

УДК 621

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ РАЗМЕРОВ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В НАНОМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Багдюн А.А.^{1,2}, Соломахо В.Л.¹, Макаревич В.Б.²

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный институт метрологии

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Метрологическое обеспечение измерений микро- и наночастиц предполагает создание комплекса эталонных средств измерений, позволяющего обеспечить прослеживаемость результатов измерений размеров частиц и, тем самым, распространить Систему обеспечения единства измерений на нанометровый диапазон.

Ключевые слова: частица, диаметр, единство измерений, погрешность.

ENSURING THE UNITY OF MEASUREMENT OF SOLID PARTICLES IN THE NANOMETER RANGE

Bagdun A.^{1,2}, Solomacho V.¹, Makarevich V.²

¹Belarusian National Technical University

²Belarusian state institute of metrology

Minsk, Republic of Belarus

Abstract. Metrological assurance of measurements of micro- and nanoparticles involves the creation of a set of reference measuring instruments, which makes it possible to ensure the traceability of the results of measurements of particle sizes and, thereby, to extend the System for ensuring the uniformity of measurements to the nanometer range.

Key words: particles, diameter, uniformity of measurements, error.

Адрес для переписки: Багдюн А.А., Старовиленский тракт, 93, Минск 220053, Республика Беларусь
e-mail: bagdun@gmail.com

Квантовый характер нанотехнологий определяет их существенную зависимость от точности количественной оценки параметров нанообъектов, входящих в состав исходных материалов, физико-химический состав технологических сред во всем диапазоне их использования, получаемых технологических продуктов. Это стимулирует широкое использование средств измерений (СИ), имеющих необходимые метрологические характеристики для проведения измерений. Отдельной, сложной научно-технической и методической задачей является метрологическое обеспечение измерений размеров наночастиц. Достаточно сказать, что ее решение носит комплексный характер и предполагает:

- анализ физических принципов и методов измерения размеров наночастиц;
- конкретизацию терминов и определений, связанных с понятием размер наночастиц;
- создание необходимой эталонной базы;
- разработку схем прослеживаемости и передачи единицы физической величины.

Применяемые методы измерений размерных параметров наночастиц базируются на различных физических принципах, имеют ограниченное применение и носят взаимодополняющий характер. Их можно разделить на два класса [1]: предназначенные для измерения размеров в ансамблях частиц («аналитические» методы измерений) и измерение единичных частиц. К первому классу

относятся методы, базирующиеся на динамическом рассеянии света (ДРС), сорбтометрии или методе многослойной адсорбции Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ), рентгенофазовом анализе (РФА), акустической спектроскопии (АС), аналитическом центрифугировании (АЦ), системе анализа дифференциальной электрической подвижности (САДЭП). Для методов данного типа, как правило, применяется принцип аддитивности сигналов отклика от отдельных частиц в предположении отсутствия их взаимного влияния. Интегральный сигнал от ансамбля частиц является основой для восстановления распределения частиц по размерам при определенных физических принципах.

В методах второго класса распределение частиц по размерам формируется из набора независимых измерений размера каждой отдельной наночастицы. К этому классу относятся все методы, базирующиеся на анализе изображений объектов: просвечивающая (ПЭМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ) и все их модификации.

Важно понимать, что каждый метод основан на измерении различных физических характеристик частиц, при этом, специфичность измерений в наноразмерном диапазоне связана с зависимостью механических, электрических, магнитных, оптических свойств частиц от их формы (от сферы до сложного объемного элемента). Как

следствие, «размеры», полученные разными методами, будут различаться. Поэтому, для их анализа и определения характеристики размера принята модель в виде сферы, и для ее размерной характеристики вводится понятие эквивалентного диаметра сферического объекта – объекта, имеющего такие же физические свойства, что и измеряемая частица [2].

К физическим свойствам частиц, например, относят скорость осаждения частиц или размеры частиц (объем и площадь поверхности), определенные по проекциям частиц под микроскопом.

Однако ввиду того, что размеры наночастиц являются случайными величинами, принято отображать информацию о них в виде распределения.

Такой подход позволяет создавать эталонные технические средства, используя различные физические принципы измерений. Принимая во внимание, что твердые наночастицы могут находиться в однородном или дисперсном (в виде взвеси или аэрозоля) состоянии эталонное оборудование представляет собой комплекс из трех средств измерений, предназначенных для определения размеров наночастиц, находящихся в виде россыпи, взвеси или аэрозоля.

Основой оборудования, применяемого для измерения линейных размеров наночастиц, является наноизмерительная машина (NMM), реализующая абсолютный метод измерения, в полном соответствии со стандартным определением единицы длины – метра. В качестве средства измерений длины в измерительном комплексе используются интерферометры, которые обладают необходимой точностью измерения за счет реализации принципа компаратора Аббе по всем трем измерительным осям [3]. Технические характеристики NMM представлены в табл. 1.

Таблица 1. Технические характеристики NMM

Диапазон измерений, мм	25×25×5
Разрешение, нм	0,1
Встраиваемые датчики	Атомно-силовой микроскоп, лазерный фокусный микроскоп, интерферометр белого света, щуп для 3D-измерений

Для измерения диаметра наночастиц (в качестве зондирующей системы) используется атомно-силовой микроскоп (АСМ). После контакта с объектом измерений сигнал АСМ используется для регулирования вертикального положения стола, что позволяет сканировать поверхность объекта измерения. Применение АСМ позволяет реализовать два способа измерения размера наночастиц: измерение в вертикальной плоскости, когда измеряется расстояние между вершиной одиночной частицы и подложкой, и латеральной плоскости, когда измеряется расстояние между двумя вершинами двух соседних частиц.

Динамическое рассеяние света (ДРС) – физический принцип, положенный в основу метода определения свойств и размера наночастиц (их гидродинамического диаметра) в жидкой фазе, который является эталонным для такого вида измерений, в соответствие со стандартом ISO 22412. Техническим средством реализации этого метода является анализатор размера наночастиц [4].

Источник излучения, в качестве которого выступает лазер, обеспечивающий когерентность и монохроматичность генерируемого светового потока, испускает оптическое излучение, которое через аттенюатор и попадает на приемник излучения, не искажая при этом форму сигнала. Падающее излучение попадает в ячейку, содержащую образец наночастиц, после контакта с которыми, часть света преломляется и купируется фотоловушка, а часть рассеивается и под определенным углом собирается фотодетектором, в качестве которого выступает фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), преобразовывающий оптическое излучение в электрический сигнал. Электрический сигнал с ФЭУ попадает в коррелятор, который вычисляет автокорреляционную функцию и строит ее зависимость от времени задержки электронного сигнала. Гидродинамический диаметр выражается аналитически. Технические характеристики анализатора представлены в табл. 2.

Таблица 2. Технические характеристики анализатора размера наночастиц

Диапазон измерений	диаметров частиц, нм	от 0,6 до 4000
	дзета-потенциала, мВ	от –200 до 200
Диапазон измерений молекулярного веса, г/моль		от $1 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^7$
Величина пробы для измерения, мл		от 0,012 до 4,000

Метод анализа дифференциальной электрической подвижности частиц применяется для измерения размеров наночастиц в аэрозолях. Данный метод применяется в большинстве национальных метрологических институтов как эталонный [5].

Система анализа дифференциальной электрической подвижности частиц (САДЭП) позволяет разделять частицы аэрозоля на основании их электрической подвижности и, соответственно, формировать на выходе поток монодисперсных частиц, обеспечивая их счет и определение размеров. САДЭП включает три основных устройства: электростатический классификатор, колонну анализа дифференциальной электрической подвижности частиц и конденсационный счетчик частиц. Электростатический классификатор корпус с сенсорным экраном для управления САДЭП, в котором размещен источник высокого напряжения, насос, датчики температуры, влажности, давления и скорости потока воздуха, а также воздушные фильтры. Колонна анализатора дифференциальной электрической подвижности представляет собой длинную цилиндрическую камеру с радиусом

1,958 см. Внутри камеры находится стержень радиусом 0,937 см, концентричный стенкам камеры, расположенный таким образом, чтобы между стержнем и стенками камеры образовалось кольцевое пространство. Поток аэрозоля поступает в зазор между коаксиально расположенными центральным стержнем и наружным цилиндром. Напряжение на стержень подается от источника высокого напряжения и регулируется в диапазоне от 0 до 10000 В. Регулируя напряжение, отбираются частицы с узким диапазоном подвижности, чем достигается их монодисперсность. Поток, состоящий из моноразмерных частиц, направляется в конденсационный счетчик частиц. Таким образом, изменяя напряжение в необходимом диапазоне, происходит сканирование аэрозоля и строится функция распределения размеров частиц. Технические характеристики САДЭП представлены в табл. 3.

Таблица 3. Технические характеристики САДЭП

Диапазон измерений диаметров частиц, нм		от 2 до 1000
Диапазон	скорости потока измеряемого аэрозоля, л/мин	от 0,2 до 2,1
	скорости потока воздуха обдува, л/мин	от 2 до 30
	напряжений анализатора, В	от 10 до 10000

Основой обеспечения прослеживаемости результатов измерений размеров частиц являются стандартные образцы (СО) диаметра частиц. Они являются неотъемлемым элементом в цепочке прослеживаемости, так являются связующим звеном между эталонами и рабочими средствами измерений. Также СО могут быть универсальными для измерений в различных дисперсных средах, для этого, например, подходят частицы полистирольных латексов.

В итоге для реализации обеспечения единства измерений размеров наночастиц будут реализованы три схемы прослеживаемости.

Первая схема определяет прослеживаемость результатов измерений линейных размеров наночастиц, обеспечивающая прослеживаемость к единице длины – метру. Данная схема является универсальной и реализуется через частицы, нанесенные на подложку. Подробнее об этом было сказано в [6]. Упрощенная схема выглядит следующим образом:

Рабочие средства измерений → Рабочие эталоны (СО) → Национальный эталон единицы длины – метр в нанометровом диапазоне (НММ) → Национальный эталон единицы длины метра – метра в области аттестации источников излучений и средств измерений длин волн длиной 0,63 мкм.

Вторая схема определяет прослеживаемость результатов измерений гидродинамического диаметра наночастиц, который является эквивалентным, к эталонному анализатору размеров наночастиц, работающему по принципу динамического рассеяния света. Данная схема распространяется на измерения частиц в жидкости и выглядит следующим образом:

Рабочие средства измерений → Рабочие эталоны (СО) → Эталонный анализатор размеров наночастиц.

Третья схема определяет прослеживаемость результатов измерений диаметра наночастиц эквивалентного по электрической подвижности к эталонному анализатору дифференциальной электрической подвижности. Данная схема распространяется на измерения аэрозольных частиц и выглядит следующим образом:

Рабочие средства измерений → Рабочие эталоны (СО) → Эталонный анализатор дифференциальной электрической подвижности.

В итоге были проанализированы физические принципы и методы измерения размеров наночастиц, конкретизировано определение размера наночастиц, описана созданная необходима эталонной базы и разработаны схемы прослеживаемости и передачи единицы размера наночастиц, позволяет реализовать обеспечение единства измерений размеров наночастиц.

Литература

- Jillavenkatesa, A. Nanopowder characterization: challenges and future directions / A. Jillavenkatesa, J. F. Kelly // *J. Nanopart. Res.* – 2002. – V. 4. – P. 463–468.
- Rawle, A. Основные принципы анализа размеров частиц // Техническая аннотация MRK0034R-01, Malvern [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://rusnanonet.ru/download/equipment/mrk0034r_01.pdf. – Дата доступа: 03.01.2020.
- Bagdun, A. A. The error of transferring the size of a unit of length - a meter in the nanometer range of measurements when using a nanomeasuring machine / A. A. Bagdun, V. L. Solomakho // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of physical and technical sciences.* – 2022. – Vol. 67, № 1. – P. 86–93.
- Bagdun, A. A. Determination of the measurement error of the diameter of nanoparticles by the method of dynamic light scattering / A. A. Bagdun, V. L. Solomakho // *Non-destructive testing and diagnostics.* – 2021. – № 4. – P. 32–37.
- Solomakho, V. L. The current state of traceability in the field of nanoparticle measurement / V. L. Solomakho, A. A. Bagdun // *Quality, standardization, control - theory and practice: materials of the 20th International Scientific and Technical Conference* – Kyiv: ATM of Ukraine. – 2020. – P. 15–17.
- Багдюн, А. А. Схема прослеживаемости измерений диаметров наночастиц / А. А. Багдюн, А. Н. Горошкова, В. Л. Соломахо // *Метрология–2022. Материалы международной научно-технической конференции*, Минск: БелГИМ. – 2022. – С. 142–145.