

ГИБРИДНЫЙ НАНОСКОП – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ЛАБОРАТОРИЙ РАЗНОГО ПРОФИЛЯ

В.Гелевер, Е.Усачев, к.т.н., А.Манушкин, к.т.н., МГТУ МИРЭА
gelgan@yandex.ru

Развитие, применение и распространение нанотехнологий приводит к росту числа наноструктурированных объектов, которые необходимо исследовать с применением микроскопических, спектроскопических, дифрактометрических и других методов. Для изучения структуры и состава вещества используются различные виды электронных, зондовых и оптических микроскопов. В МГТУ МИРЭА разработан гибридный прибор – наноскоп, предназначенный для комплексных исследований небольших наноструктурных объектов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОБЪЕКТОВ

Большая часть исследовательских работ в области нанотехнологий ведется на растровых электронных микроскопах (РЭМ). В основном используют универсальные (с различными приставками), высокоразрешающие РЭМ, имеющие большие габариты и высокую стоимость. Во многих микроскопах камеры и столики объектов рассчитаны на работу с образцами от десятков до сотен миллиметров. Конструкции РЭМ узко специализированы и не предназначены для исследования широкого спектра материалов при разных режимах. Выпускается также ряд настольных РЭМ с невысоким разрешением (около 20 нм), которые в основном ориентированы на определенные режимы работы с объектами в несколько десятков миллиметров. При умеренной стоимости и небольших габаритах разрешающая способность сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ), работающих при малых полях сканирования и больших увеличениях, достаточно высока. Электронная и зондовая микроскопии позволяют эффективно исследовать поверхности объектов, но у значительной части наноструктурированных материалов многие свойства связаны с внутренней структурой. Для получения сведений о внутренней структуре часто изучают сколы и изломы, которые подготавливают по определенным методикам. Кроме

того, получать сведения о внутреннем строении объектов можно, применяя послойное травление поверхности ионным пучком. Но эти разрушающие и дорогостоящие методы не дают полной и оперативной информации о внутреннем строении изучаемого образца. Существует ряд проблем, как с подготовкой объектов для проведения исследований в этих микроскопах, так и с интерпретацией полученных результатов.

Изучать внутреннюю структуру и получать трехмерные изображения можно с помощью рентгеновского излучения, которое практически не взаимодействует с объектами и во многих случаях не требует специального препарирования. Исследования можно проводить на воздухе, в том числе в жидкой фазе, и в вакууме. Сегодняшняя нанофокусная рентгеновская микроскопия мало применяется из-за невысоких разрешений (20 нм на синхротронах, 50 нм на разборных рентгеновских трубках), больших габаритных размеров и высоких стоимости и эксплуатационных расходов.

Современные потребности исследований поверхности и структуры материалов на микро- и наноуровнях выходят за рамки одного метода исследований. Один и тот же микроскоп не может быть в одинаковой степени приспособлен для работы со всем разнообразием объектов. Объединение методик позволяет получать детальную

информацию о химическом составе и структуре при последовательном использовании двух или более методов без изменения положения образца. Часто в базовый микроскоп встраивают в виде приставок другие микроскопы, при этом в дополнительных микроскопах режим работы далек от оптимального.

ПРИНЦИП РАБОТЫ И УСТРОЙСТВО ГИБРИДНОГО НАНОСКОПА

Для исследований поверхности и структуры объектов на микро- и наноровнях разработан гибридный наноскоп (ГН) экономкласса, в котором оптимально сочетаются различные типы микроскопов и спектрометров с возможностью работы в вакууме и на воздухе.

Базовым микроскопом гибрида является РЭМ в настольном варианте. Основной элемент ГН – электронно-зондовый модуль (ЭЗМ), который состоит из колонны с электронной пушкой и элементов вакуумной системы (рис.1). Колонна состоит из магнитных линз с отклоняющими системами внутри. Традиционно в РЭМ основной элемент конструкции – камера объектов. На камере размещаются остальные элементы микроскопа и ее вместе с элементами откачной системы закрепляют на раме больших размеров. Из-за громоздкой камеры с отверстиями под детекторы и многокоординатного столика объектов с большим диапазоном перемещений РЭМ чувствителен к электромагнитным наводкам и вибрациям, поэтому часто его приходится размещать в специальных помещениях. Существенный недостаток универсальных комплексов заключается в том, что очень сложно обеспечить одновременно предельные параметры во всех режимах. Часто приходится идти на компромиссы: при разработке комплекса выбирают основной режим и для него оптимизируют фокусирующую оптику.

Вообще, колонна, которая обеспечивает фокусировку электронного пучка, является основным функциональным элементом РЭМ и как раз она была сделана базовым элементом конструкции ЭЗМ для разработанного ГН. Магнитные линзы зафиксированы с помощью шпилек двумя стальными пластинами, находящимися на концах колонны с открытым доступом к электронной пушке и объективной линзе (ОЛ), которая фокусирует электронный пучок на объекте. На пластинах имеются пазы, в которые можно установить два перекрывающих друг друга стальных П-образных экрана для защиты колонны от электромагнит-



Рис.1. Электронно-зондовый модуль

ных наводок. При необходимости дополнительного экранирования кожухом закрывают и ОЛ. К любой из пластин можно прикрепить ножки для установки на столе, разместив электронную пушку внизу, а сверху – ОЛ с объектом, или традиционно для электронной микроскопии, когда электронная пушка сверху. В качестве основного был выбран вариант, когда электронная пушка находится внизу, а объективная линза – сверху.

Отбор вторичных и обратно рассеянных электронов осуществляется через объективную линзу с помощью встроенных в колонну детекторов. Максимальная плотность электронного зонда в используемом диапазоне энергий и размеров зонда достигается с помощью системы линз оптимальной фокусировки [1]. Пространство в верхней полуплоскости над ОЛ свободно, и за ней могут размещаться сменные столики и камеры объектов, электронные и рентгеновские детекторы, микроскопы и другие устройства. В принципе камеры объектов в традиционном понятии может и не быть, но при необходимости можно изготовить камеру со столиком под определенные объекты и режимы исследований и на ней установить ЭЗМ. Для перемещения небольших (несколько мм) объектов используется набор вибродемпфированных столов, в том числе для

просвечивающей микроскопии. Конструкция ГН обеспечивает высокую степень защиты от механических вибраций и электромагнитных наводок.

ГН переходит в режим просвечивающего рентгеновского микроскопа (ПРМ) при установке под электронный пучок мишени (тонкого слоя металла) на вакуумноплотной подложке, которая пропускает рентген на воздух к объекту и рентгеновским детекторам. При фокусировке электронного пучка на поверхности мишени создается область, излучающая рентген. Размер фокусного пятна d_f определяется диаметром электронного пучка и эффективной длиной пробега электронов в мишени, которая зависит от ускоряющего напряжения и плотности материала мишени. При соответствующем подборе ускоряющего напряжения, плотности материала и толщины мишени можно получить фокусное пятно с диаметром по размеру близким диаметру электронного зонда. Для точной и оперативной фокусировки электронного пучка на мишени используется детектор вторичных электронов от мишени, так как при низкой интенсивности рентгеновского излучения практически невозможно сфокусировать наноразмерный электронный пучок [2]. Рентгеновский микроскоп работает в проекционном режиме, когда электронный пучок стоит в точке на мишени, и прошедший через объект рентген регистрируется координатно-чувствитель-

ным детектором (рис.2). Кроме того, при сканировании пучка по мишени и использовании рентгеновских детекторов с изменяющейся апертурой входа рентгена на детектор можно получать растровое рентгеновское изображение объекта, разрешение которого определяется апертурой детектора. Использование нескольких детекторов позволяет получать несколько изображений под разными углами, которые при наложении дают трехмерные изображения с высоким разрешением. Можно использовать гибридный детектор, в котором на оси находится координатно-чувствительный детектор для проекционного режима, а по бокам – детекторы под разными углами регистрируют изображения в растровом режиме. При этом среди них могут быть и энергодисперсионные детекторы.

Для получения наноразрешений в рентгене используют ближнефокусный режим [3], когда за счет микронных и субмикронных подложек для мишеней максимально уменьшают расстояние между фокусным пятном (электронным пучком на мишени) и объектом. Пробы можно помещать непосредственно на подложку мишени. При этом значительно возрастает плотность потока рентгеновского излучения на объекте и детекторе по сравнению с обычными для рентгеновской микроскопии расстояниями объект-фокус порядка сотен микрон. Это компенсирует уменьшение интенсивности рентгеновского источника при наноразмерных фокусных пятнах. Современные технологии позволяют получать вакуумноплотные, микронные и субмикронные мембраны из Be, Si, Si_3N_4 , C и др. Так, ЗАО РМТ (RMTItd) серийно выпускает бериллиевые окна диаметром ≈ 6 мм и толщиной 8 мкм. Можно также использовать кремниевые окна толщиной в несколько микрон, или субмикронные окна из пленки нитрида кремния. При толщинах пленки порядка 0,1 мкм электроны с энергиями 10–30 кэВ проходят на воздух к объектам и при регистрации специальным детектором обратно рассеянных от объекта электронов, прошедших через пленку назад в вакуум, реализуется режим атмосферного РЭМ, как в японском микроскопе JASM-6200 с окном из нитрида кремния 250×250 мкм (рис.3). Основные характеристики ГН приведены в таблице.

Кроме того, в ГН могут быть размещены зондовые, оптические и конфокальный рамановский микроскопы, а также энергодисперсионные рентгеновские спектрометры со специально подобранными параметрами. Причем оптимально было бы иметь зондовый и конфокальный раманов-

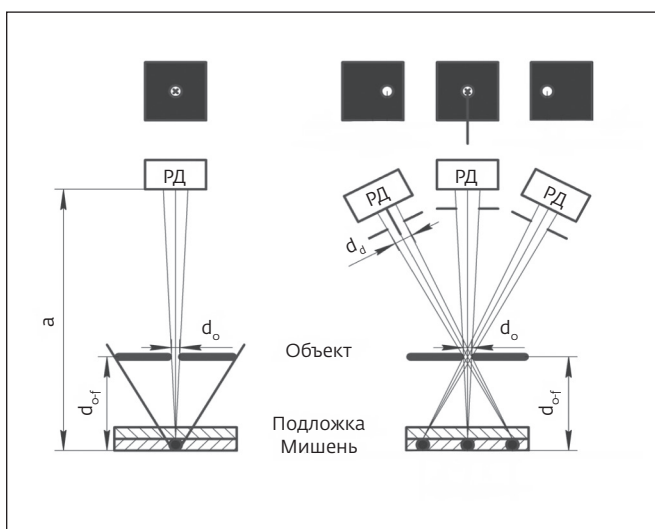


Рис.2. Проекционный и растровый (с тремя детекторами) режимы просвечивающего рентгеновского микроскопа d_o – диаметр отверстия в объекте; d_{o-f} – расстояние объект-фокус; a – расстояние мишень-детектор; РД – рентгеновский детектор; d_d – диаметр отверстия на входе в детектор



Рис.3. Гибридный наноскоп и приборы, которые он может заменить

Основные характеристики ГН

Режим	Среда	Предельное разрешение, нм
Растровый во вторичных электронах	Вакуум	2–3
Растровый в прошедших электронах		1–2
Растровый в обратно рассеянных электронах	Вакуум, атмосфера	10
Проекционный в рентгеновском излучении		20–30
Растровый в рентгеновском излучении		50

ский микроскопы в вакуумном варианте, работающие совместно с электронным пучком, а также эти же микроскопы в атмосферном варианте, работающие совместно с обратно рассеянными электронами и рентгеном. На рис.3 приведены основные типы электронных и рентгеновских микроскопов, которые ГН может заместить по основным параметрам и функциям.

ПРЕИМУЩЕСТВА ГН

ГН обеспечивает разрешение на порядок выше, чем в настольных РЭМ, работающих в фиксированных режимах, при примерно одинаковых габаритах и стоимости. По сравнению с многофункциональными РЭМ у ГН немного выше предельные разрешения, больше функциональных возможностей при меньших в 2-3 раза габаритах и стоимости. В ГН есть режим обратно рассеянных электронов, проходящих от объекта на воздухе, как в японском атмосферном РЭМ с оптическим микроскопом JASM-6200, который только с этими режимами стоит около 1 млн.долл. Как в чешском настольном микроскопе, в ГН имеется растровый режим в прошедших электронах, причем не только при 5 кВ для биологических объектов, но в диапазоне 0-40 кВ. При этом у них близкие габаритные размеры и стоимость. Рентгеновские микроскопы имеют только один рентгеновский режим при больших габаритах, высокой стоимости и разрешении около 50 нм.

При сравнении с прототипами становится очевидно, что ГН значительно превосходит их по функциональным возможностям в сочетании с максимальными параметрами по разрешениям при минимальной стоимости. ГН не имеет аналогов: в нем оптимально сочетаются исследования поверхности и внутренней структуры (рентген) объектов в комбинации с спектроскопической информацией о химическом составе. Преимущества по информативности изображения в рентгене видны при сравнении

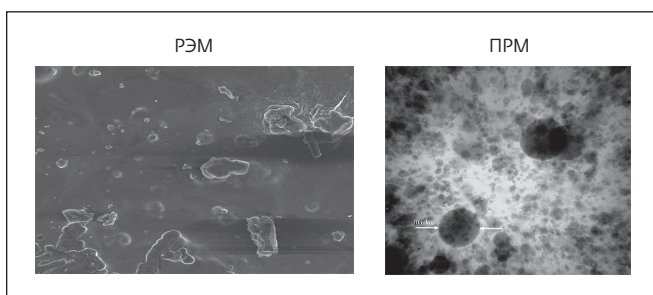


Рис.4. Изображения органической пленки толщиной 270 мкм с частицами Zn

изображений частиц цинка разного размера в органической пленке толщиной 270 мкм в прошедшем рентгене и во вторичных электронах в РЭМ (рис.4). По снимку можно оценить разрешение частиц с размерами 0,2-0,3 мкм. Более высокое разрешение следует ожидать при переходе на высококачественные рентгеновские детекторы, более тонкие подложки и объекты с наночастицами размерами порядка десятков нанометров. Снимки пленок рения (рис.5) показывают возможность получения близких по качеству изображений в рентгеновском излучении на ПРМ и в электронных пучках на РЭМ.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГН

В ГН одно и то же место объекта размером в несколько миллиметров можно исследовать в различных комбинациях с помощью электронных пучков, рентгеновского излучения, острия зондового микроскопа и света, а также спектральных детекторов. ГН имеет модульную конструкцию, которая позволяет оптимально (с высокими параметрами по разрешению) сочетать основные типы микроскопов, а также спектроскопические детекторы. В нем с минимальными затратами меняется специализация заменой, исключением и (или) добавлением отдельных модулей. В полной комплектации прибор является широкодиапазонным и обеспечивает работу с увеличе-

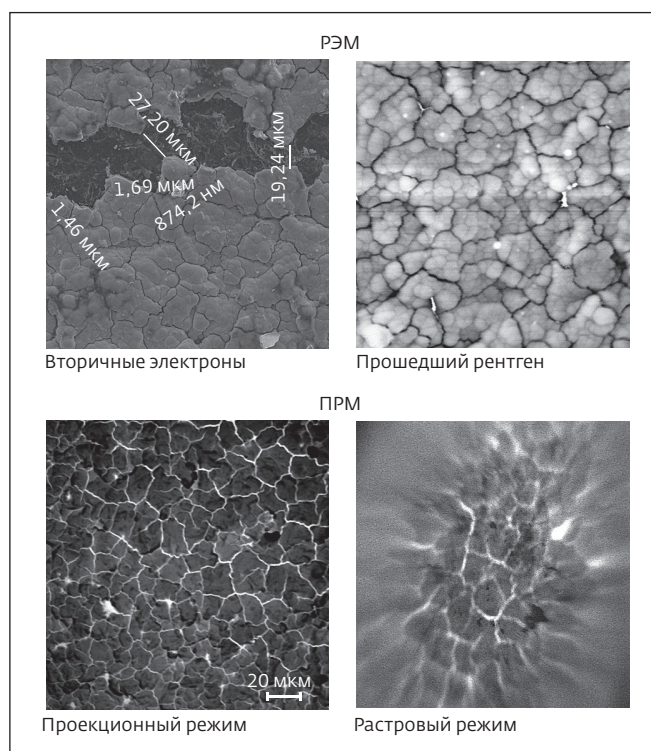


Рис.5. Изображения пленки (мишени) из рения, средний размер гомогенных зерен 20-30 мкм



Рис.6. Внешний вид гибридных наноскопов (вид сбоку).
(Куда идут наноскопы?)

нием от единиц до нескольких миллионов крат с микронными или атомарными разрешениями соответственно.

По мере развития nanoиндустрии растет число фирм и организаций, которые занимаются исследованиями не только при разработке наноструктурированных материалов, но производят и используют их. Поэтому есть потребность в контрольно-измерительных приборах по доступным ценам и в различных модификациях для решения конкретных производственных задач. Разработанный аналитический прибор благодаря своим техническим и экономическим характеристикам может стать базовым инструментом для отечественной nanoиндустрии. Он прост по конструкции, в управлении и эксплуатации. ГН легко модифицировать в варианты, адаптированные для работы с различными наноструктурированными материалами.

Разработка ГН в инициативном порядке ведется в течение нескольких лет и основное внимание уделяется совершенствованию конструкции ЭЗМ [3, 4], который обеспечивает оптимальное формирование наноразмерных электронных пучков в диапазоне 1-40 кВ. Изготовлена небольшая опытная серия (рис.6, 7), на которой опробованы различные варианты конструкции ЭЗМ. Получены хорошие предварительные результаты по разрешению как в рентгеновском излучении, так и в электронных пучках. Формируется научно-образовательный центр на базе трех ГН со смешанной модульной комплектацией. На одном ГН можно исследовать объекты в различных видах электронов, на другом сочетать электроны и рентген, на третьем – рентген, зондовые и оптические микроскопы. При этом можно постепенно наращивать возможности приборов, комплектуя их дополнительными модулями в процессе использования.



Рис.7. Внешний вид гибридных наноскопов (вид спереди). (“Все дело в шляпах”, Шляпы – электронные и рентгеновские детекторы, зондовые и оптические микроскопы и пр.)

Целесообразно совместно с различными организациями провести работы по исследованию их объектов на ГН. В принципе, для различных типов наноструктурированных материалов в зависимости от их структуры, химического состава и толщины придется оптимизировать параметры ГН, особенно для рентгеновских режимов. По результатам этих совместных исследований можно было бы оценить возможности нового прибора в различных областях науки и техники и изготавливать приборы под конкретные заказы. Так, для оптимальной работы с органическими объектами в ГН достаточен диапазон ускоряющих напряжений 1-15 кВ, что позволит значительно уменьшить габариты и стоимость прибора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гелевер В.Д. Система линз для оптимального формирования субмикронных электронных зондов // Известия Академии Наук. 2000, 64(8). Р. 1584.
2. Гелевер В.Д. Патент РФ №2452052 от 27.12.12. Рентгеновский микроскоп наноразрешения.
3. Гелевер В.Д. Разработка электронно-рентгеновского микроскопа (ЭРМ) для исследования наноструктурных объектов // Наноиндустрия. 2008. № 6. С. 32-35.
4. Gelever V.D., Manushkin A.A., Chakhlov S.V., Malyasov M.N. Development of X-Ray Microscopes of Submicron Resolution // 10th European Conference on Non-Destructive Testing. Abstracts-T1. – Moscow 2010.