

**Федеральное агентство
по техническому регулированию и метрологии**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

«ВНИИМС»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ

№ 702/09-09

Методика измерений структурных характеристик наноматериалов
при необходимости указывают объект и метод измерения

разработанная Казанским государственным техническим университетом им. А.Н. Туполева
наименование организации (предприятия) разработавшей МВИ

и регламентированная в документе «Методика измерений структурных характеристик наноматериалов по микрофотографиям образцов»
обозначение и наименование документа

Аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 «ГСИ. Методики выполнения измерений»,

аттестация осуществлена по результатам Метрологической экспертизы материалов по
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,


разработке МВИ в соответствии с п.6.4 ГОСТ Р 8.563
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ и другие виды работ

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:


диапазон измерений размерности подобия – (1...3)
Диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или)

относительная погрешность измерений 1 %
характеристики составляющих погрешности (при необходимости нормативы контроля)

Зам. директора ФГУП «ВНИИМС»

 В.Н. Яншин

Начальник отдела 702 ФГУП «ВНИИМС»

 Д.В. Корнеев



«10» ноября 2009 г.

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. ТУПОЛЕВА

СОГЛАСОВАНО

Руководитель Испытательного
Центра

УТВЕРЖДАЮ

Ректор КГТУ им. А.Н. Туполева

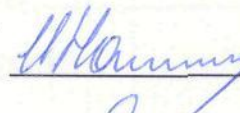
Горьковский Ю.Ф.




МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИТИК
НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО МИКРОФОТОГРАФИЯМ ОБРАЗЦОВ

РАЗРАБОТЧИКИ:


Проректор по учебно-методической
работе, д.т.н.

 Насыров И.К.

Профессор каф. КиПМЭА,
д.т.н.

 Аксенов И.Б.

Зав. экспериментальной
лабораторией НИИ НТМ
КГТУ им. А.Н. Туполева

 Осин Ю.Н.

Аспирант каф. КиПМЭА

 Алехин К.В.

Ассистент каф. РТС

 Нуждин Е.В.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ.....	4
2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА	5
2.1. Оборудование для подготовки образцов	5
2.2. Средства измерений	5
2.3. Источники приборных погрешностей	6
3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ	7
3.1. Определение размерности подобия	7
3.2. Теоретическая оценка погрешности размерности подобия	9
4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	10
5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.....	11
6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ	12
6.1. Требования к помещению	12
6.2. Требования к образцу	13
6.3. Требования к ходу выполнению измерений	13
7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.....	13
7.1. Подготовка образцов	13
7.2. Установка образцов в колонне микроскопа	13
8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	14
9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	14
10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	14
11. ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДОКУМЕНТОВ	15

ВВЕДЕНИЕ

В просвечивающем электронном микроскопе изображение создается почти параллельным пучком проходящих сквозь образец материала электронов. Регистрация изображения осуществляется двумя основными способами: засветкой фотопластины или фоточувствительной матрицей. Во втором случае изображение представляет собой растровую микрофотографию, сохраняется в виде файла и может быть выведена на монитор, или компьютер, подвергаться редактированию и обработке. В тех случаях, когда в результате просвечивающей электронной микроскопии изображение получено на фотопластине, ее преобразование в файл выполняется высокоразрешающим сканером.

Возможность получать изображения исследуемых образцов с высоким разрешением и проводить анализ выбранных участков позволяет эффективно использовать электронную микроскопию для диагностики продукции наноиндустрии.

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика устанавливает порядок выполнения измерений морфологии (количественных отличий) материалов, полученных с применением нанотехнологий.

Методика измерения структурных отличий предназначена для контроля структуры наноматериалов различного химического состава следующей классификации:

- наноструктурированные материалы;
- нанокомпозиты,

по показателю «размерность подобия», безразмерная величина. Диапазон значений величины размерности подобия приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Определяемый показатель	Диапазон значений	Погрешность
размерность подобия	1÷3	не хуже 1%

Практическая необходимость количественного измерения морфологических (структурных) отличий степени хаотичности наноструктурированных материалов и нанокомпозитов связана с необходимостью обеспечения количественной оценки воспроизводимости свойств материалов, производимых с применением нанотехнологий.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА

Для реализации данной методики необходимы как основное средство измерения просвечивающий электронный микроскоп и набор вспомогательного оборудования для подготовки образцов.

2.1. Оборудование для подготовки образцов

Подготовка образца для исследования в просвечивающем электронном микроскопе является типовой и выполняется в несколько этапов, включающих механообработку и приготовление ультратонких срезов с помощью ультрамикротома. Список оборудования для подготовки образцов представлен в таблице 2.

Таблица 2.

Набор оборудования для подготовки образцов к исследованию.

№	Наименование	Характеристики	Описание
1	Ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т	Диапазон частот 22-44 кГц Мощность излучения 0.8 кВт	Приготовление суспензии
2	Термостат	Диапазон температур 20-70°C	Сушка препарата
3	Вакуумная установка ВУП 5М	Давление в рабочей камере $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.	Приготовление подложек
4	Ультрамикротом с алмазным ножом LKB-4	Минимальная толщина срезов до 60 нм	Приготовление ультратонких срезов
5	Весы аналитические SHIMCO	Разрешение 0.001 мг	Взвешивание навесок.

2.2. Средства измерений.

Основное средство измерения - просвечивающий электронный микроскоп JEM 1200EX представляет собой стационарный прибор. Прибор изготавливается в различных комплектациях. Прибор состоит из электронно-оптической системы (колонна микроскопа), электронных блоков управления

системами микроскопа и специализированного программного обеспечения. Обработка и хранение изображений осуществляются с помощью поставляемого программного обеспечения, устанавливаемого на персональный компьютер. Минимальная комплектация просвечивающего электронного микроскопа приведена в таблице 3.

Таблица 3.

№	Наименование	Характеристики	Описание
1	Просвечивающий электронный микроскоп	Ускоряющее напряжение: 60-120 кВ Источник электронов: вольфрамовый катод Разрешение: 0.14 нм	Получение изображения структуры исследуемого образца
2	Гониометр	Угол поворота рабочей поверхности $\pm 60^{\circ}$	Получение темнопольного изображения

2.3. Источники приборных погрешностей.

2.3.1. Ускоряющее напряжение микроскопа. Увеличение ускоряющего напряжения приводит к росту соотношения «пик/фон» в пике характеристических потерь энергии электронов. Вследствие этого ожидается, что можно будет определить слабую интенсивность пика в области высоких потерь энергии (более 1000 эВ), которые с трудом определяются при более низком ускоряющем напряжении.

2.3.2. Источник электронов микроскопа. Источником электронов в просвечивающем электронном микроскопе может служить термоэмиссионная пушка (гексаборид лантана (LaB_6), вольфрамовая нить (W)) или термополевая пушка. Термоэмиссионные пушки более дешёвы, проще в обслуживании, но имеют худшие характеристики по сравнению с термополевой пушкой. Размер пучка определяет пространственное разрешение метода.

2.3.3. Разрешение матрицы цифровой CCD-камеры (в пикселях) определяется техническими условиями поставки и влияет на детализацию полученного изображения.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Определение размерности подобия

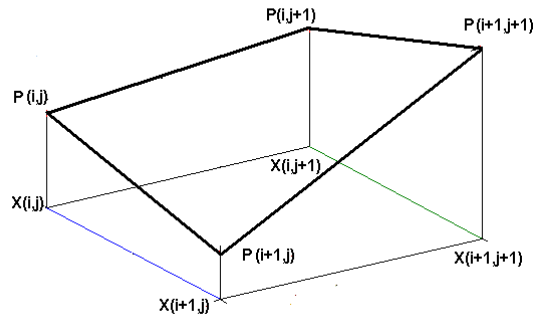
Размерность подобия является универсальной характеристикой и связана с фрактальной размерностью [1, 2]. Метод оценки размерности подобия позволяет количественно оценить свойства структуры материалов, полученных с применением нанотехнологий по растровым (пиксельным) микрофотографиям, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии. Методическая погрешность измерения определяется отличием реальной структуры образца и его микрофотографией, фиксирующей яркостные свойства прохождения электронного пучка через образец. Влияние методической погрешности исключается при сравнительном анализе образцов на однотипном оборудовании и применении при настройке оборудования тестовых образцов.

Методика применима для анализа микрофотографий образцов, имеющих четные размеры в пикселях по каждой из сторон, и имеет ограничения по определению точности оценки размерности подобия, связанные с размерами анализируемого изображения.

На рис.1 приведен четырехпиксельный фрагмент растровой микрофотографии наноразмерной поверхности, образованный четырьмя смежными пикселями, имеющими координаты $(X_{i,j}, X_{i,j+1}, X_{i+1,j}, X_{i+1,j+1})$, которые характеризуются значениями яркости $(P_{i,j}, P_{i,j+1}, P_{i+1,j}, P_{i+1,j+1})$. Совокупность этих значений образует пространственный четырехугольник с вершинами $P_{i,j}, P_{i,j+1}, P_{i+1,j}, P_{i+1,j+1}$.

Множество 4-х точек поверхности пространственного четырехугольника $P_{i,j}, P_{i,j+1}, P_{i+1,j}, P_{i+1,j+1}$ покрывается множеством из 4-х треугольных площадок. Площадь покрытия пространственного четырехугольника $P_{i,j}, P_{i,j+1}, P_{i+1,j}, P_{i+1,j+1}$ может принимать два значения. В первом случае это сумма площадей $\Delta P_{i,j}, P_{i,j+1}, P_{i+1,j}$ и $\Delta P_{i,j+1}, P_{i+1,j}, P_{i+1,j+1}$, во втором - сумма площадей

$\Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j+1}$ и $\Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j}$, которые в частном случае, когда четырехугольник является плоским, совпадают.



Четырехпиксельный фрагмент изображения

Рис 1.

Среднее значение площади покрытия i -го четырехпиксельного фрагмента S_{cpi} составляет:

$$S_{cpi} = (\Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j} + \Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j+1} + \Delta P_{i,j+1} P_{i,j+1} P_{i+1,j+1} + \Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j+1} + \Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j}) / 2 \quad (1)$$

Получившиеся средние значения S_{cpi} площадей покрытия четырехпиксельных фрагментов позволяет охарактеризовать поверхность микро-рельефа анализируемой микрофотографии непересекающимся множеством площадок, на котором вводятся коэффициенты подобия r_i :

$$r_i = k \cdot S_{cpi} / S_{cpi \max}, \quad (2)$$

где $S_{cpi \max}$ - максимальное из множества S_{cpi} значение площади четырехпиксельного фрагмента; k - положительный множитель, удовлетворяющий условию $k < 1$.

Введение множителя k позволяет исключить значения $r_i = 1$. Минимальное значение коэффициента подобия r_i получается при плоской поверхности четырехпиксельного фрагмента S_{cpi} и не обращается в нуль.

Множество коэффициентов подобия r_i образовано отношением площадей четырехпиксельных фрагментов микрофотографии, которые не перекрываются даже в случае плоской поверхности и удовлетворяет неравенству $0 < r_i < 1$. Это позволяет рассматривать множество коэффициентов подобия r_i , как самоподобное компактное множество [2], для которого установлена теорема, в соответствии с которой:

$$r_1^d + r_2^d + \dots + r_N^d = \sum_{i=1}^N r_i^d = 1, \quad (3)$$

где d - показатель степени, численно равный размерности Минковского исходного множества, [2, с.132].

Уравнение (3) при условии $0 < r_i < 1$ имеет единственный корень d , который находится численным путем. Расчетное значение размерности подобия D_s получается по соотношению:

$$D_s = d + 1 \quad (4)$$

3.2. Теоретическая оценка погрешности размерности подобия

Размерность подобия является относительной величиной и определяется по микрофотографии исследуемого образца в соответствии с разделом 3.1 настоящей методики. Микрофотография образца характеризуется целочисленным значением бинарной шкалы относительной яркости изображения и целочисленными значениями размеров изображения в пикселях. Приборные погрешности, такие как погрешность калибровки прибора, погрешность от внешних условий и погрешность закрепления образца на величину относительной яркости не влияют. Существующие форматы файлов изображений характеризуются значениями яркостной шкалы от 8 бит/пиксель до 24 бит/пиксель [7]. Величина отношения бит/пиксель определяется техническими условиями поставки матрицы цифровой ССD-камеры, используемым форматом изображения и составляет не менее 8 бит/пиксель. Величина размерности подобия оценивается по равномасштабным фрагментам микрофотографий образцов для исключения методической погрешности.

Относительная погрешность размерности подобия определена для наихудшего случая, когда все коэффициенты подобия r_i равны между собой. В этом случае, из (3) следует:

$$d = -\ln N / \ln r(N) = 2, \text{ и } r(N) = 1/\sqrt{N}, \quad (5)$$

где $r = r_i = r_{i+1}$

Относительная погрешность размерности подобия для случая, когда все коэффициенты подобия равны между собой, получена дифференцированием (4) и оценивается соотношением [3]:

$$\frac{\delta d}{d} \approx \frac{1}{d} \frac{d(d)}{dr} \delta r = -\frac{1}{\ln r} \frac{\delta r}{r} \quad (6)$$

Коэффициент подобия r представляющий собой отношение площадей, и находится в квадратичной зависимости от приращения яркости, т.е. $\delta r / r = 2 \cdot \delta P / P$.

Для 8-битной шкалы приведенная погрешность составляет $\delta P / P_{\max} = \frac{1}{2^8} \approx 0.004$, тогда при общем числе пикселей изображения $N = 64$ относительная погрешность $\delta d / d$ не превышает 0.01, т.е. не хуже 1%.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

Электронно-оптическая система просвечивающего электронного микроскопа JEM 1200EX является источником, генерирующим рентгеновское излучение. К работе на просвечивающем электронном микроскопе JEM 1200EX допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж по радиационной безопасности, сдавшие экзамен по радиационной безопасности, прошедшие медицинское освидетельствование, включенные в список персонала категории «А».

Источниками опасного напряжения являются источник бесперебойного питания, электрические цепи с переменным напряжением свыше 42 В, высоковольтный источник питания электронно-оптической колонны.

Перед началом работы необходимо проверить заземление корпуса микроскопа, электронных стоек управления. Сопротивление между зажимом за-

земления и любой, подлежащей защитному заземлению частью не должна превышать 0,1 Ом. Все токопроводящие части должны быть закрыты и недоступны для случайного прикосновения.

Первое включение электронно-оптической колонны должно проводиться с обязательным дозиметрическим контролем.

Конструкция микроскопа обеспечивает защиту обслуживающего персонала от рассеянного рентгеновского излучения в соответствии с действующими «Нормами радиационной безопасности НРБ-99» и «Основными санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-ОРБ 99».

Конструкция микроскопа JEM 1200EX обеспечивает при всех условиях эксплуатации значение мощности эквивалентной дозы (экспозиционной дозы) рентгеновского излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности защитных устройств микроскопа до значений не более 0,1 мР/ч. Персонал, выполняющий измерения, должен быть обеспечен средствами индивидуального дозиметрического контроля.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К эксплуатации микроскопа и проведению измерений допускаются лица:

- не моложе 18 лет,
- не имеющие медицинских противопоказаний,
- прошедшие специальный инструктаж по радиационной безопасности,
- сдавшие экзамен по радиационной безопасности,
- прошедшие медицинское освидетельствование,
- включенные в список персонала категории «А»,
- ознакомленные с «Основными санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений», ОСПОРБ-99 и «Нормами радиационной безопасности», НРБ-99,

- изучившие Руководство по эксплуатации просвечивающего электронного микроскопа JEM 1200E,
- прошедшие инструктаж и сдавшие экзамен на право работы на микроскопе.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. Требования к помещению.

Помещение должно быть сухим и отапливаемым с естественным и искусственным освещением в соответствии с действующими нормами для лабораторных помещений.

Помещение с установленным просвечивающим микроскопом следует оборудовать светозащитными шторами, поскольку наблюдаемые объекты имеют малую яркость и контраст.

Для обеспечения температуры воздуха в пределах от 18 до 23 °С и влажности до 80% рабочее помещение следует оборудовать кондиционером.

Необходимо иметь источник бесперебойного питания с подключением к силовому электроснабжению с напряжением 220В.

Помещение должно иметь заземляющий контур, электрическое сопротивление которого должно быть не более 4 Ом.

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 22 ± 3 °С; важно соблюдать стабильность температуры в ходе проведения экспериментов (допускается изменение комнатной температуры не более чем на 0.5 °С/час)
- атмосферное давление 84-106,7 кПа (690-800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 23 °С;
- уровень магнитных полей должен быть не более 350 нТ в горизонтальном и не более 650 нТ в вертикальном направлениях;
- акустический шум не должен превышать 52 дБ;

- уровень механических вибраций в помещении не должен превышать пределов, указанных в инструкции по установке микроскопа.

6.2. Требования к образцу.

Образец для исследования должен быть подготовлен в соответствии с общими требованиями к образцам для исследований на просвечивающем электронном микроскопе [6].

6.3. Требования к ходу выполнению измерений.

Перед началом измерений просвечивающий электронный микроскоп JEM 1200EX должен быть настроен и отъюстирован согласно общим методам проведения измерений [6] и прилагающейся к нему инструкции.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.

7.1. Подготовка образцов

Из массивного образца материала, модифицированного наночастицами, вытачивают цилиндры диаметром 3 мм. Затем из этого цилиндра при помощи ультрамикротомы, оснащенного алмазным ножом, готовятся срезы толщиной 60-100 нм. Полученные ультратонкие срезы монтируются на медную (никелевую) подложку. При приготовлении образца допускается использование оборудования, аналогичного указанному в данном документе.

Препараты из ультрадисперсных порошков готовятся в виде суспензий. Навеска 1-5 мГ помещается в пробирку, заливается дистиллированной водой 10 мл. Приготовленная суспензия помещается в ультразвуковой диспергатор типа УЗДН-2Т и диспергируется в течение 1-2 мин на частоте 22Кц при номинальной мощности излучения. Полученная диспергированная смесь микропипеткой наносится на стандартную медную (никелевую) подложку с ячейками 40x40 мкм, применяемую в электронной микроскопии.

7.2. Установка образцов в колонне микроскопа.

Для установки образца в колонне микроскопа используются различные типы держателей. В комплект поставки микроскопа входит стандартный держатель, обеспечивающий наклон образца только вокруг одной оси, парал-

лельной оси держателя. Держатель вводится в колонну микроскопа согласно прилагающемуся к этому микроскопу техническому руководству по эксплуатации.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Получение изображений в электронном микроскопе JEM 1200EX производится в соответствии с техническим руководством пользователя данного оборудования.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В том случае, когда микрофотография образца получено на фотопластине, ее подвергают сканированию на фотосканере высокого разрешения типа Epson Perfection 1670 и получают файл изображения. Полученный файл микрофотографии образца редактируется на компьютере любым графическим редактором (например, редактор Paint Microsoft Windows) и выделяется фрагмент, имеющий четные размеры в пикселях по каждой из сторон. Полученный файл фрагмента микрофотографии считывается в среду математического пакета (например, MathLab) [7] и из него выделяется яркостная матрица. По яркостной матрице рассчитывается площади треугольников $\Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j}$, $\Delta P_{i,j+1} P_{i+1,j} P_{i+1,j+1}$, $\Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j+1}$, $\Delta P_{i,j} P_{i,j+1} P_{i+1,j+1}$ и коэффициенты подобия r_i . Уравнение (3) решается методом дихотомии и вычисляется размерность подобия по формуле (4). Максимальная погрешность рассчитывается по формуле (6).

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты вносятся в таблицу измерений и составляется Протокол измерений. Количество измерений соответствует количеству анализируемых фрагментов.

Таблица измерений

№ измерения	Дата выполнения измерений	Наименование образца (файла изображения)	Масштаб изображения.	Размер изображения в пикселях	Значение размерности подобия, D_s	Максимальная относительная погрешность, не более

1						
2						

Измерения выполнил

Результаты проверил

Приложение: изображение анализируемого фрагмента в виде файла на оптическом или магнитном носителе.

11. ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДОКУМЕНТОВ

[2] Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории.- М.: Постмаркет, 2000.

[3] Аксенов И.Б., Алехин К.В., Осин Ю.Н. Размерность подобия в количественных оценках морфологии наноструктур. Вестник КГТУ, №4, 2008.

[4] ГОСТ Р 8.563-96 «Методики выполнения измерений».

[5] МИ 2377-98 «ГСИ. Разработка и аттестация методики выполнения измерений».

[6] Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М: Мир 1972 .

[7] Рудаков П.И., Сафонов В.И. Обработка сигналов и изображений. МАТНЛАВ 5.x/ Под общ. ред. к.т.н. В.Г.Потемкина. -М : ДИАЛОГ-МИФИ,2000.-416 С.



Всего двадцать
шт. издано, прочитано
в лет. тано печатно Казанского
университета
двухдцать + два
»
подпись [Signature]

[Signature]