

специально подобранный по характеристикам эталонный измеритель, в которых опорное значение времени (частоты) подается от рабочего эталона времени и частоты, например, от рубидиевого или водородного стандарта частоты. Тесная связь параметров информации и времени (частоты) свидетельствует о том, что эти виды измерений могут быть взаимосвязаны, а функции государственного эталона единиц времени и частоты расширены до функций государственного эталона единиц времени, частоты и параметров информации. В этом случае предлагаемые варианты поверочных схем для СИ параметров информации могут быть интегрированы с поверочными схемами для СИ времени и частоты.

Таким образом, представлены предварительные предложения по составу измеряемых параметров информации, облику и структуре измерителей параметров информации и средств их метрологического обеспечения. Установление ко-

личественных значений технических требований к указанным СИ и параметров поверочных схем могут быть предметом дальнейших исследований.

Л и т е р а т у р а

1. **Федеральный закон** Российской Федерации от 27 июля 2006 г. № 149-ФЗ «Об информации, информационных технологиях и о защите информации».

2. **Постановление** Правительства Российской Федерации от 31 октября 2009 г. № 879 «Об утверждении Положения о единицах величин, допускаемых к применению в Российской Федерации».

3. **Измерения** в информационных технологиях // Труды ВНИИФТРИ. 2010. Вып. 58 (150).

Дата принятия 17.01.2013 г.

НАНОМЕТРОЛОГИЯ

546.47:546.05:546.06:54.057:535.372

Стандартные образцы наночастиц Au и ZnO для калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров

М. А. ЗАПОРОЖЕЦ*, В. В. ВОЛКОВ*, С. Н. СУЛЬЯНОВ*, Е. Г. РУСТАМОВА,
С. П. ГУБИН**, В. Б. МИТЮХЛЯЕВ***, А. Ю. КУЗИН***, П. А. ТОДУА***,
А. С. АВИЛОВ***

* Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Москва, Россия

** Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия,
e-mail: fil@igic.ras.ru

*** Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва,
Россия, e-mail: fgupnicpv@mail.ru

Разработаны стандартные образцы на основе наночастиц Au и ZnO для калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров. Структурные параметры полученных стандартных образцов измерены при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Подтверждены средние значения размерных параметров наночастиц и осуществлена дополнительная характеристика стандартных образцов с использованием комплекса методов исследования, включающего оптическую спектроскопию, рентгенофазный анализ и синхротронное излучение.

Ключевые слова: стандартные образцы, наночастицы, малоугловые рентгеновские дифрактометры, просвечивающий электронный микроскоп, калибровка.

The certified reference materials (CRM) based on Au and ZnO nanoparticles for small-angle X-ray diffractometers calibration are developed. The structure parameters of CRM have been measured by transmission electron microscope. The confirmation of the mean values of the nanoparticles size parameters and additional characterization of CRM is carried out by means of the several research methods, such as optical spectroscopy, X-ray phase analysis and synchrotron radiation.

Key words: certified reference materials, nanoparticles, small-angle X-ray diffractometers, transmission electron microscope, calibration.

В настоящее время в Российской Федерации появилась потребность в обеспечении единства измерений и создании системы подтверждения соответствия продукции нанотехнологий. Без точного и достоверного измерения параметров объектов и материалов нанотехнологий и продукции нанотехнологий, а также оценки ее соответствия невозможно развитие этой отрасли экономики.

Наночастицы являются важнейшими объектами нанотехнологий, а их размер — основным параметром, определяющим физические характеристики указанных объектов. Поэтому метрологическое обеспечение измерений размеров наночастиц — важнейшая область метрологического сопровождения нанотехнологий. Одним из основных методов измерения размерных параметров частиц в нано- и субнано-

метровом диапазоне, обладающих высокой производительностью, является малоугловое рентгеновское рассеяние. Достоверность таких измерений должны обеспечивать стандартные образцы (СО) и методики калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров. Хорошо известная зависимость свойств наночастиц (а также материалов на их основе) от ряда параметров (формы, состава, кристаллического строения, окружения и др.) обуславливает необходимость разработки таких технологий их синтеза, которые обеспечивали бы получение наночастиц только требуемых составов и размеров и, следовательно, эксплуатационных характеристик. Сделать это без постоянного контроля с использованием комплекса современных структурных методов, среди которых главную роль играет метод малоуглового рентгеновского рассеяния, не представляется возможным.

Стандартный образец наночастиц — это материал определенной формы и размеров, содержащий изолированные друг от друга наночастицы с узким распределением по размерам в стандартной стабильной матрице, не взаимодействующей с наночастицами; матрица должна обеспечивать сохранность наночастиц неизменными в течение длительного времени (годы).

Среди основных методов получения металлсодержащих наночастиц можно выделить методы диспергирования компактных образцов и восстановления ионов металлов в различных средах, в том числе — полимерных матрицах. Наличие наноструктур на основе металлсодержащих наночастиц в полимерных матрицах позволяет осуществлять контроль за ростом наночастиц и их распределением по размерам, а также варьированием межфазных взаимодействий на поверхности частиц. Эти факторы в значительной мере определяют уникальные многофункциональные свойства нанокompозитов: каталитические, магнитные, полупроводниковые, нелинейно-оптические и другие и, в конечном счете, их применение.

Настоящая работа посвящена разработке СО для калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров, определению размерных параметров наночастиц и характеристике образцов при помощи комплекса взаимодополняющих методов исследования, таких как высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазный анализ и синхротронное излучение.

Методики получения образцов наночастиц Au и ZnO в полиэтиленовой матрице. Образцы дисперсий наночастиц золота были получены методом двухфазного синтеза, в основе которого лежат процессы восстановления прекурсора золота в водной фазе и перевод образовавшихся наночастиц посредством поверхностно-активных веществ в органическую среду.

К водному раствору золотохлористоводородной кислоты при интенсивном перемешивании были добавлены толуол и олеиламин в качестве стабилизатора. Охлажденный до 0 °С водный раствор боргидрида натрия по каплям добавлен в исходную смесь. По окончании реакции толуольный раствор малинового цвета был отделен от водного слоя и промыт три раза дистиллированной водой с целью удаления примесных ионов.

Для синтеза дисперсий наночастиц ZnO был использован метод щелочного гидролиза соли цинка в среде безводного спирта [1]. На первой стадии процесса был получен раствор KOH в изопропиловом спирте при температуре 60 °С и интенсивном перемешивании. Параллельно приготовлен

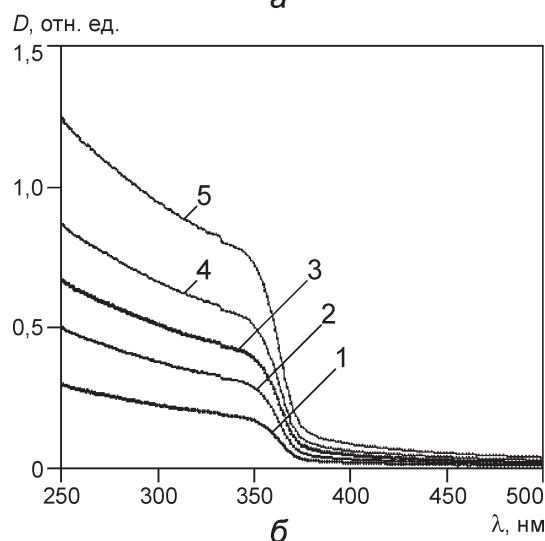
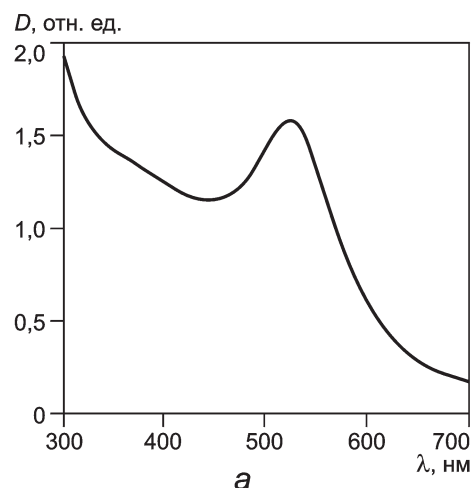


Рис. 1. Спектры поглощения дисперсий наночастиц:

а — Au; б — ZnO, полученных при разных дисперсиях и соответствующих концентрациях частиц в изопропиловом спирте: $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кривая 1); $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кривая 2); $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кривая 3); $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кривая 4); $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кривая 5)

раствор ацетата цинка в том же растворителе. Затем при интенсивном перемешивании раствор ацетата цинка был добавлен к раствору KOH. Смесь выдерживалась в течение двух часов при температуре 60 °С и постоянном перемешивании. Образовавшиеся наночастицы были выделены путем центрифугирования на скорости 6000 мин⁻¹ в течение 10 мин и промыты 5 раз изопропиловым спиртом для удаления примесных ионов. Затем наночастицы ZnO были вновь диспергированы в изопропиловом спирте при ультразвуковой обработке в течение 5 мин.

Полученные дисперсии наночастиц Au и ZnO были исследованы и введены в полимер с использованием методики, представленной в [2]. Содержание наночастиц Au и ZnO в полиэтиленовой матрице составляло порядка 1 и 2 % мас., соответственно. Образцы представляли собой порошки, которым придали форму параллелепипеда размером 5×5×19 мм путем прессования при температуре 129 °С и давлении 100 кг/см².

Результаты исследований методом оптической спектроскопии показали, что на спектрах поглощения образцов дис-

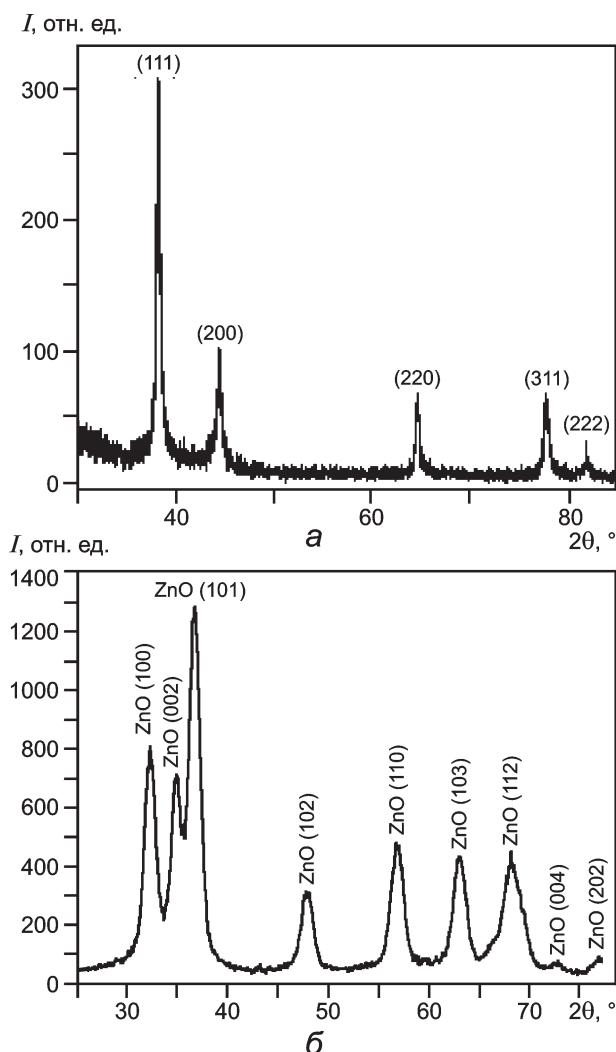


Рис. 2. Дифрактограммы образцов наночастиц:
а — Au, б — ZnO

персий наночастиц золота возникает полоса плазмонного резонанса в области 520 нм, характеризующая металлическую природу наночастиц золота (рис. 1, а). На ультрафиолетовых (УФ) видимых спектрах поглощения образцов дисперсий полупроводниковых наночастиц наблюдается максимум поглощения в области 370 нм, что соответствует нанокристаллическому оксиду цинка. Отмечено также, что с увеличением концентрации наночастиц интенсивность I поглощения возрастает, что соответствует увеличению оптической плотности D (рис. 1, б).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что на дифрактограммах образцов наночастиц золота (рис. 2, а) видны четкие интенсивные рефлексы при углах рассеяния 2θ , равных 38, 43, 64, 78 и 82°, соответствующих параметрам решетки кубической фазы Au. Наночастицы, выделенные из дисперсии в изопропиловом спирте, соответствуют фазе ZnO с гексагональной структурой кристаллической решетки — вюрцита (рис. 2, б). С одной стороны, рефлексы на дифрактограммах заметно расширены, что свидетельствует о малом размере (до 10 нм) исследуемых частиц. С другой стороны, дифрактограммы подтверждают однофазность полученных образцов.

Определение структурных параметров полученных СО.

Аттестуемой характеристикой разрабатываемых образцов является средний диаметр наночастиц Au или ZnO. Для аттестации СО был выбран метод просвечивающей электронной микроскопии. Измерения проводили при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tecnai G²30 S-TWIN с ускоряющим напряжением 300 кВ, который имеет разрешение по точкам 0,2 нм, по линиям 0,14 нм и укомплектован CCD-камерой размерностью 2000×2000 пикс.

Калибровку увеличения ПЭМ осуществляли при помощи СО параметров шаговой структуры в тонком слое монокристаллического кремния ГСО 10030-2011, что обеспечивало прослеживаемость измерений размеров наночастиц к государственному первичному эталону метра.

Исследуемый образец — наночастицы Au (или ZnO) в полимерной матрице — растворяли в ацетоне, диспергировали в ультразвуковой ванне и наносили дозатором по капле на держатель образцов для ПЭМ — сеточку с дырчатой углеродной пленкой.

Форма наночастиц может отличаться от сферической, поэтому их характеризовали эквивалентным диаметром $d_{\text{экв}}$, выражаемым через площадь S , занимаемой наночастицей на изображении:

$$d_{\text{экв}} = \sqrt{4S/\pi}.$$

Для определения площади S на изображении использовали модель, по которой контур каждой наночастицы аппроксимировался эллипсом. На изображении измеряли максимальный и минимальный размеры частицы, которые соответствуют большой и малой осям эллипса A и B . Так как площадь эллипса выражается формулой

$$S = \pi AB/4,$$

для определения эквивалентного диаметра наночастиц использовали соотношение

$$d_{\text{экв}} = \sqrt{AB}.$$

За средний диаметр наночастиц Au принималось усредненное значение по всем эквивалентным диаметрам исследуемых наночастиц. Гистограммы распределения индивидуальных эквивалентных диаметров $d_{\text{экв}}$ наночастиц представлены на рис. 3.

Для обеспечения необходимой погрешности измерений среднего диаметра наночастиц рассчитывали общее количество N наночастиц, подлежащих измерению, на основе результатов, найденных в пределах одного кадра, полученного при помощи ПЭМ, определяли параметр, характеризующий разброс наночастиц по размерам:

$$S_c = \left[\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d})^2 \right]^{1/2},$$

где d_i — эквивалентный диаметр отдельной наночастицы с номером i ; $\bar{d}$ — средний по кадру диаметр наночастиц.

Суммарную погрешность измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ находили согласно [3] по формуле

$$\Delta = KS_\Sigma,$$

где $S_\Sigma = \sqrt{S_c^2 + \Theta^2/(3k^2)}$; $K = (tS_c + \Theta)/(S_c + 0,577\Theta/k)$; $k = 1,1$ при $P = 0,95$; t — коэффициент Стьюдента; Θ — неисключен-

ная систематическая погрешность измерений размера наночастиц.

Оценки показали, что $\Theta \leq 0,5$ нм и для обеспечения суммарной погрешности измерений $\Delta = 0,7$ нм достаточно провести измерения 100 частиц на изображении. Данная методика была использована для измерения средних диаметров наночастиц Au и ZnO. Получены следующие результаты для СО наночастиц.

Au — 4,3; 4,9; 5,4; 7,2; 8,2 нм;

ZnO — 5,4; 6,3; 7,0; 8,0; 10,8 нм.

Для подтверждения полученных результатов была использована рентгенодифрактометрическая методика расчета с применением синхротронного излучения.

При регистрации рентгенограмм с использованием синхротронного излучения и двухкоординатного детектора зависимость интенсивности от угла рассеяния $I(2\theta)$ была нормирована на стандартный множитель $L(\theta)P(\theta)$ и рассчитана по всей площади детектора. При этом время съемки при одной и той же интенсивности первичного пучка уменьшилось на порядки величин, были устранены трудности, связанные с конусностью, снижено влияние размеров зерен и их преимущественной ориентации [4, 5].

Для расчета $I(2\theta)$ были решены следующие основные задачи:

уточнена геометрия установки двухкоординатного детектора излучения для каждого его положения при угловом сканировании в вертикальной плоскости;

введены поправки на поляризацию и наклонное падение для каждого пиксела, в котором измерена интенсивность;

суммированы интенсивности по интервалам углов дифракции и усреднены. Получена средняя интенсивность для каждой группы каналов по каждому интервалу и рассчитана конечная зависимость $I(2\theta)$.

Исследования выполнены на станции синхротронного излучения «Белок» в Курчатовском центре синхронного излучения и нанотехнологий [6]. Использован двухкоординатный детектор фирмы MARRESEARCH Rayonix SX165 (2048×2048). Уточнение геометрии выполнено при помощи эталона NIST (США) N660a — LaB_6 в наклонной геометрии.

Расчет параметров ячейки образцов, в том числе содержащих наночастицы, проводили при помощи программы DICVOL [7]. Для расчета формы и положений пиков выполняли подгонку (интерполяцию) профиля по участкам зависимости $I(2\theta)$ аналитической функцией (pseudo-Voigt, PearsonVII). Для удобства выбора положений рефлексов полученные и теоретические дифрактограммы представлены на одном рисунке (рис. 4).

Для образца ZnO в полимерной матрице параметры ячейки составили: $a = 0,32525$ нм, $c = 0,52133$ нм. Стандартные отклонения, полученные методом наименьших квадратов 0,00007 и 0,00014 нм — соответственно для параметров ячейки a и c .

Были выполнены следующие исследования зависимости $I(2\theta)$:

интерполяция профиля пиков исследуемой фазы указанной аналитической функцией;

деконволюция полученного профиля и функции инструментального уширения (ФИУ) для определения функции физического уширения (ФФУ). Для получения надежных результатов применялась аналитическая формула для расчета полной ширины на половине высоты ФИУ при допущении,

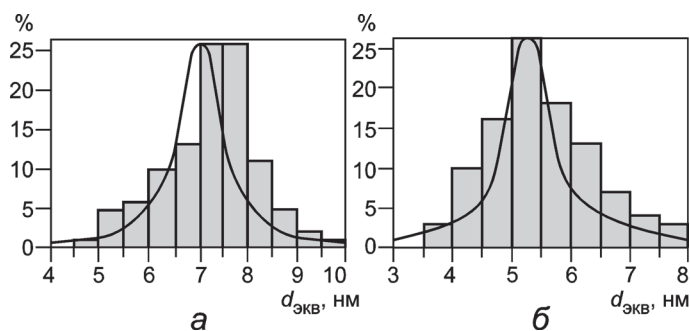


Рис. 3. Гистограмма распределения наночастиц по размерам: а — Au; б — ZnO

что и пик, и ФИУ можно описать, например, функцией Коши в квадрате;

построение зависимости ФФУ от обратного межплоскостного расстояния $1/d$ и интерполяция прямой. При экстраполяции $1/d \rightarrow 0$ ($\cos \theta = 1$) рассчитывались величины уширения, вызванные только дисперсностью, по которым и проводится расчет. По тангенсу угла наклона можно рассчитать среднее значение микроискажений.

Если уширение линий обусловлено только дисперсностью, то последний пункт можно не выполнять, а просто рассчитать среднее значение величины L по всем измеренным пикам. Так, для образца ZnO (см. рис. 4) расчет ФФУ проведен для шести пиков, деконволюция осуществлена по упрощенной схеме. По каждой величине ФФУ рассчитан диаметр частиц D . Далее для этого набора проведена стандартная процедура усреднения и расчета погрешностей методом наименьших квадратов. Для приведенного примера на рис. 4 средний диаметр частиц составил $D = 10,3$ (5) нм, что близко к значению 10,8 нм, полученному при помощи ПЭМ. В скобках указано среднее квадратическое отклонение.

Закключение. Назначение разрабатываемых СО — проверка и калибровка малоугловых рентгеновских дифрактометров. Оснащение ими, а также методиками калибровки дифрактометров организаций Национальной нанотехнологической сети создаст условия для внедрения в отечественное производство передовых достижений нанотехнологий, повысит достоверность и точность измерений в этой области, обеспечит повышение уровня отечественных разработок высокотехнологичной промышленной продукции, будет способствовать повышению качества и конкурентоспособности отечественной продукции нанотехнологий.

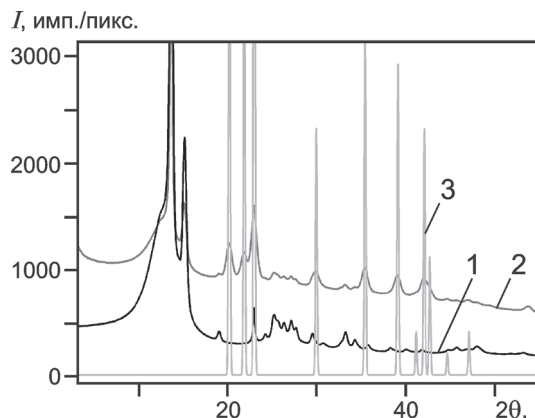


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные на СИ от полимерной матрицы (кривая 1) и матрицы с наночастицами ZnO (кривая 2); кривая 3 — теоретическая дифрактограмма ZnO

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-3695.2011.3, Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.552.11.7038) с применением оборудования центров коллективного пользования ИК РАН, НИЦПВ, МФТИ, «Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы».

Л и т е р а т у р а

1. Sun D. e. a. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 237—243.
2. Небукина Е. Г., Аршакуни А. А., Губин С. П. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпроплендиенового каучука // Ж. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1763—1766.

3. ГОСТ 8.736—2013. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

4. Sulyanov S. N., Popov A. N., Kheiker D. M. Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry // J. Appl. Crystallogr. 1994. V. 27. P. 934—942.

5. Sulyanov S. e. a. 2 θ -scanning 2D-area detector for high quality powder data collection using synchrotron radiation // Z. Kristallogr. Proc. 2011. V. 1. P. 175—180.

6. Хейкер Д. М. и др. Станция белковой кристаллографии на пучке СИ из поворотного магнита накопителя «Сибирь-2» // Кристаллография. 2007. № 2. P. 374—380.

7. Boultif A., Louer D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 724—731.

Дата принятия 18.07.2012 г.

ЛИНЕЙНЫЕ И УГЛОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

006.9

Виртуальные опорные значения для калибровки средств измерений топографии пространственных поверхностей

В. Л. СКРИПКА, М. В. ЗЕЛЕНКОВА

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия, e-mail: viz_zelen@rambler.ru

Рассмотрена методика формирования опорных значений предназначенных для калибровки средств измерений геометрических параметров пространственных поверхностей. Она основана на создании виртуальной модели сложной поверхности реального контрольного образца посредством его цифровой идентификации с применением аппарата клеточных автоматов. Приведены и проанализированы результаты контрольно-поверочных измерений рабочих поверхностей зубчатых колес, которые подтверждают возможность и целесообразность применения данной методики на практике.

Ключевые слова: калибровка, принятое опорное значение, виртуальная модель, сложнопрофильные поверхности.

The method of formation of reference values for calibration of instruments for spatial surfaces geometric parameters measurement is considered. The method based on creation of virtual model of complex surface of real control sample through its digital identification with application of automatic checking machine mathematical tool. The results of control verification measurements of gears working surfaces confirming the possibility and suitability of this method practical application is presented and analyzed.

Key words: calibration, accepted reference value, virtual model, complex profile surfaces.

Эффективность поверочно-калибровочных работ во многом определяется состоянием и экономико-технологической доступностью эталонной базы для пользователей. Однако в настоящее время эталонная база стремительно устаревает морально и физически, что не позволяет в необходимом объеме с требуемым качеством обеспечить поверку и калибровку как существующих, так и вновь вводимых в эксплуатацию средств измерений (СИ) нового технического уров-

ня [1]. Вместе с тем развитие современных информационных технологий и имеющаяся нормативно-техническая база [2] создали для некоторых видов СИ предпосылки практической реализации вариантов проведения поверочно-калибровочных работ, альтернативных существующим.

Предлагаемая статья посвящена одному из вариантов такой реализации, в ней рассмотрен вопрос возможности и целесообразности создания в качестве согласованного для