажимов устанавливают меру на рабочий стол АСМ. При этом должно быть обеспечено плотное прилегание нижней плоскости подложки меры к поверхности рабочего стола АСМ. Затем с помощью вспомогательного оптического микроскопа осматривают и проверяют качество поверхности рельефной меры. Шаговая структура поверхности меры должна быть однородной, при этом примерно на 75% ее поверхности не должно иметь повреждений маркерных линий, искажений краев элементов рельефа в виде впадин и выступов, соизмеримых с шириной элемента рельефа.

2. *Опробование.* Используя вспомогательный оптический микроскоп устанавливают зонд АСМ в положение, соответствующее началу сканирования поверяемого элемента рельефной меры.

Начальное положение определяют следующим образом: зонд АСМ устанавливают на плоскость нижнего основания на расстоя-

нии от поверяемого элемента, равном не менее 20% и не более 50% ширины нижнего основания поверяемого элемента. Аналогично определяют конечное положение зонда АСМ при сканировании.

На неподвижном элементе в камере образцов АСМ устанавливают зеркало лазерного интерферометра, предназначенное для формирования опорного луча, а на рабочем столе АСМ — другое зеркало для формирования информативного луча. Лазерный интерферометр (далее — горизонтальный лазерный интерферометр) располагают вдоль оси, совпадающей с горизонтальным направлением сканирования (далее — ось абсцисс).

Другой комплект зеркал устанавливают на Z-сканере и на неподвижном элементе камеры образцов АСМ. Эти зеркала предназначены для формирования информативного (на Z-сканере) и опорного (на неподвижном элементе камеры) лучей, что позволяет регистрировать перемещение Z-сканера АСМ в вертикальном направлении сканирования (далее — ось ординат). Второй лазерный интерферометр (далее — вертикальный лазерный интерферометр) устанавливают соответственно расположению зеркал.

Горизонтальный и вертикальный лазерные интерферометры должны обеспечивать регистрацию информативных и опорных лучей в процессе сканирования поверяемого элемента. Необходимо также обеспечить для каждого интерферометра взаимную параллельность информативного и опорного лучей при всех положениях стола и Z-сканера АСМ в процессе сканирования поверяемого элемента. Допустимый угол расхождения опорного и информативного лучей для каждого интерферометра не должен превышать 1'.

Взаимное расположение двух лазерных интерферометров в комплекте с зеркалами позволяет в процессе сканирования поверяемого элемента рельефной меры проводить регистрацию видеопрофиля элемента и одновременно с этим регистрацию перемещения рельефной меры и Z-сканера двумя лазерными интерферометрами.

В соответствии с инструкцией по эксплуатации АСМ проводят пробное сканирование поверяемого элемента рельефа. При этом:

- в соответствии с инструкцией по эксплуатации лазерных интерферометров выполняют юстировку зеркал;
- путем перемещения и изменения угла наклона детектора лазерного интерферометра обеспечивают совпадение направлений горизонтального сканирования и вертикального перемещения

Z-сканера АСМ с соответствующими направлениями информативных и опорных лучей.

3. *Определение метрологических характеристик.* Проводят измерение параметров окружающей среды и проверяют, соблюдаются ли указанные выше требования.

В соответствии с инструкциями по эксплуатации АСМ и лазерных интерферометров проводят сканирование поверяемого элемента рельефной меры. Одновременно с помощью лазерных интерферометров измеряют горизонтальное перемещение подвижной части рабочего стола АСМ и вертикальное перемещение Z-сканера АСМ.

Сечение выступа трапецеидальной формы и места начального и конечного положений зонда АСМ приведены на рис. 4.6, а видео-профиль, соответствующий этому выступу, — на рис. 4.7.

Для определения горизонтального перемещения подвижной части рабочего стола АСМ измеряют:

- Фазовый сдвиг между информативным и опорным лучами горизонтального лазерного интерферометра $\Delta\varphi_0$, рад, до начала сканирования. При этом зонд АСМ должен находиться в начальной точке, а все элементы АСМ должны быть в неподвижном состоянии (далее — начальный фазовый сдвиг для горизонтального лазерного интерферометра).

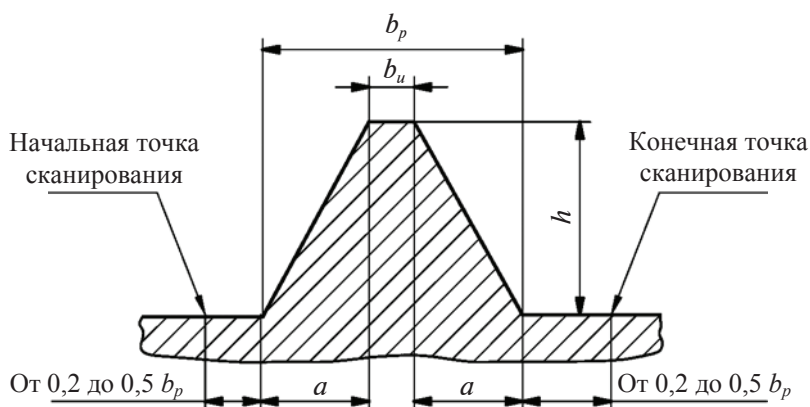


Рис. 4.6. Сечение поверяемого элемента рельефной меры:

b_p — ширина нижнего основания выступа; b_u — ширина верхнего основания выступа; h — высота выступа; α — значение проекции наклонной стенки на плоскость нижнего основания выступа

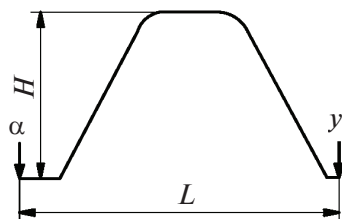


Рис. 4.7. Видеопрофиль сечения поверяемого элемента рельефной меры, приведенного на рис. 4.2 (направление сканирования — слева направо): α — точка на видеопрофиле, соответствующая начальному положению зонда при сканировании; y — точка на видеопрофиле, соответствующая конечному положению зонда при сканировании; H — высота выступа, измеренная по видеопрофилю; L — разность абсцисс конечной и начальной точек горизонтального сканирования, соответствующая величине горизонтального перемещения подвижной части рабочего стола, вычисленная по видеопрофилю

- Целое число полос интерференции N_r , соответствующее значению фазового сдвига между опорным и информативным лучами горизонтального лазерного интерферометра при сканировании поверяемого элемента.

- Значение дробной части фазового сдвига между опорным и информативным лучами горизонтального лазерного интерферометра $\Delta \varphi_r$, рад, при сканировании поверяемого элемента.

Для определения высоты вертикального перемещения Z-сканера АСМ измеряют:

- Фазовый сдвиг между информативным и опорным лучами вертикального лазерного интерферометра $\Delta \varphi_{0в}$, рад, до начала сканирования. При этом зонд АСМ должен находиться в начальной точке, а все элементы АСМ должны быть в неподвижном состоянии (далее — начальный фазовый сдвиг для вертикального лазерного интерферометра).

- Целое число полос интерференции N_v , соответствующее значению фазового сдвига между опорным и информативным лучами вертикального лазерного интерферометра при сканировании поверяемого элемента.

- Значение дробной части фазового сдвига между опорным и информативным лучами вертикального лазерного интерферометра $\Delta\varphi_{\text{в}}$, рад.

Затем измеряют параметры окружающей среды и проверяют, соблюдаются ли указанные выше требования.

Результаты измерений параметров рельефной меры, а также приведенных на рис. 4.7 оформляют в виде протокола с указанием условий поверки до и после окончания измерений. Форма протокола — произвольная.

Обработка результатов измерений

1. Фазовый сдвиг $\Delta\Phi_{\text{г}}$, рад, между опорным и информативным лучами горизонтального лазерного интерферометра вычисляют по формуле

$$\Delta\Phi_{\text{г}} = 2\pi N_{\text{г}} + \Delta\varphi_{\text{г}} - \Delta\varphi_{0\text{г}}, \quad (4.6)$$

где $N_{\text{г}}$ — целое число полос интерференции, соответствующее значению фазового сдвига между опорным и информативным лучами горизонтального лазерного интерферометра; $\Delta\varphi_{\text{г}}$ — значение дробной части фазового сдвига между опорным и информативным лучами горизонтального лазерного интерферометра, рад; $\Delta\varphi_{0\text{г}}$ — начальный фазовый сдвиг для горизонтального интерферометра, рад.

2. Горизонтальное перемещение подвижной части ΔL , нм, рабочего стола АСМ при сканировании поверяемого элемента определяют по формуле

$$\Delta L = \frac{\lambda_1}{4\pi n} \Delta\Phi_{\text{г}}, \quad (4.7)$$

где λ_1 — длина волны излучения гелий-неонового лазера в вакууме, приведенная в паспорте (формуляре) на горизонтальный лазерный интерферометр, нм; n — показатель преломления воздуха при фактических значениях температуры окружающей среды, влажности воздуха и атмосферного давления, вычисленный согласно приложению А ГОСТ Р 8.629–2007.

3. Масштабный коэффициент m , нм/пиксел, видеоизображения для оси абсцисс находят по формуле

$$m = \frac{\Delta L}{L}, \quad (4.8)$$

где ΔL — разность абсцисс конечной и начальной точек горизонтального сканирования, соответствующая горизонтальному перемещению подвижной части рабочего стола АСМ и вычисленная по видеопрофилю (см. рис. 4.7), пиксел.

4. Фазовый сдвиг $\Delta\Phi_{\text{в}}$, рад, между опорным и информативным лучами вертикального лазерного интерферометра при сканировании поверяемого элемента вычисляют по формуле

$$\Delta\Phi_{\text{в}} = 2\pi N_{\text{в}} + \Delta\varphi_{\text{в}} - \Delta\varphi_{0\text{в}}, \quad (4.9)$$

где $N_{\text{в}}$ — целое число полос интерференции, соответствующее фазовому сдвигу между опорным и информативным лучами вертикального лазерного интерферометра; $\Delta\varphi_{\text{в}}$ — значение дробной части фазового сдвига между опорным и информативным лучами вертикального лазерного интерферометра, рад; $\Delta\varphi_{0\text{в}}$ — начальный фазовый сдвиг для вертикального лазерного интерферометра, рад.

5. Вертикальное перемещение ΔH , нм, Z-сканера АСМ при сканировании поверяемого элемента определяют по формуле

$$\Delta H = \frac{\lambda_2}{4\pi n} \Delta\Phi_{\text{в}}, \quad (4.10)$$

где λ_2 — длина волны излучений гелий-неонового лазера в вакууме, приведенная в паспорте (формуляре) на вертикальный лазерный интерферометр, нм.

6. Масштабный коэффициент k , нм/пиксел, видеоизображения для оси ординат определяют по формуле

$$k = \frac{\Delta H}{H}, \quad (4.11)$$

где H — высота выступа, измеренная по видеопрофилю, пиксел.

7. Высоту выступа h , нм, поверяемого элемента рельефа определяют по формуле

$$h = kH. \quad (4.12)$$

8. Вспомогательную величину для определения ширины верхнего основания выступа поверяемого элемента рельефа находят следующим образом:

- вычисляют производную по горизонтальной координате (для видеопрофиля, изображенного на рис. 4.7, результат такого вычисления приведен на рис. 4.8);
- проводят анализ результатов вычисления производной видеопрофиля по координате и вычисляют вспомогательную величину B , пиксел, которая равна разности соответствующих абсцисс точек, как показано на рис. 4.8.

9. Ширину верхнего основания трапецеидального выступа b_u , нм, вычисляют по формуле

$$b_u = mB, \quad (4.13)$$

где m — масштабный коэффициент; B — вспомогательная величина, вычисленная по п. 8, пиксел.

10. Ширину нижнего основания трапецеидального выступа b_p , нм, находят по формуле

$$b_p = b_u + 2,8284h. \quad (4.14)$$

11. Проекцию α , нм, наклонной стенки на плоскость нижнего основания выступа вычисляют по формуле

$$\alpha = 0,771h. \quad (4.15)$$

12. Абсолютные погрешности измерений значений b_u , b_p , h и α поверяемого элемента рельефной меры не превышают 0,1 нм при условии использования средств поверки, обеспечивающих погрешности измерений не хуже указанных в табл. 4.4.

Оформление результатов поверки. Результаты поверки оформляют в виде свидетельств установленной формы по [31], где на оборотной стороне свидетельства о поверке и в паспорте (формуляре) на рельефную меру должны быть указаны значения всех ее поверенных параметров, приведенных на рис. 4.6.

4.2.3. Калибровка рельефной меры

При калибровке рельефной меры сохраняются все те же требования (по окружающей среде, напряжению, к помещению, безопасности труда и квалификации работников), что и при поверке. Аналогичны поверке и процедуры подготовки образца к калибровке.

Дополнительно в ГОСТ 8.644–2008 сформулированы требования к неопределенности измерений параметров, определяемых в процессе калибровки, состоящие в том, что суммарная стандартная неопределенность измерения высоты выступа, ширины верхнего основания выступа и ширины нижнего основания выступа калибруемого элемента рельефа должна быть не более 2 нм, а суммарная стандартная неопределенность измерения проекции наклонной стенки на плоскость нижнего основания выступа — не более 1 нм.

Технические требования к методам калибровки рельефных мер.

Калибровку рельефных мер проводят с помощью сканирующего зондового АСМ и двух лазерных двухлучевых интерферометров с источником излучения — гелий-неоновым лазером, длина волны которого стабилизирована по линии насыщенного поглощения в молекулярном йоде и определена с относительной погрешностью не более $3 \cdot 10^{-7}$. В комплект поставки каждого лазерного интерферометра должны входить два зеркала, предназначенные для формирования опорного и информативного лучей, по фазовому сдвигу между которыми определяют перемещение калибруемого элемента рельефа в процессе его сканирования АСМ. Абсолютная погрешность определения фазового сдвига — не более 0,002 рад.

В качестве вспомогательного оборудования применяют оптический микроскоп с увеличением не менее 400 \times , а также средства измерений параметров окружающей среды с абсолютными погрешностями не более:

- температуры окружающей среды, °С $\pm 0,2$
- относительной влажности воздуха, % ± 3
- атмосферного давления, Па ± 130

Допускается использовать другие средства калибровки, точность которых соответствует требованиям стандарта.

Подготовка к процедуре калибровки. Подготовку к процедуре калибровки рельефной меры начинают с проверки документации и внешнего осмотра, как и при поверке (см. п.1 в разд. 4.2.1).

В соответствии с инструкциями по эксплуатации АСМ и лазерных интерферометров определяют частоту и скорость сканирования калибруемого элемента, при которой в электронно-фазометрических системах (ЭФС) интерферометров можно четко регистрировать количество целых и дробных полос интерференции, соответствующих значениям фазовых сдвигов между опорными и информативными лучами горизонтального и вертикального интерферометров, а также устанавливают показания ЭФС всех лазерных интерферометров в нулевое положение, определяемое нестабильностью младшего разряда используемых аналого-цифровых преобразователей в указанных ЭФС.

Процедура проведения измерений. Как и в случае поверки, в соответствии с инструкциями по эксплуатации АСМ и лазерных интерферометров проводят сканирование выступа калибруемого элемента рельефной меры. Одновременно с помощью лазерных интерферометров проводят измерения горизонтального перемещения подвижной части рабочего стола АСМ и вертикального перемещения Z-сканера.

Сечение выступа трапецеидальной формы и места начального и конечного положений зонда АСМ показаны на рис. 4.6, а видео-профиль, соответствующий этому выступу, представлен на рис. 4.7.

По показаниям ЭФС горизонтального лазерного интерферометров определяют значение горизонтального фазового сдвига $\Delta\Phi_r$, рад, а по показаниям ЭФС вертикального лазерного интерферометра — значение вертикального фазового сдвига $\Delta\Phi_v$, рад, между информативным и опорным лучами этого интерферометра. Затем измеряют параметры окружающей среды и показатели качества питающей электрической сети, а также проверяют выполнение других выделенных требований.

Результаты измерений оформляют в виде протокола, указывая условия проведения калибровки до начала и после окончания измерений.

Обработка результатов измерений

1. Горизонтальное перемещение подвижной части рабочего стола АСМ при сканировании калибруемого элемента вычисляют по формуле (4.2).

2. Масштабный коэффициент видеоизображения для оси абсцисс определяют по формуле (4.8).

3. Вертикальное перемещение Z-сканера АСМ при сканировании калибруемого элемента вычисляют по формуле (4.10).

4. Высота выступа калибруемого элемента рельефа h , нм, равна значению вертикального перемещения Z-сканера, вычисленному согласно п. 3 (см. разд. 4.2.2).

5. Вспомогательную величину для определения ширины верхнего основания выступа калибруемого элемента рельефа вычисляют, используя рис. 4.8 (см. п. 8 разд. 4.2.2).

6. Ширину верхнего основания трапецеидального выступа определяют по формуле (4.13).

7. Ширины нижнего основания трапецеидального выступа b_p , нм, вычисляют по формуле

$$b_p = b_u + 1,4142h. \quad (4.16)$$

8. Проекцию наклонной стенки на плоскость нижнего основания выступа определяют по формуле

$$\alpha = 0,7071h. \quad (4.17)$$

Оценка неопределенности измерений параметров осуществляется в следующей последовательности.

1. При оценке суммарной стандартной неопределенности $u_c(\Delta L)$ горизонтального перемещения подвижной части рабочего стола ΔL пренебрегают неопределенностью в значении показателя преломления воздуха n , вычисленного согласно приложению А ГОСТ Р 8.644—2008, и неопределенностью в значении длины волны излучения гелий-неонового лазера в вакууме горизонтального лазерного интерферометра λ_1 . Значение $u_c(\Delta L)$, нм, вычисляют по формуле

$$u_c(\Delta L) = \frac{\lambda_1}{4\pi n} u_c(\Delta \Phi_B), \quad (4.18)$$

где λ_1 — длина волны излучения гелий-неонового лазера в вакууме, приведенная в паспорте (формуляре) на горизонтальный лазерный интерферометр, нм; $u_c(\Delta\Phi_B)$ — суммарная стандартная неопределенность измерения фазового сдвига, рад, приведенная в паспорте (формуляре) на горизонтальный интерферометр.

Если в паспорте (формуляре) на горизонтальный лазерный интерферометр приведена абсолютная погрешность измерения фазового сдвига, то вычисление $u_c(\Delta\Phi_r)$ осуществляют согласно изложенному в [31].

2. При оценке суммарной стандартной неопределенности вертикального перемещения Z-сканера АСМ пренебрегают неопределенностью значения показателя преломления воздуха n , вычисленного согласно приложению А ГОСТ Р 8.644 — 2008, и неопределенностью значения длины волны излучений гелий-неонового лазера в вакууме вертикального лазерного интерферометра λ_2 . Значение $u_c(\Delta H)$, нм, вычисляют по формуле

$$u_c(\Delta H) = \frac{\lambda_2}{4\pi n} u_c(\Delta\Phi_B), \quad (4.19)$$

где $u_c(\Delta\Phi_B)$ — суммарная стандартная неопределенность измерения фазового сдвига, рад, приведенная в паспорте (формуляре) на вертикальный лазерный интерферометр.

3. Суммарную стандартную неопределенность $u_c(m)$, нм/пиксел, измерения масштабного коэффициента видеоизображения для оси абсцисс вычисляют по формуле

$$u_c(m) = m \sqrt{\left(\frac{u_c(\Delta L)}{\Delta L} \right)^2 - \left(\frac{u(L)}{L} \right)^2}, \quad (4.20)$$

где $u(L)$ — стандартная неопределенность разности абсцисс конечной и начальной точек горизонтального сканирования, соответствующая горизонтальному перемещению подвижной части рабочего стола АСМ, пиксел.

Примечание. При равномерном квантовании видеосигнала значение $u(L)$ принимается равным 0,5 пиксела.

4. Значение суммарной стандартной неопределенности $u_c(h)$, нм, при измерении высоты выступа h равно значению суммарной стандартной неопределенности $u_c(\Delta H)$ вертикального перемещения ΔH Z-сканера АСМ, вычисленного по формуле (4.19).

5. Суммарную стандартную неопределенность $u_c(b_u)$, нм, измерения ширины верхнего основания трапецеидального выступа b_u вычисляют по формуле

$$u_c(b_u) = b_u \sqrt{\left(\frac{u_c(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B}\right)^2}, \quad (4.21)$$

где $u(B)$ – стандартная неопределенность измерения вспомогательной величины для нахождения ширины верхнего основания выступа B_u , пиксел; B – вспомогательная величина для определения ширины верхнего основания выступа, вычисленная как разность соответствующих абсцисс точек на рис. 4.8 (см. формулу (4.8)).

Примечание. При равномерном квантовании видеосигнала значение $u(B_u)$ принимается равным 0,5 пиксела.

6. Суммарную стандартную неопределенность $u_c(b_p)$, нм, измерения ширины нижнего основания трапецеидального выступа b_p вычисляют по формуле

$$u_c(b_p) = \sqrt{u_c^2(b_u) + 2u_c^2(h)}, \quad (4.22)$$

где $u_c(b_u)$ – суммарная стандартная неопределенность измерения ширины верхнего основания выступа, вычисленная по формуле (4.21), нм; $u_c(h)$ – суммарная стандартная неопределенность измерения высоты выступа, вычисленная по аналогии с формулой (4.19), нм.

7. Суммарную стандартную неопределенность $u_c(\alpha)$, нм, измерения проекции наклонной стенки на плоскость нижнего основания выступа вычисляют по формуле

$$u_c(\alpha) = 0,7071 u_c(h). \quad (4.23)$$

В сертификате калибровки и в паспорте (формуляре) рельефной меры должны быть приведены значения высоты выступа, ширины верхнего и нижнего оснований, а также значения проекции наклонной стенки на плоскость нижнего основания выступа калибруемого элемента. Для перечисленных метрологических характеристик рельефной меры необходимо также указать значения неопределенностей.

4.3. Измерительные растровые электронные микроскопы

4.3.1. Поверка растровых микроскопов

Сканирующий растровый электронный микроскоп— наиболее распространенное средство излучения в сфере нанотехнологий. От технического состояния и метрологического обеспечения РЭМ зависят достоверность и качество результатов наноизмерений.

При проведении поверки РЭМ, как правило, используется рельефная мера МШПС-2,0К, изготовленная по ГОСТ Р 8.628 и поверенная по ГОСТ Р 8.629. Поверку РЭМ осуществляют по ГОСТ Р 8.631—2007. Требования к квалификации поверителей, технике безопасности, условиям поверки и помещению аналогичны описанным в п. 4.2.2.

При подготовке РЭМ к поверке выполняют следующие работы:

- выбирают необходимую для поверки микроскопа рельефную меру нанометрового диапазона с трапецидальным профилем элементов (рельефная мера), линейные размеры и материал для изготовления которой соответствуют требованиям ГОСТ Р 8.628. Сечение выступа рельефной меры приведено на рис. 4.9, *а*. В качестве исследуемого элемента выбирается выступ, для которого в паспорте (формуляре) на меру приведено значение проекции боковой грани на плоскость нижнего основания. В зависимости от значения ожидаемого эффективного диаметра d электронного зонда

РЭМ используют рельефную меру, для которой $\frac{\alpha}{d} \geq 1,5$;

- выбранный экземпляр рельефной меры выдерживают в помещении, где будет проводиться поверка микроскопа, не менее 24 ч;
- проводят поверку соответствия комплекта поставки рельефной меры данным, приведенным в паспорте (формуляре) на рельефную меру.

Затем выполняют операции, необходимые для подготовки микроскопа к работе, в соответствии с требованиями инструкции по его эксплуатации:

1. На рабочий стол РЭМ, подлежащего поверке, устанавливают рельефную меру.

2. В соответствии с инструкцией по эксплуатации РЭМ проводят подготовительные операции: откачивают воздух из камеры образцов, устанавливают ускоряющее напряжение и режимы работы осветительной системы РЭМ, исполняют юстировку электронного зонда в режиме регистрации МВЭ. Ускоряющее напряжение должно обеспечивать необходимые условия функционирования низковольтного или высоковольтного РЭМ.

3. При значениях электронно-оптического увеличения РЭМ от 20 до 100 определяют ту область на рабочем столе РЭМ, где расположена рельефная мера.

4. Постепенно повышают электронно-оптическое увеличение РЭМ и при этом на каждом этапе производят фокусировку электронного зонда в соответствии с инструкцией по эксплуатации РЭМ. Повышение электронно-оптического увеличения РЭМ прекращают при появлении на экране монитора микроскопа видеоизображения выступа, который указан в паспорте (формуляре) рельефной меры в качестве исследуемого элемента для поверки РЭМ.

Схема наблюдаемых в режиме регистрации МВЭ видеопрофилей для выступа с трапецидальным профилем, сечение которого изображено на рис. 4.9, а, приведена на рис. 4.9, б — для низковольтного РЭМ и на рис. 4.9, в для высоковольтного РЭМ. На рис. 4.9 также указаны обозначения параметров, характеризующих геометрическую форму и размеры выступа.

Примечание. Значение электронно-оптического увеличения РЭМ должно обеспечивать получение изображений, которые позволяют определить значения параметров, приведенных на рис. 4.9, б и в.

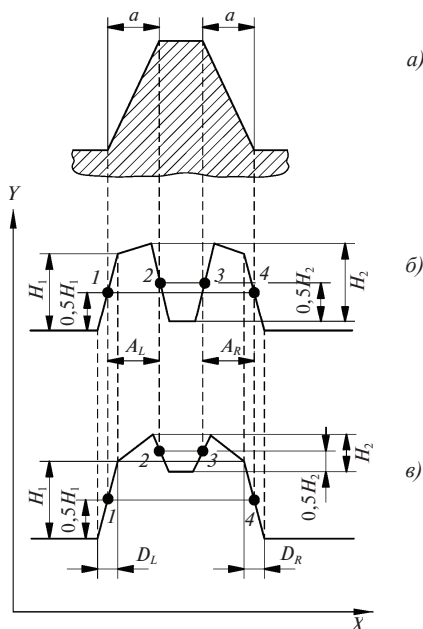


Рис. 4.9. Сечение выступа рельефной меры и его видео-профили, полученные с помощью РЭМ различных типов: X — ось значений координаты электронного зонда в направлении сканирования в пикселях; Y — ось значений информативного сигнала в пикселях

5. Осуществляют установку рельефной меры на рабочем столе РЭМ в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. При этом проверяют:

- параллельность вертикальной оси изображения относительно перпендикуляра к поверхности рельефной меры. Для обеспечения параллельности поворачивают рельефную меру вокруг оси, перпендикулярной к плоскости ее поверхности, или осуществляют электронное вращение раstra РЭМ, если такая возможность предусмотрена конструкцией РЭМ;
- параллельность плоскости рельефной меры относительно направления строчной развертки РЭМ, что подтверждается равенством отрезков D_R и D_L на видеопрофилях, приведенных на рис. 4.9, б и в.

Примечание. Процедура проверки установки рельефной меры на рабочем столе РЭМ зависит от его конструкции и используемого типа катода для получения электронного зонда. В качестве операций, которые проводят при такой проверке, могут быть настройка соответствующего значения тока зонда, компенсация астигматизма, настройка тока объективной линзы, юстировка объективной диафрагмы и др. Поэтому для каждого конструктивного исполнения РЭМ целесообразно разработать методику проверки установки рельефной меры, определяющую последовательность операций и визуальные критерии оптимальной фокусировки электронного зонда.

6. Если после проверки по п. 5 не получены положительные результаты, то рельефную меру перемещают на рабочем столе РЭМ по линии элемента рельефа на расстояние, соответствующее размеру изображения. После этого повторяют операции п. 3–5.

Примечание. Необходимость перемещения объекта характерна для РЭМ с паромасляной системой откачки, в которых за время выполнения операций по п. 4 может произойти нарастание слоя загрязнений, искажающего размеры элементов рельефной меры. В высоковакуумных РЭМ и РЭМ с безмасляной откачкой этот эффект значительно слабее. Необходимость перемещения устанавливают экспериментально на этапе подготовки к поверке. При оформлении результатов поверки делают запись о выполнении операций по п. 5 и 6.

Для определения метрологических характеристик, в соответствии с инструкцией по эксплуатации РЭМ выполняют сканирование исследуемого элемента рельефной меры. Видеопрофиль выступа рельефной меры представлен на рис. 4.9, б и в. Результаты

измерений параметров рельефной меры, приведенных на рис. 4.9, б и в, оформляют в виде протокола. Форма протокола — произвольная.

Обработка результатов измерений

1. Координаты контрольных точек на видеопрофиле информативного сигнала микроскопа вычисляют следующим образом.

Для поверки РЭМ используют расстояния в направлении сканирования в пикселах между контрольными точками, не зависящее от эффективного диаметра электронного зонда. Расположение контрольных точек 1–4 на видеопрофиле информативного сигнала показано на рис. 4.9, б и в.

Ординату контрольных точек 1 и 4 вычисляют как полусумму ординат точек изломов сигнала в направлении сканирования $0,5H_1$, а ординату контрольных точек 2 и 3 — как полусумму точек изломов сигнала в направлении сканирования $0,5H_1$. По вычисленным значениям ординат определяют соответствующие им значения абсцисс контрольных точек 1–4.

2. Значения вспомогательных отрезков для низко- или высоковольтных РЭМ определяют по значениям абсцисс контрольных точек, вычисленных согласно п. 1.

3. Масштабный коэффициент видеоизображения m , нм/пиксел, вычисляют по формуле

$$m = \frac{2\alpha}{A_L + A_R},$$

где α — значение проекции наклонной стенки выступа, приведенное в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; A_L, A_R — разность значений абсцисс контрольных точек 1 и 2, 3 и 4 соответственно, пиксел.

4. Эффективный диаметр электронного зонда РЭМ d , нм, вычисляют по формуле

$$d = \frac{m(D_L + D_R)}{2},$$

где D_L, D_R — разность значений абсцисс второго и первого изломов и восьмого и седьмого изломов на видеопрофиле соответственно, пиксел.

Результаты поверки оформляют в виде свидетельства установленной формы, с соответствующей записью в паспорте (формуляре) на РЭМ и нанесением оттиска поверительного клейма по установленным формам. На оборотной стороне свидетельства о поверке и в паспорте (формуляре) на РЭМ должны быть указаны значения масштабного коэффициента видеоизображения РЭМ m и эффективного диаметра электронного зонда d .

4.3.2. Стандартная калибровка растровых микроскопов

Калибровку РЭМ осуществляют по ГОСТ Р 8.636–2007. Требования к квалификации работников, технике безопасности, условиям калибровки и помещению аналогичны описанным в п. 4.2.2.

Требования к неопределенностям измерений параметров следующие:

- суммарная стандартная неопределенность измерения масштабного коэффициента видеоизображения РЭМ m должна быть не более 0,01 нм/пиксел;
- суммарная стандартная неопределенность измерения эффективного диаметра электронного зонда РЭМ d должна быть не более 1 нм.

Калибровку РЭМ проводят с помощью рельефной меры нанометрового диапазона, изготовленной по ГОСТ Р 8.628 и поверенной по ГОСТ Р 8.629. Допускается применять другие средства калибровки, точность которых соответствует требованиям ГОСТ Р 8.636–2007 [32].

Подготовку к калибровке и опробование осуществляют так же, как и в случае поверки РЭМ с использованием сечения выступа меры и его видеопрофиля (см. рис. 4.4). Кроме этого, настраивают видеоконтрольное устройство РЭМ таким образом, чтобы число пикселей в направлении сканирования было достаточным для того, чтобы можно было пренебречь значением неопределенности, обусловленным квантованием видеосигнала. Это достигается выбором соответствующих размеров изображения в пикселах и электронно-оптического увеличения микроскопа. Увеличение выбирают таким, чтобы видеопрофиль элемента, изображенного на рис. 4.9, *а*, имел вид, приведенный на рис. 4.9, *б* или *в*. При этом значения проекций наклонных стенок выступа, измеренных по видеопрофилю, должны быть не менее 200 пикселей.

Сканирование исследуемого элемента рельефной меры выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации РЭМ, а результаты измерений параметров рельефной меры оформляют в виде протокола калибровки. Форма протокола — произвольная. Протокол с результатами калибровки должен храниться как минимум до следующей калибровки РЭМ.

Координаты контрольных точек на видеопрофиле информативного сигнала микроскопа, значения вспомогательных отрезков A_L , A_R и D_L , D_R , масштабного коэффициента видеоизображения РЭМ и эффективного диаметра электронного зонда РЭМ вычисляют согласно требованиям разд. 4.3.1.

1. Суммарную стандартную неопределенность $u_c(m)$, нм/пиксел, измерения масштабного коэффициента видеоизображения РЭМ вычисляют по формуле

$$u_c(m) = \frac{\sqrt{4u^2(\alpha) + m^2(u^2(A_L) + u^2(A_R))}}{A_L + A_R},$$

где $u(\alpha)$ — стандартная неопределенность измерения проекции наклонной стенки выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; m — масштабный коэффициент видеоизображения РЭМ, нм/пиксел; $u(A_L)$, $u(A_R)$ — стандартные неопределенности измерений проекций наклонных стенок выступа по видеопрофилю, пиксел; A_L , A_R — расстояния между контрольными точками.

Примечание. Если в паспорте (формуляре) на рельефную меру приведена абсолютная погрешность измерения проекции наклонной стенки выступа, то вычисление $u(\alpha)$ осуществляют согласно [7]. При равномерном квантовании видеосигнала значения $u(A_L)$ и $u(A_R)$ принимают равными 0,5 пиксел.

2. Суммарную стандартную неопределенность $u_c(d)$, нм, измерения эффективного диаметра электронного зонда РЭМ d вычисляют по формуле

$$u_c(d) = \frac{1}{2} \sqrt{(D_L^2 + D_R^2)u_c^2(m) + 2m^2(u^2(D_L) + u^2(D_R))},$$

где D_L , D_R — расстояния между контрольными точками; $u_c(m)$ — суммарная стандартная неопределенность измерения масштабного коэффициента видеоизображения РЭМ, нм/пиксел; $u(D_L)$, $u(D_R)$ — стандартные неопределенности измерений расстояний между контрольными точками.

Примечание. При равномерном квантовании видеосигнала значения $u(D_L)$ и $u(D_R)$ принимают равными 0,5 пиксела.

Результаты калибровки оформляют в виде сертификата о калибровке установленной формы с соответствующей записью об этом в паспорте (формуляре) на РЭМ и удостоверяют калибровочным знаком, наносимым на РЭМ.

В сертификате о калибровке и в паспорте (формуляре) на РЭМ должны быть приведены значения масштабного коэффициента видеоизображения РЭМ m и эффективного диаметра электронного зонда РЭМ d . Для перечисленных метрологических характеристик РЭМ необходимо также указать значения вычисленных неопределенностей.

4.3.3. Калибровка растровых микроскопов по двум координатам

Сигналы РЭМ при сканировании рельефной поверхности неадекватно отражают форму объекта (см. рис. 3.4). Разработанные в последние годы методы измерения линейных размеров с помощью РЭМ [11, 13, 33] устраняют эти недостатки. Для их реализации необходима калибровка микроскопа, т.е. определение его увеличения и диаметра электронного зонда. Но в этих источниках калибровка РЭМ осуществлялась только по одной координате. Калибровку по двум координатам производить значительно труднее, поскольку в этом случае требуются тест-объекты с двумя аттестованными размерами и/или два эксперимента (с поворотом тест-объекта на 90°). Однако точность калибровки при этом значительно снижается, так как ее параметры по обеим координатам никак не связаны между собой из-за того, что применяются разные аттестованные структуры тест-объектов для каждой координаты и калибровку проводят в разное время. Поэтому в [34] предлагается метод калибровки РЭМ по двум координатам с использованием одного аттестованного размера тест-объекта.

Согласно стандартам [9, 13] калибровку РЭМ необходимо проводить с помощью монокремниевых тест-объектов с трапецидальным профилем и большими углами наклона боковых стенок. При

сканировании таких структур с помощью РЭМ сигнал вторичных медленных электронов будет иметь вид, представленный на рис. 3.4, б, при условии, что размеры всех элементов шаговой структуры (см. рис. 3.4, а) много больше диаметра d электронного зонда РЭМ, т.е. $s = h \operatorname{tg} \varphi \gg d$, $u_{p,t} \gg d$, $b_{p,t} \gg d$. Связь параметров структуры (см. рис. 3.4, а) и сигнала (см. рис. 3.4, б) определяется выражениями (3.6), (3.7), (3.12) – (3.16), а также соотношением

$$h = m(L_t - G_t) / 2 \operatorname{tg} \varphi = m(G_p - L_p) / 2 \operatorname{tg} \varphi = mS / \operatorname{tg} \varphi. \quad (4.24)$$

Здесь m – размер пиксела, определяемый через увеличение микроскопа M : $m = 1/M$.

Используя приведенные выражения, можно калибровать РЭМ по одной координате с помощью аттестованного значения шага t структуры или аттестованного значения s проекции боковой наклонной стенки выступа или канавки. Если известны увеличение микроскопа и диаметр электронного зонда, то можно найти все геометрические характеристики (размеры верхних и нижних оснований трапецевидных выступов и канавок) рельефных структур, но только вдоль одной координаты. Если известен угол φ наклона боковых стенок выступов и канавок, то удастся определить (см. (4.24)) и высоту выступа или глубину канавки.

Всеми свойствами, необходимыми для выполнения требований стандартов, обладает тест-объект МШПС-2,0К, с помощью которого можно калибровать РЭМ вдоль одной координаты. Но этот тест-объект имеет и другие свойства, которые позволяют осуществить калибровку РЭМ по двум координатам с использованием только одного аттестованного размера. Дело в том, что проекции наклонных стенок канавок вдоль разных направлений равны между собой, т.е. $s_x = s_y = s$. Размеры пиксела РЭМ в разных направлениях при этом будут определяться выражениями

$$m_x = s / S_x; \quad m_y = s / S_y, \quad (4.25)$$

а размеры зонда вдоль разных направлений –

$$d_x = D_x s / S_x, \quad d_y = D_y s / S_y, \quad (4.26)$$

где S_x, S_y — параметры сигналов (см. рис. 3.4, б), соответствующие проекциям наклонных стенок канавки вдоль осей X и Y , а D_x, D_y — параметры сигнала вдоль этих осей.

Таким образом, с помощью тест-объекта и МШПС-2,0К (или аналогичного) и формул (2.25) и (2.26) можно калибровать РЭМ по двум координатам с применением одного аттестованного размера тест-объекта — проекции наклонной стенки выступов или канавок. Необходимо отметить, что такая калибровка возможна и с использованием аттестованного значения шага t . Для этого надо с помощью выражения

$$s = tS_x / T, \quad (4.27)$$

полученного из (3.6) и (3.16) для оси X сканирования, аттестовать на самом РЭМ значение проекции наклонных стенок выступов и канавок, а затем выполнить описанную выше калибровку РЭМ по двум координатам.

Отметим, что для аттестации значения проекции наклонной стенки с использованием (4.27) калибровки РЭМ не требуется, поскольку в него входят уже аттестованные значения шага t и величин S_x и T , которые определяют на самом сигнале. Единственное требование для РЭМ — линейность сканирования, однако оно не является серьезным препятствием, ибо его выполнение необходимо для проведения любых измерений на таких микроскопах.

Авторы [34] для калибровки РЭМ использовали микроскоп «CamScan S-4», работающий в режиме сбора вторичных медленных электронов, при энергии электронов зонда $E = 25$ кэВ и тест-объект МШПС-2,0К с проекцией боковой наклонной стенки $s = 470,1 \pm 1,5$ нм.

Результаты калибровки приведены в табл. 4.5, из которой следует, что размеры пиксела вдоль разных координат немного различаются:

$$m_x / m_y = 1,043 \pm 0,007. \quad (4.28)$$

Таблица 4.5

**Результаты калибровки РЭМ на «CamScan S-4»
по двум координатам**

Параметр	Координата	
	<i>x</i>	<i>y</i>
<i>m</i> , нм/пиксел	$6,10 \pm 0,03$	$5,85 \pm 0,03$
<i>d</i> , нм	58 ± 2	63 ± 2

Это различие выходит за пределы погрешностей. В то же время размеры зонда вдоль осей *X* и *Y* очень близки:

$$d_x / d_y = 0,92 \pm 0,05. \quad (4.29)$$

Различий в пределах двух погрешностей не наблюдается.

Необходимо отметить, что для определения различий в размерах пиксела и зонда вдоль разных направлений не требуются проведение калибровки РЭМ и знания аттестованного размера тест-объекта (шага или проекции боковых наклонных стенок выступов и канавок), так как параметры (4.28) и (4.29) можно определить с помощью *S* и *D* соответствующих сигналов: $m_x / m_y = S_y / S_x$; $d_x / d_y = D_y / D_x$. Единственным требованием для РЭМ является линейность сканирования.

Итак, калибровка РЭМ по двум координатам с одним аттестованным размером тест-объекта возможна с погрешностью менее 1% по каждой координате.

Таким образом, данный метод калибровки РЭМ по двум координатам с использованием одного аттестованного размера тест-объекта позволяет проводить на этом микроскопе измерения линейных размеров рельефных структур по двум координатам. Метод удовлетворяет требованиям государственных стандартов, обеспечивающих единство измерений в нанотехнологиях.

4.4. Атомно-силовые измерительные зондовые микроскопы

4.4.1. Проверка атомно-силовых микроскопов

Сканирующие зондовые атомно-силовые микроскопы достаточно широко используются при проведении научных исследований, в со-

временных технологических процессах в микро- и наноэлектронике, при создании особо точных геодезических устройств, средств измерений в прецизионном приборостроении и др., т. е. в тех областях, где существует необходимость измерения линейных размеров в нанометровом диапазоне. Различные производители АСМ по-разному определяют не только номенклатуру метрологических характеристик таких средств измерений, но и их значения. Это в ряде случаев приводит к существенным погрешностям измерений при использовании АСМ. Поэтому регламентация, в том числе и на межгосударственном уровне, методики поверки АСМ представляется своевременной и весьма необходимой. Она позволит обеспечить взаимное признание результатов поверки таких средств измерений в государствах–участниках соглашения [35], как это определено в Правилах по межгосударственной стандартизации ПМГ 06–2001 [36]. Это будет способствовать обеспечению воспроизводимости и достоверности измерений и повышению эффективности государственного метрологического контроля (надзора) за выпуском и применением средств измерений.

При поверке АСМ проводят сканирование выступа рельефной меры, геометрические размеры которого были ранее измерены и приведены в паспорте (формуляре) меры с абсолютной погрешностью, не превышающей 0,1 нм. Полученный при сканировании видеопрофиль выступа анализируют, сопоставляя при этом значения геометрических размеров, приведенных в паспорте (формуляре), со значениями, определенными по видеопрофилю. Результаты такого анализа позволяют найти значения масштабного коэффициента видеоизображения, цены деления вертикальной шкалы, эффективного радиуса острия зонда и другие характеристики микроскопа.

При проведении первичной и периодических поверок микроскопа должны быть выполнены операции внешнего осмотра, опробования и определения метрологических характеристик, а также использованы вспомогательный оптический микроскоп (увеличение не менее 400 \times) и рельефная мера, изготовленная по ГОСТ Р 8.628 и поверенная по ГОСТ Р 8.629. Допускается использовать другие средства поверки, точность которых соответствует требованиям настоящего стандарта.

Требования к квалификации поверителей, безопасности, а также условия проведения поверки и подготовка к ней не отличаются от приведенных ранее в п. 4.2.2 и 4.3.1.

Сечение выступа рельефной меры показано на рис. 4.6. В качестве исследуемого элемента используют выступ, для которого в паспорте (формуляре) на меру приведены значения проекции боковой грани на плоскость нижнего основания α , ширины основания выступа b_p , высоты выступа h . В зависимости от значения ожидаемого эффективного радиуса зонда микроскопа r используют рельефную меру, для которой

$$\frac{\alpha}{2r} \geq 1,5. \quad (4.30)$$

В соответствии с инструкцией по эксплуатации микроскопа выполняют сканирование исследуемого элемента рельефной меры и записывают видеоизображение.

Видеопрофиль, приведенный на рис. 4.10, соответствует элементу рельефа, изображенному на рис. 4.6. Значения параметров, указанных на рис. 4.10, определяют экспериментально путем обработки полученного видеопрофиля.

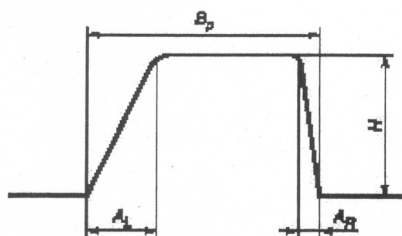


Рис. 4.10. Видеопрофиль

При сканировании исследуемого элемента рельефной меры необходимо, чтобы наклон зонда микроскопа (если имеется) был расположен в плоскости, перпендикулярной к направлению перемещения зонда. Наклон зонда должен быть не более 20° . При соблюдении дополнительного условия ортогональности вертикального перемещения зонда регистрируемая кривая будет симметричной и $A_L = A_R$.

Примечание. Если значения A_L и A_R не равны, то это указывает на неортогональность вертикального перемещения зонда и необходимость определения значения отклонения Z-сканера поверяемого микроскопа по формуле (4.34).

Обработка результатов измерений

1. Масштабный коэффициент видеоизображения микроскопа m_x , нм/пиксел, вдоль направления сканирования вычисляют по формуле

$$m_x = \frac{\alpha}{A_R}, \quad (4.31)$$

где α — значение проекции наклонной стенки выступа, приведенное в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; A_R — значение проекции наклонной стенки рельефной меры, измеренное по видеопрофилю, пиксел.

Примечание. При вычислении масштабного коэффициента видеоизображения используют значение проекции наклонной стенки A_R , соответствующее движению сканера от вершины выступа к дну канавки. Это значение при выполнении условия поверки не зависит от угла наклона зонда микроскопа.

2. Эффективный радиус острия зонда микроскопа r , нм, определяют по формуле

$$r = 0,966(m_x B_p - b_p), \quad (4.32)$$

где B_p — ширина нижнего основания, измеренная по видеопрофилю, пиксел; b_p — ширина нижнего основания выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм.

3. Цену деления вертикальной шкалы микроскопа m_z , нм/пиксел, определяют по формуле

$$m_z = \frac{h}{H}, \quad (4.33)$$

где h — высота выступа, приведенная в паспорте на рельефную меру, нм; H — высота выступа рельефной меры, измеренная по видеопрофилю, пиксел.

4. Относительное отклонение Z-сканера микроскопа от ортогональности по отношению к направлению сканирования (безразмерная величина) вычисляют (если $A_L \neq A_R$ в пределах заданной точности измерений) по формуле

$$Z_x = \frac{m_x (A_L - A_R)}{2Hm_z}, \quad (4.34)$$

где A_L, A_R — проекции наклонных стенок рельефной меры в направлении слева направо, пиксел.

Результаты поверки оформляют в виде свидетельства установленной формы с соответствующей записью в паспорте (формуляре) на микроскоп и нанесением оттиска поверительного клейма по формам, установленным в ПР 50.2.006—94 и ПР 50.2.007—2001. На оборотной стороне свидетельства о поверке и в паспорте (форму-

ляре) на микроскоп должны быть указаны значения масштабного коэффициента видеоизображения микроскопа m_x , цены деления вертикальной шкалы микроскопа m_z , относительного отклонения Z -сканера микроскопа от ортогональности по отношению к направлению сканирования Z_x , а также значение эффективного радиуса острия зонда r .

4.4.2. Калибровка атомно-силовых микроскопов

Требования к условиям проведения калибровки АСМ, квалификации калибровщиков, обеспечению безопасности, а также подготовка к процедуре калибровки аналогичны тем, что предъявляются при проверке, проводимой согласно разд. 4.4.1.

Для калибровки микроскопа выбирают необходимую рельефную меру, сечение выступа которой приведено на рис. 4.6. В качестве исследуемого элемента используют выступ, для которого в паспорте (формуляре) на меру приведены значения проекции боковой грани выступа на плоскость нижнего основания α , ширины нижнего основания выступа b_p , высоты выступа h . В зависимости от ожидаемого значения эффективного радиуса зонда микроскопа r используют рельефную меру, удовлетворяющую условию (4.30), т.е. $\alpha/(2r) \geq 1,5$.

К неопределенности измерений параметров, определяемых в процессе калибровки, предъявляются определенные требования. Так, суммарная стандартная неопределенность измерения составляет:

- масштабного коэффициента видеоизображения микроскопа $m_x - 0,01$ нм/пиксел;
- цены деления вертикальной шкалы микроскопа $m_z - 0,01$ нм/пиксел;
- эффективного радиуса острия зонда микроскопа $r - 1$ нм;
- относительного отклонения Z -сканера микроскопа от ортогональности $Z_x - 0,05$.

Калибровку микроскопа проводят с помощью рельефной меры нанометрового диапазона, изготовленной по ГОСТ Р 8.628 и поверенной по ГОСТ Р 8.629. В качестве вспомогательного оборудования применяют оптический микроскоп с увеличением не менее $400\times$. Допускается применять другие средства калибровки, точность которых соответствует требованиям настоящего стандарта.

Устройство регистрации видеоизображения настраивают таким образом, чтобы число пикселей в направлении сканирования было достаточным для того, чтобы можно было пренебречь значением неопределенности, обусловленным квантованием видеосигнала. Это достигается выбором соответствующих размеров изображения в пикселях и увеличения микроскопа. Последнее выбирается таким, чтобы видеопрофиль элемента, изображенного на рис. 4.6, имел вид, приведенный на рис. 4.10. При этом:

- ширина нижнего основания видеопрофиля V_p должна быть не менее 0,4 общей длины видеопрофиля;
- проекция наклонной стенки видеопрофиля A_R и высота выступа по видеопрофилю H должны быть не менее 200 пикселей.

Значения параметров, указанных на рис. 4.10, определяют экспериментально путем обработки полученного видеопрофиля.

При сканировании исследуемого элемента рельефной меры необходимо, чтобы наклон зонда микроскопа (если имеется) был расположен в плоскости, перпендикулярной к направлению перемещения зонда. Наклон зонда должен быть не более 20° . При соблюдении дополнительного условия ортогональности вертикального перемещения зонда регистрируемая кривая будет симметричной и $A_L = A_R$.

Примечание. Если $A_L \neq A_R$, то это указывает на неортогональность вертикального перемещения зонда и необходимость определения значения отклонения Z-сканера калибруемого микроскопа.

Результаты измерений параметров рельефной меры, приведенных на рис. 4.10, оформляют в виде протокола калибровки. Форма протокола — произвольная. Протокол с результатами калибровки должен храниться как минимум до следующей калибровки микроскопа.

Обработка результатов измерений

1. Масштабный коэффициент видеоизображения микроскопа вычисляют по формуле (4.31).

2. Эффективный радиус острия зонда микроскопа определяют по формуле (4.32).

3. Цену деления вертикальной шкалы микроскопа вычисляют по формуле (4.33).

4. Относительное отклонение Z-сканера микроскопа от ортогональности определяют по формуле (4.34).

Оценка неопределенности измерений параметров

1. Суммарную стандартную неопределенность измерения масштабного коэффициента видеоизображения микроскопа $u_c(m_x)$, нм/пиксел, вычисляют по формуле

$$u_c(m_x) = \sqrt{\left(\frac{u(\alpha)}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{u(A_R)}{A_R}\right)^2},$$

где $u(\alpha)$ — стандартная неопределенность измерения проекции наклонной стенки выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; α — проекция наклонной стенки выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; $u(A_R)$ — стандартная неопределенность измерения проекции наклонной стенки выступа рельефной меры A_R , пиксел; A_R — проекция наклонной стенки выступа рельефной меры, измеренная по видеопрофилю, пиксел.

Примечание. Если в паспорте (формуляре) на рельефную меру приведена абсолютная погрешность измерения проекции наклонной стенки выступа, то $u(\alpha)$ вычисляют согласно [7]. При равномерном квантовании видеосигнала значение $u(A_R)$ принимают равным 0,5 пиксел.

2. Суммарную стандартную неопределенность измерения цены деления вертикальной шкалы микроскопа $u_c(m_z)$, нм, вычисляют по формуле

$$u_c(m_z) = m_z \sqrt{\left(\frac{u(h)}{h}\right)^2 + \left(\frac{u(H)}{H}\right)^2},$$

где $u(h)$ — стандартная неопределенность измерения высоты выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; h — высота выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм; $u(H)$ — стандартная неопределенность измерения высоты выступа рельефной меры по видеопрофилю, пиксел; H — высота выступа рельефной меры, измеренная по видеопрофилю, пиксел.

Примечание. Если в паспорте (формуляре) на рельефную меру приведена абсолютная погрешность измерения высоты выступа, то $u(h)$ вычис-

ляют согласно [7]. При равномерном квантовании видеосигнала значение $u(b_p)$ принимают равным 0,5 пиксела.

3. Суммарную стандартную неопределенность измерения эффективного радиуса острия зонда микроскопа $u_c(r)$, нм, вычисляют по формуле

$$u_c(r) = 0,996 \sqrt{u_c^2(m_x)B_p^2 + u^2(B_p) + u^2(b_p)},$$

где $u_c(m_x)$ — суммарная стандартная неопределенность измерения масштабного коэффициента видеоизображения, нм/пиксел; B_p — ширина нижнего основания, измеренная по видеопрофилю, пиксел; $u(B_p)$ — стандартная неопределенность измерения ширины нижнего основания по видеопрофилю, пиксел; $u(b_p)$ — стандартная неопределенность измерения ширины нижнего основания выступа, приведенная в паспорте (формуляре) на рельефную меру, нм.

Примечание. Если в паспорте (формуляре) на рельефную меру приведена абсолютная погрешность измерения ширины нижнего основания выступа, то $u(b_p)$ вычисляют согласно [7]. При равномерном квантовании видеосигнала значение $u(b_p)$ принимают равным 0,5 пиксела.

4. Суммарную стандартную неопределенность относительного отклонения Z -сканера микроскопа от ортогональности $u(Z_x)$ вычисляют по формуле

$$u(Z_x) = \sqrt{\frac{(A_L - A_R)^2 u_c^2(m_x) + m_x (u^2(A_L) + u^2(A_R))}{4H^2 m_z^2} + Z_x^2 \left[\left(\frac{u(H)}{H} \right)^2 + \left(\frac{u_c(m_z)}{m_z} \right)^2 \right]},$$

где A_L, A_R — проекции наклонных стенок выступа рельефной меры, измеренные по видеопрофилю в направлении слева направо, пиксел; $u_c(m_x)$ — суммарная стандартная неопределенность измерения масштабного коэффициента видеоизображения микроскопа, нм/пиксел; m_x — масштабный коэффициент видеоизображения микроскопа, нм/пиксел; $u(A_L), (A_R)$ — стандартные неопределенности измерений проекций наклонных стенок выступа рельефной меры по видеопрофилю, пиксел; H — высота выступа рельефной меры, измеренная по видеопрофилю, пиксел; m_z — цена деления вертикальной шкалы микроскопа, нм/пиксел; Z_x — относительное отклонение Z -сканера микроскопа от ортогональности по отношению к направлению сканирования (безразмерная величина);

$u(H)$ — стандартная неопределенность измерения высоты выступа рельефной меры по видеопрофилю, пиксел; $u_c(m_z)$ — суммарная стандартная неопределенность измерения цены деления вертикальной шкалы микроскопа, нм/пиксел.

Примечание. При равномерном квантовании видеосигнала значения $u(A_L)$, $u(A_R)$, $u(H)$ принимают равными 0,5 пиксела.

Результаты калибровки оформляют в виде сертификата о калибровке установленной формы [7] с соответствующей записью в паспорте (формуляре) на микроскоп и удостоверяют калибровочным знаком, наносимым на микроскоп.

В сертификате о калибровке и в паспорте (формуляре) на микроскоп должны быть приведены значения масштабного коэффициента видеоизображения микроскопа, цены деления вертикальной шкалы микроскопа m_z и относительного отклонения Z -сканера микроскопа от ортогональности по отношению к направлению сканирования Z_x , а также значение эффективного радиуса острия зонда r . Для перечисленных метрологических характеристик микроскопа необходимо также указать значения вычисленных неопределенностей.

4.4.3. Калибровка атомно-силовых микроскопов по трем координатам

Применение АСМ в нанометрологии связано с рядом трудностей, обусловленных недостатками систем сканирования (нелинейность и неортогональность осей сканирования), кантилеверов (неизвестность формы и размеров остриев) и сложностями при формировании изображений исследуемых объектов. Все эти трудности в отдельности успешно преодолеваются, однако для этого требуются большое количество различных тест-объектов, каждый из которых решает одну задачу, и значительное время для определения параметров АСМ с помощью этих тест-объектов. Так, для калибровки системы сканирования требуются, по крайней мере, три тест-объекта для трех осей микроскопа.

В [37] приведен метод калибровки АСМ по трем координатам с использованием одного аттестованного размера тест-объекта.

Согласно стандартам [10, 12] калибровку АСМ необходимо проводить с помощью монокремниевых тест-объектов, имеющих элементы с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. При сканировании таких структур (см. рис. 3.4, а)

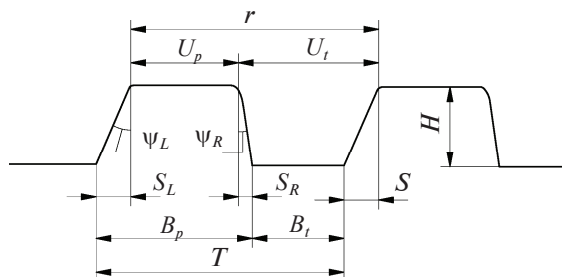


Рис. 4.11. Общая схема сигнала, получаемого в АСМ при сканировании шаговой структуры с большими углами наклона боковых стенок, с измеряемыми параметрами

в АСМ кантилевером с вертикальным острием и в случае малости радиуса острия кантилевера относительно размеров всех элементов шаговой структуры $s = h \operatorname{tg} \varphi \gg 2r$, $u_{p,t} \gg 2r$, $b_{p,t} \gg 2r$. Форма получаемого сигнала представлена на рис. 4.11.

При неортогональности Z-сканера и наклонном положении острия кантилевера несимметричный сигнал

$$S_L \neq S_R. \quad (4.35)$$

Отличить неортогональность от наклона острия кантилевера можно, используя значение суммы проекций наклонных стенок сигнала. При $S_L + S_R > 2s/m_x$ неравенство (4.35) указывает на наклонное положение острия кантилевера, а при $S_L + S_R = 2s/m_x$ — на неортогональность Z-сканера. В формулах m_x — цена деления шкалы АСМ по оси X. В случае неортогональности Z-сканера ее составляющую относительно оси X можно определить по формуле

$$Z_x = m_x (S_L - S_R) / 2m_z H,$$

где m_z — цена деления шкалы АСМ по оси Z.

При отсутствии неортогональности параметры структуры (см. рис. 3.4, а) и сигнала (см. рис. 4.11) связаны выражениями

$$t = m_x T; \quad (4.36)$$

$$h = m_z H; \quad (4.37)$$

$$s = m_x S_L = m_x S_R = m_x S; \quad (4.38)$$

$$u_p = m_x U_p - rQ(\psi); \quad (4.39)$$

$$b_p = m_x B_p - rQ(\psi); \quad (4.40)$$

$$u_t = m_x U_t + rQ(\psi); \quad (4.41)$$

$$b_t = m_x B_t + rQ(\psi), \quad (4.42)$$

где $\psi = \psi_L = \psi_R$; $\operatorname{tg} \psi = (m_x / m_z) \operatorname{tg} \varphi$; $Q(\psi) = 2((1 - \sin \psi) / \cos \psi)$. При этом для нормированного сигнала ($m_x = m_z$) получим $\psi = \varphi$.

Для калибровки АСМ, т.е. определения цены деления m_x его шкалы вдоль оси X сканирования с помощью шаговой структуры с большими углами наклона боковых стенок, может быть использовано выражение (4.36) при известном шаге структуры t , а определение цены деления m_z его шкалы вдоль оси Z сканирования — (4.37) при известной высоте (глубине) структуры h . Таким образом, для калибровки АСМ по двум координатам X и Z надо иметь тест-объекты с двумя аттестованными размерами t и h .

Необходимо отметить, что неортогональность Z -сканера на калибровку АСМ (см. (4.36) и (4.37)) не влияет.

Знание размеров верхних и нижних оснований выступов и канавок структуры позволяет по формулам (4.39)–(4.42) определить эффективный радиус острия кантилевера:

$$r = \frac{m_x U_p - u_p}{Q(\varphi)} = \frac{m_x B_p - b_p}{Q(\varphi)} = \frac{u_t - m_x U_t}{Q(\varphi)} = \frac{b_t - m_x B_t}{Q(\varphi)}.$$

Всеми свойствами, необходимыми для выполнения стандартов [8, 9], обладает тест-объект МШПС-2,0К, с помощью которого можно калибровать АСМ вдоль двух координат. Однако этот тест-объект обладает одним интересным свойством. С ним можно осуществлять калибровку всех трех осей АСМ, используя только один аттестованный размер тест-объекта. Для этого необходимо воспользоваться концевыми участками шаговых структур.

Проекция наклонных стенок канавок (см. рис. 4.11) вдоль разных направлений (s_x и s_y) и их глубина h связаны друг с другом со-

отношением $s_x = s_y = s = h / \sqrt{2}$. Тогда цена деления шкал АСМ будет определяться выражениями

$$m_x = s / S_x; m_y = s / S_y; m_z = s\sqrt{2} / H, \quad (4.43)$$

где S_x, S_y — проекции наклонных стенок сигнала от канавки вдоль осей X и Y .

Таким образом, с помощью тест-объекта МШПС-2,0К (или аналогичного) и выражений (4.43) можно калибровать АСМ по трем координатам, используя один аттестованный размер тест-объекта — проекции наклонной стенки выступов или канавок.

Необходимо отметить, что калибровка АСМ по трем координатам возможна и с применением аттестованного значения шага t . Для этого надо с помощью выражения

$$s = tS_x / T, \quad (4.44)$$

полученного из (4.36) и (4.38) для оси X сканирования, аттестовать на самом АСМ значение проекции наклонных стенок выступов и канавок, а затем выполнить его калибровку по двум координатам, описанную выше.

Отметим, что для аттестации значения проекции наклонной стенки с использованием (4.44) калибровка АСМ не требуется, поскольку в (4.44) входит уже аттестованное значение шага и величины S_x и T , которые определяются на самом сигнале. Единственным требованием для АСМ является линейность сканирования. Хотя это требование — серьезное препятствие для калибровки АСМ, так как в настоящее время отсутствуют методы измерения линейности сканирования, оно необходимо для проведения любых измерений на атомно-силовых микроскопах.

Калибровка АСМ по трем координатам таким методом осуществлялась на АСМ «Smena В», у которого была скорректирована неортогональность Z -сканера. Измерения неортогональности дали $Z_x = 0,002 \pm 0,004$, $Z_y = 0,003 \pm 0,004$.

Для калибровки использовали шаговую структуру тест-объекта МШПС-2,0К, аттестованное значение проекции наклонной стенки которой составило $s = 470,1 \pm 1,5$ нм. В результате калибровки получили $m_x = 8,22 \pm 0,02$ нм/пиксел, $m_y = 7,76 \pm 0,02$ нм/пиксел, $m_z = 2,23 \pm 0,02$ нм/пиксел. Отсюда следует, что размеры цены деления осей координат X и Y немного различаются:

$$m_x / m_y = 1,059 \pm 0,004. \quad (4.45)$$

Это различие выходит за пределы погрешностей. В то же время цена деления оси координат Z сильно отличается, так как сканер по этой оси отличается от сканеров по осям X и Y .

Необходимо отметить, что для определения различий в цене деления вдоль разных осей сканирования не требуются калибровка АСМ и знание аттестованного размера тест-объекта (шага или проекции боковых наклонных стенок выступов и канавок), поскольку параметр (4.45) можно вычислить с помощью параметров S соответствующих сигналов: $m_x / m_y = S_y / S_x$. Единственным требованием является линейность сканирования.

Таким образом, приведенный метод позволяет проводить на атомно-силовом микроскопом измерения линейных размеров рельефных структур по трем координатам, используя один аттестованный размер тест-объекта с погрешностью менее 1% по каждой координате. Метод удовлетворяет требованиям государственных стандартов, обеспечивающих единство измерений в нанотехнологиях.

Трехкоординатные методы поверки и калибровки разрабатываются многими организациями, что требует и соответствующих эталонных мер.

На рис. 4.12 представлены тест-объекты для трехмерной пространственной поверки и калибровки сканирующих зондовых микроскопов. Приведенная на рис. 4.12, *в* линейная мера является эталоном сравнения для поверки и калибровки АСМ и РЭМ. Эта трехмерная шаговая линейная мера обеспечивает калибровку и поверку измерительных систем по трем координатам в диапазоне линейных размеров от 1 нм до 100 мкм и более.

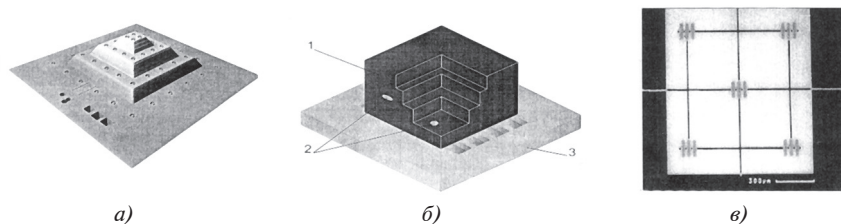


Рис. 4.12. Трехмерные тест-объекты:

- а)* РТВ (Германия); *б)* ВНИИОФИ (Россия); *в)* НИЦПВ (Россия);
 1 — слои с различными оптическими свойствами; 2 — квантовые точки;
 3 — подложка;

Калибровка РЭМ производится с помощью таких параметров, как увеличение микроскопа, диаметр электронного зонда, линейность сканирования в (X , Y)-плоскости. При калибровке АСМ определяют: цену деления по X -, Y -, Z - координатам, радиус острия кантилевера, ортогональность и линейность сканирования по всем осям.

4.5. Обеспечение единства измерений в лазерной технике, спектроскопии и хроматографии

4.5.1. Обеспечение единства измерений параметров лазерного излучения

Как показано в [55], состояние отечественной системы обеспечения единства измерений (ОЕИ) спектрально-частотных характеристик и параметров лазерного излучения начиная с 1970–1980-х годов практически не изменилось. Наибольший интерес для метрологического обеспечения (МО) представляют измерения спектров лазеров непрерывного действия, длин волн и частот, а также мощности лазерного излучения.

Метрологические свойства спектрометров характеризуются рабочим диапазоном длин волн, областью дисперсии, разрешающей способностью или полушириной аппаратной функции, погрешностью измерения частотных интервалов, пределами мощности анализируемого излучения, степенью оптической развязки между спектрометром и лазером, а также неопределенностью измерений. Рабочий диапазон длин волн устанавливается проверкой соответствия всех метрологических параметров паспортным данным на указанных длинах волн лазеров. В некоторых диапазонах длин волн в составе эталонных СИ можно использовать перестраиваемые по частоте лазеры в комплекте с высокостабильными лазерами-гетеродинами и радиочастотными СИ разностных частот.

Калибровка эталонных лазеров производится эталонной мерой высшей точности, воспроизводящей спектральный интервал 100 МГц с относительной погрешностью 10^{-3} %. Такая высокая точность измерения интервалов между частотами в спектрах излучения эталонных лазеров достигается методами оптического гетеродинирования, для чего в комплект эталонной меры высшей точности включены высокостабильный радиочастотный генератор, набор широкополосных фотоприемников в диапазоне 0,4...11 мкм и радиочастотные СИ разности их частот.

Эталонная мера высшей точности сливается с государственным эталоном единиц времени и частоты при помощи средств и методов государственной поверочной схемы для СИ времени и частоты.

Калибровку и поверку оптических гетеродинных спектроанализаторов выполняют, используя эталонные многочастотные лазеры со стандартизованным спектром излучения, методом непосредственной оценки по шкале измерительного прибора (например, анализатора спектра).

В спектроскопии в качестве стандартов (нормалей) длин волн различных классов точности используются длины волн, излучаемые при определенных условиях возбужденными атомами газов (криптоном) и парами металлов (кадмия, ртути, железа, тория и др.).

За первичную эталонную длину волны принята длина волны 0,605 мкм, излучаемой при определенных условиях лампой, заполненной криптоном-86. В комплекс государственного эталона, кроме лампы с криптоном-86, входит спектроинтерферометр, с помощью которого размер единицы длины волны передается эталонным СИ, а от них — рабочим средствам (лазерам и СИ длин волн лазеров, используемым в технике). Передача размера единицы длины волны ведется в соответствии с поверочной схемой ГОСТ 8.101–73, устанавливающей соподчиненность эталонов и рабочих СИ, их точностные параметры и порядок передачи размера единицы.

Лазеры высокой стабильности и воспроизводимости частоты излучения используются в качестве эталонных источников длины волн не только в поверочных схемах для лазеров, но и в других поверочных схемах — для спектрометров и спектрофотометров широкого назначения.

В области измерений частоты ОЕИ реализованы поверочные схемы на базе He-Ne/CH_4 или на другой основе. Абсолютное значение частоты измеряют по отношению к первичному эталону времени и частоты. Передачу размера единицы разрядным эталонам осуществляют в дискретных точках, соответствующих длинам волн 0,63; 3,39; 10,6 мкм. По мере совершенствования методов сравнения и измерения частот лазеров диапазоны передачи размера единицы значительно расширяются.

Обеспечение единства измерений средней мощности и энергии лазерного излучения осуществляется по поверочной схеме ГОСТ 8.275–91. В табл. 4.6 приведены метрологические характеристики (МХ) этого государственного первичного эталона (ГПЭ) [54].

Таблица 4.6

Метрологические характеристики ГПЭ единицы средней мощности лазерного излучения

Характеристика	Фактическое значение
Динамический диапазон средней мощности лазерного излучения, Вт	0,08 ... 1,0
Спектральный диапазон, мкм	0,3 ... 12,0
Фиксированные длины волн, мкм	0,50
Случайная погрешность воспроизведения единицы средней мощности лазерного излучения, выраженная в виде СКО результата измерений, %	0,03
Неисключенная систематическая погрешность воспроизведения единицы средней мощности лазерного излучения, %	0,04
Погрешность передачи размера единицы средней мощности лазерного излучения, выраженная в виде СКО, %	0,10

Поскольку в соответствии с решением НТК Госстандарта для государственных эталонов рекомендовано помимо погрешности указывать и значение неопределенности, то дополнительно была определена расширенная неопределенность при доверительной вероятности 95%. Значение расширенной неопределенности не превысило 2%.

В работе [54] приведены основные технические и метрологические характеристики вторичных и рабочих эталонов мощности и энергии лазерного излучения по годам их разработок.

4.5.2. Поверка и калибровка спектрометров

Рассмотрим теперь принципы поверки и калибровки применительно к атомно-абсорбционным, молекулярным и атомно-эмиссионным спектрометрам, на долю которых приходится основная нагрузка по спектроскопии в наноизмерениях.

По данным [51], метрологические характеристики спектрометров стабильны во времени в течение не более 5...6 лет эксплуатации. В последующем необходимо проведение регулярных оценок МХ и корректирование их в соответствии с рекомендациями МИ

2614–2000 и серии стандартов ГОСТ Р ИСО 5725–2002. В частности, предлагается оценивать следующие параметры:

- стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости (сходимости) для каждого диапазона;
- стабильность стандартного отклонения;
- систематическую погрешность лаборатории в зависимости от фактора времени и оператора;
- время (в часах) между перекалибровками спектрометров.

С 1997 г. во ВНИИОФИ проводятся работы по совершенствованию метрологического обеспечения атомно-абсорбционной (ААС) и молекулярной (МС) спектроскопии [53]. В области электротермической ААС установлены зависимости уровня аналитического сигнала спектрометра от скорости нагрева графитных печей. Доказано, что для полного использования пробы и получения максимальной чувствительности атомно-абсорбционных измерений необходимо разделение во времени процессов атомного пара. Показано, что при заданной длине графитовой печи существует такое значение скорости нагрева, превышение которого обеспечивает указанное разделение. При этой скорости нагрева весь атомный пар пробы остается в аналитической зоне до полного окончания процесса атомизации. Момент времени, когда все атомы пробы оказываются сосредоточенными в аналитической ячейке, соответствует амплитудному (пиковому) значению аналитического сигнала. На основании проведенных исследований разработана методология электротермической ААС с быстрым нагревом графитовой печи. Такая методология предполагает испарение пробы с внутренней стенки быстро нагреваемой графитовой печи, регистрацию амплитуды аналитического сигнала, химическую модификацию определяемых элементов и модуляцию коэффициента атомного поглощения в продольном переменном магнитном поле (продольный обратный эффект Зеемана).

Предложенный подход существенно упрощает процедуры градуировки, а в перспективе открывает возможности для безэталонного анализа, предполагающего непосредственное вычисление концентрации по измеренному аналитическому сигналу и спектральным характеристикам линий излучения и поглощения.

Модуляция коэффициента атомного поглощения в переменном магнитном поле с помощью обратного эффекта Зеемана позволила реализовать такой алгоритм обработки сигнала, при котором не

только корректируются спектральные помехи различных типов, но и в однолучевой оптической схеме компенсируется временной дрейф интенсивности источника излучения.

Работы в области пламенной ААС были направлены на повышение чувствительности и помехоустойчивости анализа путем улучшения качества диспергирования растворов в пламя и коррекции аддитивных спектральных помех. В рамках этих работ был создан распылитель с повышенной дисперсностью аэрозоля. Определены требования к геометрии коаксиального распылителя, позволяющие достичь оптимальной дисперсности аэрозоля и чувствительности анализа. Благодаря разработанному распылителю удалось повысить эффективность атомизации с 15 до 24...25% и увеличить чувствительность для большинства элементов примерно в 2 раза. Кроме того, новый распылитель дает возможность существенно (почти в 10 раз) уменьшить влияние помех и таким образом значительно повысить воспроизводимость и уменьшить систематическую погрешность при анализе проб.

Важная метрологическая задача связана с калибровкой приборов в молекулярной спектроскопии в относительных единицах флуоресценции (ОЕФ). За ОЕФ целесообразно принять сигнал от флуоресцентного стандартного образца (СО), измеренного на том же приборе и в тех же условиях, что и проба. В качестве СО для калибровки флуориметров можно использовать образцы с геометрией как у проб, которые имеют флуоресцентные свойства, близкие к свойствам красителей, применяемых в качестве флуоресцентных меток. Для этих целей лучше подходят СО, состоящие либо из флуоресцирующего и поглощающего цветных стекол, либо из флуоресцирующего стекла и нейтрального светофильтра. Нейтральный светофильтр в таком наборе корректирует интенсивность излучения, а поглощающее цветное стекло — его спектральный состав. Такие стандартные образцы могут использоваться как при первоначальной калибровке прибора в ОЕФ, так и для оперативной коррекции этой калибровки в каждом сеансе измерений.

Результаты исследований по метрологии и оптимизации оптических схем были использованы в научно-производственной фирме «Кортэк» при разработке микропланшетного фотометра-флуориметра ФФМ-01 и контроле его метрологических характеристик. Это первый отечественный микропланшетный анализатор, способный работать в режиме флуоресценции. Для выделе-

ния требуемых спектральных интервалов используются интерференционные светофильтры. В флуоресцентном канале применяется фронтальное освещение пробы, т.е. возбуждение и наблюдение проводятся в противоположных направлениях, а пространственное разделение пучков осуществляется полупрозрачным зеркалом. В приборе не используется волоконная оптика, что позволяет осуществлять сбор излучения флуоресценции в достаточно большом телесном угле.

Основы сертификационных испытаний оптических аналитических приборов (ОАП) определяются факторами, общими для аналитических приборов и специфическими [54]. По виду шкал можно выделить ОАП, градуированные в единицах концентрации вещества и в оптических (коэффициент пропускания, показатель преломления и др.) или относительных единицах.

Принцип работы ОАП – концентратометров – базируется на методах спектрофотометрии и флуометрии. Нормируемые метрологические характеристики (НМХ) концентратометров выбирают такими, как для средств измерений концентраций (диапазон измерений, погрешности и другие, выраженные в единицах или являющиеся функцией концентрации вещества). Метрологическое обеспечение этих приборов основано на сравнении с аттестованными СО.

Проведение поверки предполагает следующее:

- методы и установки, применяемые для аттестации градуировочных смесей, и СО, должны быть «эталонными», поскольку состав смесей характеризует не единичные измерения, а шкалу прибора для множества определений;
- результаты анализов, выполняемых методами аналитической химии, должны быть не менее чем в 2,5...3 раза точнее результатов, получаемых аналитическими приборами, что соответствует требованиям соподчинения точностей. Это условие выполняется не всегда, так как аналитические приборы часто позволяют получить большую чувствительность и точность;
- широкое распространение поверочных смесей и СО обуславливает необходимость аттестации смесей в разных лабораториях в условиях «межлабораторной» погрешности. При этом важны как качество контроля анализов в данной и в разных лабораториях, так и методические подходы при установлении погрешностей аттестации.

При отнесении метода (аппаратуры) к эталонным необходимо иметь в виду следующее [54].

- При хорошей воспроизводимости результатов анализов возможны случаи различия между ними и действительным содержанием вещества. Хорошая воспроизводимость результатов анализов в общем случае не может быть критерием их точности.

- Совпадение результатов анализов, выполненных двумя различными методами, не может быть гарантией точности. Известны случаи практически одинаковых результатов, полученных разными методами, но несколько больше или меньше действительных.

- Среднее значение результатов анализов, полученных двумя разными методами не всегда верно; часто один метод дает лучшие результаты из-за разных систематических погрешностей.

- При определении концентрации вещества не существует метода анализа, который дает наиболее верные результаты («эталонный» метод). Обычно это разные методы в зависимости от концентрации сопутствующих веществ и др.

Производители спектроскопической аппаратуры оценивают приборы с учетом условий производства, требований заказчика по согласованной номенклатуре элементов и характеристик в комплекте с ртутно-гидридным генератором, проточно-инжекционным устройством, в режиме эмиссии и др. Например, у спектрометров семейства «Квант» («Кортэк», Россия) проверку спектральных и фотометрических характеристик проводят на стадиях производственного и апробационного циклов, регламентируют пределы обнаружения и характеристические концентрации на различных (свыше 50) элементах. По метрологическим тестам оценивают аналитические характеристики: у пламенных моделей «Квант-2» и «Квант-2АТ» — относительные СКО и систематическую погрешность на растворах Cu, Pb, Al и др., дополнительную погрешность коррекции фонового поглощения на длине волны Cd 228,8 нм; у электротермической зеемановской модели «Квант-Z.ЭТА» — пределы обнаружения, относительные СКО и систематическую погрешность на растворах Cd, Sr и др. Применение спектрометра при решении аналитических задач должно осуществляться на основе специальных методик измерений с применением образцов состава и/или СО.

Основным назначением пламенных фотометров является определение концентрации элемента в растворе, а основным информативным параметром — интенсивность излучения элемента в

пламени. В связи с флуктуационным характером пламени основные аналитические НМХ (пределы обнаружения химических элементов, пределы допускаемых значений случайной погрешности и др.) определяют с помощью статических методов. В качестве средств поверки применяют аттестованные химические пробы.

4.5.3. Поверка газовых хроматографов

Поверка (калибровка) хроматографов предусматривает анализ хроматограммы (рис. 4.13), полученной на экране монитора либо записанной автоматически.

Прохождение в детекторе газа-носителя без пробы на хроматограмме отражается фоновым сигналом детектора, который называется *нулевой линией*. Нулевая линия всегда имеет колебания, которые можно классифицировать на высокочастотные (*шум*) и низкочастотные (*дрейф*). При прохождении через детектор анализируемого компонента происходит отклонение уровня сигнала детектора от нулевой линии. Это отклонение отображается на хроматограмме в виде *пика*. Пик на хроматограмме имеет следующие характеристики:

- *время удерживания* — время от начала анализа до выхода максимума пика;
- *площадь* — область, ограниченная профилем пика и базовой линией;
- *высоту* — расстояние от вершины пика до базовой линии;
- *ширину пика* на половине высоты пика (полуширина пика) — расстояние между передним и задним фронтами пика на половине его высоты;

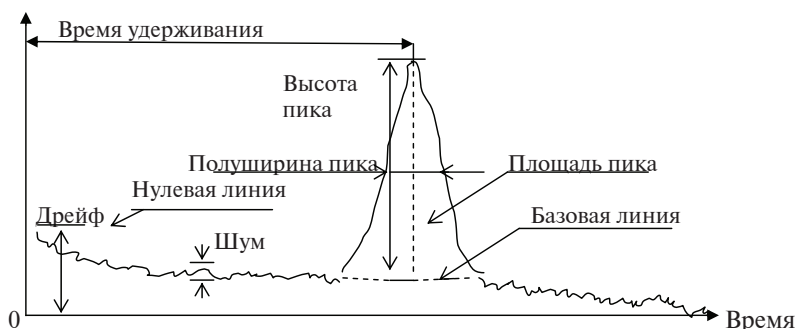


Рис. 4.13. Хроматограмма

- *базовая линия* — воображаемое продолжение нулевой линии под пиком.

Время удерживания (это качественная характеристика анализируемого компонента) — указывает, какому компоненту (веществу) принадлежит пик.

Площадь и высота (количественные характеристики компонента) — указывают, сколько компонента содержится в пробе.

Ширина пика на половине высоты пика — характеристика, используемая для настройки алгоритма нахождения и разметки пика, а также оценки его симметрии.

После получения хроматограммы программой автоматически без участия оператора проводится ее обработка, основными этапами которой являются следующие:

1. *Фильтрация шумов* — сглаживание нулевой линии хроматограммы с целью повышения стабильности автоматической обработки хроматограммы.

2. *Разметка пиков (интегрирование)* — определение базовой линии пиков, начала, вершины и окончания пика и измерение параметров пиков (время удерживания, площадь, высота, ширина на половине высоты).

3. *Идентификация пиков* — отнесение пиков на хроматограмме к тому или иному компоненту в специальной таблице по параметрам удерживания.

Как правило, анализ производится с целью получения информации о количественном содержании компонентов в анализируемой пробе. Определение количества вещества в анализируемой пробе требует измерения площади (высоты) пика и знания коэффициента чувствительности детектора к этому веществу. Измерение площади выполняется программой на этапе разметки пиков. Коэффициенты чувствительности детектора по каждому анализируемому компоненту вычисляются программой на этапе градуировки хроматографа. Таким образом, хроматограмма в зависимости от поставленной цели может служить для выполнения градуировки либо для расчета концентрации компонента в пробе при неизвестном его содержании.

4. *Градуировка* — анализы проб с известным содержанием анализируемых компонентов с целью вычисления коэффициента чувствительности детектора к этим компонентам или определения зависимости чувствительности детектора от концентрации компонента (построение градуировочного графика). Другими словами, это

отклик детектора (площадь или высота пика) на количество компонента в пробе.

5. *Количественный расчет* — завершающая стадия количественного анализа, в которой производится расчет концентраций компонентов в анализируемой пробе.

Таким образом, хроматограмма в зависимости от поставленной цели может служить для выполнения поверки (калибровки) и градуировки прибора либо для расчета концентраций в пробе с неизвестным содержанием компонентов.

Для газовых аналитических хроматографов разработаны рекомендации МИ 2402–97 (или ГОСТ 8.485–83 с датой последнего изменения 12.09.2008 г.), устанавливающие методику их первичной и периодической поверок. В документах используется ряд специальных терминов:

- *типовое вещество* — вещество, установленное в технической документации на хроматограф для каждой системы детектирования, по которому нормируют и определяют метрологические характеристики хроматографов и амплитуду выходного сигнала;

- *контрольная смесь* — смесь, приготовленная по аттестованной органами государственной метрологической службы методике (в том числе поверочная смесь, стандартный образец), содержащая типовое вещество и предназначенная для контроля метрологических характеристик;

- *контрольный компонент* — типовое вещество в контрольной смеси;

- *градуировочная смесь* — мера состава, применяемая для градуировки: (стандартный образец состава, поверочная смесь, смесь, приготовленная по аттестованной методике).

Перед проведением поверки выполняют следующие операции:

- приготовление контрольных смесей (см. разд. 4.5.4);
- подготовку колонок;
- проверку герметичности газовых линий хроматографа.

Подготовительные работы и требования безопасности выполняют в соответствии с указаниями, изложенными в нормативной документации на хроматограф конкретного типа.

Проведение поверки начинают с внешнего осмотра и опробования. Включают хроматограф и после выхода на режим определя-

ют дрейф нулевого сигнала, уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала и предел детектирования. Измерения выполняют в наиболее чувствительном поддиапазоне измерений.

Дрейф нулевого сигнала принимают равным наибольшему смещению нулевого сигнала в течение 1 ч. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора (в амперах или вольтах) определяют по формуле

$$\Delta_X = \frac{D_X L_{EX}^0 K_y}{U_{EX}^0} \quad \text{или} \quad \Delta_X = \frac{D_X U_{EX}^0 K_y}{U_{EX}^0},$$

где D_X — максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное в течение 10 мин непрерывной работы хроматографа с измерительным прибором, подключенным к выходу усилителя выходного сигнала детектора, В; $L_{EX}^0(U_{EX}^0)$ — значение входного тока (напряжения) усилителя, соответствующее верхнему пределу используемого поддиапазона измерений усилителя, А (В); U_{EX}^0 — значение выходного напряжения усилителя, соответствующее верхнему пределу используемого поддиапазона измерений усилителя, В; K_y — коэффициент деления выходного сигнала.

При работе с аналоговым устройством обработки измерительной информации значение D_X оценивают как

$$D_X = \frac{U_{EX}^0 L}{d},$$

где L — ширина полосы на диаграммной ленте измерительного прибора, измеренная при помощи лупы и ограничивающая максимальный размах повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом не более 10 с, мм; d — ширина диаграммной ленты, мм.

Для определения предела детектирования C_{\min} в хроматограф пять или более раз вводят контрольную смесь. Величину C_{\min} рассчитывают по формулам, приведенным в МИ 2402 или ГОСТ 8.485 в зависимости от вида для пламенно-ионизационного или электронно-захватного детектора, для термоионного, пламенно-фотометрического или детектора теплопроводности. Нормативы для разных видов детекторов приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Нормативы поверки детекторов газовых хроматографов

Условия поверки	Норма для детекторов								
	по тепло-проводности	пламенно-ионизационного	электронно-захватного	постоянной скорости рекомбинации электронов	ионизационно-резонансного	пламенно-фотометрического	термо-ионного	термо-аэрозольного	
	150 ± 10		30 ± 10		150 ± 50				
					250 ± 10	60 ± 10	30 ± 10	50 ± 10	
Температура в термостатах колонок детектора испарителя, °С									
Расход газа-носителя, см³/мин									
Газ-носитель	Гелий или азот			Азот					
Вид дозатора, объем дозы, см³	Газовый 0,125 Микрошприц 1 · 10 ⁻³			Микрошприц 1 · 10 ⁻³					
Колонка, заполнение и обработка	Металлическая длиной 2 м, заполненная алюмогелем А = 1 (фракция 0,25...0,5 мм), обработанным 5%-ным раствором Na ₂ Сo ₃			Стекаянная длиной 1 м, заполненная хроматоном (фракция 0,125...0,16 мм), пропитанным 5%-ным раствором SE-30					
Контрольная смесь	Пропан – гелий (азот) Гептан – нонан			Линдан – гексан			Метафос – гексан		
Массовая концентрация контрольного компонента, мг/см³	(3,5...6,0) · 10 ⁻² (пропан) 3...6 (гептан)	(3,5...6,0) · 10 ⁻³ (пропан) 0,3...0,6 (гептан)	(4,0...5,0) · 10 ⁻⁵			(1,0...2,0) · 10 ⁻²			(1,0...2,0) · 10 ⁻⁴
Объемная доля контрольного компонента, %	1,9...3,3 (пропан)	(1,9...3,3) · 10 ⁻¹ (пропан)							

Для определения метрологических характеристик находят относительное среднее квадратическое отклонение σ выходного сигнала при условиях, указанных в табл. 4.7. Величину σ определяют для всех информативных параметров выходного сигнала, для которых нормируют эту характеристику: времени удерживания (t), высоты (h) и площади пика (S).

На вход хроматографа 5...10 раз подают смесь в соответствии с данными табл. 4.7 и определяют значения выходного сигнала h_i , t_i , S_i . Затем находят их средние арифметические значения h , t , S . Значения σ выходных сигналов определяют по формулам

$$\sigma_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - h)^2}{n-1}}, \quad \sigma_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t)^2}{n-1}}, \quad \sigma_S = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}},$$

где n — число наблюдений, полученное после заключения аномальных результатов наблюдений. Результаты не должны превышать значений, указанных в нормативной документации.

Для определения погрешности коэффициента деления выходного сигнала на вход усилителя вместо детектора подключают источник тока (типа ИТ-12) или напряжения (типа ИРН-64). К выходу усилителя или устройства переключения коэффициентов деления сигнала подключают соответственно измерительный прибор и устанавливают минимальный коэффициент деления сигнала M_i . На вход усилителя или устройства переключения коэффициентов деления сигнала подают соответственно ток I_i или напряжение U_i и регистрируют показание измерительного прибора $L_{1,1}$. Коэффициент деления изменяют на короткое время и затем возвращают его к исходному значению. Регистрируют показание измерительного прибора $L_{1,2}$. Операцию повторяют 5 раз и затем вычисляют среднее арифметическое значение показаний измерительного прибора L .

Значения L_i определяют при каждом значении коэффициента деления сигнала M_i . Средние арифметические значения показаний измерительного прибора вычисляют при соответствующих значениях напряжения U_i или тока I_i . Относительную погрешность коэффициента деления, %, вычисляют по формулам:

- при подаче напряжения

$$\delta M_i = \left(\frac{L_1 M_1 U_i}{L_i M_i U_1} - 1 \right) \cdot 100,$$

- при подаче тока

$$\delta M_i = \left(\frac{L_1 M_1 I_i}{L_i M_i I_1} - 1 \right) \cdot 100.$$

Полученное значение δM_i не должно превышать значение, указанное в нормативе.

Для определения изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа сначала проводят операции, указанные выше по расчету средних арифметических значений \bar{X}_1 информативных параметров выходного сигнала. Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят те же измерения и находят новые средние арифметические значения (\bar{X}_i) информативных параметров выходного сигнала.

Изменение выходного сигнала δ_i , %, за 48 ч непрерывной работы хроматографа определяют по формуле,

$$\delta_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}_1}{\bar{X}_1} \cdot 100.$$

Оно не должно превышать установленного значения.

Примечание. Необходимость непрерывной работы определяют метрологические службы, осуществляющие поверку (калибровку) хроматографа. При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы.

Результаты поверки хроматографа заносят в протокол установленной формы. Положительные результаты первичной поверки оформляют записью в паспорте, удостоверенной подписью заверителя, а периодической поверки — выдачей свидетельства по ПР 50.2.006–94.

С целью автоматизации метрологических расчетов разработана специальная программа METRO, которая входит в пакет программ для управления и математической обработки хроматографических данных. Она предназначена для работы под управлением

Windows 95/98, устанавливается, вызывается и закрывается стандартными для Windows средствами. Программа обеспечивает расчеты основных нормируемых метрологических параметров хроматографа — величин флуктуационных шумов и дрейфов нулевого сигнала детектора, среднего квадратичного отклонения времен удерживания пиков и выходного сигнала (площади пика) в соответствии с методикой поверки.

4.5.4. Поверка жидкостных хроматографов

Методологию поверки рассмотрим на примере хроматографа жидкостного микроколоночного «Милихром А-02». Поверка осуществляется согласно инструкции Э 426.100.00.00 И10, согласованной с Институтом хроматографии «ЭкоНова» в 2007 г. Периодичность поверки — 1 раз в год.

Перед проведением поверки все необходимые для этого средства поверки должны быть подготовлены к работе в соответствии с их эксплуатационной документацией, а на хроматографе должны быть выполнены подготовительные работы, указанные в инструкции.

При проведении поверки должны быть соблюдены нормальные условия применения хроматографа:

- температура окружающего воздуха, °С 0 ± 2
- относительная влажность воздуха, %..... до 80
- атмосферное давление, кПа 84...107
(630...800 мм рт.ст.)
- напряжение переменного тока,
питающего хроматограф, В — 220 ± 10 или 110 ± 5
- частота питающей сети, Гц — 50 ± 1 или 60 ± 1 .

При внешнем осмотре должны быть установлены отсутствие дефектов и повреждений, влияющих на работоспособность и приводящих к нарушению требований безопасности, производственной санитарии и охраны окружающей среды, а также целостность лакокрасочных и гальванических покрытий.

При опробовании проверяются общее функционирование хроматографа, возможность перехода из одного режима в другой, работа в режиме ручного управления и герметичность жидкостной системы.

Характеристики хроматографа определяются с помощью управляющей программы «Милихром А-02» («М-CHROM»). Время вы-

хода на режим, дрейф нулевого сигнала хроматографа, уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа определяются на имитаторе кюветы. Для этого следует отсоединить штатную кювету детектора от колонки, вынуть ее и вставить вместо нее имитатор. Режим работы устанавливают по инструкции.

Дрейф как одностороннее смещение нулевого сигнала за 1 ч работы в единицах оптической плотности (далее — е.о.п/ч) рассчитывают по формуле

$$\delta_t = 0,153 I_{\text{см}},$$

где 0,153 — коэффициент пересчета оптической плотности на реальную кювету хроматографа «Милихром А-02»; $I_{\text{см}}$ — одностороннее смещение нулевого сигнала за 1 ч., е.о.п/см.

Дрейф нулевого сигнала хроматографа должен быть не более $5 \cdot 10^{-5}$ е.о.п/ч. на имитаторе кюветы, а время выхода на режим хроматографа — 0,5 ч.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала в единицах оптической плотности определяют по формуле

$$\Delta_X = 0,153 I_{\text{max}},$$

где I_{max} — максимальная амплитуда нулевого сигнала, е.о.п/см.

Данный уровень не должен превышать $1 \cdot 10^{-4}$ е.о.п.

Поскольку в хроматограммах возможны явления отмывки колонки от результатов предыдущих экспериментов, процессы уравнивания колонки и др., данные по первым двум хроматограммам в серии не рассматривают. Математическую обработку результатов последних десяти хроматограмм серии и расчет относительного СКО выходного сигнала (v_{cp}), %, осуществляют по формулам

$$v_{\text{cp}} = \frac{\sqrt{\sum_1^3 v^2}}{3}, \quad v_j = \frac{100}{A_{j_{\text{cp}}}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{ji} - A_{j_{\text{cp}}})^2}{n-1}},$$

где n — число хроматограмм; A_{ji} — площадь j -го пика i -й хроматограммы, е.о.п./мкл (микролитры); $A_{j_{\text{cp}}}$ — среднее арифметическое

значение площади j -го пика из десяти хроматограмм, е.о.п./мкл;
 v_j — относительное СКО площади j -го пика.

Результат рассчитывается автоматически по программе METRO. Относительное СКО выходного сигнала не должно быть более 1%.

Относительное СКО времен удерживания $V_{\text{ср}}$ рассчитывается с помощью тех же экспериментальных данных, что и СКО выходного сигнала, %, по формулам

$$V_{\text{ср}} = \frac{\sqrt{\sum_1^3 V_j^2}}{3}; \quad V_{\text{ср}} = \frac{100}{T_{j\text{ср}}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_{ji} - T_{j\text{ср}})^2}{n-1}},$$

где n — число хроматограмм; T_{ji} — время удерживания j -го пика для i -й хроматограммы; $T_{j\text{ср}}$ — среднее время удерживания j -го пика по всем хроматограммам; V_j — относительное СКО времени удерживания для j -го пика.

Результат рассчитывается автоматически по программе METRO. Относительное СКО времен удерживания должно быть не более 1%.

Изменение выходного сигнала (площадь пика) за нормируемое время 8 ч непрерывной работы следует определять после проведения серии из 10 измерений.

Относительное изменение выходного сигнала (площадь пика) за нормируемое время 8 ч, непрерывной работы составит, %:

$$\delta = 100 \left(A_{(t)_{\text{ср}}} - A_{\text{ср}} \right) / A_{\text{ср}},$$

где $A_{(t)_{\text{ср}}}$ — сумма средних арифметических значений площадей трех пиков серии, полученной в конце испытаний, е.о.п./мкл; $A_{\text{ср}}$ — сумма средних арифметических значений площадей трех пиков серии, полученной в начале испытаний, е.о.п./мкл.

Значения $A_{(t)_{\text{ср}}}$ и $A_{\text{ср}}$ считаются из результатов расчетов по программе METRO. Изменение выходного сигнала хроматографа (сумма площадей трех пиков) за нормируемое время 8 ч не должно выходить за пределы $\pm 3\%$.

В случае положительных результатов поверки хроматографа при выпуске из производства, при вводе в эксплуатацию и в период эксплуатации оформляется свидетельство о поверке установленной формы и выполняется запись в формуляре на хроматограф, заверенная поверителем с нанесением поверительного клейма и даты по-

верки. При отрицательных результатах поверки оформляется извещение о непригодности установленной формы, прибор бракуется, к дальнейшей эксплуатации не допускается и направляется в ремонт.

4.5.5. Контроль качества приготовления проб для химического анализа

Химические пробы и стандартные образцы или государственные стандартные образцы (ГСО), используемые в наноизмерениях, требуют тщательного подхода в методологии их оценки.

Согласно Закону Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ от 26.06.08, анализы результатов измерений и испытаний в аналитических лабораториях должны осуществляться в соответствии с аттестованными методиками выполнения измерений. Основная цель аттестации методик — подтверждение возможности выполнения измерений в соответствии с процедурой, регламентированной в документе на методику, с характеристиками погрешности (неопределенности) измерений, не превышающими указанных в документе на эту методику.

С внедрением серии ГОСТ Р ИСО 5725—2002 под общим названием «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» одной из задач, подлежащей решению, стало установление в нормативных документах, регламентирующих методики испытаний, показателей качества (характеристик погрешности) методик. Методы оценки показателей точности, правильности и прецизионности приведены в РМГ 61—2003 (МИ 2336—2002) «Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

В рекомендации МИ 2335—2003 установлены порядок и содержание работ по внутрилабораторному (внутреннему) контролю качества результатов количественного анализа. Показатели точности, правильности и прецизионности оценивают по МИ 2336—2002.

Необходимым этапом обеспечения качества результатов анализа является контроль наличия в лаборатории условий для проведения анализа. К факторам контроля относятся:

- сроки поверки (калибровки) СИ;
- сроки аттестации испытательного оборудования;
- условия хранения и сроки годности экземпляров СО;

- условия и сроки хранения реактивов, материалов, растворов, образцов проб;
- соответствие экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости;
- стабильность градуировочной характеристики;
- качество реактивов с истекшим сроком хранения;
- условия и правила отбора проб и их доставки (при необходимости);
- качество дистиллированной воды и т.д.

Алгоритмы оценки характеристик погрешности методик анализа достаточно трудоемкие, поэтому проведение всех необходимых расчетов требует автоматизации. В [56] приведен механизм организации метрологических работ в химической аналитической лаборатории в части оценки показателей качества МВИ в лабораторно-информационной системе «Химик—аналитик». Автоматизация алгоритмов оценки показателей качества МВИ в рамках этой системы позволяет не только упростить работу и сократить время на оценивание показателей точности методик, но и сделать этот процесс прозрачным, наглядным и доступным, отразить сложные алгоритмы, приведенные в нормативных документах.

Для поверки хроматографов предпочтительны пробы ГСО, внесенные в Госреестр под определенным номером, например: ГСО раствора октафлюоронафталина в изооктане для определения предела детектирования и соотношения сигнал-шум, общей настройки, проведения метрологической аттестации и проверки эксплуатационных характеристик газовых хроматографов с масс-селективным детектором (8500—6762) или ГСО смеси растворов диметилфталата, диэтилфталата, бифенила, о-терфенила в растворе метанола для поверки жидкостных хроматографов (01050—68704).

Но нередко для конкретных моделей хроматографов приготовление контрольных растворов регламентировано в инструкции к прибору. Такие инструкции устанавливают методику приготовления растворов, предназначенных для контроля метрологических характеристик хроматографов. Как правило, содержание контрольного компонента ограничено — от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10 мг/см^3 . Относительная погрешность определения массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10%.

Для приготовления растворов используют:

- весы лабораторные общего назначения класса точности 2 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ценой деления 0,1 мг по ГОСТ 24104;
- термометр лабораторный с ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 215;
- пипетки класса точности 2 с номинальной вместимостью 1,2; 5; 10 см³ по ГОСТ 20292;
- соответствующие СО и реактивы.

Примечание. Допускается применять другие средства измерений, метрологические характеристики которых соответствуют указанным.

Процедура их приготовления следующая. Растворы готовят объемно-весовым методом. Исходные вещества, используемые для приготовления раствора, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении. Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более чем на 4 °С. Определяют массу m_1 мерной колбы. Результат записывают до первого десятичного знака. Затем в мерную колбу вносят контрольный компонент и вновь ее взвешивают — получают массу m_2 . Вычисляют массу контрольного компонента m , мг:

$$m = m_1 - m_2.$$

В колбу с контрольным компонентом вводят 20...25 см³ растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см³. Раствор также тщательно перемешивают. Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента C_i . Например, исходный контрольный раствор имеет концентрацию $C_0 = m_i / V$, где m_i — масса контрольного компонента, мг; V — объем приготовленного раствора, см³.

Растворы с содержанием контрольного компонента ($5 \cdot 10^{-5}$... 1) мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам

$$C_1 = \frac{C_0 V_1}{100}, \quad C_2 = \frac{C_1 V_2}{100}, \quad C_n = \frac{C_{n-1} V_n}{100},$$

где n — номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с концентрацией C_0 ; V_1, V_2, V_n — доля раствора с концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} , соответственно, $\text{мг}/\text{см}^3$.

Перед каждым разбавлением рассчитывают значение дополнительной доли раствора (V_1, V_2, V_n) исходя из заданного значения концентрации контрольного компонента (C_1, C_2, C_n) и концентрации разбавляемого раствора.

Контрольную смесь хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре $4\ldots 8^\circ\text{C}$. Срок хранения исходного раствора 3...5 дней, смеси меньших концентраций хранению не подлежат.

ГЛАВА 5. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ОСНОВЫ НАНОМЕТРОЛОГИИ

5.1. Основные положения

Метрологическое обеспечение наноиндустрии регламентируется единством измерений, которое гарантируется Конституцией Российской Федерации, Законом «Об обеспечении единства измерений», постановлениями Правительства и нормативными документами (ГОСТы, Правила, Рекомендации и др.).

Так же, как и в любой сфере деятельности, метрологическое обеспечение наноиндустрии базируется на «трех китах»:

1) научной основе, объединяющей принципы фундаментальной и прикладной метрологии с требованиями физики в нанодиапазоне;

2) технической основе — технических средствах измерений, работающих в нанометровом диапазоне;

3) организационной основе в виде государственных стандартов, отраслевых нормативов и стандартов предприятий, направленных на обеспечение единства наноизмерений.

Здесь организационная основа занимает одно из ведущих мест не случайно, поскольку именно грамотная организация той или иной деятельности сегодня позволяет надеяться на успех ввиду дороговизны как технического обеспечения, так и проведения самих исследований.

Организационной основой метрологического обеспечения нанотехнологии и наноиндустрии является Государственная метрологическая служба, осуществляющая государственный метрологический контроль и надзор в наиболее значимых для государства и общества сферах.

В России функции Государственной метрологической службы возложены на Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии — Ростехрегулирование и подведомственные ему организации. В их обязанности входят: обеспечение единства измерений, включая государственные испытания, с целью утверждения типа вновь произведенных или импортируемых средств измерений; надзор за состоянием и применением находящихся в эксплуатации средств измерений; обеспечение прослеживаемости пе-

редачки размера единиц физических величин в нанодиапазон всем применяемым средствам измерений; метрологическая экспертиза стандартов и иных нормативных документов; организация службы стандартных справочных данных; участие в работе международных метрологических организаций.

Нормативной основой нанометрологии и nanoиндустрии являются Государственная система стандартизации (ГСС) и государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ), организующие разработку государственных стандартов, устанавливающих требования к СИ, правила и положения метрологического обеспечения, характеристики государственных эталонов и государственных поверочных схем, методы и средства поверки, методики выполнения измерений и нормы точности измерений, проведение международных сличений эталонов, государственный надзор за состоянием и применением метрологических правил и норм, средств измерений.

На рис. 5.1 приведена структура управления ГСИ. Она насчитывает 123 государственных эталона, 339 вторичных и 62 025 рабочих эталонов, которые обеспечивают единство измерений более миллиарда рабочих средств измерений.

Федеральным законом № 139-ФЗ от 19.07.2007 г. учреждена Государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий» (РОСНАНОТЕХ). Она организована для «реализации государственной политики в сфере нанотехнологий, развития инновационной инфраструктуры в сфере нанотехнологий, реализации проектов создания перспективных нанотехнологий и nanoиндустрии» [1]. Корпорация решает эту задачу, выступая соинвестором в нанотехнологических проектах со значительным экономическим или социальным потенциалом. Финансовое участие корпорации на ранних стадиях проектов снижает риски ее партнеров — частных инвесторов. Корпорация участвует в создании объектов нанотехнологической инфраструктуры, таких как центры коллективного пользования, бизнес-инкубаторы и фонды раннего инвестирования. РОСНАНОТЕХ выбирает приоритетные направления инвестирования на основе долгосрочных прогнозов развития (форсайт), к разработке которых привлекаются ведущие российские и мировые эксперты.

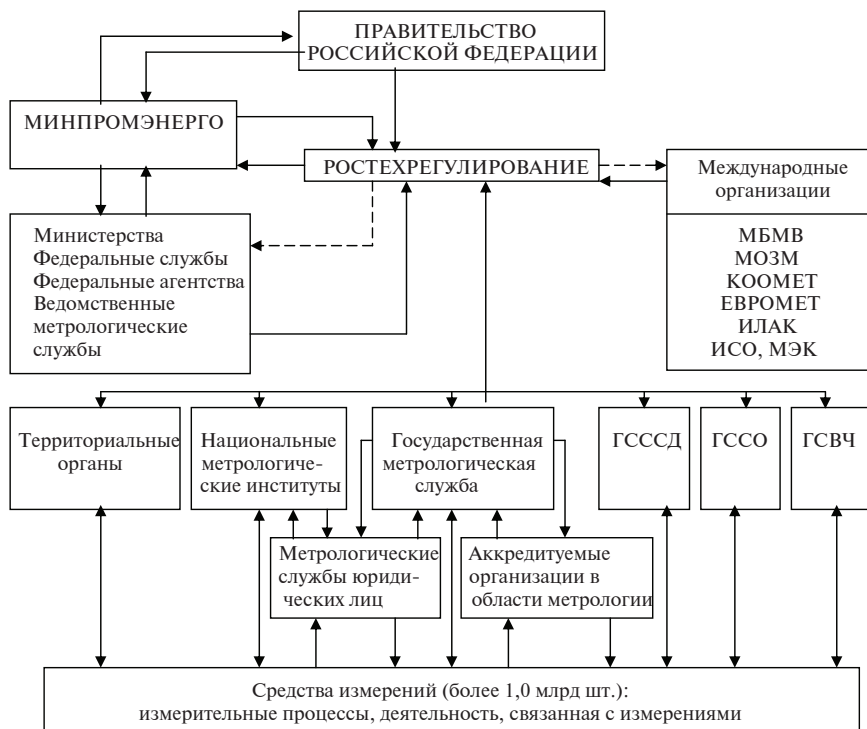


Рис. 5.1. Структура управления государственной системой измерения:
 ГСССД – Государственная служба стандартных справочных данных;
 ГССО – Государственная служба стандартных образцов состава и свойств вещества и материалов; ГСВЧ – Государственная служба времени, частоты и определения параметров вращения Земли

В задачи РОСНАНОТЕХ входят также образовательные проекты, а также сертификация, стандартизация и метрологическое обеспечение наноиндустрии. Органами управления корпорации являются наблюдательный совет, правление и генеральный директор РОСНАНОТЕХ.

Как показано выше, в настоящее время в Российской Федерации проводится государственная научно-техническая политика в сфере нанотехнологий в виде Федеральной целевой программы «Развитие

инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» (ФЦП).

Направление № 3 ФЦП «Развитие методической составляющей инфраструктуры наноиндустрии» предусматривает комплекс мер по метрологическому обеспечению и оценке соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии. Это и подтверждение метрологических характеристик эталонных средств измерений, и сличение их с международными, вплоть до взаимного признания результатов калибровок, и разработка методик и средств измерений.

В соответствии с ФЦП Ростехрегулирование приказом № 2266 от 29.06.09 организовало Центр метрологического обеспечения (ЦМО) и оценки соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии. Его отделения в федеральных округах будут действовать на базе наиболее продвинутых центров стандартизации и метрологии, а в дальнейшем и на базе специальных высокооснащенных аккредитованных лабораторий. Исполнительным директором Центра назначен директор ФГУП ВНИИОФИ, а ФГУП ВНИИМС поручено обеспечить нормативно-методическое сопровождение работ по созданию и функционированию ЦМО. Предполагается оснастить отделения Центра уникальным метрологическим оборудованием. Учитывая его высокую стоимость, работать эта структура должна по принципу центров коллективного пользования.

Таким образом, цель создания и функционирования ЦМО – координация деятельности в области обеспечения единства измерений в наноиндустрии и оказание услуг научным организациям, вузам в области метрологии, стандартизации, подтверждения соответствия (сертификации) и аккредитации, эффективного использования имеющихся в Центре высокоточных и эталонных средств измерений, аналитического, измерительного, диагностического и испытательного оборудования при проведении исследований.

На начало 2009 г. в России организовано 290 нанопредприятий. Из них 161 расположено в Центральном федеральном округе (ЦФО), 113 из которых находятся в Москве, а 26 – в Московской области. Таким образом, ЦФО составляет ядро наноиндустрии в Российской Федерации.

Метрология и стандартизация определяют в сфере наноиндустрии единую терминологию, регламентируют методики проведения измерений и испытаний, устанавливают критерии соответ-

ствия, качества и безопасности нанообъектов, наноматериалов и иной нанотехнологической продукции.

Примерные направления работ:

- физические основы нанометрологии;
- методы и инструменты измерений свойств и характеристик нанообъектов и наноматериалов;
- экспресс-методы регистрации электрических, оптических, магнитных, акустических и других полей наноразмерных объектов;
- измерительные комплексы для контроля электрофизических, оптических и цветовых характеристик полупроводниковых светолучающих структур и приборов;
- сверхвысоковакуумные комплексы, зондовые нанолaborатории, сканирующие зондовые микроскопы для исследования наноматериалов и наноинженерии;
- методики оценки безопасности производства и использования нанотехнологической продукции, включая электронную технику, строительные материалы, пищевые продукты, биологически активные пищевые добавки, парфюмерно-косметическую продукцию, медицинские препараты;
- разработка и совершенствование системы эталонных мер, тест-объектов и стандартных образцов состава, структуры и свойств нанообъектов и наносистем, а также унифицированных методик испытаний, поверки и калибровки средств измерений;
- создание нормативно-методической базы, регулирующей вопросы обеспечения безопасности производства и применения нанотехнологической продукции, гармонизация этой базы с требованиями международных стандартов;
- разработка системы оценки и подтверждения соответствия нанообъектов и наноматериалов международным стандартам;
- создание комплексов неразрушающей диагностики и контроля качества нанотехнологических изделий;
- проведение токсикологических исследований, охватывающих стадии получения, использования и утилизации наноматериалов и иной нанотехнологической продукции;
- разработка стандартов безопасности производства наноматериалов и иной нанотехнологической продукции для окружающей среды (предельно допустимой концентрации для воды водоемов, атмосферного воздуха);

- создание и организация ведения регистра наночастиц и наноматериалов в рамках «Федерального регистра потенциально опасных химических и биологических веществ».

В соответствии с решением Координационного совета ФЦП определены задачи ЦМО:

- разработка метрологического обеспечения нанотехнологий и продуктов наноиндустрии;
- разработка методик выполнения измерений, проверок, калибровок и испытаний средств измерений, используемых в наноиндустрии;
- разработка методических материалов по оценке и подтверждению соответствия продукции и технологий наноиндустрии;
- гармонизация отечественной нормативно-методической базы с требованиями международных стандартов в области обеспечения безопасности создания и применения объектов наноиндустрии.

Структура Центра метрологического обеспечения приведена на рис. 5.2, а структура некоторых его отделений — на рис. 5.3 и 5.4.

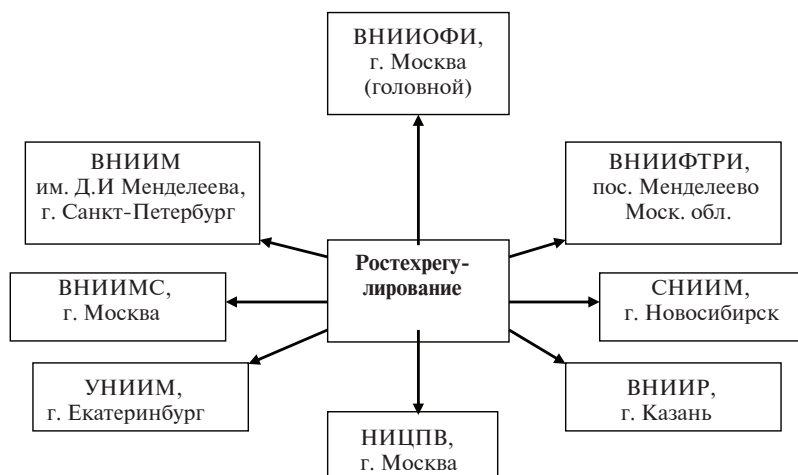


Рис. 5.2. Структура Центра метрологии, стандартизации и сертификации в наноиндустрии



Рис. 5.3. Структура отделения стандартизации и нормативного обеспечения наноиндустрии

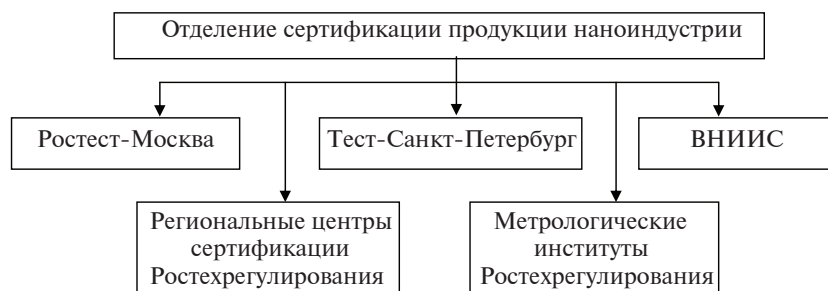


Рис. 5.4. Структура отделения сертификации продукции наноиндустрии

К настоящему времени в России сложилась сеть головных организаций в сфере наноиндустрии (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Головные организации национальной нанотехнологической сети

Организация	Область деятельности
ФГУП «Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина» (Роспром)	Наноэлектроника
ГОУ высшего профессионального образования «Московский государственный институт электронной техники (технический университет)» (Рособр)	Наноинженерия

Окончание табл. 5.1

Организация	Область деятельности
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (Росатом)	Функциональные наноматериалы для энергетики
ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша» (Роскосмос)	Функциональные наноматериалы для космической техники
ФГУ РНЦ «Курчатовский институт» (Роснаука)	Нанобиотехнологии
ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» (Роснаука)	Конструкционные наноматериалы
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (Роспром)	Композитные наноматериалы
ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики» (ФСТЭК России)	Нанотехнологии для систем безопасности
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений (ВНИИОФИ, Ростехрегулирование)	Метрологическое обеспечение, стандартизация и сертификация nanoиндустрии

Изложенное позволяет сформулировать основные задачи метрологического обеспечения, стандартизации и сертификации в области нанотехнологий в Российской Федерации:

- определение для каждого института специализации и области своей деятельности в nanoиндустрии;
- разработка структуры и состава эталонной базы в рамках своей специализации для метрологического обеспечения работ в nanoиндустрии;
- разворачивание работ по разработке и созданию эталонных средств в области nanoиндустрии;
- разработка на период до 2012 гг. укрупненного плана по разработке нормативных документов, необходимых для функционирования системы обеспечения единства измерений, стандартиза-

ции, сертификации (подтверждению соответствия) и аккредитации в наноиндустрии;

- активное взаимодействие с научными организациями и вузами, проводящими исследования в области наноиндустрии.

Приведенные задачи отрасли в целом определяют и задачи в области метрологического обеспечения в наноиндустрии (рис. 5.5).

Для решения задач должны быть выполнены основные функции Центра метрологии, стандартизации и сертификации:

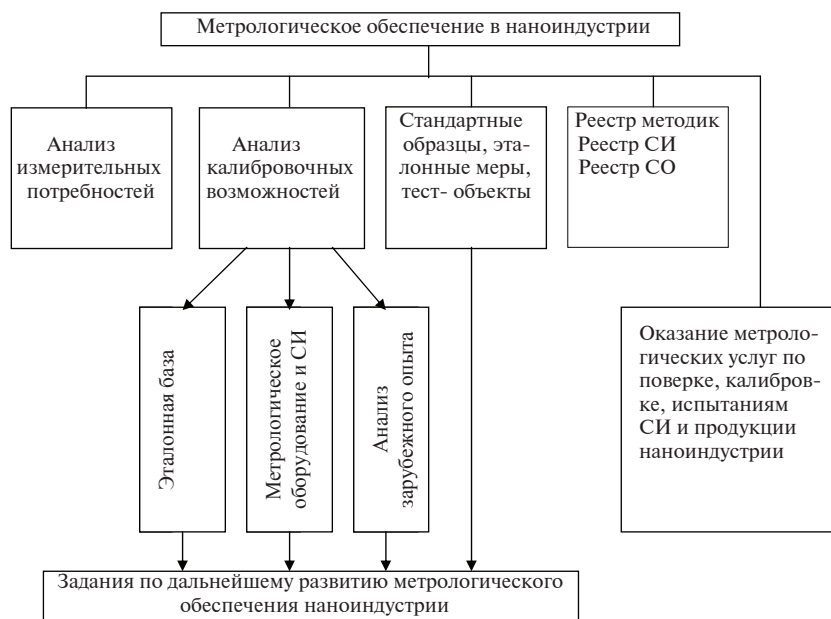


Рис. 5.5. Основные задачи в области метрологического обеспечения

- оснащение заинтересованных организаций эталонными и высокоточными средствами измерений;
- проведение высокоточных измерений и решение измерительных задач в интересах организаций;
- разработка рекомендаций по выбору средств измерений для заинтересованных организаций;
- сертификация, испытания, поверка и калибровка средств измерений для заинтересованных организаций;

- разработка и аттестация методик выполнения измерений;
- метрологическая экспертиза технических решений и нормативных документов;
- методическая и организационно-техническая помощь по созданию и функционированию метрологических служб;
- аккредитация метрологических служб на право поверки, калибровки средств измерений и методик выполнения измерений;
- подготовка специалистов-метрологов для отраслей nanoиндустрии.

5.2. Стандартизация и сертификация в nanoиндустрии

Метрологическое обеспечение nanoиндустрии теснейшим образом взаимосвязано с ее стандартизацией и сертификацией. Это же следует и из рассмотренных выше основных задач и функций Центра метрологии, стандартизации и сертификации. Стандартизация позволяет формализовать требования к технологическим процессам и продукции, а метрология обеспечивает объективный контроль за производственными процессами и оценкой соответствия произведенной продукции.

По мнению директора ФГУ «Тест-Санкт-Петербург» В.В. Окрепилова [4], до настоящего времени значение метрологии и стандартизации в сфере нанотехнологий освещалось недостаточно. Поэтому нормативное и метрологическое обеспечение этой отрасли отстает. А ведь именно стандартизация является общепризнанным инструментом упорядочения любой деятельности. Поэтому в последние несколько лет заметно активизировались работы по стандартизации в области нанотехнологий как на национальных, так и на международных уровнях.

Первоочередными направлениями в стандартизации нанотехнологий в настоящее время признаются: терминология, методы измерений и испытаний, качество и безопасность, совместимость и взаимодействие.

Россия также начала работы по стандартизации в области нанотехнологий, однако интенсивность этой деятельности пока отстает от зарубежных стран с активно развивающимися нанотехнологиями. На сегодня в России принято только семь стандартов [8–13], связанных с методами поверки и калибровки средств измерений, используемых в nanoиндустрии.

В области стандартизации программа ФЦП предусматривает гармонизацию национальных стандартов с требованиями международных стандартов в сфере нанотехнологий и обеспечения безопасности создания и применения объектов наноиндустрии. Работу по реализации этой программы необходимо проводить при тесном взаимодействии с международными организациями, осуществляющими деятельность в области стандартизации и обеспечения единства измерений: Международной организацией по стандартизации, Международной электротехнической комиссией, Международной организацией законодательной метрологии, Международным бюро мер и весов.

Программой предусмотрено финансирование работ по метрологическому обеспечению и стандартизации нанотехнологий на 2008–2010 гг. в объеме 1,5 млрд рублей. Этого финансирования недостаточно для преодоления отставания России в области метрологического обеспечения и стандартизации нанотехнологий и реализации их опережающего развития. Необходим объем финансирования не менее 3–4 млрд рублей.

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

- отсутствие единой терминологии и системной классификации нанопродукции и наноматериалов;
- низкая интенсивность разработки национальных стандартов, ограниченность объема и низкие темпы пополнения фонда стандартов и нормативных документов в области нанотехнологий;
- недостаточный объем научных исследований и нехватка профессиональных кадров для проведения работ по стандартизации нанотехнологий, недостаточное финансирование;
- низкая активность разработчиков стандартов и технических комитетов по стандартизации в части создания и применения нанотехнологий.

Не менее важно наличие системы сертификации в сфере наноиндустрии. Система сертификации НАНОСЕРТИФИКА создана корпорацией РОСНАНОТЕХ и зарегистрирована Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии в едином реестре систем добровольной сертификации 28 мая 2008 г. Задачи системы сертификации НАНОСЕРТИФИКА – это оценка и подтверждение качества продукции наноиндустрии, производимой и распространяемой в Российской Федерации (в том числе в рам-

ках проектов, поддерживаемых РОСНАНОТЕХ); предупреждение действий, вводящих в заблуждение пользователей нанопродукции; недопущение на рынок продукции наноиндустрии, которая может причинить вред пользователям или содержит потенциальную угрозу здоровью пользователя и окружающей среде; развитие рынка качественной нанопродукции в России; содействие производству и экспорту отечественной конкурентоспособной продукции наноиндустрии.

Система сертификации НАНОСЕРТИФИКА была организована корпорацией в первую очередь для обеспечения возможности сертификации продукции, создаваемой в рамках инвестиционных проектов РОСНАНОТЕХ. Динамичное развитие рынка наноиндустрии России требует, чтобы система НАНОСЕРТИФИКА была готова оценивать и подтверждать соответствие любой другой продукции наноиндустрии, реализуемой в Российской Федерации, с целью защиты потребителей от недобросовестных производителей, как российских, так и зарубежных, обеспечения качества создаваемых наноматериалов, нанотехнологий и продукции с использованием наноматериалов.

23 октября 2008 г. система сертификации продукции наноиндустрии НАНОСЕРТИФИКА объявила о начале своей работы. В соответствии с заявленными целями в качестве основного объекта деятельности она рассматривает отечественную и зарубежную продукцию наноиндустрии и ее соответствие требованиям технических регламентов, стандартов, сводов правил или иных документов, что может быть подтверждено при сертификации. Наряду с этим объектами сертификации являются технологии наноиндустрии, системы менеджмента качества предприятий, системы экологического менеджмента, а также системы охраны труда и предупреждения профессиональных заболеваний. Система НАНОСЕРТИФИКА самостоятельна и открыта для участия в ней предприятий и организаций, независимо от их формы собственности и принадлежности.

Корпорация в рамках системы сертификации обеспечивает:

- подтверждение соответствия продукции и технологий наноиндустрии;
- поддержку принятия решений при экспертизе инвестиционных проектов и их реализации с наименьшими рисками;
- оценку соответствия продукции заявленным характеристикам и параметрам безопасности, гарантии и качества нанопродукции на всех стадиях производства и потребления;

- подтверждение соответствия предприятий и объектов наноиндустрии международным требованиям безопасности производства и использования продукции наноиндустрии, а также содействие формированию через выданные сертификаты соответствия положительного общественного мнения о надежности и безопасности нанопродукции и нанотехнологий;

- сертификацию систем менеджмента качества предприятий, работающих в наноиндустрии (ISO 9000);

- сертификацию систем экологического менеджмента предприятий, работающих в наноиндустрии (ISO 14000).

Как отметил руководитель сертификационного центра РОСНАНО В.В. Иванов, «сеть испытательных центров, которые будут сотрудничать с системой сертификации НАНОСЕРТИФИКА, пока формируется. В ближайшее время удостоверение на проведение испытаний получают первые 13 аккредитованных лабораторий, но в перспективе в систему войдут сотни центров. В связи с этим у нас есть острая необходимость в квалифицированных кадрах в области сертификации и метрологии, и поэтому организация серии тематических школ «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии» на регулярной основе полностью оправдана» [41].

По данным В.М. Лахова [40], актуальность метрологического обеспечения нанотехнологий, включающего обеспечение единства измерений и оценку соответствия продукции наноиндустрии, можно иллюстрировать следующим примером: нанотрубки, изготавливаемые в г. Зеленограде, покупаются по 100 долларов за грамм, а после метрологической экспертизы и сертификационных испытаний эта же продукция продается в десятки раз дороже (5000 долларов). Поэтому крайне важно развивать метрологическую составляющую инфраструктуру наноиндустрии, чтобы эта часть дохода оставалась у отечественного производителя. Ведущие страны в области нанотехнологий, помимо скоординированных программ развития нанотехнологий, разрабатывают программы и проекты развития системы обеспечения единства измерений, стандартизации и создания на их базе системы оценки соответствия продукции наноиндустрии, что очень важно для развития рынка нанотехнологий. Нам также необходимо иметь собственную, признаваемую международным бизнес-сообществом систему метрологического обеспечения и созданную на ее базе систему оценки

соответствия продукции наноиндустрии. Этими задачами занимаются: в США — Национальный институт стандартов (National Institute of Standards and Technology — NIST), имеющий крупные отделения, специализирующиеся на исследованиях в области фундаментальных и прикладных проблем в области метрологического обеспечения наноиндустрии; в Англии — Национальная физическая лаборатория (National Physical Laboratories — NPL) ; в Германии — Федеральный физико-технический институт (Physikalisch-Technische Bundesanstalt — PTB), а также национальные метрологические институты Японии, Китая, Кореи, Италии и других стран. Объем финансирования этих работ составляет от 20 % (в Евросоюзе) до 50 % (в Японии) объема средств, вкладываемых в развитие нанотехнологий.

5.3. Цели и задачи регионального отделения ЦМО

К настоящему времени разработаны документы по организации региональных отделений ЦМО по федеральным округам России. Например, функции регионального отделения ЦМО в Центральном федеральном округе (РО ЦМО ЦФО) возложены на ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП ВНИИМС). В своей деятельности РОЦМО руководствуется российским законодательством, нормативными актами Правительства Российской Федерации, государственной корпорации РОСНАНОТЕХ, Ростехрегулирования, уставными документами ЦМО.

Задачами регионального отделения ЦМО в своем федеральном округе являются: объединение и координация усилий ученых, технологов, испытателей, метрологов и стандартизаторов при проведении работ по выполнению заданий и проектов по созданию продукции наноиндустрии и нанотехнологий; обеспечение метрологического сопровождения на всех стадиях их разработки, создания, испытаний и внедрения; эффективное использование в этих работах эталонной базы страны и уникального измерительного и испытательного оборудования; обеспечение необходимых условий оценки соответствия этой продукции и признания ее результатов на международном уровне для повышения конкурентоспособности продукции наноиндустрии Российской Федерации.

Для достижения этих целей региональному отделению ЦМО предстоит выполнение следующих задач, основными из которых являются:

- создание необходимого и достаточного уровня метрологического обеспечения на предприятиях наносети региона, и прежде всего комплекса эталонов в области измерений в нанометровом диапазоне, а также стандартных образцов наноматериалов, в том числе на базе государственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов;
- организационное и методическое обеспечение работ по оценке соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии в регионе;
- координация работ по стандартизации параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, подлежащих измерениям;
- обеспечение информационно-аналитической поддержки работ в области нанотехнологии;
- создание и ведение информационных фондов и автоматизированных баз данных по вопросам метрологического обеспечения, измерительных и калибровочных возможностей, стандартизации параметров и характеристик материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологии, по оценке соответствия нанотехнологии и продукции наноиндустрии с целью обеспечения этой информацией предприятий наносети региона.

5.4. Управление деятельностью регионального отделения ЦМО

Управление деятельностью и структуру регионального отделения ЦМО рассмотрим на примере Центрального федерального округа.

Исполнительная дирекция отделения создана на базе ФГУП ВНИИМС для осуществления общего руководства практической деятельностью регионального отделения. Здесь же функционирует организационно-методический центр, обеспечивающий проведение работ по всем направлениям деятельности отделения. В работах РО ЦМО принимают участие отдельные научные подразделения ФГУП ВНИИМС, в соответствии с их специализацией в части выполнения конкретной тематики в области нанотехнологий, а также организации Ростехрегулирования, в том числе ЦСМ данного региона, метрологические институты и центры. Последние дополняют возможности ФГУП ВНИИМС в соответствии со своей специализацией. При этом включаемые в число участников отделения ЦМО институты могут территориально располагаться в других федеральных округах.

Кроме того, ставка делается на:

- предприятия наносети региона, имеющие аккредитованные измерительные, калибровочные, поверочные и/или испытательные лаборатории;
- группы организаций и объединений – центры коллективного пользования уникального оборудования, лаборатории и кафедры вузов, которые существенно могут помочь в решении задач отделения;
- органы по аккредитации и сертификации, специализирующиеся на работах в области наноиндустрии.

Конкретные организации включаются в состав регионального отделения ЦМО на основе подписанного с ним соглашения о сотрудничестве.

Координирующим и консультативно-совещательным органом, постоянно действующим при региональном отделении ЦМО, является Научно-методический совет, в состав которого входят представители Ростехрегулирования, ФГУП ВНИИМС и других участников отделения.

Совет рассматривает перспективы работ по важнейшим направлениям деятельности отделения, разрабатывает общие подходы и принципы проведения работ, рассматривает проекты организационно-методических документов и принимает соответствующие рекомендации, создает условия для взаимодействия организаций и предприятий в рамках регионального отделения ЦМО. В структуру Совета входят несколько специализированных секций в соответствии с возложенными на отделение задачами.

Функции технического секретариата Совета выполняет исполнительная дирекция и ее подразделение, обеспечивающее организационно-методические работы деятельности отделения.

Вопросы численности совета, представительства в нем, порядок назначения его председателя, структура и порядок работы определяются Положением о научно-методическом совете, утверждаемым Ростехрегулированием.

Региональному отделению ЦМО в лице его исполнительной дирекции предоставляется право в необходимых случаях привлекать к выполнению соответствующих работ внешних консультантов, системных и технических экспертов.

Региональное отделение ЦМО (рис. 5.6) в своей деятельности подотчетно Ростехрегулированию, ЦМО (ФГУП ВНИИОФИ) и

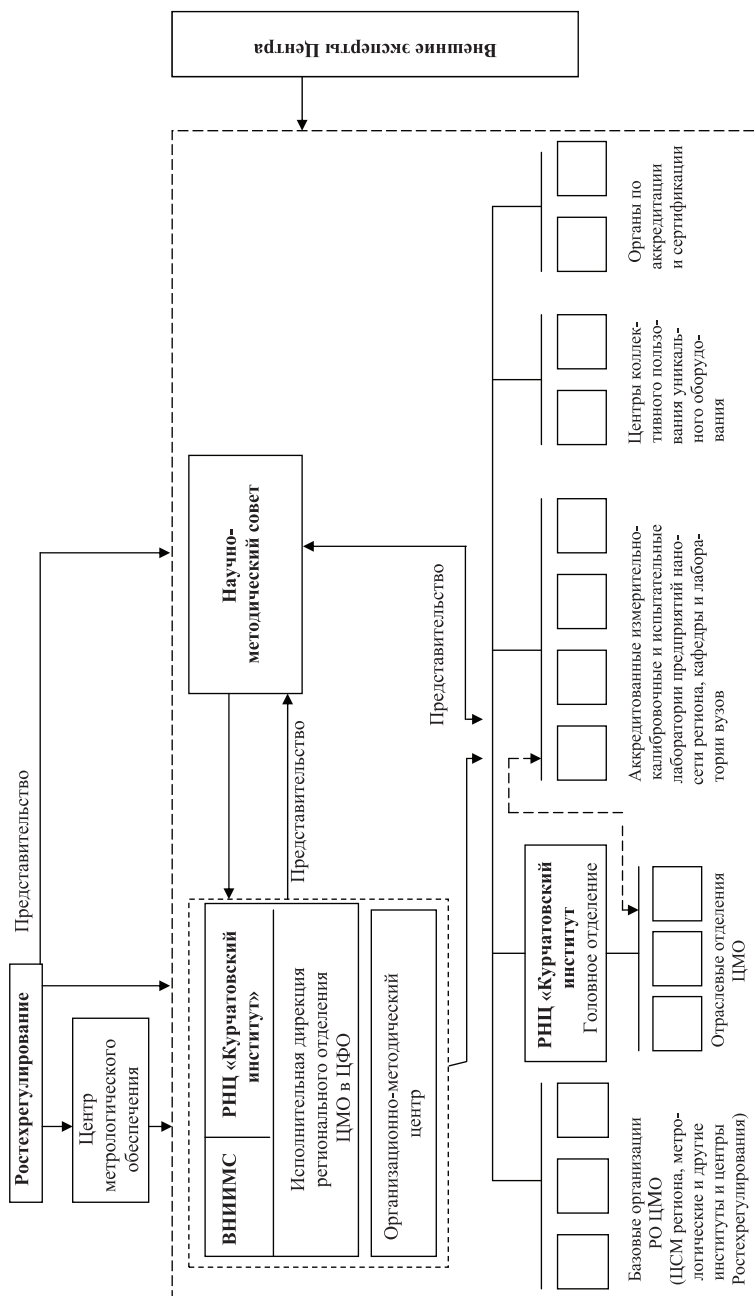


Рис. 5.6. Региональное отделение ЦМО и оценки соответствия нанотехнологии и продукции наноиндустрии в Центральном федеральном округе

контролируется соответствующими структурами ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» по развитию методической составляющей инфраструктуры наноиндустрии (координационный совет, рабочая группа, секция), а по общим организационным и методическим вопросам деятельности взаимодействует с ЦМО на базе ФГУП ВНИИОФИ и руководствуется его уставными документами.

Общее руководство работой регионального отделения ЦМО осуществляет формируемая ФГУП ВНИИМС и головной научной организацией РНЦ «Курчатовский институт» исполнительная дирекция отделения, которая согласно Программе по координации работ в области нанотехнологий и наноматериалов обеспечивает:

- планирование, координацию и контроль хода выполняемых работ;
- заключение от имени отделения соответствующих хозяйственных договоров;
- взаимодействие с организациями — участниками отделения с учетом положений соглашения о сотрудничестве;
- подготовку предложений по рассмотрению на заседаниях Научно-методического совета и его секциях научных и организационно-методических проблем деятельности отделения и реализацию рекомендаций Совета, а также ведение его технического секретариата;
- контроль наличия и соблюдения соответствующих требований к системам управления качеством в рамках отделения;
- подготовку годовых отчетов о деятельности регионального отделения ЦМО.

При региональном отделении ЦМО организуется Научно-методический совет. Он является консультативно-совещательным органом и его решения имеют рекомендательный характер. Структура Совета приведена на рис. 5.7.

Структура и персональный состав Совета утверждаются Ростехрегулированием. Для обеспечения оперативного принятия решений между заседаниями Совета создается президиум, состоящий из председателя, его двух заместителей, представляющих ВНИИОФИ и головное отраслевое отделение ЦМО (РНЦ «Курчатовский институт»), ответственного секретаря и пяти членов совета.

В задачи Совета входят рассмотрение всего комплекса вопросов по развитию методической составляющей инфраструктуры на-

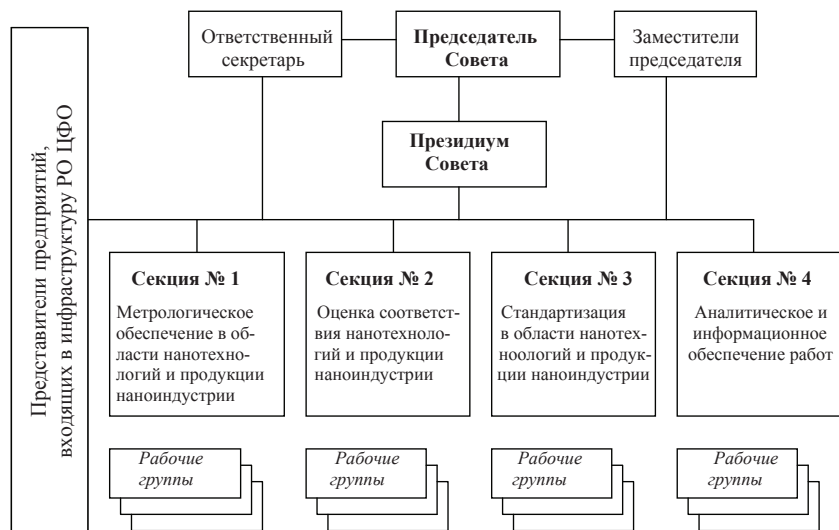


Рис. 5.7. Структура Научно-методического совета регионального отделения ЦМО и оценки соответствия нанотехнологии

ноиндустрии, разработка подходов, рекомендаций и решений по обеспечению метрологического сопровождения выполняемых организациями и предприятиями наносети региона конкретных работ по созданию технологий и продукции наноиндустрии, по эффективному использованию в указанных работах эталонной базы страны, уникального измерительного и испытательного оборудования, стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, а также по обеспечению необходимых условий для оценки продукции наноиндустрии.

Для выполнения этих задач Совет организует работы и рассматривает:

- актуальные задачи, техническую политику и перспективы развития методической составляющей инфраструктуры наноиндустрии в регионе;
- результаты анализа состояния работы наносети региона и важнейшие задачи в области метрологического обеспечения, стандартизации и оценки соответствия технологий и продукции наноиндустрии;

- результаты анализа имеющегося у организаций и предприятий региона уникального измерительного оборудования и предложения по его эффективному использованию в режиме коллективного применения;
- методические рекомендации по оценке измерительных и калибровочных возможностей предприятий и организаций, входящих в состав отделения, и предложения по проведению необходимых мероприятий по обеспечению их взаимного и международного признания;
- состояние в регионе работ по аккредитации измерительных, калибровочных и испытательных лабораторий и рекомендации по разработке и применению общих принципов проведения этих работ;
- основные направления работ по стандартизации параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур, подлежащих измерениям, и состояние этих работ в регионе;
- результаты анализа состояния и предложения по изучению и внедрению международного опыта работ в области нанотехнологий и их метрологического обеспечения;
- предложения по совершенствованию системы информационного обеспечения организаций и предприятий — участников отделения ЦМО;
- состояние в организациях и предприятиях — участниках регионального отделения ЦМО системы управления качеством продукции и разработка общих принципов оценки эффективности этой системы;
- предложения по совершенствованию структуры и деятельности регионального отделения ЦМО, а также взаимодействию его участников;
- проекты организационно-методических рекомендаций и других документов по деятельности отделения.

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

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

обеспечения единства измерений параметров нанообъектов зависят от того, насколько эффективно работает механизм постоянного изучения измерительных задач, проводятся анализ измерительных и калибровочных потребностей в сфере нанотехнологий, сопоставления их с имеющимися калибровочными возможностями, а также выработки обоснованных требований к эталонной базе, системе эталонных мер и стандартных образцов, необходимости создания новых методик выполнения измерений, испытаний, поверки и калибровки средств измерений. При этом очень важно не только проводить мероприятия по модернизации существующих и разработке новых эталонов в рамках ведомственной целевой программы «Эталоны России», но и обеспечивать участие в международных сличениях российских эталонов с аналогичными национальными эталонами ведущих стран мира, добиваться международного признания измерительных и калибровочных возможностей России в сфере nanoиндустрии.

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

В сфере нанотехнологий Россия ведет работы в области стандартизации, однако их интенсивность пока еще отстает от интенсивности стандартизации стран с наиболее активно развивающейся nanoиндустрией. Междисциплинарный характер нанотехнологий, различная терминология, разные технологические и измерительные подходы и методы, используемые в различных отраслях, обусловили важность стандартизации, без адекватного развития которой выход нанопродукции на рынок будет закрыт. Планы национальной стандартизации должны включать в себя разработку национальных стандартов по общим вопросам метрологического обеспечения nanoиндустрии (в том числе по терминологии), эталонным материалам и стандартным образцам в области nanoиндустрии,

аттестации испытательного оборудования, методикам поверки (калибровки) конкретных средств измерений, применяемых в нанотехнологиях, а также национальных стандартов на нанопroduкцию, определенную как приоритетную (стандарты общих технических условий, стандарты общих технических требований, стандарты технологических процессов). При накоплении достаточных объемов требований к обеспечению безопасности нанотехнологий и продукции наноиндустрии необходимо разработать комплекс соответствующих технических регламентов.

Исключительно важным является активное участие российских специалистов в работе международных организаций по стандартизации в сфере нанотехнологий (ИСО ТК 229, МЭК и др.), без чего просто невозможно создать стройную систему нормативно-правовых и нормативно-методических документов, гармонизированную с требованиями международных стандартов. Это создаст условия для выхода на внешний рынок продукции отечественной наноиндустрии.

В области обеспечения безопасности использования нанотехнологий и продукции наноиндустрии, а также оценки и подтверждения ее соответствия необходимо отметить, что, по мнению экспертов, стратегия развития нанотехнологий сопоставима с атомным проектом не только по важности своих потенциальных прогрессивных достижений, но и по значимости потенциально опасных факторов, связанных с использованием некоторых видов нанотехнологий и наноматериалов. Именно поэтому вопросы безопасности в сфере нанотехнологий заслуживают отдельного рассмотрения. Под обеспечением безопасности при создании и применении нанотехнологий и наноматериалов понимается комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на разработку системы гарантированной безопасности людей как на объектах наноиндустрии, так и при использовании наноматериалов и продукции на их основе, а также безопасную утилизацию отходов наноиндустрии.

5.5. Направления работ в области нанометрологии

Основные направления работ включают:

- анализ возможностей и потребностей организаций и предприятий наносети региона в работах по метрологическому обеспечению, стандартизации и оценке соответствия;

- проведение системных исследований по повышению эффективности деятельности метрологических служб организаций и предприятий наносети региона;
- анализ имеющегося у организаций и предприятий региона уникального измерительного и испытательного оборудования и осуществление мер по его эффективному использованию на основе коллективного применения;
- разработку методов и средств обеспечения единства, достоверности и прослеживаемости измерений параметров наноструктурных объектов, материалов и нанотехнологий;
- проведение комплекса работ по модернизации и совершенствованию существующих прецизионных средств измерений путем значительного повышения точности характеристик воспроизведения и передачи единиц величин, используемых в области нанотехнологий, а также по созданию новых эталонных измерительно-технологических комплексов, необходимых для обеспечения единства измерений в области нанотехнологии, разработке методов создания и аттестации стандартных образцов веществ и наноматериалов, эталонных мер и тест-объектов для калибровки средств измерений в сфере nanoиндустрии;
- мониторинг измерительных, калибровочных и сертификационных возможностей и потребностей региональной наносети и обмен информацией с другими региональными отделениями ЦМО;
- проведение работ по международному признанию измерительных и калибровочных возможностей аккредитованных лабораторий, а также результатов оценки соответствия;
- участие в аккредитации метрологических служб организаций и предприятий на техническую компетентность по выполнению метрологических работ и услуг, измерительных и калибровочных лабораторий, а также в сертификации системы менеджмента качества предприятий с учетом требований стандарта ИСО/МЭК 17025;
- мониторинг потребностей региональной наносети в стандартизации параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, подлежащих измерениям;
- разработку стандартизованных методик выполнения измерений, поверки, калибровки и испытаний средств измерений, а также измерительного контроля параметров и свойств наноструктурных объектов и материалов;

- формирование информационных фондов, создание специализированных баз данных и обеспечение системы обмена информацией между организациями, входящими в состав региональной нанотехнологической сети, а также между другими региональными отделениями ЦМО;
- сертификацию экспертов-метрологов, участвующих в работах по метрологическому обеспечению, стандартизации и оценке соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии;
- подготовку и публикацию в отечественных и зарубежных журналах результатов работ, выполненных в региональном отделении ЦМО, организацию и участие в российских и международных выставках и экспозициях, подготовку рекламных материалов;
- проведение отбора и обучение специалистов из числа выпускников высших и средних учебных заведений, в том числе в аспирантуре, организация стажировок в метрологических институтах и региональных центрах стандартизации, метрологии и сертификации.

5.6. Организация исследований и кадровое обеспечение наноиндустрии

За Министерством образования и науки Российской Федерации закреплены функции по выработке государственной политики, нормативно-правовому регулированию и кадровому обеспечению в сфере нанотехнологий. С целью реализации указанных функций Министерство осуществляет координацию исследований и разработок в сфере нанотехнологий, определяя приоритетные направления развития нанотехнологий и наноматериалов, ресурсного обеспечения форм межведомственного взаимодействия в сфере нанотехнологий; организует широкомасштабные фундаментальные исследования по перспективным направлениям науки, определяющим прогресс в области нанотехнологий и наноматериалов, а также долгосрочную государственную поддержку прикладных исследований, направленных на коммерциализацию разработок; определяет порядок проведения межведомственной независимой экспертизы НИОКР в сфере нанотехнологий.

Кроме того, в целях обеспечения формирования кадровой базы для сферы нанотехнологий за Министерством закрепляется полномочие по самостоятельному принятию федеральных государственных образовательных стандартов, в том числе в части подготовки

кадров для сферы нанотехнологий, федеральных государственных требований к структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (за исключением докторантуры) и основной общеобразовательной программы дошкольного образования и условиям ее реализации, а также к минимуму содержания дополнительной профессиональной образовательной программы и уровню профессиональной переподготовки.

Подготовка кадров для организаций—участников ФЦП призвана решать две важнейшие задачи:

1) подготовку молодых специалистов и аспирантов на базе ведущих вузов;

2) повышение квалификации работающих специалистов за счет переподготовки и организации их стажировок в научно-образовательных центрах при ведущих метрологических институтах как в России, так и за рубежом.

Финансирование образовательных проектов осуществляется также и корпорацией РОСНАНОТЕХ. В 2008—2010 гг. корпорация планирует запуск пилотных образовательных проектов, направленных в первую очередь на подготовку и переподготовку специалистов, необходимых для достижения целей инвестиционных проектов в сфере нанотехнологий.

В 2009 г. в корпорацию поступили заявки из ведущих вузов страны на реализацию восьми пилотных проектов. В частности, заявка на проект «Международная магистерская образовательная программа «Нанодиагностика, метрология, стандартизация и сертификация продукции нанотехнологий и nanoиндустрии» (Московский институт стали и сплавов и Московский физико-технический институт)» прошла внутрикорпоративные экспертные процедуры и получила положительные заключения внешних экспертов.

Корпорацией ведется также работа с заявителями инновационных проектов: ОАО Научно-производственным предприятием «Квант» и Институтом новых углеродных материалов и технологий по подготовке специалистов для команд—исполнителей инвестиционных проектов.

Схема реализации подготовки кадров и повышения их квалификации в области метрологического обеспечения, стандартизации и подтверждения соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии приведена на рис. 5.8.

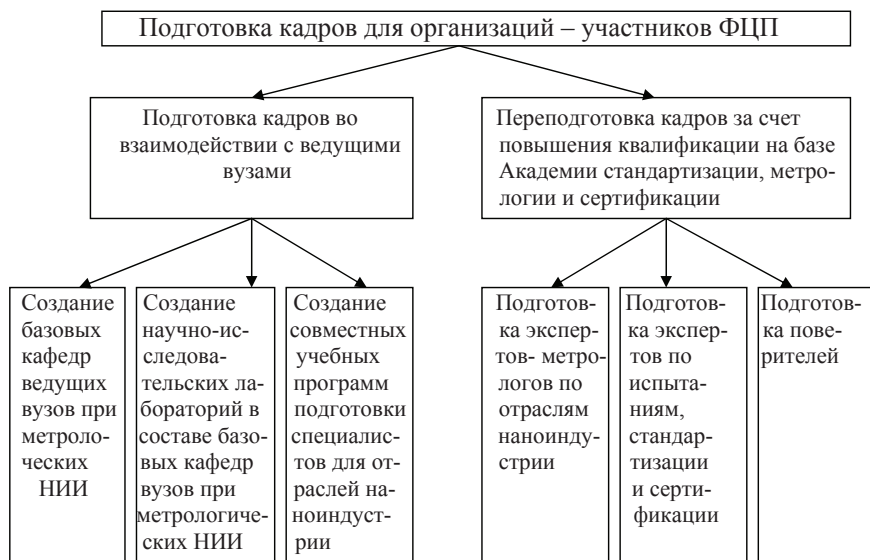


Рис. 5.8. Схема реализации подготовки кадров и повышения их квалификации в области наноиндустрии

Сформированы рабочие группы правительственного совета по направлениям: «Стратегия развития наноиндустрии (кадровая и научная составляющая)», «Новая продукция наноиндустрии и экономические перспективы развития наноиндустрии» и «Нормативно-правовая база развития нанотехнологий». В рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» на базе российских вузов будет создано 39 научно-образовательных центров (НОЦ). Сегодня 27 российских вузов имеют лицензии и готовят кадры по направлению «Нанотехнологии». Среди них следующие:

1. Санкт-Петербургский государственный университет в рамках договора с Минобрнауки Российской Федерации открыл Центр нанотехнологий. СПбГУ начал обучать нанотехнологиям по новым образовательным программам – «Нанобиология» и «Новые материалы и нанотехнологии». Среди ключевых задач Центра – систематизация работ в области новых материалов.

2. Московский государственный институт электронной техники создал федеральный информационно-аналитический центр ИАЦ «Нанотехнологии и наноматериалы». Центр проводит постоянный мониторинг публикуемой информации в области нанотехнологий и наноматериалов, включая монографии, сборники статей, справочные издания, публикации в периодической литературе. Здесь же создан центр «Нанотехнологии в электронике», имеющий такие приоритетные научные направления исследований, как:

- зондовая микроскопия;
- зондовая нанотехнология;
- поиск новых методов и материалов для создания элементов нанoeлектроники.

3. В Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского в рамках реализации приоритетного национального проекта «Образование» в 2007 г. создан центр nanoиндустрии.

4. На базе Московского энергетического института (технического университета) в 2004 г. образован nanoцентр, в задачи которого входят:

- обучение нанотехнологии как большой системе в соответствии с государственной лицензией;
- нанотехнологический менеджмент;
- междисциплинарные лекционные курсы и практикумы;
- нанонаука.

Тематика исследований весьма разнообразна:

- нанобетон — создание нанотехнологических средств управления качеством конструкционных материалов и бетонов для строителей индустрии;

- геном — математический анализ генетического кода с целью прогнозирования функций кодовых структур ДНК;

- наноэнергетика — топливные элементы типа кремния;
- система для корпоративной логистики;
- суперсенсор — сверхчувствительный акустический сенсор (интеллектуальная NEMS с туннельным эффектом).

5. В Московском государственном институте радиотехники, электроники и автоматики открыт Международный учебно-научный центр «Нанотехнологии для сверхскоростной телекоммуникации». Задачами деятельности центра являются:

- научные разработки в области нанотехнологии для фотоники, в частности создание фотонных кристаллов и фотонно-

кристаллических элементов и устройств, исследование распространения сверхкоротких (фемтосекундных) лазерных импульсов в наноструктурах и фотонных кристаллах;

- подготовка студентов по специальности «Нанотехнологии в электронике»;

- развитие международных связей в области нанотехнологий для проведения совместных исследований, развития инновационной деятельности, повышения качества образования.

6. Югорский центр нанотехнологий (г. Ханты-Мансийск) создан в 2005 г. благодаря целевой финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации. Основное направление деятельности Центра – решение научных задач в области технологии объектов, размеры которых сравнимы с размерами атомов или молекул.

7. В Ижевском государственном техническом университете Центр нанотехнологий находится в стадии становления. Уже присутствует весь комплекс необходимых составляющих:

- сконцентрированы научные, теоретические и прикладные исследования;

- активно ведутся инновационные работы, направленные на реализацию в реальном секторе экономики;

- присутствует образовательная компонента – способность готовить специалистов в области нанотехнологий.

8. В Московском государственном университете в 2008 г. создан Научно-образовательный центр по нанотехнологиям.

9. Основные направления деятельности Московского инженерно-физического института в области нанотехнологий связаны с нанoeлектроникой, нанокластерами, конструкционными наноматериалами и нанометрологией.

10. Центр исследования поверхности и наноразмерных систем в Физико-техническом институте Уральского отделения РАН г. Ижевска решает задачи в следующих областях:

- материаловедение;
- нанометрология;
- микро- и нанoeлектроника;
- тонкопленочные технологии;
- трибология;
- анализ брака производства;
- медицина;

- биология;
- обучение и повышение квалификации кадров, научно-методическая помощь в области исследований поверхности и наноразмерных систем;
- разработка и изготовление систем автоматизации (программно-аппаратных комплексов) для спектроскопического и микроскопического оборудования, а также установок структурного анализа.

11. Региональный межведомственный Центр коллективного пользования «Нанотехнологии» Таганрогского государственного радиотехнического университета выполняет научно-исследовательские работы по микро- и нанотехнологии, проектированию и конструированию полупроводниковых приборов микро- и нанoeлектроники, а также организует обучение и повышение квалификации кадров, научно-методическую помощь в области исследований поверхности и наноразмерных систем.

12. Региональный Центр зондовой микроскопии коллективного пользования при Рязанском государственном радиотехническом университете выполняет исследование:

- топологических характеристик поверхности твердых тел с высоким разрешением;
- магнитной и электрической морфологии поверхности магнитных и сегнетоэлектрических материалов электроники;
- квантово-размерных структур — гетероструктур с квантовыми ямами, квантовыми точками и квантовыми нитями;
- неупорядоченных систем и пленок неупорядоченных полупроводников, а также морфологии пленок и процессов роста с позиций теории самоорганизации.

13. Объединенный учебно-научно-производственный центр «Нанотехнологии» Ивановского государственного химико-технологического университета проводит работы в области:

- определения рельефа поверхности в контактном и полуконтактном режимах;
- сканирования поверхности методом туннельной микроскопии;
- получения изображений поверхности в виде распределения коэффициента трения или твердости материала;
- определения силы адгезии и распределения потенциала взаимодействия с зондом при удалении от поверхности в определенной точке.

14. Центр коллективного пользования «Современные нанотехнологии», созданный на базе Уральского государственного университета им. А.М. Горького, проводит исследования в области сканирующей зондовой микроскопии:

- в контактном режиме атомно-силовой микроскопии;
- в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии;
- в режиме магнитной силовой микроскопии;
- в режиме электростатической силовой микроскопии.

Кроме того, проводятся работы в области оптической микроскопии и механической обработки наноматериалов.

15. Междисциплинарный Центр коллективного пользования Владимирского государственного университета также выполняет роль научно-образовательного центра. Основное содержание его деятельности связано со следующими направлениями: математическое и физическое моделирование составов, структуры, геометрии и процессов синтеза новых наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами; реализация на практике синтеза таких материалов и образцов из них с необходимым научно-методическим обеспечением; метрологическое обеспечение создания новых нанотехнологий и диагностика (в том числе в реальном масштабе времени) получаемых наноструктурированных материалов и образцов.

Некоторые вузы работают над проблемами нанометрологии в тесном контакте и по тематике отдельных НИИ. Примером такого союза может служить сотрудничество Московского физико-технического института и Научно-исследовательского центра поверхности и вакуума.

Для своевременного и оперативного решения научных и кадровых проблем в сфере наноиндустрии необходима соответствующая система информационного обеспечения (рис. 5.9).

Основными отечественными и научными центрами, в которых проводятся исследования в области нанометрологии, являются: Институт химии и химической технологии СО РАН, ОАО НИИ «Измерения», ЗАО «Нанотехнология МДТ» (Москва, Зеленоград), Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Институт проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ВНИИМС, ВНИИОФИ, Институт общей физики им. А.М. Прохорова [38,39,41,42,44,47,53].

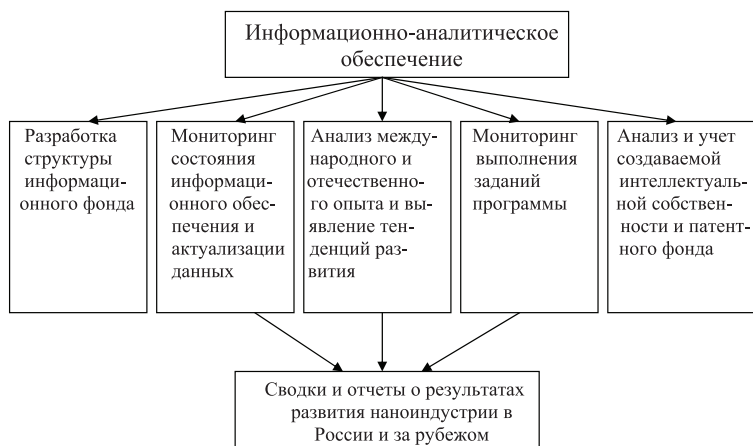


Рис. 5.9. Система информационного обеспечения

Тем не менее в России выполняется всего 5...7 % общего объема мировых исследований в данной научной области. Поэтому для ликвидации сложившегося отставания и с целью выпуска конкурентоспособной нанопродукции необходимы мероприятия по развитию нанотехнологий. Эти мероприятия должны:

- ликвидировать отставание темпов национальной стандартизации в nanoиндустрии от темпов достигнутых в наиболее развитых в области нанотехнологий странах;
- поддержать высокую степень гармонизации национальных стандартов с международными аналогами и активное участие России в работе международных организаций по стандартизации, в том числе технического комитета ИСО ТК 229 и др.;
- считать первоочередными объектами стандартизации в нанотехнологиях в рассматриваемый период вопросы терминологии, методов измерений и испытаний, качества и безопасности использования нанотехнологий и наноматериалов, совместимости и взаимодействия всех подразделений отрасли;
- осуществить кадровое обеспечение не только в сфере производства nanoизделий, но и метрологического обеспечения всех этапов жизни этих изделий, их стандартизацию и сертификацию.

5.7. Проблемы и задачи нанометрологии

Говоря о роли метрологии в вопросах нанотехнологии, надо помнить очень емкие и широко известные тезисы: «Если нельзя измерить, то нельзя создать» и «Излишняя точность может быть разорительной, а неточность — губительной». Поэтому в метрологических обеспечении нуждаются, безусловно, как сам технологический процесс создания новых наноструктур, основанный на управлении перемещениями атомов, молекул или молекулярных систем в пространственных областях длин нанометрового диапазона, так и измерения параметров создаваемых наноустройств, а также характеристик материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Особую задачу представляют съем и обработка измерительной информации с устройств, имеющих столь малые размеры, обеспечение достоверности и метрологической надежности выполняемых при этом измерений.

Следует отметить, что измерения и контроль некоторых параметров технологических процессов в области нанотехнологий во многих случаях осуществляются в рамках традиционной метрологии. Однако новые характеристики и возможности изделий наноиндустрии и свойства материалов, создаваемых в результате применения нанотехнологий, предъявляют особые требования к применяемым средствам измерений и их метрологическому обеспечению. Эти средства должны обладать новыми функциональными возможностями, расширенными диапазонами измерений и повышенной точностью, что ужесточает требования к уровню обеспечения единства измерений в стране. В первую очередь это относится к точности, диапазонам измерений и функциональным возможностям первичных эталонов и обуславливает необходимость их непрерывного совершенствования, а также, возможно, и создания для России новых, исходных эталонов.

Понятно, что решение проблем метрологического обеспечения нанотехнологий не ограничивается совершенствованием эталонов, требуется модернизация существующего и создание более современного, отвечающего новым задачам поверочного оборудования, разработка нормативных документов, как на методы и средства поверки, применяемых в наноиндустрии и других областях нанотехнологий, так и на методики выполнения измерений в связи с развитием нанотехнологий.

Заслуживающим внимания становится факт появления многочисленных публикаций о модернизации Международной системы физических величин (СИ) на основе фундаментальных физических констант. Естественно, это, в первую очередь, коснется и нанометрологии. В литературе [3] появился даже термин «квантовый метрологический треугольник», или «метрологическая триада», включающая квантовые эталоны трех единиц: напряжения (U), частоты (ν) и силы тока (I) (рис. 5.10).

Так называемый квантовый электрический стандарт базируется на взаимосвязи квантовых проявлений: эффекта Джозефсона, эффекта Холла и эффекта одноэлектронного туннелирования.

По данным Национального института стандартов и технологий США (NIST)*, на пути нанотехнологических инноваций существует ряд «метрологических» барьеров, основными из которых являются:

1. Отсутствие достаточного количества измерительных преобразователей и устройств, предназначенных для:

- обнаружения и последующего лечения заболеваний, вызванных инфекциями и нарушениями питания, включая авитаминоз;
- решения задач в области здравоохранения;
- выявления и прослеживания развития патогенных микроорганизмов в пищевых и сельскохозяйственных продуктах и культурах;
- использования в наносепараторах и нанобиореакторах;
- обеспечения безопасности для здоровья человека пищевых продуктов;
- количественного описания влияния окружающей среды и деградации почв.

2. Создание предохраняющих от загрязнений наноповерхностей (например, при упаковке продуктов).

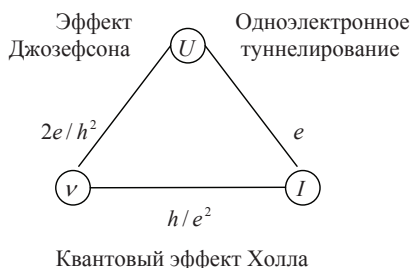


Рис. 5.10. «Метрологическая триада» — квантовый электрический стандарт

* См. журнал «Управление качеством». 2008. № 12, с. 40–44.

3. Необходимость обеспечения широкого диапазона измерений, связанных с исследованиями, описаниями свойств, синтезом новых наноматериалов, а именно:

- с описанием и разработкой путей, методик и средств измерений свойств наноматериалов;
- разработкой путей развития инфраструктуры;
- разработкой национальных стандартов и международных соглашений, касающихся синтеза и анализа наноматериалов;
- созданием строгой и четкой системы практической метрологии в промышленности;
- разработкой зондов и измерительных головок для выполнения измерений и моделирования в процессе синтеза наноматериалов;
- измерениями воздействий наноматериалов на окружающую среду, здоровье и безопасность людей.

4. Потребность в разработке системы метрологического обеспечения процессов создания наноструктур в качестве оптимизированных переносчиков энергии.

5. Потребность в системе метрологического обеспечения (включая терминологию, теорию, отображение информации и формирование изображений, моделирование), позволяющей использовать структуры и принципы их функционирования при компоновке новых наноматериалов, предназначенных для применения в энергетике (перенос массы и энергии, регистрация данных, преобразование, производство).

6. Потребность в разработке системы метрологического обеспечения и соответствующей инфраструктуры, адаптированной применительно к специфике синтеза наноматериалов для специальных применений в энергетике (например, при создании углеродных нанотрубок для хранилищ водорода).

7. Необходимость описания свойств наноразмерных цеолитов и наноструктур, применяемых в катализаторах химических процессов при контроле состояния окружающей среды.

8. Потребность в разработке системы метрологического обеспечения, необходимой для синтеза технологии изготовления диспергированных суспензий наночастиц без абсорбирующих добавок.

9. Потребность в метрологическом обеспечении новых нанопреобразователей и других технических средств для обнаружения химических, биологических, радиологических и взрывоопасных ве-

ществ и материалов, а также наноматериалов для усовершенствования защитной одежды и фильтров, средств защиты от нападений.

При этом некоторые количественные оценки «веса» (важности) тех или иных барьеров можно установить из диаграммы, приведенной на рис. 5.11.

Весьма важно установить источники, влияющие на точность измерений в сфере наноиндустрии. Конечно, таких источников бесчисленное множество, но главные должны быть выявлены и максимально детализированы. Например, микроскопия нанообъекта с помощью РЭМ обладает рядом преимуществ, перечисленных в гл. 2, но измерение линейных размеров микроструктуры осуществляется по сколу образца. При этом возникает ряд трудностей:

- иногда скол образца невозможно осуществить физически;
- скол очень трудно получить под нужным углом;
- полученный образец трудно установить под нужным углом относительно электронного зонда;
- для уменьшения случайной погрешности измерений надо исследовать несколько сколов, что усложняет сам эксперимент;
- если скол установлен не перпендикулярно электронному зонду, то изображение получается размытым.

В атомных силовых микроскопах щуп кантилевера с радиусом, соизмеримым с размером атома, при измерении позиционируется в окрестности действия атомных сил. Таким образом, область контакта между наконечником и поверхностью может быть в пределах размера атома. Усилие между наконечником и сканируемой поверхностью используется в качестве показателя местоположения щупа в процессе сканирования. Наконечник, который закрепляется на щупе, реагирует на величину этого усилия. По этой реакции наконечника определяются механические свойства поверхностей исследуемых объектов и их геометрия.

Таким образом, точность работы кантилевера и острия щупа определяет достоверность регистрирующих результатов. То есть измерения могут происходить на уровне одного атома или его долей. И примеры тому уже появляются. Так, испанские ученые из Каталонского исследовательского центра по нанонауке и нанотехнологиям сконструировали весы, способные взвесить один атом. Устройство представляет собой углеродную нанотрубку, натянутую подобно струне между двумя электродами. Если какая-то молекула прилипнет к нанотрубке, то частота ее колебаний изменится, и

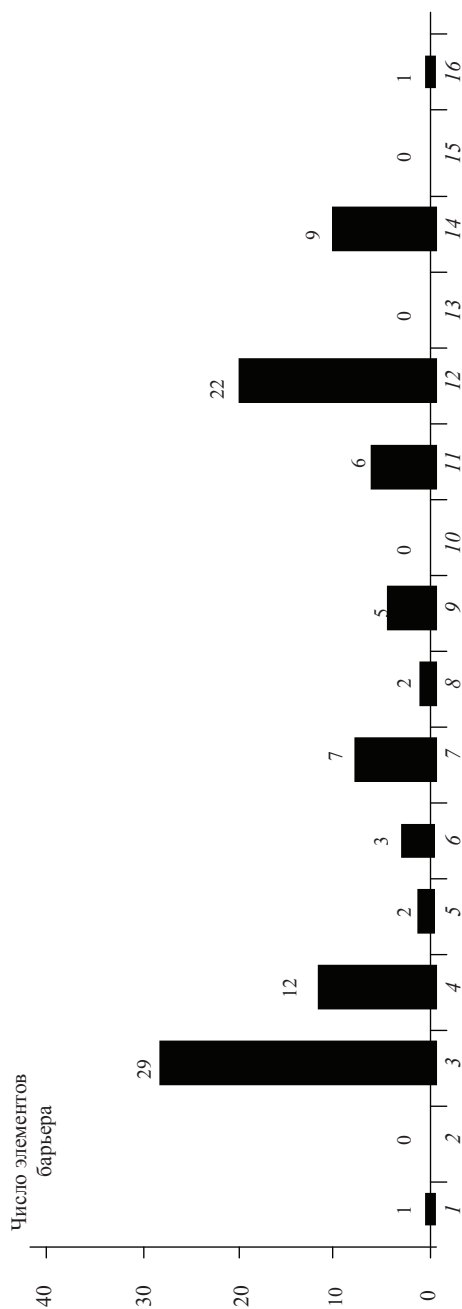


Рис. 5.11. Метрологические барьеры в сфере нанотехнологий:

1 – приемлемость; 2 – доступность; 3 – точность; 4 – сбор и корректировка данных; 5 – экологическая опасность; 6 – затраты; 7 – недостаток фундаментальных знаний; 8 – многозначность решений; 9 – отсутствие стандартов; 10 – неготовность к производству; 11 – надежность; 12 – разрешающая способность; 13 – слабые потребности рынка; 14 – скорость (быстрога) реализации; 15 – уровень систематизации; 16 – трудозаграта

это изменение будет связано с массой молекулы. При комнатной температуре чувствительность прибора составляет 25 цептограмм (10...21 г), а в жидком гелии повышается до 1,4 цептограмма.

В принципе такой нанотрубкой можно измерить массу молекулы с точностью до атома. Однако ученые не хотят останавливаться на достигнутом и планируют в ближайшее время поднять чувствительность в тысячу раз — до 0,001 цептограмма. Этого хватит для измерения массы отдельного нуклона. Таким прибором можно будет проводить тончайшие исследования, например проследить, как прицепившуюся к нанотрубке молекулу покидает атом водорода.

Решение проблемы суперпрецизионных измерений геометрических параметров наноструктур и наноперемещений открывает путь к технологиям XXI в., базирующимся на манипулировании отдельными атомами вещества. Во-первых, это интегральная микроэлектроника, где уменьшение характерного размера одного элемента микросхемы в n раз ведет к возрастанию ее информационной емкости в $n^5...n^6$ крат. Суперпрецизионное позиционирование, обеспечиваемое суперпрецизионным измерением перемещений, позволит довести характеристический размер элемента до 5...10 им, что позволит создавать интегральные схемы сверхбольшой концентрации и сверхвысокого быстродействия на основе разнообразных эффектов туннелирования. Во-вторых, это геновая инженерия, где поатомное манипулирование хромосомным набором путем измерения и управления прецизионным перемещением с заданной точностью наноманипулятора лежит в основе методов клонирования, генных методов трансплантологии, фармакологии, вирусологии и др. Метрологическое обеспечение суперпрецизионного позиционирования позволяет сделать прорыв по точности в оборонной, аэрокосмической, автомобильной, атомной промышленности, материаловедении, машино- и приборостроении, а также в других отраслях промышленности, имеющих прямое отношение к национальной безопасности страны.

Сканирующие зондовые микроскопы нельзя в полной мере признать средствами измерений. Скорее, они являются средствами визуализации поверхностей. Соответственно, возникает задача создания на их базе приборов нового уровня, сочетающих в себе достоинства сканирующих микроскопов и возможность проведения с их помощью точных измерений. Для этого сканирующий микроскоп, очевидно, должен быть оборудован тремя шкалами по трем коор-

динатным осям. Обычно для этого применяются три интерферометра как измерители перемещений головки зонда. Возможны также другие варианты с использованием емкостных или индукционных датчиков вместо интерферометров. В настоящее время уже существуют такие работающие установки.

Сегодня недостаточно качественной, визуальной информации о технологических процессах и научных исследованиях в нанометровом диапазоне. Необходима их количественная оценка, позволяющая получить с требуемой точностью измерительную информацию о заданных эксплуатационных показателях или результатах измерения и контроля параметров нанообъектов. Суперпрецизионные измерения — неотъемлемая процедура современной нанотехнологии и наноиндустрии. Произвести качественную продукцию нанотехнологии можно с такой точностью, с какой ее можно измерить. Поэтому любая нанотехнология или элемент наноиндустрии требуют всеохватывающей метрологической поддержки для обеспечения с заданной точностью и достоверностью информации о производстве объектов нанотехнологий и об их эксплуатационных показателях, результатах измерения, контроля и исследования.

Манипуляции с отдельными атомами означают, что можно сконструировать искусственные структуры нанометровых размеров, используя отдельные атомы как кирпичики. Первое приложение, по-видимому, будет касаться хранения информации, поскольку компьютерная память основана на том, что бит (единица информации) задается определенным состоянием элемента среды (магнитной, электрической, оптической), в которой записывается информация. Проще говоря, элемент памяти показывает, включено что-то или выключено, присутствует что-либо или отсутствует и т.д. Исходя из этого можно реализовать такую ситуацию на поверхности, когда 1 бит будет записан в виде скопления, например, 1000 атомов. Если такая память будет создана, все содержание библиотеки Конгресса США (а это громадное книгохранилище) уместится на одном диске диаметром 25 см. Для сравнения укажем, что лазерных компакт-дисков для этого потребовалось бы 250 000 шт.

Номенклатура показателей, используемых в метрологическом обеспечении нанотехнологии и наноиндустрии, включает понятия точности, воспроизводимости и разрешающей способности. Традиционным показателем точности измерений является основная погрешность, т.е. погрешность средства измерений нанометро-

вого диапазона, определяемая в нормальных условиях его применения. Наряду с этим в настоящее время внедряется, в том числе и в область нанометрологии, понятие неопределенности измерений. Это необходимо для согласования (гармонизации) отечественных исследований с зарубежными данными, где понятие неопределенности используется с 70–80-х годов прошлого века.

Укрупненно первоочередными в области нанометрологии можно считать следующие работы:

1. Анализ погрешностей, прецизионности и неопределенности результатов наноизмерений.

2. Обоснование использования в наноизмерениях неопределенностей типов *A* и *B*.

3. Выбор методов вычисления суммарной стандартной неопределенности наноизмерений.

4. Разработка эффективных оценок неопределенности наноизмерений.

5. Обоснование (расчет) коэффициентов охвата при вычислении расширенной неопределенности наноизмерений.

6. Разработка точностных моделей межлабораторных сличений различных нанотехнологий.

7. Техничко-экономические принципы выбора средств измерения и контроля нанопроцессов.

8. Метрологическое обеспечение диагностических операций в сфере нанотехнологий.

9. Точность и достоверность наноизмерений.

10. Менеджмент качества наноизмерений.

11. Аудит и сертификация качества наноразработок (нанотехнологий).

12. Разработка стандартов и количественных нормативов, регулирующих хранение, производство, использование и утилизацию наноматериалов (предельно допустимые концентрации, уровень загрязнения наночастицами, воспламеняемость).

Развитие нанотехнологии побуждает интерес к проблеме квантовых излучений. В перспективе необходимыми станут математическая модель системы «нанообъект — средство измерения» и автоматизация этой модели. Как показано в [45], квантовая механика вместе с вероятностной интерпретацией позволяет объяснить практически все физические явления и процессы микромира. В то же время ни эволюция волновой функции, согласно уравне-

нию Шредингера, ни использование аппарата матрицы плотности и операторов проектирования для получения результатов измерений не предусматривают модели процесса измерений. Отсутствие математического описания процесса измерений при исследовании микрообъектов приводит к возникновению парадоксов при переходе от квантовой к классической физике.

Исследование аппаратного обеспечения наноизмерений ведущих метрологических центров мира позволяет сформулировать ряд принципов, которые должны быть положены в основу создания измерительно-технологического комплекса для обеспечения единства измерений параметров наноструктурированных объектов и материалов:

1. Повышение точности измерений эталонных установок за счет снижения воздействий внешних шумовых полей на прибор путем экранирования внешних полей и стабилизации параметров окружающей среды.

2. Повышение точности измерений параметров нанообъектов за счет снижения воздействия окружающей среды на нанообъект путем транспорта его в вакууме и снижения времени между созданием нанообъекта и регистрацией его параметров.

3. Получение информации о свойствах наноструктурированных материалов с помощью одновременного проведения комбинированных измерений, основанных на различных физических принципах, а также оказания различных видов воздействий в процессе выполнения измерений.

4. Включение в комплекс для исследования новых свойств наноструктурированных материалов, а также моделирования и создания различных стандартных образцов свойств, состава и структуры установок, позволяющих проводить оперативное изготовление таких образцов.

Исследование рынка современных приборов и оборудования показало, что в области нанотехнологий имеется весьма незначительное количество коммерчески доступных образцов уникальных многофункциональных установок. Одной из немногих коммерчески доступных установок, позволяющих создавать и проводить манипуляции с наноструктурами, а также измерять их параметры методами СЭМ и различными видами структурного анализа, является установка «Gross Beam 1540» фирмы «Карл Цейс» (Германия).

Можно констатировать, что:

- 1) метрологическое обеспечение нанотехнологий должно носить опережающий характер;
- 2) метрологическое обеспечение нанотехнологий и нанопродукции — крайне дорогостоящее мероприятие;
- 3) среди высококачественного измерительного оборудования для нанотехнологий мало оборудования, разработанного и изготовленного в России;
- 4) переход к нанометрологии потребует значительного увеличения точности применяемых средств измерений (например, точность измерения длины должна возрасти в 10...50 раз);
- 5) значительно усложняются условия, в которых предлагается проводить измерения. Большая часть измерений будет выполняться в условиях высокого вакуума и, как правило, совмещаться с самим технологическим процессом;
- 6) потребуется создание новых государственных первичных и рабочих эталонов.

Кроме того, в России должна быть разработана система сертификации менеджмента качества и экологического менеджмента предприятий, работающих в сфере наноиндустрии, с учетом специфики создания наноматериалов и нанотехнологий.

Признание компетентности для выполнения сертификационных испытаний и специальных измерений в сфере наноиндустрии осуществляется государственной корпорацией РОСНАНО в соответствии с Порядком признания компетентности испытательных лабораторий (центров) в системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии НАНОСЕРТИФИКА.

Область сертификационных испытаний и измерений по направлениям наноматериалов и наносистем в настоящее время ограничена утвержденной номенклатурой продукции наноиндустрии, приведенной в упомянутом документе. Однако при необходимости и соответствующем обосновании эта область может быть расширена.

Окончательное формирование российской системы стандартизации, обеспечение единства измерений, а также безопасности и оценки соответствия конкурентоспособных нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии будут завершены в рамках реализации «Программы развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года». В этот период должны отчетливо определиться приоритетные направления развития российской наноин-

дустрии, сформироваться производственно-территориальные кластеры, обеспечивающие создание, производство и продвижение на рынок высоких технологий конкурентоспособной продукции наноиндустрии. Это, в свою очередь, позволит создать необходимый эталонный комплекс, соответствующее контрольно-измерительное оборудование и сформировать необходимую нормативно-правовую и нормативно-техническую базу, отработать и обеспечить функционирование соответствующих механизмов оценки и подтверждения соответствия продукции наноиндустрии, а также гармонизацию отечественных нормативных документов с международными требованиями.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица III

Методы измерений и измеряемые свойства нанобъектов

№ пп	Название	Диапазон измерения	Измеряемые свойства	Примечание	Проблемы и потребности
1	2	3	4	5	6
1	Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	По глубине 0,5...5 нм. Поперечная (боковая) разрешающая способность 0,2...130 нм	Топология, шероховатость и пластичность поверхности, размер зерна (гранулы), параметры трения, специфические молекулярные взаимодействия и магнитные свойства поверхности, суммарная плотность валентных электронных состояний на ферми-уровне на поверхности	Микроскопы могут работать в контактом, бесконтактном и точечном режиме. В контактном режиме используется четырехрежимный приемник излучения. В бесконтактном режиме наконечник зонда покрывается химическим. В магнитно-силовом микроскопе во взаимодействии наконечника и образца преобладают магнитные и электростатические силы. Для определения силы магнитного взаимодействия применяются магнитные наконечники зондов с покрытием Si_3N_4 . В электросиловом микроскопе применяются металлические наконечники, а в магнитооптическом – волоконно-оптические	В процессе освоения этих микроскопов при изучении наносистем и по мере совершенствования и модернизации самих приборов возможно определение других физических свойств материалов в «нанофазе» (например, диэлектрических свойств кластеров с применением растровой емкостной микроскопии)
3	Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)	По глубине 1...5 нм. Поперечная разрешающая способность 2...10 нм	3D – топология поверхности: размер, форма, шероховатость, дефекты, электронные структуры и локальные плотности состояний	Микроскоп может работать в двух режимах: постоянного тока и постоянной высоты (расстояние между щупом и поверхностью)	–

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
4	Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	По глубине 1 нм ...5 мкм. Поперечная разрезающая способность 1...20 нм	Топография: особенности поверхности. Морфология – формы и размеры частей. Состав (смесь): элементный состав образца. Кристаллографическая информация: группировка, расположение атомов	–	–
5	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	По глубине 200 нм. Поперечная разрезающая способность 2...20 нм	Морфология: размер и форма частиц. Кристаллографическая информация: определение дефектов атомных размеров. Состав (смесь): элементная структура кристаллической решетки и ориентация образца. Направляемый на образец монохроматический пучок электронов предвзвешенно пропускается сквозь электронно-оптическое устройство, предельно сокращающую угол расходимости пучка. Затем пучок фокусируется на образце и, пройдя сквозь него, проецируется линзой в виде изображения на люминесцентном экране.	Два режима работы: дифракционный и формирования изображений. В последнем случае для формирования дифракционной картины в задней фокальной плоскости экранная линза. Во втором режиме используется вставная промежуточная линза. Во втором режиме используется техника электронной голографии, в результате чего получается истинное изображение всего объекта, а также количественная информация о структуре доменов и окружающих их полей. Для проведения микроанализа и изучения электронной структуры материалов используется техника спектроскопии с дисперсией энергии рентгеновского излучения и потоков энергии электронами	Высокая пространственная разрешающая способность чрезвычайно важна для решения многих практических задач при исследовании наноматериалов. Однако разрешающую способность при формировании изображений ограничивает влияние промежуточных и проекционных линз

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
5			Перед линзой-проектором помещаются металлические диафрагмы, ограничивающие требуемые размеры изображения		
6	Растровая просвечивающая электронная микроскопия (РПЭМ)	По глубине 200 нм. Поперечная разрешающая способность 2...20 нм	Структурная, химическая и морфологическая информация	Три режима: формирование изображений, дифракция, спектроскопия. Во всех режимах необходима разнородная спектроскопическая и микроскопная техника. С помощью электронно-оптического объектива формируется тонкий зондирующий пучок электронов сильно ослабленной интенсивности по сравнению с исходной интенсивностью источника. Сканирование образца осуществляется двухмерным растром. Сигналы, полученные от образца, регистрируются подходящими для этой цели приемами	Для изучения фундаментальных свойств материалов в пределах нано- и субнанометровых шкал необходимо использовать комплексы ректоров и монохроматоров. Есть основания полагать, что применение сверхскоростных компьютеров, усовершенствованных систем обработки информации и алгоритмов анализа изображений обеспечит получение важнейших статистических данных об изучаемых объектах
7	Растровая сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия	Разрешающая способность 50...100 нм	Химические особенности и информация об ориентации	Фотонная растровая туннельная микроскопия — операции с открытыми образцами, позволяющие реализовать разрешение до 20 нм. Поперечная силовая микроскопия:	В идеальном случае желательно, чтобы зонд имел молекулярные размеры. Однако обычно зонд имеет

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
7				волоконный зонд прикрепляется к пьезоэлектрическому элементу, приводящему к быстрым колебаниям зонда параллельно поверхности. Амплитуда колебаний уменьшается по мере приближения зонда к поверхности. Ее изменение преобразуется в информацию о расстоянии. Кроме того, существуют оптические микроскопы с иммерсией линз в твердое тело. Это позволяет сместить дифракционный предел и сформировать изображение в ближнем неполном режиме в вертикальном направлении	макроскопические размеры с острием, заканчивающимся наноразмерной вершиной. Кроме того, проблематичным остается изготовление излучателя и приемника в диапазоне наноразмеров
8	Спектроскопия электронных энергетических потерь (СЭЭП)	По глубине менее 200 нм. Поперечная разрешающая способность 1...100 нм	Химический состав образца, электронные структуры материалов, границы кристаллов и пограничные эффекты	При прохождении электронов сквозь образец материала часть из них взаимодействует с образцом и теряет энергию, а часть проходит без взаимодействия. Количество потерянной энергии зависит от специфики атома, взаимодействующего с электронами. По измеренным потерям энергии можно определить количество и вид атомов, содержащихся в образце. Исследуя структуру спектра, можно также определить химическое состояние атомов	Проблемой количественной оценки результата является отнесение значения сигнала к фону

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
9	Рентгеновская спектроскопия с дисперсией энергии (РСД)	0,1 мкм для тяжелых атомов и 1 мкм для легких элементов	Концентрация каждого элемента в образце, идентификация осадков в сплавах, активные фазы в тяжелых катализаторах, разделение элементов на границах зерен	РСД наиболее подходяща для обнаружения элементов с большими атомными номерами, в то время как СЭП наиболее подходит для элементов с малыми атомными номерами. Элементы с номерами меньше, чем у углерода, обычно не обнаруживаются	Низкое отношение сигнал-шум часто оказывается проблемой при проведении количественного анализа. Падающий на образец пучок электронов приводит к его возбуждению и генерации регистрируемого рентгеновского излучения. Анализ подложат пики в спектре этого излучения
10	Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС)	По глубине нанометры – микрометры	Структурная информация (границы, координационные числа)	Имеется возможность грубого деления спектра поглощения на две области: ближнюю к краю полосы поглощения и протяженную тонкую структуру спектра поглощения. В первой из них имеет место множественное рассеяние и наличие информации о симметрии и химических состояниях. Во второй области преобладают процессы одиночного рассеяния и наличествует структурная информация: координационные числа и межатомные расстояния. Исследования методами РАС проще и доступнее в области спектра поглощения	При использовании спектра поглощения сочетание более интенсивных источников рентгеновского излучения с оптимизированными измерительными установками при низких температурах позволяет получать дополнительную информацию в диапазоне выскоих k ($> 16 \text{ \AA}$) а также выполнять теоретические и экспериментальные исследования биологических систем.

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
10					Используется эффект изменения коэффициента поглощения материала в зависимости от энергии фотонов. При прохождении рентгеновского монохроматического пучка сквозь материал его интенсивность уменьшается из-за различных процессов взаимодействия (рассеяния, поглощения и др.)
11	Спектроскопия одиночной молекулы	—	Индивидуальные функциональные характеристики молекулярных систем: перенос возбуждения, разделение заряда, флуоресцентные воздействия	Необходимо наличие лишь одной молекулы в объеме, освещаемом (облучаемом) источником. Это позволяет наблюдать явления, не доступные при анализе молекулярных соединений: блиндинг, спектральную диффузию	—
12	Электронная фото-спектроскопия (ЭФС)	По глубине 0,3...3 нм; по пространственной разрешающей способности ≈ 30 нм	Химический анализ: состав поверхностных слоев образца, атомных уровней	Не обнаруживается водород или все другие элементы; наибольшая чувствительность по отношению к элементам с малыми атомными номерами	Пучок электронов направляется на образец, что приводит к их эжекции (выбросу, высвобождению) с основных уровней. Электроны с верхних уровней могут переходить на нижние уровни

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
12					В результате высвобождается энергия в виде рентгеновского излучения или высвобождаемых оже-электронов. Измерению подлежит энергия оже-электронов
13	Поляризованная спектроскопия	—	Ориентация направлений переходов возбуждения и эмиссии, а также дипольных моментов	Относится к области дальнопольной микроскопии	—
14	Рамановская спектроскопия (раман-спектроскопия)	—	Химическая информация: концентрация примесей, колебательные процессы	Должна изменяться поляризуемость молекулы в процессе ее колебаний, в противном случае рамановское рассеяние не связано с колебательным процессом	—
15	Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия (ФРС) или электронная спектроскопия для химического анализа	По глубине 0,5...10 нм. Пространственная разрешающая способность 5 нм ... 50 мкм	Химические элементы на поверхности, исследования ядерных уровней	Пригодна для легких атомов. Энергия рентгеновских пучков должна находиться в диапазоне 200...2000 эВ	—

Продолжение табл. П1

1	2	3	4	5	6
16	Масс-спектрометрия вторичных ионов	Несколько атомных слоев толщиной 1...3 нм	Состав в приповерхностных областях материала; концентрация примесей	Образец подвергается бомбардировке высокоэнергетическим пучком ионов, в результате чего происходит их рассеяние (распыление) образцом (вторичные ионы). Вторичные ионы собираются и диспергируются масс-спектрометром. Анализ проводится по уровням энергии и отношениям масс к зарядам	SIMS является де-структивным методом, поскольку взаимодействие несущих энергию частиц с атомами, обладающими различной эффективностью рассеяния, приводит к изменениям химического состава вблизи поверхности
17	Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	—	Магнитные свойства ядер; идентификация отдельных атомов в чистой молекуле и композиционный анализ неизвестных материалов; релаксация, подвижность и структура взаимодействующих молекул в исследуемых наносистемах	Единственный способ получения подробной информации о точной трехмерной структуре биологических молекул в растворе. Основан на избирательном поглощении веществем электромагнитной энергии радиочастотного диапазона, обусловленного переориентацией магнитных моментов атомных ядер, помещенных в магнитное поле. Наблюдается в случае, когда на образец действуют два взаимно перпендикулярных магнитных поля: сильное постоянное и слабое переменное с частотой $10^6 \dots 10^8$ Гц	Недостаток — низкая обнаружительная способность, требующая сравнительно крупных размеров испытываемых образцов

Окончание табл. П1

1	2	3	4	5	6
18	Мёссбауэровская спектроскопия	—	Химические, структурные, магнитные и зависящие от времени свойства	Для обеспечения поглощения гамма-излучения частицы должны обладать достаточной энергией, но вместе с тем эта энергия должна быть относительно низкой. В результате мёссбауэровская спектроскопия эффективна для небольшой группы атомов, на которых и проводятся в основном исследования: ^{57}Fe , ^{129}I , ^{119}Sn и ^{121}Sb . Наиболее популярен ^{57}Fe	Базировается на эффекте Мёссбауэра, т.е. на испускании γ -квантов атомными ядрами твердого тела, не сопровождаемом излучением или поглощением фоонов и поэтому имеющем исключительно малую ширину линий ($10^{-5} \dots 10^{-10}$ эВ). Источник гамма-излучения направляет пучок, проходящий сквозь образец, а приемник регистрирует частоты излучения, поглощенного и прошедшего мимо ядер атомов образца
19	Емкостная спектроскопия	—	Накопление и сохранение заряда	Регистрируется напряжение смещения в координатах зависимостей $C-U$ (емкость–напряжение) и преобразуется в значение заряда, накопленного нанокристаллами	—

Таблица П2

Параметры атомно-силовых микроскопов
(Источник: Фотоника. 2007. № 5. С. 18)

Фирма, модель	Размер скана, мкм	Режим сканирования
VEECO, «Multimod 5»	125	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также PhI, LFM, MFM, FDM, FVM, SCM, EAFM, CAFM, RAFM, EFM, FMM, SPM, ECAFM, TUNA, PFS и нанолитография
VEECO, «Caliber»	90	Контактный, полуконтактный/резонансный, а также PhI, LFM, MFM, FMM, EFM, FDM, нанолитография
Asylum, «Research»	90 x 90 x 16	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также PhI, FDM, нанолитография, наноманипуляции
NT-MDT, «Solver-Pro-M»	3 x 3 x 2, 10 x 10 x 4 или 50 x 50 x 5	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также PhI, LFM, MFM, FMM, EFM, FDM, STM, нанолитография
NT-MDT, «Smena»	100 x 100 x 5	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также PhI, LFM, MFM, FMM, EFM, FDM, STM, нанолитография
ЦПТ, «FemtoScan 001»	15	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также PhI, LFM, MFM, FMM, EFM, FDM, STM, нанолитография
«Наноиндустрия», «Умка»	5	STM, нанолитография
«Agilent», 5100	9 x 9 x 2 или 90 x 90 x 8	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также LFM, STM, MAC, AAFM, CSAFM
PSIA, XE-100	50 x 50 x 12 или 100 x 100 x 12	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также PhI, LFM, MFM, FMM, EFM/DC-EFM, FDM, NSOM, SCM, SSRM, STM, STnM, нанолитография (возможны нагрев и охлаждение)

Окончание табл. П2

Фирма, модель	Размер скана, мкм	Режим сканирования
WITec, «Alpha 300A»	100 x 100 x 20	Контактный, полуконтактный/резонансный, а также PhI, MFM, нанолитография, наноманипуляция (возможен нагрев и охлаждение)
Micro Photonics, DS 95- 50/ DS 95- 200	50 x 50 x 2,7 / 200 x 200 x 15	Контактный, полуконтактный/резонансный, а также LFM, MFM, EFM, AFM AC, AFM DC
«Ampios Technology» «Q-Scope/USPM»	40 x 40 x 4; 80 x 80 x 8; 200 x 200 x 10 / 25 x 25 x 8; 40 x 40 x 4; 80 x 80 x 8	Контактный, полуконтактный/резонансный, сканирование в жидкости, а также LFM, MFM, EFM, FDS, STM, CAFM (возможен нагрев до 250 °C)
«Omicron»	6 x 6 x 1	Контактный, полуконтактный/резонансный, а также LFM, MFM, EFM, AFM/STM-визуализация (возможен нагрев до 150 °C)

Примечание. В таблице:

AAFM	—	Аcoustic AFM — акустический режим силовой микроскопии	AmI	—	Amplitude Imaging — режим визуализации амплитуды колебаний кантилевера
AFM	—	Atomic Force Microscope — атомно-силовой микроскоп	CAFM	—	Conductance AFM — атомно-силовая микроскопия проводимости
AFM AC	—	Atomic Force Microscope Alternating Current — резонансная атомно-силовая микроскопия	CM	—	Contact Mode — контактный режим
AFM DC	—	Atomic Force Microscope Direct Current — контактная атомно-силовая микроскопия	CSAFM	—	Current Sensing — ACM с дополнительным измерением токов
			DC EFM	—	Direct Current Electric Force Microsoru — электрическая силовая микроскопия на постоянном токе

EAFM	–	Electric AFM – электрический режим атомо-силовой микроскопии	PhI	–	Phase Imaging – режим визуализации фазы колебаний кантилевера
ESAFM	–	Electrochemical Microscopy – электрохимическая АСМ	RAFM	–	AFM – резистивный режим силовой микроскопии
EFM	–	Electric Force Microscope – электростатическая силовая микроскопия	SCM	–	Scanning Capacitance Microscope – сканирующая емкостная микроскопия
FDM	–	Force-Distance Measurements – измерение силовых кривых	SPM	–	Scanning Probe Microscope – сканирующая зондовая микроскопия
FDS	–	Force-Distance Spectroscopy – силовая спектроскопия	SPM	–	Surface Potential Microscope – микроскопия поверхностного потенциала
FMM	–	Force Modulation Microscopy – модуляционная силовая микроскопия	SSPM	–	Scanning Spreading Resistance Microscope – сканирующая микроскопия сопротивления растекания
FVM	–	Force-Volume Measurements – измерение массива силовых кривых	SThM	–	Scanning Thermal Mode – сканирующая микроскопия теплопроводности
LFM	–	Lateral Force Microscope – микроскопия сил трения	STM	–	Scanning Tunnel Microscope – сканирующая туннельная микроскопия
MAC	–	Magnetic Alternating Current AFM – резонансный режим с магнитным возбуждением	TM	–	Tapping Mode – полуконтактный/резонансный режим
MFM	–	Magnetic Force Microscope – магнитная силовая микроскопия	TUNA	–	Tunneling AFM – туннельная атомо-силовая микроскопия
NSOM	–	Near Field Optical Microscope – сканирующий оптический микроскоп ближнего поля	VEECO	–	Vacuum Electronic Equipment Company – компания вакуумного электронного оборудования
PFS	–	Picoforce Force Spectroscopy – силовая спектроскопия в диапазоне пиконьютонов (ПН)			

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тодуа П.А.* Метрология в нанотехнологии. // Российские нанотехнологии — М.: Ростехрегулирование. 2007 г. Т.2. № 1,2. С. 61—69.
2. РМГ 29-99. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
3. *Троян В.И.* Метрология и стандарты в области нанотехнологий. / В.И. Троянов, В.Н. Тронин, М.А. Пушкин и др.// Измерительная техника. 2008. № 9. С. 45—47.
4. *Окреплов В.В.* Стандартизация и метрология в нанотехнологиях. — СПб.: Наука, 2008—260 с.
5. Состояние и тенденции развития европейской нанотехнологии: Материалы «NANOFORUM 8». — М.: Ростехрегулирование, ВНИИОФИ. 2008. — 121 с.
6. *Тодуа П.А.* Метрологическое обеспечение, стандартизация и оценка соответствия нанотехнологий и нанопродукции. — М.: Ротехрегулирование, 2007.
7. *Коровин А.Н., Баландина Е.А., Сергеев А.Г.* Современные принципы технического регулирования в метрологии. — Владимир: Полипринт. 2007. — 178 с.
8. ГОСТ Р 8.628—2007. ГСИ. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления.
9. ГОСТ Р 8.629—2007. ГСИ. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элемента. Методика поверки.
10. ГОСТ Р 8.630—2007. ГСИ. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки.
11. ГОСТ Р 8.631—2007. ГСИ. Микроскопы электронные растровые измерительные. Методика поверки.
12. ГОСТ Р 8.635—2007. ГСИ. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые. Методика калибровки.
13. ГОСТ Р 8.636—2007. ГСИ. Микроскопы электронные растровые. Методика калибровки.
14. ГОСТ Р 8.644—2008. ГСИ. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика калибровки.
15. *Новиков Ю.А.* и др. Точность измерения линейных размеров на растровых электронных микроскопах. / Ю.А. Новиков,

А.В. Раков, П.А. Тодуа и др.// Измерительная техника. 2008. № 6. С. 15–18.

16. Волк Ч.П. Измерение линейных размеров рельефных элементов микро- и наноструктур на высоко- и низковольтных растровых электронных микроскопах.// Измерительная техника. 2009. № 1. С. 15–17.

17. Тодуа П.А. Нанометрология и стандартизация // Наноиндустрия. 2009. №2.

18. Токарева И.П., Коломников Ю.Д. Измерение длин волн лазеров на переходе 0,63 мкм.// Измерительная техника. 1985. № 8. С. 30.

19. Соловьев В.С., Смулаковский В.М. Анализ погрешностей метода измерения длин волн и частот лазеров.// Измерительная техника. 1977. № 10. С. 37–38.

20. Аммосов Р.М. Количественная оценка разрешающей способности растрового электронного микроскопа.// Измерительная техника. 1987. № 2. С. 22–23.

21. Борисовский С.П. Измерение стабильности.//Измерительная техника. 1977. № 8. С. 45–47.

22. Новиков Ю.А. Прямое измерение ширины линии на атомно-силовом микроскопе. / Ю.А. Новиков, А.В. Раков, Ч.П. Волк и др. // Измерительная техника. 2008. № 5. С. 10–12.

23. Раков А.В. Измерение линейности сканирования в атомно-силовом микроскопе.// Измерительная техника. 2008. № 6. С. 12–14.

24. Абросимов Д.М. Измерение расходимости импульсного лазерного излучения методом фокального пятна с применением зеркального клина.// Измерительная техника. 1982. № 11. С. 30–32.

25. Походун А.И. Экспериментальные методы исследований погрешности и неопределенности измерений: учеб. пособие. — СПб.: СПбГУ НТМО, 2006.

26. Кононогов С.А. Исследование измерительных и калибровочных возможностей средств измерений нанометрового диапазона.// Законодательная и прикладная метрология. 2008. № 3. С. 19–25.

27. Тодуа П.А. Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии.// Измерительная техника. 2008. № 5. С. 5–7.

28. РМГ 43–2001. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

29. Лукашов Ю.Е. Место и роль поверки и калибровки.// Главный метролог. 2006. № 1 и 2.

30. Р РСК 002-06. Основные требования к методикам калибровки, применяемым в Российской системе калибровки. — М., 2006.

31. ПР 50.2.006-94. ГСИ. Порядок проведения поверки средств измерений.

32. Данилова М.А., Новиков Ю.А., Раков А.В. Тест-объект с шириной 10 нм для растровой электронной микроскопии.// Измерительная техника. 2008. № 8, с. 20–23.

33. Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. Классификация тест-объектов для калибровки растровых электронных микроскопов в нанометровом диапазоне.// Измерительная техника. 2009. № 2. С. 23–25.

34. Волк Ч.П., Новиков Ю.А., Раков А.В. Калибровка растрового электронного микроскопа по двум координатам с использованием одного аттестованного размера.// Измерительная техника. 2008. № 6. С. 18–20.

35. Соглашение о взаимном признании результатов государственных испытаний и утверждения типа, метрологической аттестации, поверки и калибровки средств измерений, а также результатов аккредитации лабораторий, осуществляющих испытания, поверку и калибровку средств измерений (от 13 марта 1992 г.).

36. ПМГ 06–2001. Порядок признания результатов испытаний и утверждения типа, поверки, метрологической аттестации средств измерений.

37. Раков А.И., Новиков Ю.А., Тодуа П.А. Калибровка АСМ по трем координатам с использованием одного аттестованного размера.// Измерительная техника. 2008. № 5. С. 13–15.

38. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — Н. Новгород: ИФМ РАН, 2004.

39. Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. Нанотехнология и нанометрология. М.: Труды ИОФ РАН. 2006 Т. 62.

40. Лахов В.И. Метрологическое обеспечение, стандартизация и оценка соответствия нанотехнологий.// Компетентность. 2008. № 2. С. 10–12.

41. *Тодуа П.А.* Метрологическое обеспечение измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазонах и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию. Ч. 3/ П.А. Тодуа, В.А. Быков, Ч.П. Волк и др.// Микросистемная техника. 2004. № 3. С. 25–32.

42. *Красовский П.А.* Проблемы метрологического обеспечения измерения параметров наночастиц в технологических средах./ П.А. Красовский, О.В. Карпов, Д.М. Балаханов и др.// Измерительная техника. 2009. № 5. С. 8–14.

43. *Кузин А.Ю.* Исследование характеристик кантилеверов АСМ. / А.Ю. Кузин, В.М. Лахов, Ю.А. Новиков и др.// Измерительная техника. 2009. № 7. С. 17–19.

44. *Волк Ч.П.* Изображение тест-объекта ширины линий в РЭМ при разных энергиях электронов зонда. / Ч.П. Волк, В.Б. Митюхляев, Ю.А. Новиков и др.// Измерительная техника. 2009. № 7. С. 20–22.

45. *Чернышов С.Л., Чернышов Л.С.* Квантовый анализ результатов измерений.// Измерительная техника. 2006. № 9. С. 3–8.

46. *Садагов Ю.М.* Монохроматизация резонансного излучения в зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии. / Ю.М. Садагов, А.Д. Левин, В.М. Батьков и др.// Измерительная техника. 2007. № 9. С. 20–24.

47. *Галкин А.А.* // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 4. С. 284.

48. *Дунин-Барковский И.И.* Трехмерный контроль изделий электронной промышленности.// Измерительная техника. 2006. № 4. С. 38–44.

49. *Давыденко Е.В., Приоров А.Л.* Решение задачи автоматического определения положения видеокамеры в системе оптической лазерной триангуляции.// Измерительная техника. 2009. № 8. С. 44–46.

50. *Барсуков В.И.* Атомный спектральный анализ. — М.: Машиностроение-1, 2005.

51. *Пошехонов Г.И., Семенов В.Г.* Поверка и калибровка атомно-эмиссионных спектрометров в условиях эксплуатации.// Партнеры и конкуренты. 2005. № 4. С. 36–40.

52. МИ 2614-2000. ГСИ. Фотоэлектрические установки для спектрального анализа. Методика поверки в условиях эксплуатации.

53. *Баранов С.В.* Обеспечение единства измерений в аналитической спектрометрии. / С.В. Баранов, А.Д. Левин, Е.М. Рукин и др.// Измерительная техника. 2005. № 11. С. 65–68.

54. *Карабегов М.А.* Методы и средства сертификационных испытаний оптических аналитических приборов.// Измерительная техника. 2005. № 3. С. 63–67.

55. Основы оптико-электронных измерений в фотонике/ В.С. Иванов, Ю.М. Золотаревский, А.Ф. Котюк и др.; под ред. А.Ф. Котюка. — М.: Логос.

56. *Пикула Н.П., Терещенко А.Г., Толетихина В.Г.* Оценка показателей точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа в ЛИС «Химик-аналитик»./// Законодательная и прикладная метрология. 2007. № 3. С. 69–75.

Научное издание

Сергеев Алексей Георгиевич

НАНОМЕТРОЛОГИЯ

Монография

Редактор *Е.В. Комарова*

Корректор *Г.В. Ежова*

Компьютерная верстка *А.А. Курмыгина*

Оформление *Н.А. Андреева*

Подписано в печать 30.03.2011. Формат 60х90/16.
Печать офсетная. Бумага офсетная. Печ. л. 26.
Тираж 1000 экз. Заказ

Издательская группа «Логос»
123104, Москва, Б. Палашевский пер., д. 9, стр. 1

**По вопросам приобретения литературы
обращаться по адресу:**

111024, Москва, ул. Авиамоторная, д. 55, корп. 31

Тел./факс: (495) 645-8924, 221-5016

Электронная почта: universitas@mail.ru

Дополнительная информация на сайте: <http://logosbook.ru>