

СОСТОЯНИЕ И ЗАДАЧИ РАЗВИТИЯ СРЕДСТВ НАНОДИАГНОСТИКИ

*В.В. Ключев, В.Т. Бобров, В.И. Матвеев
ЗАО «НИИИИИ МНПО "Спектр"», г. Москва, Россия*

Нанотехнология – это область науки, манипулирующая объектами размером менее 100 нанометров. Свойства вещества дисперсной частицы при уменьшении её размера менее определённой величины будут резко отличаться от свойств вещества частиц большего размера. Данный эффект обусловлен наличием у периферийных атомов, расположенных на границе раздела фаз, свободной валентности, неуравновешенной взаимодействием с внутренними атомами вещества. При больших размерах дисперсной частицы комплекс физических и химических свойств её вещества не отличается от свойств вещества в монолитном образце. При размере дисперсных частиц меньше критического влияние свободной валентности периферийных атомов на свойства вещества начинает преобладать над влиянием внутренних атомов в объёме фазы, т. е. частицы приобретают другие свойства. Отдельная дисперсная частица переходит в новое качество, она становится наночастицей, а их компактная консолидация позволяет получить наноматериал. Один из вариантов технологии консолидации наночастиц предполагает использование связующего, которое служит матрицей композиционного материала с наноразмерным наполнителем. Компактируя наночастицы в единый монолит, можно надеяться получить нанокомпозит со свойствами, которые будут многократно отличаться от свойств идентичного по химическому составу материала традиционной технологии [1].

Первой страной, принявшей национальную программу по изучению и развитию нанотехнологии, стала Германия. В 1998 году, т. е. за два года до принятия США «Национальной Нанотехнологической Инициативы» и за четыре года до 6-й рамочной программы Евросоюза, а также значительно ранее России и Японии, Федеральным министерством образования и науки Германии была разработана и начала реализовываться национальная программа развития нанотехнологий. Её результаты оценивались настолько серьёзно, что в Германии были созданы сразу шесть научных центров, отвечающих за реализацию программы, было значительно увеличено финансирование исследований по нанотехнологиям и приняты специальные изменения в законодательстве, поощряющие любые значимые проекты в этой области, их облегчённое патентование и внедрение в производство. Началось масштабное развитие приоритетных направлений – тех, на которые, по расчётам специалистов, нанотехнологии окажут максимальное воздействие: автомобилестроение, оптика, фармацевтика и медицина, электроника. Уникальным продуктом нанотехнологий, созданных с использованием оборудования Carl Zeiss, стали оптические сенсоры, имплантируемые незрячим людям и позволяющие им видеть окружающий мир. В одном из исследовательских центров близ Штуттгарта уже начали проводить такие операции. Исследования нанопорошков позволили открыть новые свойства поверхностей – непромокаемость, незагрязняемость и дополнительную прочность.

Как известно, вопрос о нанотехнологиях в нашей стране был поднят на государственный уровень в 2007 году. В президентском послании этому вопросу было уделено особое внимание, вплоть до технических подробностей, чего не было при рассмотрении каких-либо иных научно-технических задач. Цена вопроса впечатляет – удвоение затрат на науку. Это обстоятельство делает обязательным обсуждение эффективности различных путей реализации российского нанопроекта.

В настоящее время имеется целый ряд достижений в области создания наноматериалов и изделий на их основе, что можно было увидеть на недавней выставке «Высокие технологии XXI века – 2008». Так, например, учёные и специалисты ВИАМ, Обнинского НПП «Технология», ЗАО «НИИ Материаловедения» и других организаций показали новые материалы и конструкции для авиации и космоса, способные работать

в экстремальных условиях. А повысить характеристики материалов позволяют разработанные технологии введения в состав полимерных композитов углеродных наночастиц. Эффект достигается путём нанесения на поверхность армирующих волокон, введением наночастиц в состав жидко-вязкого связующего с равномерным распределением по объёму с помощью ультразвуковой техники, введением наночастиц в состав связующего в твёрдой фазе и т. п. Наиболее перспективной является разработанная технология введения наночастиц с привитыми функциональными группами и их фиксации в составе матрицы за счёт химических реакций. Этот способ позволяет с помощью компьютерного моделирования создавать материал заданного химического состава. Интеллектуальные материалы – будущее новой техники. Они обладают функциями диагностики и самоадаптации, позволяют конструкции в ходе эксплуатации саморазгружаться при чрезмерном нагружении и в нештатных ситуациях, производить контроль за возникновением и развитием повреждений в конструкциях из композиционных материалов за счёт встроенных сенсоров, являющихся армирующими элементами композита [2].

Широкое распространение получила также модификация материалов и поверхностей наночастицами различных веществ. Например, добавление в небольших количествах углеродных нанотрубок в строительные материалы увеличивает их прочность на 30–40 %. Сверхтвёрдые карбидокремниевые композиционные материалы после модификации нанопорошками позволяют минимизировать износ узлов трения, работающих в условиях высокотемпературных агрессивных и абразивных сред, повысить надёжность и ресурс деталей различных механизмов. Модифицированная керамика дает возможность существенно повысить технические параметры изделий электронной промышленности и СВЧ техники [3].

Для обеспечения качества и безопасной эксплуатации новой продукции по-прежнему возможно использование значительного арсенала современных средств НК и ТД, работающих на различных физических принципах. Приведем лишь часть примеров.

Значительное развитие в строительстве при оценке качества сооружений получил тепловизионный метод контроля и диагностики. Дистанционная и оперативная диагностика строительных объектов позволяет наглядно по тепловым изображениям проверить качество теплоизоляции, а тем более её отсутствие. Метод применим для диагностики сооружений из любых строительных материалов, в том числе и модифицированных углеродными нанотрубками. Известно также применение ИК-микроскопии для контроля и анализа полупроводниковых структур, поэтому метод безусловно получит дальнейшее развитие при диагностике нано- и гетероструктур из тонкоплёночных полупроводниковых материалов.

Всем известна важность качества и надёжности теплозащиты авиационно-космических аппаратов многократного использования. Элементы таких покрытий производят из кварцевого супертонкого волокна и они должны обладать требуемой плотностью, равноплотностью по объёму и водоотталкивающими свойствами после гидрофобизации. Такой неразрушающий контроль до первого полёта и в последующем производят путём регистрации параметров отражённых микроволн, а использование сфокусированного терагерцового излучения обещает ещё большие перспективы.

Современные лазерные быстродействующие эллипсометры позволяют измерять толщину тончайших светопрозрачных плёнок с точностью $\pm 5 \text{ \AA}$. Лазерные дифракционные анализаторы размеров нанопорошков и других наночастиц обеспечивают высокую точность и воспроизводимость результатов в диапазоне от 3 нм до 3 мкм, используя физический принцип рассеяния электромагнитных волн и регистрацию их интенсивности под разными углами наблюдения.

Микрофокусные рентгеновские аппараты нашли широкое применение в электронной, аэрокосмической, атомной и автомобильной промышленности для контроля печатных плат, электронных компонентов и решения других задач неразрушающего контроля, включая анти-террористическую диагностику. Их мультифокусные рентгеновские трубки имеют три режи-

ма работы: для распознавания элементов менее 3 мкм, микрофокусный для выделения элементов менее 1 мкм и нанофокусный для распознавания элементов менее 0,3 мкм. Промышленные нанофокусные системы рентгеновского контроля позволяют выявлять субмикронные дефекты и отлично подходят для контроля полупроводниковых компонентов. Дополнительно системы могут быть оборудованы модулем аксиальной компьютерной томографии.

Наноструктурные покрытия для увеличения износостойкости, уменьшения трения, коррозии требуют периодического контроля, особенно при отработке технологии их нанесения. Важнейшим параметром является твёрдость, которую при измерении на нанослоях называют нанотвёрдостью и определяют с помощью микротвердомеров Виккерса или Роквелла. Поэтому микротвердомеры нового поколения имеют диапазон нагрузок от 10 мкН до 200 Н с разрешением 0,001 мкН, а внедрение индентора производится на глубину до 200 мкм с разрешением по глубине 0,001 нм.

Качество покрываемых поверхностей по геометрии обычно оценивают профилометрами и контактно-щуповыми измерителями шероховатости. В первую очередь измеряют шероховатость по параметрам Ra и Rz на стандартной длине трассы. Погрешность оценки шероховатости современными портативными приборами с индукционными или пьезоэлектрическими преобразователями составляет не более 10 % в диапазоне микронеровностей от 10 нм до 40 мкм. Микромеханические профилометры позволяют измерять также высоту ступенек, планарность и прогиб пластин, деформации, возникающие при нанесении тонких плёнок, контролировать качество микросхем и мелкотраншейной изоляции.

Даже малая часть примеров показывает, что новые конструкционные материалы и изделия, создаваемые на основе традиционных и современных нанотехнологий, могут успешно подвергаться измерениям и неразрушающему контролю с помощью уже разработанных методов и средств [4]. Однако достижение более высоких физико-механических, химических и эксплуатационных параметров материалов требует адекватного совершенствования сопровождающих техпроцессы контрольно-диагностического оборудования.

Развитие систем нанодиагностики включает комплекс взаимосвязанных направлений: разработку новых сенсоров, датчиков и преобразователей на основе нанотехнологий и наноматериалов, разработку самих приборов и систем нанодиагностики, их метрологическое обеспечение, а также подготовку и сертификацию персонала.

Наибольшее развитие систем нанодиагностики происходит с использованием сканирующей зондовой микроскопии. Все известные методы можно условно разделить на три основные группы:

- сканирующая туннельная микроскопия, когда между электропроводящим остриём зонда и образцом приложено небольшое напряжение до 10 В и регистрируется туннельный ток в зазоре, зависящий от свойств и расположения атомов на исследуемой поверхности образца;
- атомно-силовая микроскопия, когда регистрируют изменения силы притяжения зонда к поверхности от точки к точке. Острый зонд расположен на конце кантилевера и способен изгибаться под действием небольших сил, возникающих между исследуемой поверхностью и кончиком зонда. Деформацию кантилевера регистрируют по отклонению лазерного луча или с помощью пьезорезистивного эффекта от изгиба кантилевера (на рис. 1 показан один из лучших зондов на конце кантилевера, выращенный из кремния, с радиусом кривизны конца 2–3 нм);
- ближнепольная оптическая микроскопия, когда зондом является оптический световод, сужающийся на том конце, который обращен к образцу. При малом расстоянии между исследуемой поверхностью и кончиком зонда амплитуда и фаза отражённой световой волны меняются, что служит сигналом для построения трёхмерного изображения поверхности.

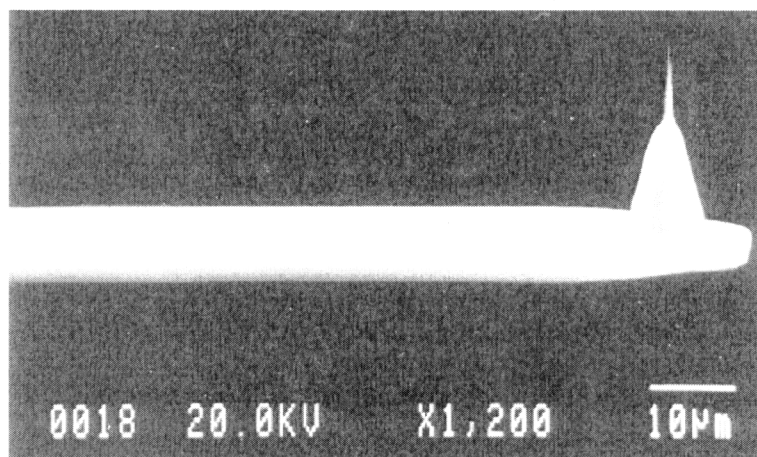


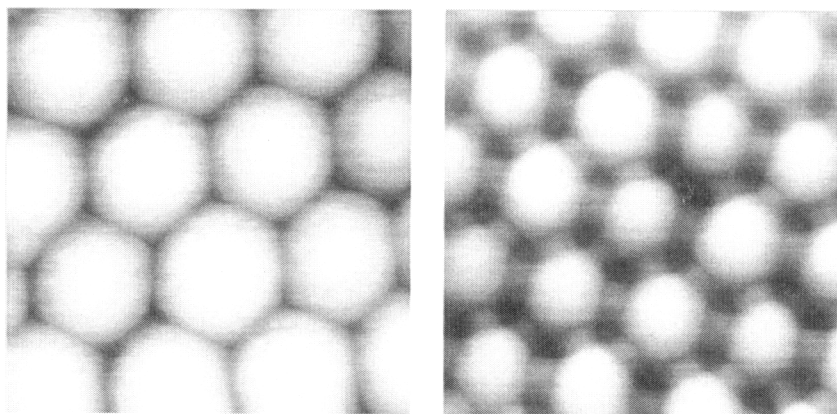
Рис. 1. Кантилевер с зондом из кремния

Несмотря на свои преимущества, сканирующие зондовые микроскопы имеют одно ограничение – испытаниям подвергают образцы веществ малых размеров (диапазон менее 150 мкм). Для проведения измерений на больших поверхностях требуется значительное время для точного сдвига образца с последующей состыковкой отдельных профилей путём использования мощного программного обеспечения.

Развитие зондовых методов в направлении силового нанотестинга поверхности даёт возможность исследовать механические свойства тонких приповерхностных слоев в нанобъёмах, атомные механизмы наноконтактной деформации при сухом трении, абразивном износе, механическом сплавлении и т. п. На основе многих зондовых микроскопов создаются целые нанолaborатории для материаловедения и диагностики, сочетая в себе оснастку для микромеханических испытаний и многообразные методики измерений. Так сканирующий зондовый микроскоп «ФемтоСкан», являющийся результатом многолетних исследований и разработок ведущих российских учёных, позволяет исследовать нанообъекты и их поверхности со сверхвысоким атомным разрешением. В микроскопе реализовано более 50 методов сканирующей зондовой микроскопии, что очень важно при проведении исследований в различных областях химии, физики, биологии, медицины. Другая инновационная разработка «Солвер Некст» компании NT-MDT открывает новую линию сканирующих зондовых микроскопов широкого применения. Полная автоматизация настроек и режимов измерений, моторизованное позиционирование образца с привязкой к системе видеонаблюдения, интеллектуальный софт, эргономичный дизайн – всё это делает зондовый микроскоп доступным и простым даже для новичка. Встроенные датчики обратной связи обеспечивают высокую точность позиционирования зонда и исключают возможные искажения изображений. Сканер микроскопа оснащён емкостными низкошумящими датчиками по трём координатам, обеспечивающими возможность метрологических измерений с атомарным разрешением. Кроме емкостных, для систем позиционирования применяются и совершенствуются также лазерные, индуктивные методы и элементы на поверхностных акустических волнах.

В качестве примера приведём основные характеристики нового сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа GPI-300: область сканирования $2 \times 2 \times 2$ мкм; шаг сканирования мин. 0,002 Å; область позиционирования 5×10 мм; скорость сканирования 800 Å/с; механизм подвода и позиционирования – пьезоинерциальный; туннельный ток 0,01–12 нА; напряжение 10 В; образец $10 \times 8 \times 4$ мм.

На рис. 2 приведено изображение структуры опаловой матрицы при использовании двух разных по остроте зондов: слева – обычного, с радиусом кривизны порядка 100 нм; справа – сверхострого, с радиусом кривизны 2 нм, разработанного Институтом кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, обеспечивающего существенно большее разрешение.



Острый зонд

SmartWhisker
зонд*

Рис. 2. Изображение структуры опаловой матрицы

Одним из главных путей развития методов и средств неразрушающего контроля нового поколения является использование известных наноэффектов и разработанных на основе нанотехнологий наносенсоров и нанопреобразователей. Это как минимум позволит значительно улучшить три основные характеристики новых приборов: повысить чувствительность, разрешающую способность и при этом уменьшить массогабаритные параметры. В качестве примеров можно привести применение молекулярных фильтров, наноанализаторов химических и биологических веществ, новых видов рентгеновских скантеров, наноструктур на «квантовых точках», сверхпроводниковых болометров, высокочувствительных магнитных датчиков и т. д.

Обнаружение эффекта гигантского магнитосопротивления лауреатами Нобелевской премии по физике А. Фертом и П. Грюнбергом в тончайших металлических плёнках, толщиной приблизительно нанометр, привело к возможности создания сверхчувствительных и миниатюрных магнитных датчиков. Эффект имеет квантовую природу и стал доступен для наблюдения после появления технологии изготовления металлических наноплёнок и нанопроводников из чередующихся слоев магнитных и немагнитных металлов. Первое применение сверхчувствительных микроминиатюрных магнитных датчиков произошло в компании IBM, выпустившей жёсткие диски с существенно большей плотностью записи информации. Это дало толчок дальнейшему развитию магниторезистивных преобразователей магнитного поля для широкого практического применения. Элементы, выполненные на основе нанотехнологий, позволили создать измерительные матричные преобразователи (рис. 3, а), для магнитовизоров с повышенной чувствительностью и расширенным диапазоном измерения магнитного поля. На рис. 3, б дан пример растрового изображения магнитного поля объекта с дефектом. Магнитовизоры непременно найдут широкое применение.

Развивается также ИК-техника на основе многих современных технологий и, в частности, разработаны неохлаждаемые болометры на основе диэлектрических мембран спектрального участка детектирования от 8 до 14 мкм для широкого применения в системах наблюдения и распознавания объектов на небольших расстояниях, инфракрасной микроскопии, медицинской и промышленной диагностики, беспилотных систем наблюдения, ИК-прицелов и т. п. Получили дальнейшее развитие квантоворазмерные эпитаксиальные гетероструктуры для создания фотоприёмников, использующих для регистрации излучения возбуждение квантами света носителей заряда из слоев с размерным квантованием – квантовых ям. На рис. 4 показан ИК-детектор на квантовых ямах размером 384×288 элементов производства компании «Софрадир». Данный детектор предназначен для компактных систем, работающих в диапазоне 7–9 мкм, в систе-

мах поиска и сопровождения целей, разведывательных и обзорных системах, в авиационных камерах и т. д. Матричный датчик с шагом чувствительных элементов 25 мкм выполнен из AlGaAs, сопряжён с микросхемой-мультиплексором, помещён в герметичный корпус с микрокриогенной системой охлаждения. Для обеспечения более высокого разрешения предлагаются матрицы с шагом чувствительных элементов 15 мкм.

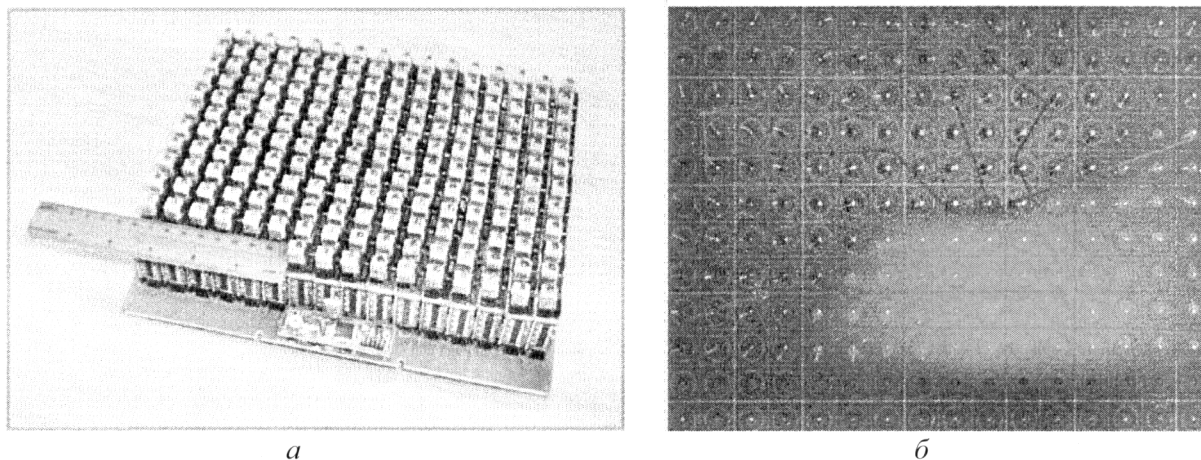


Рис. 3: а – матрица магниторезистивных датчиков, б – Растровое изображение магнитного поля

Новые нанотехнологии в производстве полупроводниковых материалов и гетероструктур привели к возможности изготовления чувствительных болометров для приёмников терагерцового излучения, весьма перспективного в развитии средств НК и ТД. На их основе создан высокочувствительный матричный радиометр для проведения специальных исследований в малоосвоенном участке частот 0,13 – 0,38 ТГц (длины волн 2,3 – 0,8 мм).

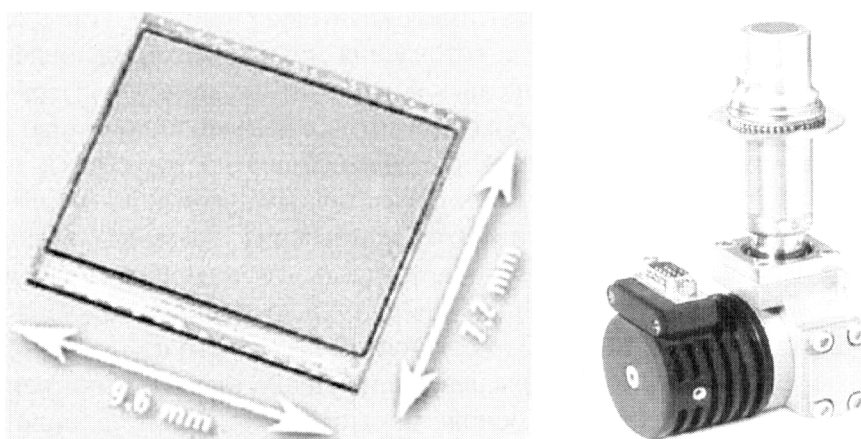


Рис. 4. ИК-детектор на «квантовых ямах»: а - матрица, б –ИК-детектор

Высокая предельная чувствительность приёмных элементов к принимаемому излучению $10^{-18} \text{ Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ обеспечивается за счёт субмикронных размеров поглотителей болометров и их сверхнизкой рабочей температуры 0,3 К. На рис. 5 приведена конструкция приёмной антенной матрицы терагерцового диапазона. Однако разработки неохлаждаемых матричных приёмников терагерцового диапазона находятся ещё на начальной стадии. С их появлением терагерцовое радиовидение получит широкое развитие и применение.

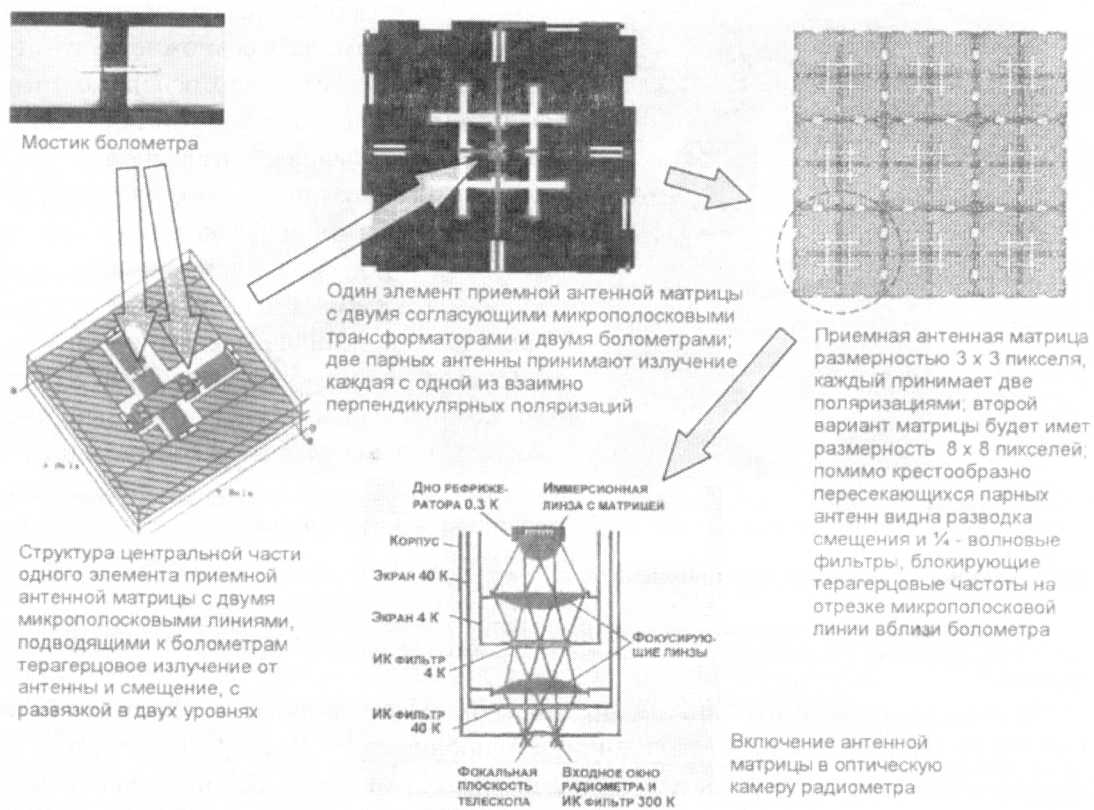


Рис. 5. Приёмная антенная матрица терагерцового диапазона

Молекулярные фильтры и мембраны, созданные по нанотехнологиям, позволяют за секунды повысить концентрацию опасных примесей при решении аналитических задач в разных отраслях промышленности, экологическом мониторинге, функционировании систем жизнеобеспечения и безопасности, создании новых видов антитеррористических приборов – газоанализаторов. Новое поколение газоанализаторов «Нано-След» имеет чувствительность на уровне 10^{-14} г/см³ при времени анализа несколько секунд.

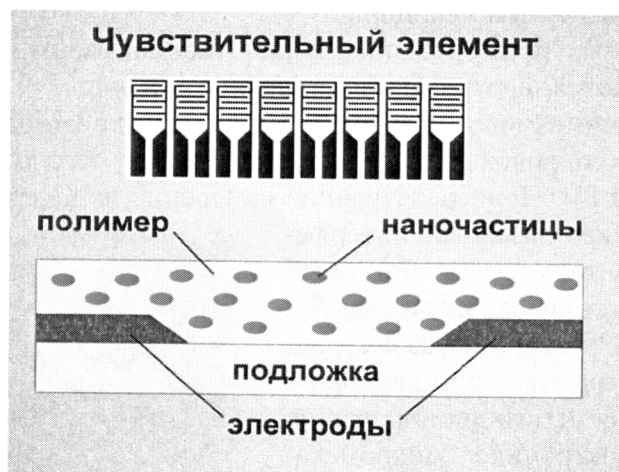


Рис. 6. Чувствительный наноэлемент

В последнее время значительный интерес проявляется к новому типу материалов – полимерным нанокомпозитам, в которых полимерная матрица содержит включения нанометрового размера (наночастицы, нанопровода, наноплёнки) другого вещества, рис. 6. Такие материалы проявляют необычные электрофизические, магнитные, каталитические и другие свойства. Ис-

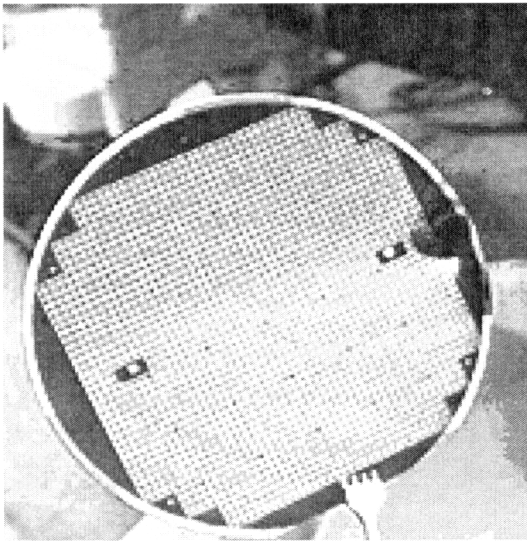


Рис. 7. Матрица «электронного носа»

пользование подобных наноэлементов, чувствительных к запахам, даёт возможность изготовить компактные матрицы и на их основе портативные анализаторы типа «электронный нос». На рис. 7 показано увеличенное изображение одного из вариантов чувствительного элемента «электронного носа», площадь которого составляет всего 2 мм². Любая находящаяся в воздухе молекулярная комбинация, попадая в одну из 2200 ячеек кристалла «электронного носа», кодируется и обрабатывается интегрированным компьютером. Чувствительный элемент такого датчика способен распознать наличие в воздухе зарина, аммиака, углеводов и других веществ, поскольку каждому из них соответствует своя характерная кривая изменения сопротивления от времени.

На основе современных технологий синтеза нанокристаллических материалов разработаны новые виды сцинтилляционных детекторов рентгеновского излучения с улучшенными техническими параметрами: энергетической эффективностью, быстродействием, пространственным разрешением, радиационной прочностью. Размер сцинтилляционных наночастиц может регулироваться параметрами синтеза от 10 до 100 нм. Малые размеры наносцинтилляторов позволяют изготавливать из них рентгеновские детекторы с субмикронным пространственным разрешением. Детекторные матрицы, изготовленные из новых сцинтилляционных элементов, позволяют сократить время рентгеновского просвечивания и уменьшить получаемые объектом дозы облучения, а также значительно улучшить чувствительность и информативность инспекционной техники. На рис. 8 показан один из вариантов цифровой линейки детектора рентгеновского излучения для преобразования сигнала и передачи информации в цифровом виде. Линейка применяется самостоятельно и для создания детекторных матриц различных размеров, собранных путём соединения отдельных модулей, для использования в системах неразрушающего технологического контроля, а также в системах безопасности и медицины.

Анализ приведённых примеров показывает тесную взаимосвязь средств НК и ТД с современными нанотехнологиями и их взаимное влияние.

При разработке нанотехнологий и технических средств нанодиагностики чрезвычайно важным является сопровождающее метрологическое обеспечение, прежде всего, линейных перемещений [5]. Непосредственное измерение наноперемещений в эталонной системе осуществляет лазерный интерферометрический измеритель, разработанный НИЦПВ. В его конструкции заложена комбинация методов интерферометрии и фазометрии. Он может также использоваться при калибровке систем сканирования и позиционирования, применяемых в нанoeлектронике, микромеханике, растровой и зондовой микроскопии. Диапазон измерений линейных размеров составляет 1 нм – 10 мм при дискретности отсчёта 0,1 нм. Абсолютная погрешность измерений лежит в пределах 0,5–3 нм в зависимости от диапазона измерений. Разработаны также

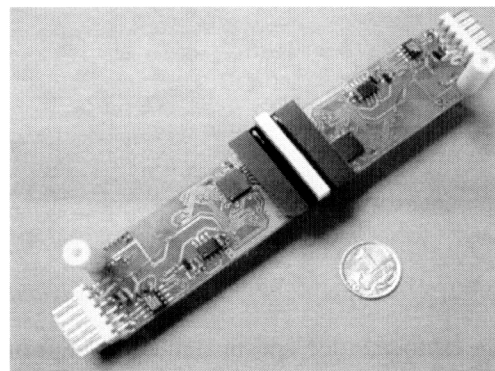


Рис.8. Линейка детектора рентгеновского излучения

меры шаговых структур для комплексной калибровки и контроля основных параметров растровых электронных и сканирующих зондовых микроскопов. Работы в области нанометрологии интенсивно развиваются.



Рис. 9. Нанообразовательный комплекс

Важнейшей задачей становится также вузовская подготовка инженеров – специалистов, а в дальнейшем подготовка и сертификация персонала для эффективного применения современной нанодиагностической аппаратуры. Во многих ВУЗах открыты специальности по нанообразовательным процессам. В ряде регионов созданы центры наноиндустрии. Компания NT-MDT разработала специальный ориентированный на студентов продукт – NanoEducator, который открывает окно в мир «нано» с изучением нанотехнологий (рис. 9). В МИЭТ (г. Зеленоград) также разработана учебно-исследовательская установка роста углеродных нанотрубок, одного из самых перспективных материалов. Словом и этот процесс получает развитие.

С учётом изложенного считаем целесообразным:

1. Широкое применение разработанных методов и существующих средств технической диагностики для неразрушающего контроля продукции нанотехнологий.
2. Ускорение разработок нанообразователей для создания приборов НК и ТД нового поколения.
3. Развитие работ по метрологическому обеспечению средств НК и ТД нового поколения.

Список литературы

1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. – М.: Техносфера, 2006. – 424 с.
3. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2005. – 446 с.
4. Ключев В.В., Матвеев В.И. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов // Контроль. Диагностика. – 2007. – № 10. – С. 3–13.
5. Новиков Ю.А., Раков А.В., Годуа П.А. Нанометрология в нанотехнологиях // Нано- и микросистемная техника». – 2006. – № 12.