НОВЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

NEW SOLUTIONS FOR MATERIALS SCIENCE, COMPREHENSIVE RESEARCH AND TESTING OF MATERIALS AND STRUCTURES WITH HIGH SPATIAL RESOLUTION

УДК 53.083.91, ВАК 05.11.13, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.72.2.58.72

В.Быков^{1,2,3}, В.Поляков¹ / vbykov@ntmdt-si.ru
V.Bykov^{1,2,3}, V.Polyakov¹

Рассмотрены основные этапы развития систем сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии нанометрового пространственного разрешения российского производства. Приводятся новые конструкции приборов группы компаний NT-MDT Spectrum Instruments, новые разработки микромеханических систем для СЗМ. Проанализированы тенденции их развития с учетом особенностей России во взаимосвязи с мировым рынком научного приборостроения.

The main stages of development of systems for scanning probe microscopy and spectroscopy of nanometer spatial resolution of the Russian production are considered. A new designs of devices of the NT-MDT Spectrum Instruments and new developments in the field of microelectromechanical systems for SPM are presented. Development trends with consideration of the peculiarities of Russia in interrelation with the world market of scientific instrumentation are analysed.

Необходимость приборов, при помощи которых можно изучать свойства материалов с пространственным разрешением вплоть до субмолекулярного, стала очевидной в конце 1980-х годов. Сегодня без таких приборов не обходится ни одно высокотехнологичное предприятие. Они применяются в разработках и производстве высококачественного стекла, пластиков, комбинационных, магнитных, пьезоэлектрических материалов, сталей и сплавов. До начала 1990-х годов для этих целей могли использоваться только электронные микроскопы. Но в 1980-е годы были изобретены туннельные, а вслед за ними – атомно-силовые микроскопы, развитие которых дало уникальные возможности

комплексного исследования свойств материалов и устройств различной природы – от биологических до космических.

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Сканирующая зондовая микроскопия зародилась в 1966 году, как результат работ группы Рассела Янга в национальном институте стандартов США. В качестве одного из основных методов исследования наноструктур она начала развиваться группой исследователей швейцарского отделения компании IBM, которой руководили Герд Бинниг и Генрих Рорер, нобелевские лауреаты 1986 года. Развитие метода стало возможным с появлением

¹ Группа компаний "НТ-МДТ Спектр Инструментс" / NT-MDT Spectrum Instruments.

² Московский физико-технический институт (МФТИ) / Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT.

³ Нанотехнологическое общество России / Nanotechnological Society of Russia.

персональных компьютеров, как систем управления приборами, сбора и обработки результатов.

Первой ключевой инновацией, предложенной группой Рассела Янга, стало использование пьезоэлектрической керамики для осуществления взаимных перемещений острия и образца друг относительно друга.

Г.Бинниг и Г.Рорер показали, что при помощи прибора, названного ими сканирующим туннельным микроскопом, принципиальная схема которого подобна "топографинеру" Янга, можно получать изображения отдельных атомов. Для управления прибором и обработкой результатов начали использоваться персональные компьютеры. Прогресс в возможностях приборов до сегодняшнего дня во многом определяется именно мощностью компьютеров.

В 1986 году этой же группой был разработан трубчатый пьезокерамический сканер. Для регистрации рельефа поверхности было предложено использовать гибкие балки с острой иглой на незакрепленном конце – кантилеверы, а оборудованные ими приборы были названы атомно-силовыми микро-

скопами (АСМ). В АСМ Биннига, Квайта и Гербера для регистрации нормального перемещения кантилевера применялся туннельный датчик, что крайне неудобно. Важнейшей инновацией, сделавшей АСМ реальностью, стало изобретение Аммера и Майера – оптико-позиционная схема, которая при использовании в качестве регистрирующего элемента четырех-секционного фотодиода позволила фиксировать как нормальные, так и латеральные силы взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью образца.

Инновация, предотвращающая действие капиллярного эффекта, была предложена как принципиальная возможность Биннигом в конце 1986 года, а ее реальное воплощение показала группа В.Дакера, Р.Кука и Д.Кларка. Эта система была интегрирована в первые промышленные АСМ Вирджилом Элингом под названием "теппинг" или полуконтактная мода.

В 1987 году группой исследователей было предложено изготавливать кантилеверы с использованием кремниевой технологии, позволявшей выполнять селективное травление

The need for instruments for study the properties of materials with down to submolecular spatial resolution became apparent in the late 1980-ies. Today, high-tech enterprises can not do without these devices. They are used in the development and manufacture of high quality glass, plastics, composites, magnetics, piezoelectric materials, steels and alloys. Until the early 1990-ies, only electron microscopes could be used for these purposes. But in 1980-ies, the tunneling microscopes, and after them – atomic force microscopes were invented, whose development gave a unique opportunity of an integrated study of material properties and devices of different nature, from the biological to the cosmic.

SCANNING PROBE MICROSCOPY

Scanning probe microscopy (SPM) began to develop in 1966

as a result of the works of Russell Young and colleagues at the National Bureau of Standards, USA. Group of researchers at the IBM's Swiss laboratory, which was led by Gerd Binnig and Heinrich Rohrer (Nobel laureates of 1986), has begun to develop it as one of the main methods of research of nanostructures. The development of SPM has become possible with the advent of personal computers as systems for control of devices, and also for collection and processing of the results.

The first key innovation proposed by Russell Young and colleagues was the use of piezoelectric ceramics for the implementation of displacements of the tip and sample relative to each other.

G. Binnig and H. Rohrer showed that with the help of scanning tunneling microscope, which construction was similar to the Yang's topografiner,

it is possible to image individual atoms. The instrument control and data processing have begun to use personal computers. Personal computers began to be used for controlling the device and data processing. Progress in the capabilities of the devices to date is largely determined by the capacity of computers.

In 1986, the same group of researchers has developed a tubular piezoceramic scanner. To register the surface topography it was proposed to use flexible beam with a sharp needle at the loose end, and devices with such cantilevers were called atomic force microscopes (AFM). AFM proposed by G. Binnig, C. Quate, and Ch. Gerber used a tunneling sensor to register normal movement of the cantilever, which is extremely inconvenient. A crucial innovation that has made AFM a reality, was the invention of G. Meyer and N. Amer – an

Рис.1. Первые сканирующие туннельные микроскопы с атомарным разрешением и функциями автоэмиссионных литографов STM-10-90-MDT

Fig.1. STM-10-90-MDT, first scanning tunneling microscopes with atomic resolution and features of field-emission lithography

как "канавок", так и острый с углом при вершине, определяемым свойствами кристалла. Толщину балок можно было задавать либо толщиной покрытия, либо глубиной легирования бором или фосфором. Возможность изготавливать кантилеверы по промышленной технологии микроэлектроники сделало их доступным расходным материалом и обеспечило возможность широкого распространения метода.

В конце 1980-х – начале 1990-х годов были показаны возможности регистрации при помощи метода СЗМ ряда физических свойств поверхностей в различных условиях – от сверхвысокого вакуума до исследований на границе раздела твердое тело – жидкость, а также модификации поверх-

ности – так называемой СЗМ-литографии, которые в настоящее время интегрированы в большинство СЗМ под разными названиями, что не меняет их физической сущности.

В конце 1980-х годов работы по созданию СЗМ стартовали и в СССР. Была организована корпорация "МДТ", начавшая разрабатывать СЗМ с возможностями литографов, на которых можно было бы проводить как исследования, так и модификацию свойств молекулярных структур, в том числе пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). На рис.1 показан первый сканирующий туннельный микроскоп разработки "МДТ".

В корпорации начал свое развитие целый ряд высокотехнологичных проектов, результаты кото-

optical positioning circuit, which with use of four-sectional photodiode allowed to register both normal and lateral interaction forces of the probe with the sample surface.

Innovation, preventing the capillary effect, was proposed as the fundamental possibility by G. Binnig in 1986, and W. Ducker, R. Cook and D. Clarke showed its real implementation. This system was integrated in the first commercial AFM by Virgil Elings as "tapping" or semi-contact mode.

In 1987, a group of researchers has proposed to manufacture the cantilevers using silicon

technology, allows selective etching of grooves and needles with the angle at the vertex determined by properties of the crystal. The thickness of the beams was regulated by either the coating thickness or depth of doping with boron or phosphorus. The ability to manufacture cantilevers with use of industrial technology has made it an affordable consumables and has provided a possibility of wide use of the method.

In the late 1980-ies – early 1990-ies, the possibilities of use of SPM for registration of a number of physical properties of surfaces

in various conditions, from ultrahigh vacuum to research at the interface of solid/liquid, and for surface modification (so-called SPM lithography) were shown. Currently, these modes are integrated in the most of the SPM-devices under different names, that does not change their physical nature.

In the late 1980-ies the works on creation of SPM started in the USSR. The MDT corporation has been founded, which has begun to develop the SPM with lithography capabilities for both study and modification of molecular structures, including

рых сейчас можно обнаружить как на полках аптек (например, молекулярно-капсулированная форма бета-каротина, препарат "Веторон"), так и в университетских лабораториях, в высокотехнологичных компаниях по всему миру (СЗМ, спектральные нанотехнологические комплексы "Интегра-Спектра", приборы для контроля поверхности крупногабаритных изделий "Солвер-Пайп"), и даже в школьных классах, кванториумах, учебных лабораториях.

К 1995 году были созданы АСМ, а к 1997 году – многофункциональные приборы (рис.2), на которых можно было проводить комплексные неразрушающие исследования поверхностных структур, в том числе ЛБ-пленок.

На рис.3 показана топография ЛБ-пленок арахида кадмия. Вместо ожидаемой, согласно сложившимся представлениям, молекулярно-гладкой структуры наблюдается ярко выраженная доменная структура. Оказалось, что предложенная Ленгмюром и Блоджетт модель строения пленок не имеет ничего общего с реальностью. Способ формирования был ошибочно отождествлен с типом реальной молекулярной структуры, но атомно-силовая микроскопия помогла понять, что техника Ленгмюра – Блоджетт – это всего лишь способ подачи строительного материала (поверхностно-активных молекул), а тип получаемых структур определяется природой этих молекул, а вовсе не способом их нанесения.

Разработка прибора, сочетающего в себе возможности СЗМ и спектрометра, началась в 1998 году со взаимодействия с компанией Tokyo Instruments.

Рис.2 Сканирующие зондовые микроскопы "Солвер-Р47": АСМ со сканированием образцов (а) и кантилевером (б) для работы с жидкостями (с) и СТМ (д)

Fig.2 Solver-P47 scanning probe microscopes: AFM with scanning of samples (a) and cantilever (b), for liquids (c) and STM (d)

Японским коллегам был необходим сканирующий микроскоп, работающий в режиме регистрации комбинационного рассеяния света (рамановского рассеяния), и они обратились к нашей компании. Создание такого микроскопа (Nanofinder)

Langmuir-Blodgett (LB) films. Fig.1 shows the first scanning tunneling microscope designed by MDT.

The corporation started a number of high-tech projects, the results of which can be found on the shelves of pharmacies (for example, Vetoron – the molecular-capsulated form of beta-carotene), in university labs, in high-tech companies around the world (SPM, NTEGRA Spectra spectral nanotechnology systems, SOLVER Pipe devices for surface inspection of large objects) and even in school classes and educational labs.

By 1995 an AFM was created, and by 1997 – the multi-mode devices (Fig.2) for comprehensive non-destructive study of surface structures, including the LB films.

Fig.3 shows the topography of the LB films of cadmium arachidate. Instead of smooth molecular structure, which was expected to see according to prevailing notions, the pronounced domain structure is observed. It turned out that proposed by Langmuir and Blodgett model of the structure of the films has nothing to do with reality. Method of formation was erroneously identified

with the real molecular structure, but atomic force microscopy helped to understand that the Langmuir-Blodgett technique is just a method of supplying construction material, of surface active molecules, and the type of obtained structures depends on the nature of these molecules, and not on the way of applying them.

Development of the device combining the capabilities of the SPM and spectrometer began in 1998 with interaction with the Tokyo Instruments. Japanese colleagues needed the scanning microscope operating in

Рис. 3. Топография ЛБ-пленок арахидата кадмия

Fig.3. Topography of Langmuir-Blodgett films of cadmium arachidate

инициировало разработку целой линии приборов, сочетающих в себе функции сканирующей зондовой микроскопии, рамановской и люминесцентной спектроскопии, получивших развитие в современной системе "Интегра-Спектра".

В 2003 году "НТ-МДТ" заняла вторую позицию из 500 участников конкурса мегапроектов, организованном Министерством промышленности и науки РФ. Серьезные инвестиции позволили компании разработать целую серию конку-

рентоспособных приборов (рис.4) и войти в число лучших мировых производителей этой техники. Поставки приборов были осуществлены в 58 стран.

К настоящему времени сканирующая зондовая микроскопия вошла в состав классических методов исследования наноструктур и широко используется для качественной оценки физико-химических свойств и геометрических параметров поверхностей. Тем не менее, до сегодняшнего дня считается, что она требует специальных знаний и навыков как для получения данных, так и для их интерпретации, что сдерживает широкое распространение метода.

Кроме топографии, СЗМ позволяют измерять целый ряд физических свойств:

- распределение поверхностного электрического потенциала;
- распределение поверхностной проводимости;
- распределение электрической емкости системы "зонд – поверхность" $C(x,y)$, а также dC/dz , dC/dV ;
- распределение магнитных сил в системе "зонд с заданной намагниченностью – поверхность";
- пьезоэлектрические свойства материалов и их пространственное распределение с возможностью регистрации фазовых переходов в процессах нагрева и охлаждения;
- распределение теплопроводности;
- распределение механических свойств (модуля Юнга, твердости);
- распределение адгезионных свойств.

the Raman scattering mode, and they turned to our company. The creation of such a microscope (Nanofinder) initiated the development of a whole family of devices combining the functions of scanning probe microscopy, Raman and luminescence spectroscopy, which led to the creation of NTEGRA Spectra system.

In 2003, NT-MDT took the second position among the 500 participants of the mega-projects competition, organized by the Ministry of industry and science of the Russian Federation. Significant investment has allowed the company to develop

a range of competitive devices (Fig.4) and to be among the world's best manufacturers of this equipment. Devices were installed in 58 countries.

To date, scanning probe microscopy has become one of the classic methods of research of nanostructures and is widely used for qualitative assessment of physical-chemical properties and geometrical parameters of surfaces. However, it is considered that it requires special knowledge and skills to obtain the data and for their interpretation, which hinders wide dissemination of the method.

In addition to topography, SPM allow to measure a number of physical properties:

- distribution of the surface electric potential;
- distribution of surface conductivity;
- distribution of capacitance of the "probe – surface" system $C(x,y)$ and dC/dz , dC/dV ;
- distribution of magnetic forces in the "probe with a given magnetization – surface" system;
- piezoelectric properties of materials and their spatial distribution with the ability to register phase transitions during heating and cooling;

Рис.4. Приборы, разработанные и выведенные на мировой рынок в ходе выполнения мегапроекта Министерства промышленности и науки РФ

Fig.4. Devices designed and launched in global market in implementation of mega project of the Ministry of industry and science of the Russian Federation

- distribution of thermal conductivity;
- distribution of mechanical properties (Young modulus, hardness);
- distribution of adhesiveness.

Measurements can be made on the air, in a gas atmosphere of predetermined composition, in liquid, in low, high or ultra-high vacuum with the possibility of heating and cooling in the temperature range from liquid-helium to 1000°C.

To implement the listed above capabilities a various constructive solutions are offered. In particular, during the

implementation of the mega-project, NT-MDT has developed research complex NTEGRA, which is similar to the "assembly kit" with ready units (Fig.5) and is easily adaptable to user requirements with possibility of further upgrade by installing new controllers or additional systems to solve specific problems. NTEGRA is offered in two versions. NTEGRA Prima is a multifunctional system for operation in air and in controlled atmosphere. NTEGRA Aura is designed for measurements in vacuum conditions. The level of vacuum depends on the type of

dry vacuum system. It is possible to obtain pressure down to 10^{-5} – 10^{-6} torr, but usually it is limited to 10^{-3} – 10^{-4} torr at which the quality factor of the cantilever does not depend on the level of vacuum.

NEW AFM MODES

In 1993, to minimize the influence of lateral forces, a jumping mode has been offered, in which during scanning the force dependence on the distance could be measured at the cyclical supply and withdrawal of the probe to/from the surface.

Рис.5. Варианты конфигурирования различными измерительными головками и сканерами систем "Интегра"

Fig.5. Options of NTEGRA system with various measuring heads and scanners

Измерения можно производить на воздухе, в газовой атмосфере заданного состава, в жидкости, в низком, высоком, сверхвысоком вакууме с возможностью нагрева и охлаждения в интервале температур от гелиевых до 1000 °С.

Для реализации перечисленных возможностей предложены различные конструктивные решения. В частности, в ходе выполнения мегапроекта компанией "НТ-МДТ" разработан исследовательский

комплекс "Интегра", представляющий из себя "конструктор" из готовых блоков (рис.5), который легко адаптируется под задачи пользователя при возможности апгрейда как новыми контроллерами, так и дополнительными системами для решения специфических задач. "Интегра" изготавливается в двух вариантах. "Интегра-Прима" – многофункциональный комплекс для работы на воздухе и в контролируемой газовой атмосфере. СЗМ "Интегра-Аура" имеет вакуумное исполнение. Уровень откачки зависит от используемой безмасляной вакуумной системы. Возможно получение высокого вакуума вплоть до 10^{-5} – 10^{-6} торр, но обычно ограничиваются вакуумом 10^{-3} – 10^{-4} торр, при котором добротность кантилевера перестает зависеть от уровня откачки.

НОВЫЕ МОДЫ АСМ

Для минимизации влияния латеральных сил еще в 1993 году была предложена прыгающая (Jumping) мода, в которой в процессе построчного сканирования могла измеряться зависимость силы от расстояния при циклическом подводе и отводе зонда к/от поверхности.

Ранее регистрация силовой кривой в каждой точке сканирования занимала слишком много времени и Jumping-мода была не востребована. Но в настоящее время соответствующая элементная база появилась, и варианты Jumping-моды с измерением силовой кривой реализованы в режиме Peak Force компании Bruker и HybriD Mode (HD-AFM) компании NT-MDT Spectrum Instruments [5-7]. HD-AFM позволяет

Until recently, registration of force curve in each point of scanning took too much time and jumping mode was not demanded. But at the present time, the relevant circuitry became available, and versions of jumping mode with the measurement of the force curve were implemented in Peak Force mode by Bruker and in HybriD Mode (HD-AFM) by NT-MDT Spectrum Instruments [5-7]. HD-AFM allows to investigate the topography, stiffness, potential distribution, adhesive forces at normal for SPM scanning frequency of 1-2 Hz. At the

same time, measurement are greatly simplified, it is possible to automate settings, which drastically reduces the staff skill requirements. The introduction of new technology significantly changes the consumer properties of the SPM, giving them a new quality of instrumentation for wide use for quantitative characterization of nanostructures.

Implementation of so-called multi-pass methods (often is limited to two passes), when during the first line scan, for example, topography or dependence of force on distance

(hybrid mode) are measured, and repeated scan along the same trajectory is carried out, for example, in the surface potential or magnetic interference measuring modes allows to measure a whole group of surface physical properties during a single scan. Fig.6 shows the topography and the elastic modulus measured in the HD mode, and the surface potential measured during second scanning pass. Thus, you can easily get information about different surface properties in the stability conditions, which dramatically reduces the possibility

Рис.6. СЗМ-изображение распределения потенциала и жесткости покрытия из сплава олова и висмута, полученное с помощью методики HD-AFM. Размер скана – 10×10 мкм

Fig.6. SPM image of potential and hardness distributions for tin-bismuth coating, obtained using HD-AFM method. Scan size of 10×10 μm

одновременно исследовать топографию, жесткость, распределение потенциала, адгезионных сил при обычной для СЗМ строчной частоте

сканирования 1-2 Гц. Существенно упрощается алгоритмизация измерений и возможна автоматизация настройки необходимых параметров

of incorrect interpretation of results.

The development of hybrid mode has made possible the development of non-resonant jumping piezoelectric force microscopy, allowing to measure the piezoelectric properties of brittle materials with a small adhesion to the surface, for example, of diphenylalanine nanotubes [12].

NEW DESIGNS OF SPM

The development of HD-mode and cartridges greatly improve and expand the capabilities of the automated SPM, which led to the

creation of NEXT-II, TITANIUM and VEGA. Their design is close to the SOLVER Next, but the internal design features has made possible the integration of cartridges and HD-mode. New VEGA allows to work with 200 mm wafers obtaining atomic resolution that is provided by the excellent resonance characteristics of the device in combination with a system for thermal and acoustic stabilization [10].

It should be noted that SPM are highly sensitive to external acoustic noise, temperature changes, humidity changes, which lead to drift of the probe

relative to the sample, uncontrolled displacements and failures during the scanning. To minimize these factors, it is necessary to use devices inside the acoustic-protected enclosures with active or passive vibration protection and systems for temperature and humidity maintenance. Providing all of these conditions is currently not expensive task, and it is solved for the whole range of SPM of NT-MDT Spectrum Instruments (Fig.7). Drift less than 10 nm/hour allows to obtain atomic resolution even at relatively low frequencies of scanning.

тров, что резко снижает требования к квалификации пользователя. Внедрение новой технологии придает СЗМ новое качество приборов широкого пользования для количественной характеристики свойств наноструктур.

Реализация так называемых многопроходных методик (чаще всего ограничиваются двумя проходами), когда во время первой строки сканирования измеряется, например, топография или кривые зависимости силы от расстояния (гибридная мода), а повторное сканирование вдоль той же траектории проводится, например, в режиме определения поверхностного потенциала, регистрации магнитного взаимодействия и т.п., позволяет за одно сканирование измерять целую группу физических свойств поверхности. На рис.6 приведены рельеф и модуль упругости, определенные в HD-моды, и поверхностный потенциал, измеренный на втором проходе сканирования. Таким образом, можно достаточно быстро получать информацию о различных свойствах поверхности при стабильности условий, что резко сокращает возможность некорректной интерпретации результатов.

Развитие гибридной моды сделало возможной разработку нерезонансной прыжковой микроскопии пьезоотклика, позволяющей оценивать пьезоэлектрические свойства хрупких материалов с малой адгезией к поверхности, например нанотрубок дифенилаланила [12].

НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ СЗМ

Появление HD-моды и внедрение картриджей позволило значительно улучшить и расширить возможности автоматизированных СЗМ, что привело к созданию приборов "Некст-II", "Титаниум", "Вега". Их дизайн близок к "Солвер-Некст", но внутренние конструктивные особенности сделали возможной интеграцию картриджей и HD-моды. Новый СЗМ "Вега" позволяет работать с пластинами диаметром до 200 мм, получая атомарное разрешение, что обеспечивается превосходными резонансными характеристиками прибора в комбинации с мощной системой термостабилизации и акустозащиты [10].

Следует отметить, что СЗМ весьма чувствительны к внешним акустическим помехам, перепадам температуры, изменению влажности, приводящим к дрейфам зонда относительно образца, неконтролируемым смещениям, сбоям во время сканирования. Для минимизации этих факторов необходимо эксплуатировать приборы внутри акустозащищенных боксов, оснащенных системой активной или пассивной виброзащиты, системой поддержания температуры и влажности высокой точности. Обеспечение всех этих условий в настоящее время не является сверхсложной и дорогостоящей задачей, и она решена для всего ряда СЗМ NT-MDT Spectrum Instruments (рис.7). Дрейф менее 10 нм/ч позволяет получать атомарное разрешение даже при относительно малых частотах сканирования.

SCANNING PROBE SPECTROSCOPY WITH NANOMETER SPATIAL RESOLUTION

Integrated SPM and spectrometers that combine the techniques of high resolution measurements of the topography and of various physical properties of the surface structures, have a powerful development. The devices allow to obtain information both about the physical properties of the surface structures and their qualitative composition using luminescence spectroscopy, Raman spectroscopy and IR spectroscopy with high spatial resolution.

The development of these methods began in 1998 with the development of Nanofinder scanning Raman spectrometer (NT-MDT and Tokyo Instruments), after which NTEGRA Spectra, a combination of SPM and Raman spectrometer, was created. In 2004, came the idea of using of light concentration effect on the tip of a needle made of materials with plasmonic spectra in the visible region (Tip-enhanced Raman spectroscopy, Renato Zenobi, Switzerland), which provided the possibility in principle of registration of Raman

scattering from single molecules [6, 9]. This gave new impetus to the development of the devices, and in 2006, NTEGRA Spectra (Fig.8) was included in the top hundred of the best developments according to the Research & Developments magazine.

Currently, cantilevers with special coating of the tips made of gold-silver alloys are created, providing signal amplification of Raman scattering in TERS mode up to 10⁴, which allows high spatial resolution when measuring molecular objects. Using the HD-AFM modes

Рис.7. Автоматизированные сканирующие зондовые микроскопы "Титаниум" (а) и "Вега" (б) в боксах с системой термo-и акустостабилизации. Точность поддержания температуры – 0,005 °С, подавление шумов – 30 дБ

Fig.7. Titanium (a) and Vega (b) automated scanning probe microscopes in enclosures for thermal and acoustic stabilization. Temperature accuracy is 0.005 °C, noise reduction – 30 dB

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОМЕТРОВОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Мощное развитие получили комбайны СЗМ и спектрометров, совмещающие методы высококоразрешающих измерений топографии

и различных физических свойств поверхностных структур. Приборы позволяют получать информацию как о физических свойствах поверхностных структур, так и о их качественном составе из данных люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного

provides high-quality reproducible results.

The first versions of the devices for Aperturless Scanning Near-Field Optical Microscopy (ASNOM) with lateral resolution up to 10 nm are created. Currently, the CO₂ laser with the Michelson interferometer is used as a source of IR radiation with the possibility of tuning the wavelength in the range of 10.3–10.8 μm. Probes with a conductive coating are applied to initiate scattering. The system allows to register the inelastic scattering caused by interaction of radiation at the approaching

of the probe with the sample, modulated by frequency of the probe on the background of the reflected laser signal. Such systems allow to record changes in dielectric conductivity of the samples and signals of inelastic interaction caused by the excitation of vibrational modes of molecules on the surface of the sample. Further development of the devices with the capabilities of atomic force microscopy and spectroscopy involves combining methods of AFM, fluorescent and Raman spectroscopy and ASNOM with the extension of the spectral range of the latest by the use

of cascading lasers that will give the opportunity to obtain comprehensive information about topography, physical properties of surfaces and chemical composition of the surface layers.

SPM IN SCHOOL AND UNIVERSITY EDUCATION

Training of professionals is a critical task for the development of modern technology. This process should start at school. The ability to see and to influence the molecular structure dramatically changes and enhances the depth of understanding of physics, chemistry, biology. The idea

Рис. 8. Комбайн СЗМ и спектрометра комбинационного (рамановского) рассеяния света и полученные изображения и спектры чешуек графена на Si/SiO₂

Fig. 8. Integration of SPM and Raman spectrometer and obtained images and spectra of graphene flakes on Si/SiO₂

рассеяния и ИК-спектроскопии высокого пространственного разрешения.

Развитие этих методов началось в 1998 году с разработки сканирующего рамановского спектрометра "Нанофайндер" (компании "НТ-МДТ" и Tokyo Instruments), вслед за которым появился прибор "Интегра-Спектра" – комбайн СЗМ и рамановского спектрометра. В 2004 году появи-

лась идея использования эффектов концентрации света на кончике игл из материалов с плазмонными спектрами в видимой области (Tip-enhanced Raman spectroscopy, Ренато Зиноби, Швейцария), что обеспечило принципиальную возможность регистрации рамановского рассеяния от единичных молекул [6, 9]. Это дало новый импульс развитию приборов, и в 2006 году

of development of this market segment began in 2000 and was financially supported by the Fund of assistance to development of small forms of enterprises in scientific-technical sphere (now Foundation for the promotion of innovation), which enabled the development of NANOEDUCATOR SPM. Fig. 9 illustrates the capabilities of the latest version of the device, which is used in dozens of training classes in Russia and other countries. This device was among the world's best developments according to the Research & Developments magazine in 2011.

Currently, Quantoniums specializing in nanotechnology, and Sirius educational centers are equipped with such devices.

DEVELOPMENT OF CANTILEVERS FOR AFM

Depending on the type of samples and measurement modes it is required to use different types of probes with different stiffness, coatings, parameters of tips. Replacement of the probe also requires special training, which complicates the use of the device. Slightest carelessness may damage the probe, the price of which can reach several hundred dollars.

Development of MEMS manufacturing technologies significantly increased the cantilevers yield (almost 100%) with repeatability of the frequency resonance characteristics of beams better than 10%, which created the preconditions for the implementation of a multi-probe cartridges for AFM.

Cartridge (Fig. 10) is a multi-probe contour-type sensor with a diameter of 8 mm, containing 38 cantilevers. The choice of the current cantilever is controlled by software with optical control. The cartridge is replaced manually, which is not a complicated

"Интегра-Спектра" (рис.8) вошел в сотню лучших мировых разработок по версии американского журнала Research & Developments.

В настоящее время созданы кантилеверы со специальными покрытиями игл из золото-серебряных сплавов, обеспечивающие усиление сигнала рамановского рассеяния в режиме TERS вплоть до 10^4 , что позволяет получать высокое пространственное разрешение в режиме спектроскопии комбинационного рассеяния от молекулярных объектов. Использование режимов HD-AFM обеспечивает получение качественных воспроизводимых результатов.

Созданы первые варианты приборов безапертурной ИК ближнепольной микроскопии в комбинации с атомно-силовой микроскопией (Apertureless scanning near field optical microscopy, ASNOM), имеющие латеральное разрешение до 10 нм. В качестве источника ИК-излучения в настоящее время используется CO_2 лазер с интерферометром Майкельсона с возможностью перестройки по длине волны в диапазоне 10,3–10,8 мкм. Для инициации рассеяния применяются зонды с проводящим покрытием. Система позволяет регистрировать неупругое рассеяние, обусловленное взаимодействием излучения при сближении зонда с образцом, модулированное частотой колебания зонда на фоне отраженного сигнала лазера. Такие системы регистрируют изменения диэлектрической проницаемости образцов, а также сигналы неупругого взаи-

модействия, обусловленные возбуждением колебательных мод молекул на поверхности образца. Дальнейшее развитие приборов с возможностями атомно-силовой микроскопии и спектроскопии предполагает объединение методов АСМ, люминесцентной и рамановской спектроскопии и ASNOM с расширением спектрального диапазона последней при применении каскадных лазеров, что даст возможность получать комплексную информацию как о топографии и физических свойствах поверхностей, так и о химическом составе поверхностных слоев.

СЗМ В СИСТЕМЕ ШКОЛЬНОГО И ВУЗОВСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Для развития современных технологий исключительно важной задачей является подготовка специалистов, которую необходимо начинать со школьной скамьи. Возможность видеть и активно воздействовать на молекулярные структуры резко меняет и усиливает глубину понимания физики, химии, биологии. Идея развития этого сегмента рынка зародилась в 2000 году и была финансово поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (в настоящее время – "Фонд содействия инновациям"), что позволило разработать СЗМ "Наноэджукатор". Рис.9 иллюстрирует возможности последней версии этого прибора, которым в настоящее время

procedure. A special measuring heads are developed for cartridge, which are integrated into the new devices of NT-MDT Spectrum Instruments.

CONCLUSION

Any modern device is a combination of precision mechanics, electronic unit (controller), electronic devices which are built into the mechanical unit, and software. The functionality of devices depends on the quality of all the components of the triad "mechanics-electronics-software" the most dynamic of which are software and electronics that

are very closely related to each other. The basis of electronic devices is the circuitry, permanent progress of which makes it necessary to improve controllers and software periodically (with a period of about three years). That's what caused the obsolescence of equipment and development of new technologies for the realization of ideas, constantly generating in scientific community. It should be noted that scientific instrument engineering, by definition, requires the use of the most modern element base and components of the best world manufacturers.

The market for each type of scientific devices is determined by the capabilities and number of research groups, and for separate country is very limited. On the other hand, the small volume of production leads to significant higher cost and lower quality, i.e. low reliability, errors in the software. That is why manufacturers of scientific instruments can work, develop, competing with each other, only on the world market, which is at the same time a source of ideas for new products. On the one hand, this caused that the market for scientific instrumentation is unsaturated, and on the other hand leads

Рис.9. Прибор для системы образования "Наноздьюкатор-II" и полученные на нем изображения эритроцитов (размер скана – 50×50 мкм), участка микросхемы (размер скана – 30×30 мкм) и атомной структуры высокоориентированного пиролитического графита (СТМ-скан размером 2×2 нм)
 Fig.9. NANOEDUCATOR II and obtained image of red blood cells (scan size of 50×50 μm), part of IC (scan size of 30×30 μm) and atomic structure of highly oriented pyrolytic graphite (STM-scan size of 2×2 nm)

оборудованы десятки учебных классов России и мира. "Наноздьюкатор" вошел в число лучших мировых разработок по версии журнала Research & Developments в 2011 году.

В настоящее время такими приборами оснащаются кванториумы, специализирующиеся в нанотехнологиях, и образовательные центры "Сириус".

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАНТИЛЕВЕРОВ АСМ

В зависимости от типа образцов и режимов измерения требуется использовать различные типы зондов с различной жесткостью, покрытиями, параметрами игл. Смена зондовых датчиков также требует специальной тренировки, что усложняет использование прибора. При малейшей неаккуратности возможна поломка зонда, цена которого может составлять несколько сотен долларов США.

Развитие технологий производства микро-механики позволила значительно увеличить процент выхода годных кантилеверов (практически до 100%) с повторяемостью резонансных характеристик балок лучше 10%, что создало предпосылки для реализации идеи многозондовых картриджей для АСМ.

Картридж (рис.10) представляет собой многозондовый датчик контурного типа диаметром 8 мм, содержащий 38 кантилеверов. Выбор действующего кантилевера осуществляется программно с оптическим контролем. Замена картриджа выполняется вручную и не является сложной процедурой. Для работы с картриджами созданы специальные измерительные головки, которые интегрируются в новые приборы компании NT-MDT Spectrum Instruments.

to the constant need for new projects. The competitiveness of companies is largely determined by the strength of their teams of researchers and developers.

Rapid obsolescence of devices makes extremely important the rapid launch of the new products to the world market, which is only possible with effective advertising policies and a strong system of sales and service support. Unfortunately, the domestic policy of the customs control complicates this process and makes necessary the opening of service centers for international users outside of Russia. In addition, a number of European countries

require work permits for the engineers installing the devices. All of this creates an additional burden for the budget of the companies and reduces their profitability. Another problem for development of business of Russian companies is the high cost of borrowed funds and the complexity of their involvement even in the presence of the contracts. Russian banks do not accept contracts as guarantees for attraction of credits, and company-suppliers require prepayment for the execution of contractor's works. In spite of this, a number of Russian companies are successfully developing in the sector of scientific

instrument engineering, although their growth and position could be significantly higher when the solution to the above issues.

Consistent innovative development of scanning probe microscopes has allowed repositioning of these devices, significantly reducing user requirements. The new devices of NT-MDT Spectrum Instruments can be used by technicians, engineers to control the technological parameters, materials scientists, the goal of which is to obtain well-interpretable information on the physical and physical-chemical characteristics of the object. ■

Рис.10. Применение картриджей: а – схема СЗМ с картриджами: б – установка картриджа на измерительную головку; с – образцы многозондового картриджа

Fig.10. Use of cartridges: a – SPM with cartridges: b – installation of cartridge into measuring head; c – samples of multi-probe cartridge

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Любой современный прибор – это комбинация прецизионной механики, электронного блока (контроллера), встроенных в механический блок электронных устройств и программного обеспечения. Возможности приборов зависят от качества всех компонент триады "механика – электроника – программное обеспечение", самыми динамичными из которых являются программное обеспечение и электроника, весьма тесно связанные между собой. Основой электроники является элементная база, постоянный прогресс которой делает необходимым периодическое (с периодом около трех лет) совершенствование контроллеров и программного обеспечения. Именно этим обусловлено моральное старение приборов и создание новых образцов техники для реализации идей, постоянно генерируемых

научным сообществом. Следует отметить, что научное приборостроение по определению требует использования самой современной элементной базы и комплектующих изделий лучших мировых производителей.

Рынок каждого типа научных приборов определяется возможностями и числом научных коллективов и для отдельной страны весьма ограничен. С другой стороны, малый объем производства приводит к существенному удорожанию продукции и ухудшению ее качества – низкой надежности, наличию ошибок в программном обеспечении. Именно поэтому компании, производители научных приборов, могут существовать, развиваться, конкурируя между собой, только на мировом рынке, являющимся в то же время источником идей для рождения новых продуктов. Это, с одной стороны, делает рынок научного

приборостроения принципиально ненасыщаемым, а с другой – обуславливает необходимость постоянного проведения новых проектов. Конкурентоспособность компаний во многом определяется силой их коллективов исследователей и разработчиков.

Быстрое моральное старение приборов делает исключительно важным быстрый вывод вновь созданной продукции на мировой рынок, что возможно только при эффективной рекламной политике и наличии развитой системы продаж и сервисной поддержки. К сожалению, отечественная политика таможенного контроля осложняет этот процесс и делает необходимым открытие сервисных центров для обслуживания зарубежных пользователей за пределами России. Кроме того, в ряде стран Европы от инженеров, устанавливающих приборы, требуют наличия разрешений на работу в стране-покупателе. Все это ложится дополнительным бременем на бюджет компаний и снижает их прибыльность. Еще одна проблема для развития бизнеса российских приборостроительных компаний обусловлена дороговизной заемных средств и сложностью их привлечения даже при наличии заключенных контрактов. Банки России не принимают заключенные контракты в качестве гарантий для привлечения кредитов, а компании-смежники требуют предоплаты для выполнения контрагентских работ. Несмотря на это, ряд российских компаний успешно развиваются в секторе научного приборостроения, хотя их рост и позиции могли бы быть существенно выше при решении указанных проблем.

Последовательное инновационное развитие сканирующих зондовых микроскопов позволило перепозиционировать эти приборы, существенно снизив требования к пользователям. Новейшие приборы группы компаний NT-MDT Spectrum Instruments могут с успехом использовать и лаборанты, и инженеры для контроля технологических параметров процессов, и специалисты-материаловеды, цель которых – получить хорошо интерпретируемую информацию о физических и физико-химических особенностях объекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей // ОГИЗ. Государственное издание технической литературы. М.-Л., 1947.

2. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки // Успехи физических наук. 1988. Т. 155. Вып. 3. С. 443–480.
3. Troitsky V.I. Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 46. P 223–227.
4. Myagkov I.V. Field effect transistor with MTDS junction and gate dielectric on the base of Langmuir films // Letter to the JTP 1989. V. 15. P. 15–18 (USSA).
5. Magonov S., Belikov S., Surtchev M., Leesment S., Malovichko I. High-Resolution Mapping of Quantitative Elastic Modulus of Polymers // Microscopy and Microanalysis, 21 (Suppl. 3). 2015. P. 2183–2184. DOI:10.1017/S1431927615011691.
6. Stadler J., Schmid T., Zenobi R. Chemical Imaging on the Nanoscale – Top-Illumination Tip-Enhanced Raman Spectroscopy // CHIMIA 2011. 65. No. 4 235.
7. Montenegro J., Vazquez-Vazquez C., Kalinin A., Geckeler K.E., Granja J.R. Coupling of carbon and peptide nanotubes // Journal of the American Chemical Society. 2014. DOI:10.1021/ja410901r.
8. Alexander J., Magonov S. High-Resolution Imaging in Different Atomic Force Microscopy Modes. NT-MDT Application note, Vol. 88. 2015. http://www.ntmdt.com/data/media/files/products/general/high-resolution_imaging_in_afm_an088_a4_full.pdf.
9. Быков В.А. Методы формирования и исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт и молекулярная нанотехнология // Электронная промышленность, 1994. Вып. 7–8. С. 59–63.
10. Shelaev A.V., Dorozhkin P.S., Bykov V.A. Near-field optical lithography in application to plasmonic antennas characterization // Instruments and Experimental Techniques. November 2016. Vol. 59. Iss. 6. P. 837–841.
11. Быков В.А. Современные возможности сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии для исследования свойств новых материалов и пород. Материалы V Международной конференции NANOTECHNOILGAS-2016, Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 22–23 ноября 2016 года. С. 41–46.
12. Калинин А.С., Поляков В.В., Быков В.А. Нерезонансная прыжковая микроскопия пьезоотклика. Материалы XXI Международного симпозиума "Нанозлектроника", 13–16 марта 2017 года. С. 302–303.