

Определение распределения по размерам кристаллов мелкокристаллических оксидов методом анализа электронно- микроскопических изображений

Ивакин Ю.Д.

Целью работы является:

Ознакомление с методом синтеза мелкокристаллических оксидов в до- и сверхкритической водной среде.

Использование электронной микроскопии для определения распределения синтезированных кристаллов по размерам.

Освоение метода подготовки синтезированных порошковых образцов к съёмке с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и получение набора СЭМ фотографий для определения распределения кристаллов по размерам. Анализ электронно-микроскопических изображений методом линейных отрезков и построение кривой распределения кристаллов по размерам. Анализ экспериментального распределения методом деконволюции для выделения характеристик дисперсного состава порошка, содержащих информацию о процессе формирования микрокристаллов.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Во многих случаях при решении технических и научных задач важно знать распределение по размерам частиц порошкового материала. Разные методы анализа размеров и формы частиц, основаны на физических принципах, в которых используются различные свойства частиц [1]. Каждый из них применим в определённом диапазоне размеров частиц. Размер частиц при использовании различных методов находится благодаря преобразованию измеренных характеристик того или иного свойства, например, с помощью решения обратной задачи рассеяния света или скорости седиментации в системе частиц, диспергированных в жидкой или газовой среде. В этих случаях результат содержит размеры, как отдельных частиц, так и их агрегатов. Количество агломерированного материала наиболее важно в случае технических задач. Для решения научных задач формирования материала необходимо использовать метод прямого измерения размера частиц.

Непосредственно наблюдать размеры и форму частиц позволяет микроскопия. С помощью оптической микроскопии можно измерять размеры частиц более 0,5 мкм. Сканирующая электронная микроскопия охватывает диапазон размеров частиц от сотен нанометров до сотен микрон, просвечивающая электронная микроскопия – от единиц до десятков нанометров. Использование микроскопии для анализа дисперсности материала широко распространено, но детальное исследование осложнено трудоёмкостью измерений, отсутствием подходов для объективного определения числа фракций полидисперсного порошка.

Основными преимуществами сканирующего (или растрового) электронного микроскопа являются: относительная простота подготовки образцов для анализа (по сравнению, например, с просвечивающей микроскопией), экспрессность (малое время, необходимое от момента загрузки образца в камеру до получения изображения), а также широкий спектр анализируемых твердых тел: от металлов и полупроводников, до диэлектриков, порошкообразных и биологических объектов. Из-за очень узкого электронного луча сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) обладает большой глубиной резкости, примерно на два порядка выше, чем у оптического микроскопа, что позволяет получать четкие микрофотографии с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом, а также чёткие контуры частиц, расположенных на разной высоте.

Принцип сканирующей электронной микроскопии заключается в сканировании участка исследуемого образца узким электронным пучком и детектировании возникающих при этом сигналов. Полученным сигналом модулируется синхронная развёртка на мониторе микроскопа так, что каждой точке (пикселу) монитора соответствует характеристика сигнала от положения пучка в точке на поверхности образца. В результате на экране создаётся изображение поверхности объекта.

Устройство сканирующего электронного микроскопа.

Основа сканирующего электронного микроскопа — электронная колонна. Электронно-оптическая колонна СЭМ (рис. 11.1) состоит из электронной пушки, нескольких электромагнитных фокусирующих линз, отклоняющей системы и набора диафрагм. Электронная пушка является стабильным источником электронов. Система линз служит для формирования острогофокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ)

на поверхности образца. Прибор оснащен вакуумной системой, шлюзом для смены образцов, а также держателем предметного столика с устройством перемещения образца в трех направлениях и вокруг центральной оси.

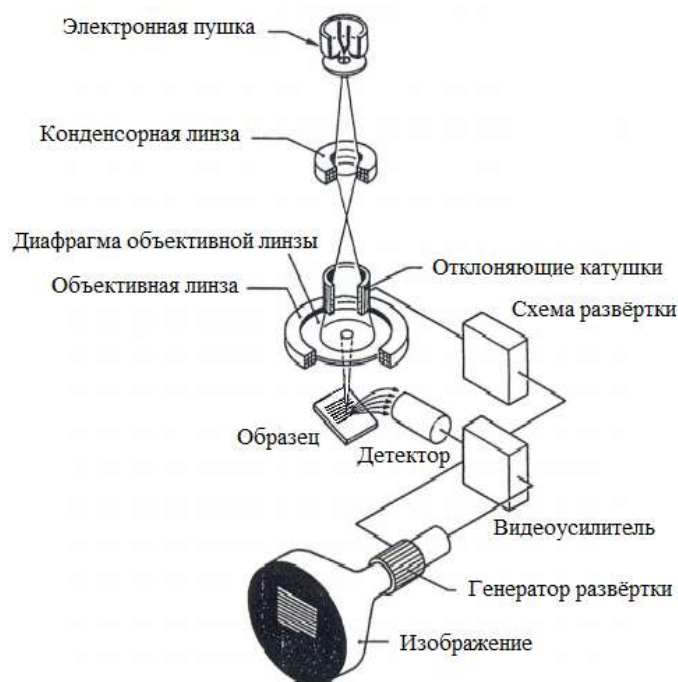


Рис. 11.1. Принципиальная схема СЭМ [2].

При взаимодействии электронов пучка с образцом происходит ряд явлений: эмиссия вторичных, отраженных и Оже электронов, рентгеновское излучение, генерация электронно-дырочных пар и др. Особенности получаемых сигналов напрямую зависят от свойств исследуемых веществ (шероховатость поверхности, однородность состава, проводимость и др.), что позволяет изучать их локальные характеристики.

Вторичные электроны (ВЭ) образуются в результате возбуждения первичным пучком слабо связанных электронов в твердом теле. Они имеют энергию ниже 50 эВ и максимум кривой распределения энергии в несколько электронвольт. Благодаря небольшой кинетической энергии эти электроны легко отклоняются небольшой разностью потенциалов. Это позволяет собрать максимально возможное количество электронов (существенно повысить эффективность детекторов) и получить высококачественные изображения с хорошим отношением сигнал/шум. Вторичные электроны имеют малую глубину выхода из объема образца (5-50 нм). Кроме того количество вторичных электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, то есть от топографии. Поэтому сигнал вторичных электронов применяется для наблюдения топографии образца с высоким

пространственным разрешением, которое определяется диаметром электронного зонда и составляет величину 1-3 нм в серийно выпускаемых СЭМ. Спектральное распределение по энергиям, траектории, величина выхода и другие характеристики ВЭ значительно меняются при наличии электрических, магнитных полей и потенциалов на образце. Это определяет ряд требований к подготовке образца для измерений.

Часть первичных электронов пучка, испытавших рассеяние, может вылетать из образца, такие электроны называются отраженными. Отражённые электроны (ОЭ) возникают при актах однократного малоуглового упругого рассеяния. Между актами упругого рассеяния электроны теряют энергию вследствие большого числа неупругих взаимодействий. Таким образом, спектр ОЭ занимает область от 50 эВ вплоть до энергии электронов падающего пучка. Отношение суммарного количества ОЭ во всем спектральном диапазоне по энергиям к полному числу падающих на образец электронов характеризуется коэффициентом ОЭ. Сильная зависимость коэффициента ОЭ от угла падения зонда приводит, также как и в случае ВЭ, к образованию топографического контраста. Кроме того, в режиме ОЭ имеется возможность наблюдения контраста, связанного с изменением среднего атомного номера по площади образца (так называемого Z-контраста), который обусловлен различием коэффициентов ОЭ для разных материалов. Глубина выхода ОЭ зависит от энергии падающего пучка и в десятки раз превышает глубину выхода ВЭ. Поэтому разрешающая способность РЭМ в режиме ОЭ существенно ниже, чем в режиме ВЭ.

Подготовка образцов.

Порошки и наночастицы наносятся на зеркального качества поверхности (стекло, пластик, слюда и др.) в виде взвеси в воде или органическом растворителе. После высыхания жидкости образец может быть использован в микроскопе. Порошки с более крупными частицами могут наноситься на проводящий углеродный скотч или полоску специального лака, нанесённую на предметный столик.

Одним из факторов, приводящих к искажению изображения, является накопление электрического заряда в процессе сканирования поверхности образца. Проводящие (металлические) образцы обычно не требуют специальной подготовки, и могут быть непосредственно помещены в камеру микроскопа. Проблема накопления заряда решается благодаря стеканию заряда

на заземлённый столик. В случае непроводящего (диэлектрического) образца происходит накопление отрицательного заряда в приповерхностной области. Это приводит к локальному изменению выхода вторичных электронов и отклонению первичного пучка от первоначальной траектории. Существует три основных способа устранения влияния накопленного заряда: подбор ускоряющего напряжения, нанесение проводящего покрытия и использование низкого вакуума. При изменении ускоряющего напряжения происходит изменение количества вторичных и отраженных электронов. При этом можно подобрать условия, при которых число вылетающих из образца электронов (вторичных и отраженных) будет равно числу электронов пучка, попадающих на образец, и электрический заряд накапливаться не будет. Накопления заряда на образце можно избежать при работе при низких ускоряющих напряжениях (порядка 1 кВ).

Непроводящие образцы обычно подвергаются напылению тонкого проводящего слоя для снятия заряда и экранирования падающего пучка от накопленного в объёме материала заряда. Толщина покрытия должна быть существенно меньше, чем размер деталей образца, которые предполагается изучать. Для проводящих покрытий чаще всего используют углерод, золото или сплав золота с палладием. Первый полезен для рентгеновского микроанализа. Напыление золота или сплава на его основе позволяет получать микрофотографии с большим увеличением и контрастом (обычно без собственной визуализации). Если невозможно напыление пленки на образец, то в СЭМ с переменным вакуумом возможно снятие заряда с образца ионами вводимых в камеру газов (обычно водяные пары или азот). Использование низкого вакуума (напуск небольшого количества газа в камеру микроскопа) приводит к компенсации отрицательного заряда образца положительным зарядом ионов газа, образующихся при воздействии электронного пучка на молекулы газа в камере. Этот метод требует использования дополнительных устройств, позволяющих контролируемо напускать газ (как правило, азот) в камеру микроскопа, не нанося ущерба вакуумной системе и элементам электронной оптики.

Синтез мелкокристаллического оксида.

Одним из методов получения порошка микрокристаллов является синтез простых и сложных оксидов в до- и сверхкритической водной среде. Процесс

проводится при обработке реагентов в герметично закрытом металлическом сосуде, заполненном водой (автоклаве, рис. 11.2).

При нагревании автоклава вода испаряется и создаёт в замкнутом объёме повышенное давление. В области докритических температур, ниже 374°C , давление при небольшом количестве воды в автоклаве соответствует равновесным значениям. Количество воды в автоклаве характеризуется коэффициентом заполнения (γ) свободного пространства.



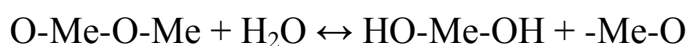
Рис. 11.2. Схема автоклава.

Свободное пространство автоклава остаётся в закрытом объёме за вычетом объёмов подставки, контейнера с крышкой и реакционной смеси (рис. 11.2). Оценить свободный объём можно по весу воды, залитой в загруженный автоклав доверху и остающейся после выдавливания лишней воды пробкой. Отношение объёма воды, содержащейся в автоклаве в ходе превращения, к свободному объёму автоклава, равно коэффициенту заполнения.

Начальный коэффициент заполнения (при комнатной температуре) автоклава водой при нагревании постоянного количества воды изменяется (меняется уровень воды) за счёт двух процессов: испарения и термического расширения [3]. При температурах около 300°C объём воды в автоклаве при значениях начального коэффициента заполнения менее 0,32 достигает максимума, а затем уменьшается из-за преобладания испарения. Так, при начальном коэффициенте заполнения 0,3 и нагревании до 368°C вся вода испаряется и весь объём автоклава занимает пар с плотностью 0,3. Важно знать, что при этих температурах и начальном коэффициенте заполнения автоклава более 0,33 преобладающее влияние на границу между паром и водой оказывает термическое расширение. При начальном коэффициенте заполнения автоклава 0,8 эта граница повышается с ростом температуры и при 200°C исчезает, т.к. исчезает пар, вода заполняет всё свободное пространство, и давление в автоклаве резко увеличивается. Лабораторные автоклавы не рассчитаны на работу в таких условиях. Коэффициент заполнения автоклава водой не должен достигать этих величин. Обычно в экспериментах по превращениям в

термопаровых условиях коэффициент заполнения автоклава водой не превышает 0,2 – 0,24. Граница между водой и паром сохраняется до критической температуры 374°C только при коэффициенте заполнения 0,326. При превышении критической температуры 374°C граница исчезает и вся вода переходит в состояние сверхкритического флюида. Таким образом, при коэффициентах заполнения автоклава как выше 0,326, так и ниже, среда в автоклаве становится однофазной ещё до достижения критической температуры. Если вода при загрузке автоклава была залита вне вкладыша ($\gamma < 0,3$), то реакционная смесь во вкладыше в процессе нагрева автоклава сначала находится в атмосфере водяного пара, а затем водного флюида. При коэффициенте заполнения автоклава 0,2 и температуре 400°C давление водного флюида составляет 27 МПа.

Особенность процесса заключается в твёрдофазном механизме превращения. В водной среде при повышенных температурах взаимодействие молекул воды с поверхностью оксида приводит к гидроксильрованию его структуры. В области температур, близких к термической неустойчивости соответствующего гидроксида, наряду с образованием гидроксильных групп происходит обратный процесс – дегидроксильрование структуры. В результате при достаточном давлении паров воды устанавливается квазиравновесие частично гидроксильрованной структуры с парами воды. В этих условиях совершаются многочисленные акты образования и разрыва связей Me – O:



Состояние твёрдой фазы оказывается аналогичным состоянию структуры оксида при температурах близких к температуре Таммана, при которой благодаря термически активированным процессам разрыва и восстановления связей Me-O появляется подвижность структуры, наблюдаются процессы спекания и объёмной диффузии. Температура Таммана в соответствии с эмпирической формулой составляет 0,5T плавления, выраженной в градусах Кельвина [4]. Например для оксида алюминия она равна 890°C [$0,5(2053^\circ\text{C}+273) = (890^\circ\text{C}+273)$]. Благодаря появлению термоактивированной подвижности метастабильные формы оксида алюминия при температурах около 1200°C превращаются в стабильную форму – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В сравнении с этим образование хорошо огранённых микрокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) происходит при давлении водного флюида 27 МПа и 400°C с промежуточным образованием оксигидроксида алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$, бемита [5]. Значительное

понижение температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлено тем, что для разрыва связей Me-O требуются высокие температуры, а более слабая связь Me-OH разрывается при низкой температуре. В квазиравновесных условиях в зависимости от соотношения скоростей процессов может происходить как накопление гидроксильных групп, так и их убыль. Дегидроксилирование бемита на воздухе (в отсутствие квазиравновесия) происходит при 350°C с образованием слабо упорядоченного метастабильного оксида алюминия. Повышение давления водного флюида до 27 МПа приводит к квазиравновесному дегидроксилированию бемита при 400°C и появлению твёрдофазной подвижности, благодаря которой формируется хорошо упорядоченная структура термодинамически стабильного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]. Дегидроксилирование с образованием молекул воды сопровождается образованием дефектов таких, как кислородная вакансия и немостиковый атом кислорода. Твёрдофазная подвижность развивается на фоне повышенного дефектообразования, т.е. разнообразных локальных координаций с различным временем жизни. В переменном разнообразии локальных координаций появляется возможность совершенствования структуры за счёт отбора и накопления позиций с большей энергией связи и бóльшим временем жизни. Этот процесс является механизмом смещения системы в направлении повышения термодинамической стабильности. Присутствие микродобавки некоторых веществ, влияющих на дефектообразование, способствует развитию подвижности. Такие вещества активируют подвижность и, как следствие, превращение и называются активаторами.

При внесении в реакционную среду с оксигидроксидом алюминия другого оксида, например оксида цинка, упорядочение при твёрдофазной подвижности приводит к образованию сложного оксида – алюмината цинка. ZnAl_2O_4 , ганит, формируется в виде порошка микрокристаллов, размер и форма которых определяются процессами зародышеобразования и роста кристаллов, зависящих от условий синтеза [6, 7]. Аналогично протекает процесс взаимодействия оксигидроксида галлия (химического аналога алюминия) с оксидом цинка.

На рис. 11.3 показана морфология исходных реагентов, оксида цинка и оксигидроксида галлия, а также галлата цинка - продукта обработки их смеси в водном растворе аммиака (25%) при ступенчатом повышении температуры $270\text{-}320\text{-}400^\circ\text{C}$. Распределение по размерам кристаллов галлата цинка, также

приведённое на рисунке, рассчитано по 730 кристаллам. Аппроксимация экспериментальных точек выполнена логнормальной функцией, которая задаётся плотностью вероятности (1) вида

$$y = y_0 + A/(\sqrt{2*\pi}*w*x)*\exp(-(\ln(x/x_c))^2/(2*w^2)) \quad (11.1)$$

Здесь A – параметр, пропорциональный числу частиц, x_c – средний размер, w – ширина распределения. Анализ показывает, что распределение на рис. 1 состоит из двух модулей (2), которым приписывается смысл двух фракций со своим набором характеристик.

$$y = P_1 + P_2/(\sqrt{2*\pi}*P_6*x)*\exp(-(\ln(x/P_4))^2/(2*P_6^2)) + P_3/(\sqrt{2*\pi}*P_7*x)*\exp(-(\ln(x/P_5))^2/(2*P_7^2)), \quad (11.2)$$

где $y_0 - P_1=0$

$A - P_2, P_3$ – параметры, пропорциональные числу кристаллов двух фракций;

$x_c - P_4, P_5$ – средние размеры кристаллов двух фракций;

$w - P_6, P_7$ – ширины распределений, отражающие однородность условий формирования кристаллов.

Обсуждение результатов.

Температуры разложения разных модификаций гидроксида цинка не превышают 300°C [8], температура разложения GaOОН около 550°C [9]. Следовательно, в условиях синтеза бóльшую подвижность нужно ожидать для оксида цинка. Так и происходит в случае синтеза ганита из ZnO и AlOОН в аналогичных условиях [6]. Ионы цинка диффундируют в матрицу бемита и образовавшиеся кристаллы сохраняют форму исходных агрегатов бемита. При этом размер кристаллов ганита коррелирует с дисперсностью частиц бемита [7]. При синтезе галлата цинка оксигидроксид галлия, GaOОН (химический аналог AlOОН), не агрегирован и отсутствует агрегация кристаллов продукта. Сопоставление размера, точнее объёма, кристаллов GaOОН и оксида цинка с объёмом синтезированных кристаллов позволяет предположить, что вторая, более крупная фракция кристаллов ZnGa₂O₄, образуется на основе однородных по форме и близких по размеру игольчатых кристаллов GaOОН. Они выступают в роли матрицы, диффузия ионов цинка в которую приводит к зародышеобразованию и формированию кристаллов галлата.

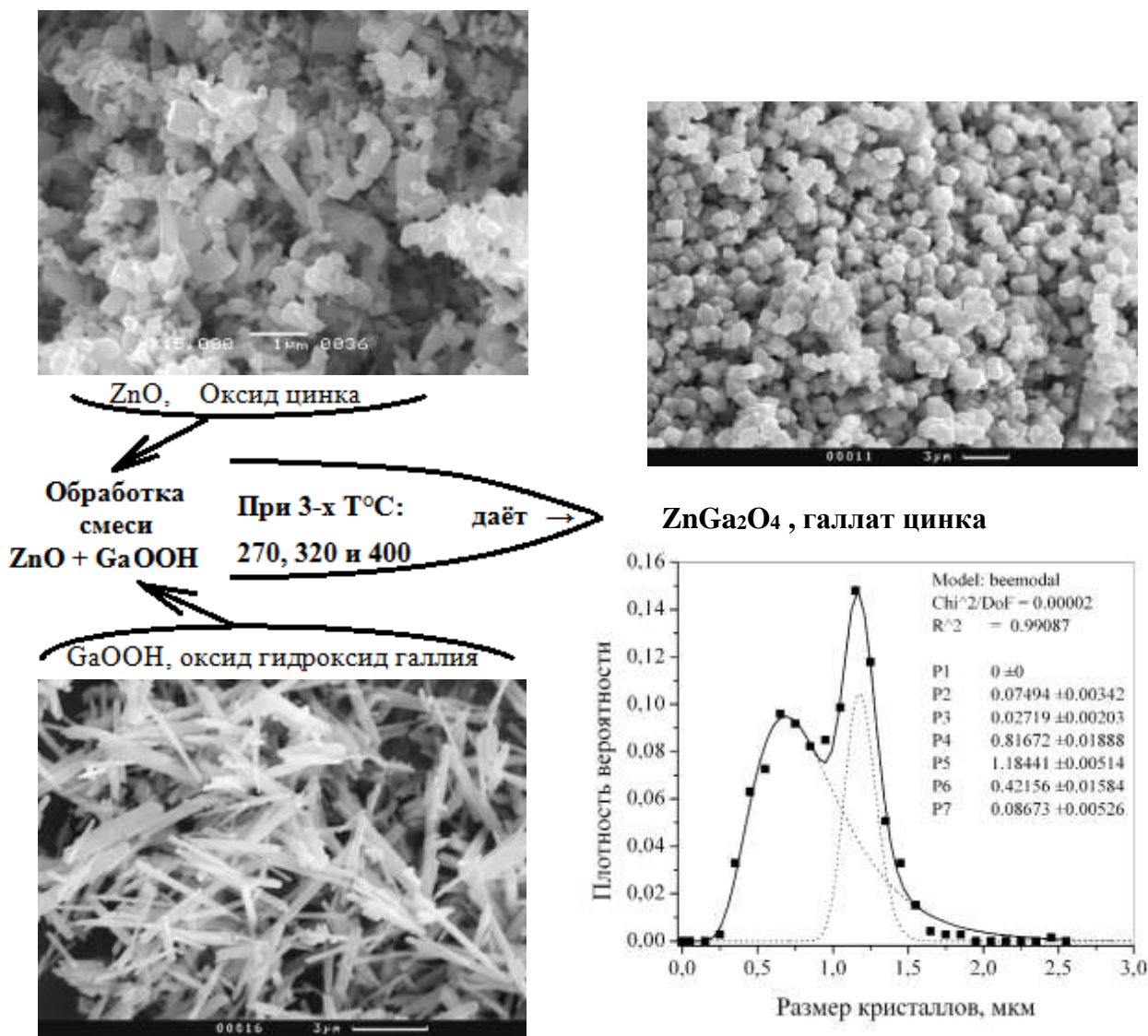


Рис. 11.3. Морфология исходных реагентов, ZnO и $GaOOH$, и продукта ($ZnGa_2O_4$) обработки смеси реагентов в водном растворе аммиака. Распределение по размерам кристаллов показано для синтезированного галлата цинка по результатам подсчёта 730 кристаллов.

Однако морфология кристаллов продукта отличается от морфологии исходных веществ. Переогранка игольчатых частиц в изометричные кристаллы галлата цинка свидетельствует о достаточно высокой подвижности возникающей структуры. Сравнительно узкая ширина распределения по размерам кристаллов этой фракции, очевидно, является следствием быстрого и равномерного насыщения матрицы ионами цинка, что определяет однородные условия формирования кристаллов. Кристаллы галлата первой, более мелкой фракции с более широким распределением по размерам, образуются за счёт сравнительно медленного насыщения частиц оксида цинка ионами галлия и замедленных процессов зародышеобразования и роста кристаллов галлата.

Таким образом, наличие двух фракций в распределении по размерам свидетельствует о двух маршрутах механизма формирования кристаллов. Используя параметры распределения по размерам, можно сравнить суммарные объёмы двух фракций продукта. $V_2/V_1 = (d_2^3 \times n_2)/(d_1^3 \times n_1) = [(P5)^3/(P4)^3] \times [P3/P2]$. После подстановки численных значений получается величина отношения объёмов фракций равная 1,1. Равенство объёмов вещества в двух фракциях кристаллов означает равный вклад обеих исходных матриц в формировании массива кристаллов продукта в данных условиях эксперимента. Вероятно, это обусловлено близкой твёрдофазной подвижностью этих матриц активированной в среде насыщенного водного раствора аммиака.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

Чем отличается до- и сверхкритическое состояние водной среды?

Устройство автоклава. Степень заполнения свободного пространства автоклава и давление в автоклаве.

Если в процессе синтеза мелкокристаллического порошка из взаимодействующих компонентов реакционной смеси выделяется вода, нужно ли учитывать её количество при расчёте заполнения свободного пространства автоклава?

При каких условиях с ростом температуры водная среда в автоклаве становится однофазной?

Температура Таммана и твёрдофазная подвижность.

Чем отличаются равновесный и квазиравновесный процессы?

Какие явления происходят при взаимодействии падающего пучка электронов с твердым телом?

Чем отличаются вторичные электроны от отраженных?

В чем разница изображений полученных в режимах ВЭ и ОЭ?

Почему максимальное разрешение электронного микроскопа ограничивается ~ 1 нм?

Что позволяет получать чёткие изображения частиц, расположенных на разной высоте, и объектов со сложным рельефом?

Логнормальная функция распределения случайной величины и плотность вероятности. Параметры логнормального распределения.

Средний размер частиц, определённый по всем подсчитанным частицам и как параметр распределения, не совпадают даже при одномодульном распределении. В чём причина расхождения?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Синтез мелкокристаллического порошка выполняется в лабораторном автоклаве (рис. 11.2). Автоклав представляет собой сосуд из нержавеющей стали объёмом 15-19 мл с пробкой и накидной гайкой, которая позволяет герметизировать заполненный сосуд. В автоклав помещается сначала подставка (в виде короткой трубки), затем контейнер с реакционной смесью и крышкой на свободной посадке. Материалом контейнера в зависимости от условий превращения может служить нержавеющая сталь, платина, другие металлы, керамика или тефлон. Вода или водный раствор в зависимости от задачи заливается внутрь контейнера или вне контейнера, на дно автоклава. Герметизированный автоклав помещается в печь СНОЛ, температура которой программно управляется с помощью регулятора Термодат – 17Е5.

При выбранных условиях - температуры нагрева и давлении - автоклав выдерживается заданное время. После завершения программы нагрева автоклав охлаждается благодаря погружению нижней части (дна) в воду на глубину 1-2 см. Пар воды конденсируется на дне автоклава, а продукт обработки остаётся во вкладыше сухим. Полученный образец высыпается из вкладыша и исследуется физико-химическими методами. Для изучения размера и морфологии кристаллов в работе используется сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LA.

2. Проведение эксперимента

Синтез мелкокристаллического образца.

В зависимости от предпочтений может быть выбран синтез сложного оксида, простого оксида или превращение простого оксида (например, рекристаллизация оксида цинка) в водной среде в до- или сверхкритических условиях.

Синтез проводится в двух автоклавах. В одном автоклаве начало превращения происходит в жидкой воде, в другом автоклаве – в парах воды.

Определение свободного объёма двух автоклавов.

Автоклав с подставкой, контейнером с крышкой и пробкой взвесить на технических весах с точностью до второго знака после запятой. Залить в автоклав дистиллированную воду, контролируя отсутствие пузырьков под контейнером. Выдавить лишнюю воду пробкой автоклава. Снять фильтровальной бумагой капли воды с наружных поверхностей автоклава и пробки. Взвесить заполненный водой автоклав. Вылить воду из автоклава и высушить контейнер. Разница весов автоклава с водой и без воды даёт величину свободного объёма автоклава.

Подготовка реакционных смесей.

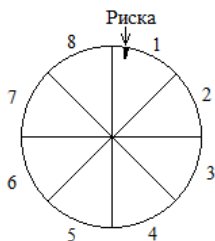
Взвесить две порции стехиометрических количеств реагентов в расчёте на образование в каждой порции 1-1,5 г продукта. В случае синтеза сложного оксида навески компонентов каждой порции перемешать и смеси просеять по 4 раза через капроновое сито 300 мкм. Одну подготовленную порцию залить 1 мл раствора активатора, тщательно перемешать и высушить при температуре около 70°C. Высушенную смесь засыпать в контейнер и закрыть крышкой. В автоклав залить дистиллированную воду в количестве 20% от свободного объёма. Затем в автоклав поместить подставку и контейнер с сухой смесью. Автоклав герметизировать. В контейнер другого автоклава залить 1 мл раствора активатора и засыпать вторую просеянную порцию компонентов. Суспензию перемешать и контейнер закрыть крышкой. На дно автоклава с подставкой налить дистиллированную воду в таком количестве, чтобы объём воды вместе с 1 мл раствора активатора составил 20% от свободного объёма автоклава. Контейнер с суспензией опустить на подставку в автоклав и герметизировать его.

Автоклавы поставить в печь СНОЛ и провести обработку по заданной программе нагрева. После завершения нагрева дно автоклавов погрузить на 1-2 см в воду и дождаться охлаждения автоклавов. Автоклавы остывают в течение 45-60 минут. После охлаждения автоклавы готовы к вскрытию. Внимание! При вскрытии автоклава всегда соблюдать обязательное правило: накидную гайку автоклава открутить на 1-2 оборота и сбить молотком залипшую на прокладке пробку. Если в автоклаве осталось повышенное давление, избыточный газ безопасно выйдет, после чего можно спокойно открутить гайку, снять пробку и извлечь контейнеры. Синтезированные образцы высыпать в пакетики с

предварительно нанесённой маркировкой. В случае заметной остаточной влажности подсушить порошок на воздухе.

Морфологический и дисперсионный анализ синтезированного продукта в сканирующем электронном микроскопе.

Подготовка образцов к СЭМ съёмке.



На предметном столике диаметром Ø32 мм размечены 8 секторов для образцов (рис. 11.4). Начало отсчёта по часовой стрелке отмечено риской. Кисточкой на выбранном секторе нанести лак и с помощью шпателя насыпать на него небольшое количество порошка так, чтобы он не попадал на поверхность соседних секторов. Через 2-3 секунды постучать боком столика о стол, чтобы на лаке остался только хорошо зафиксированный порошок. После наклейки всех образцов, столик поместить в напылительную установку (IB-3 Ion Coater) и покрыть тонким слоем сплава золота с палладием.

Рис. 11.4.

Предметный столик.

При подготовке столика к съёмке составить карту сеанса в виде таблицы, в ячейках которой указывается дата, план столика с меткой и номера нанесённых образцов, а в процессе съёмки в соответствующие ячейки заносятся увеличение, номер кадра и замечания или комментарии:

	Номер		Таблица к сеансу съёмки на СЭМ от _____ Дата
	Сектора	Образца	
Замечания	1	Увеличение, номер кадра; увеличение, номер кадра;
	2	Увеличение, номер кадра; увеличение, номер кадра;
	3		Увеличение, номер кадра; увеличение, номер кадра;
	...		Увеличение, номер кадра; увеличение, номер кадра;
	8		Увеличение, номер кадра; увеличение, номер кадра;

Выполнение работы на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380LA.

Общий вид СЭМ и обозначение отдельных узлов приведено на рис. 11.5. Подготовленный предметный столик устанавливается в держатель образцов, когда вакуумная система СЭМ находится в рабочем режиме и высокое напряжение выключено.

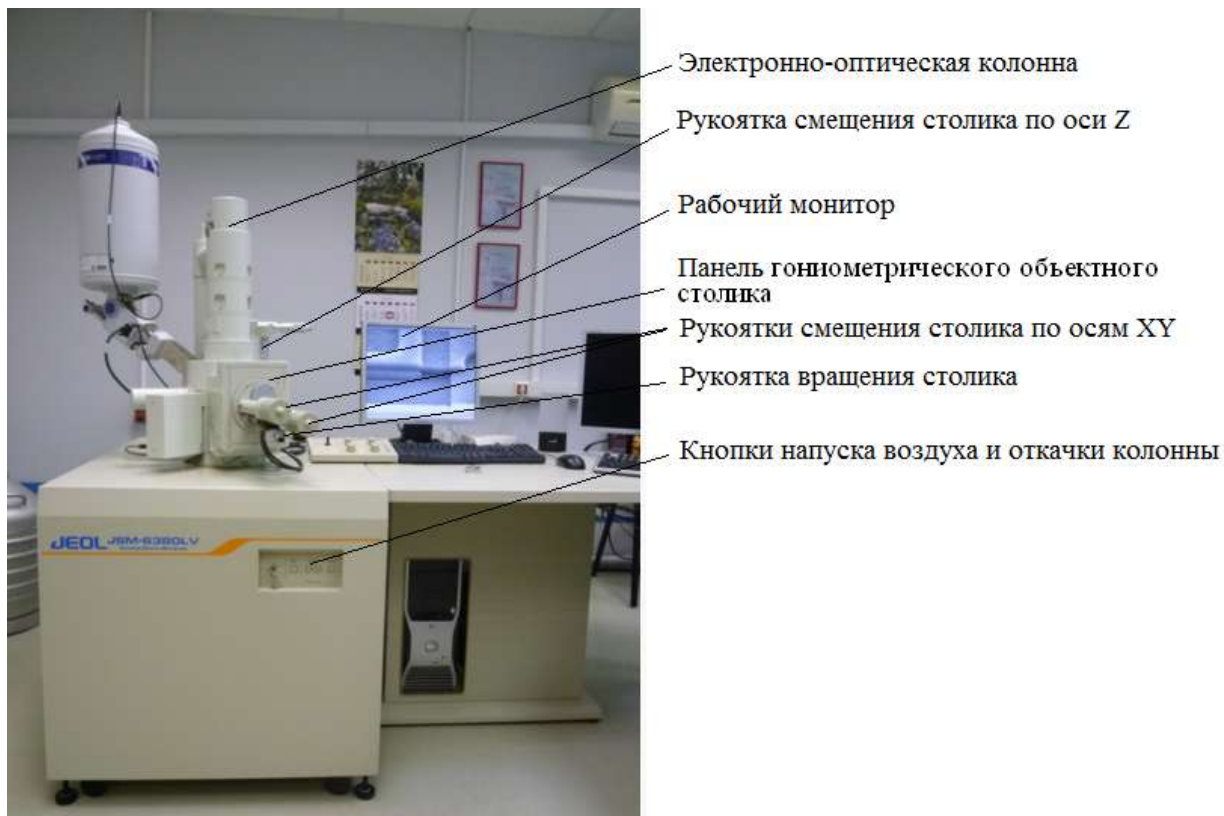


Рис. 11.5. Сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LA.

Для установки предметного столика напустить воздух в колонну кнопкой на лицевой панели или программно через окно рабочей программы рис. 6 (кнопки «Sample» и в открывающемся окне «Ventil»). Выдвинуть за панель гониометрический столик и снять укрепленный на полозьях держатель предметного столика. Закрепить столик в держателе, вернуть держатель по полозьям в рабочее положение на гониометре. Прижать панель гониометра к окну колонны. Нажать кнопку откачки колонны (в окне кнопки «Sample») и дождаться выхода показаний вакуумметра на уровень 10^{-5} torr. Включить высокое напряжение кнопкой «HT» слева на строке инструментов управляющей программы. Установить рабочее расстояние $WD = 10$ mm. Рукоятками на панели гониометра подобрать объект для предварительной юстировки СЭМ. Кнопками «Mag+» и «Mag-» над окном изображения выбрать увеличение и рукояткой «смещения столика по оси Z» (рис. 11.5) добиться резкого изображения. Далее включив кнопку «Scan1» на строке инструментов, произвести более точную юстировку при использовании кнопок над окном изображения для настройки контраста, освещенности, фокуса и регулировки астигматизма.

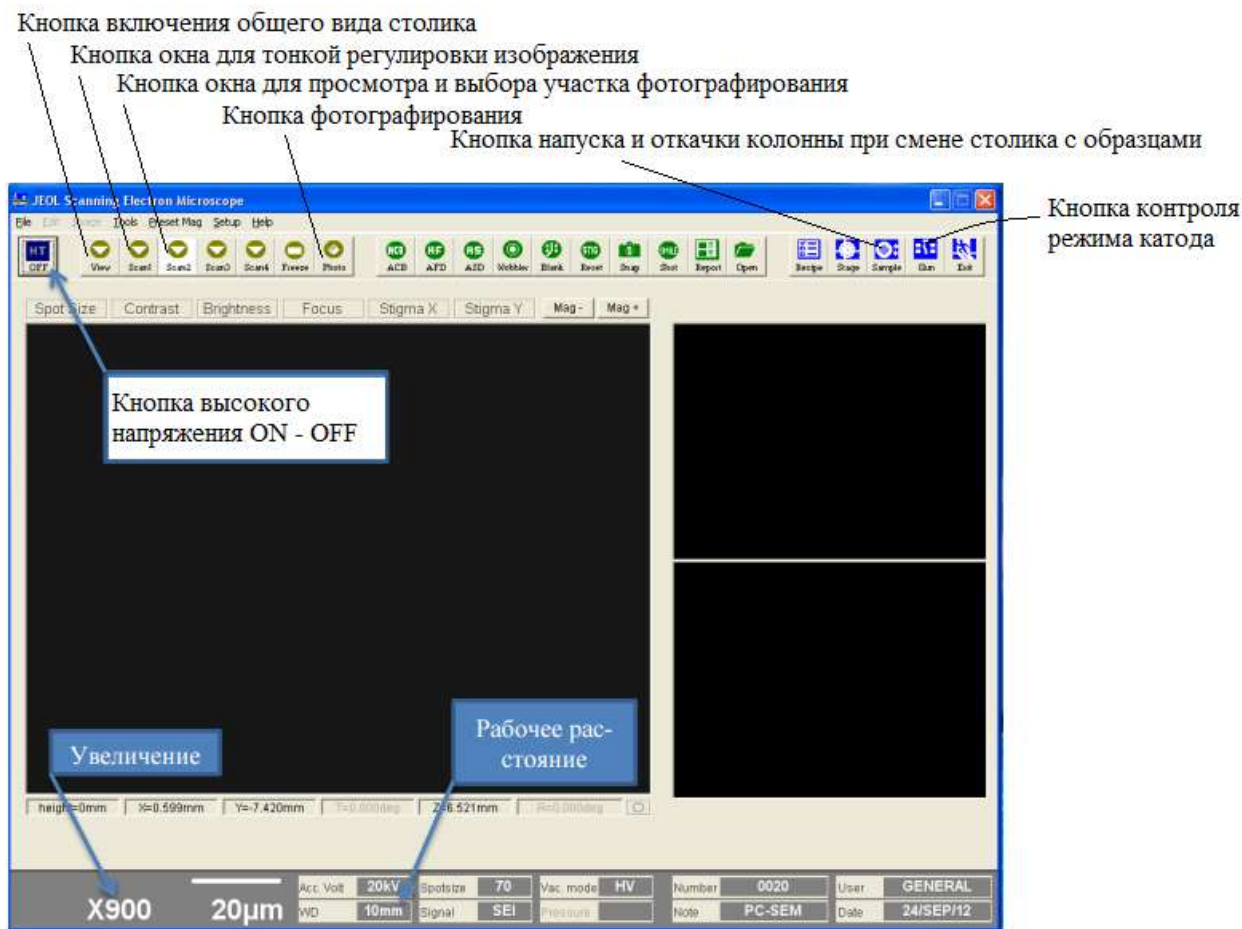


Рис. 11.6. Окно программы управления работой СЭМ.

Рекомендации по получению изображения в СЭМ.

Получение изображения с оптимальным разрешением требует выполнения процедуры настройки электронного микроскопа. Необходимыми этапами настройки являются фокусировка и компенсация астигматизма. Процедуры коррекции астигматизма и фокусировки являются итеративными и требуют последовательного повторения для достижения удовлетворительного результата. Фокусировка является простой процедурой и производится до получения четкого изображения. Необходимо помнить, что параметры фокусировки могут изменяться при изменении размеров области сканирования, поэтому каждый раз при изменении увеличения необходимо фокусировать пучок заново. Также параметры фокусировки изменяются при компенсации астигматизма. После первичной фокусировки необходимо выполнить компенсацию астигматизма. Основным признаком астигматизма является неравномерность размытия объектов на изображении при изменении фокусного расстояния выше и ниже объекта. При компенсации астигматизма необходимо руководствоваться как равномерностью размытия объектов при изменении

фокусного расстояния, так и получением четкого изображения. Компенсация астигматизма производится поочередно по осям X и Y на «живом» изображении. Признаком правильно скомпенсированного астигматизма является отсутствие искажений изображения при колебании фокуса: изображение должно равномерно размываться [1].

Яркость и контрастность являются важными параметрами изображения. При настройке этих параметров необходимо руководствоваться принципом максимальной информативности изображения. Избыточная контрастность и недостаточная яркость приводит к появлению на изображении черных и белых областей, детали которых становятся неразличимыми. Недостаточная контрастность и избыточная яркость также приводят к потере информации, объекты сливаются друг с другом [1].

При выборе увеличения размер основного числа частиц на изображении должен составлять 0,3-0,6 от длины масштабной линейки. Изображение с таким увеличением обычно содержит 300-400 частиц при плотном заполнении поверхности предметного столика.

Качество изображения в режиме фотографирования зависит от скорости сканирования, которая настраивается в открывающемся окне, если нажать кнопку «Setup» на верхней командной строке панели управления (рис. 11.6). Чем ниже скорость сканирования, тем лучше качество, но больше длительность. Здесь следует сделать выбор – время или качество: вариантов мало, а длительность записи различается существенно, что сильно сказывается на общем времени сеанса работы на СЭМ.

После выбора участка образца и настройки изображения нажать кнопку «Photo» и дождаться появления кнопки «Save» справа над окном с изображением. При сохранении выбрать расширение и подписать файл. Занести данные в таблицу карты сеанса. Двигаясь по образцу, сохранить нужное число СЭМ фото с учётом того, что выбираемые участки не должны перекрываться. Удобно для дальнейшей работы сохранять одну величину увеличения для всех изображений образца а, если возможно и для других образцов, а также собирать файлы изображений в отдельных папках, созданных для каждого образца.

Важная информация может быть получена при обнаружении особенностей морфологии частицы или кристалла, которые отражают признаки

механизма их формирования. Такие изображения нужно сразу сохранять с подходящим увеличением (и заметкой в карте сеанса).

Если в ходе работы качество изображения ухудшилось, следует проверить состояние катода, включив кнопку «Gap» справа в строке инструментов (рис. 11.6) и добиться максимума интенсивности изображения при минимальных параметрах режима катода.

При завершении сеанса работы на СЭМ нажать кнопку «View», затем снять высокое напряжение кнопкой «HT». Для извлечения предметного столика нажать кнопку «Sample» и напустить воздух в колонну кнопкой «Vent». Дождаться максимального показания вакуумметра и выдвинуть за панель гониометрический столик. Извлечь держатель и предметный столик из держателя, вернуть держатель по ползьям в рабочее положение на гониометре. Прижать панель к окну колонны. Нажать кнопку откачки колонны (в окне кнопки «Sample»). Переписать сохранённые файлы на свой CD диск.

Сдать рабочее место оператору СЭМ.

IV. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ СЭМ изображений методом линейных отрезков или эквивалентного диаметра.

Распределение по размерам кристаллов в исследуемых образцах определяется путём анализа изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ фотографий), с помощью программ Image-Pro Plus v3.0 и Originlab Origin 7.5 или 8.0. При этом используется несколько фотографий разных мест образца. В случае изометричных частиц характеристикой их размера является диаметр (точнее – статистический диаметр, который, как правило, принимается за статистическую длину хорд, измеряемую в выбранном направлении [1]). Если частицы имеют удлинённый облик или неправильную форму, то измеряется площадь контура изображения частиц, определяется средняя площадь изображения, из которой рассчитывается средний эквивалентный диаметр частицы $d=(4S/\pi)^{1/2}$ (средний проектированный диаметр, который представляет собой диаметр круга, площадь которого равна площади изображения проекции частицы [1]).

По полученным данным строится гистограмма распределения в виде зависимости числа частиц (частоты), попадающих в интервал группировки

(шага разбиения всех значений наблюдаемых размеров частиц), от размера кристаллов. На основе этих данных определяется средний размер по всем измеренным кристаллам. Затем гистограмма распределения преобразуется в зависимость числа частиц на интервале группировки от значения размера на середине интервала. При делении на общее число подсчитанных частиц получается зависимость средней плотности вероятности (относительной частоты) на каждом интервале группировки от размера частиц. Далее методом компьютерной деконволюции определяется число и характеристики непрерывных функций, сумма которых оптимально описывает зависимость средней плотности вероятности от размера частиц. Распределение по размерам частиц описывается логнормальной функцией. Характеристиками для каждой функции являются средний размер частиц и два параметра, один из которых пропорционален числу частиц, а другой характеризует форму функции. Ошибка рассчитанных значений среднего размера кристаллов соответствует доверительной вероятности 95%. В построенном суммарном непрерывном полимодальном распределении каждая составляющая функция описывает отдельный модуль с установленными характеристиками среднего размера и числа частиц. Этим модулям придаётся физический смысл фракций, составляющих синтезированный полидисперсный порошок. Для каждой фракции могут быть использованы разные характеристики: средний размер кристаллов, мода – наиболее вероятный размер кристаллов, медиана – размер, слева и справа от которого находится одинаковое число частиц, и ширина распределения.

Успех процедуры деконволюции зависит от выбора величины шага разбиения на интервалы группировки. Однако, даже в простом случае равномерного разбиения, до сих пор нет удовлетворительного способа построения «правильного» разбиения области гистограммы, представляющей эмпирическую плотность вероятности [2]. Выбор определяется двумя границами. При избыточной ширине может потеряться детализация распределения. Минимизация шага ведёт к появлению разброса точек, обусловленного ошибкой определения средней плотности вероятности на интервале группировки из-за малого числа частиц в нём. При экспертной оценке ширины интервала разбиения, начало отсчёта и шаг разбиения выбирается так, чтобы не появлялись резко выпадающие высоты прямоугольников гистограммы. Это означает, что шаг разбиения велик и теряется детализация. Если разброс точек не позволяет получить устойчивое

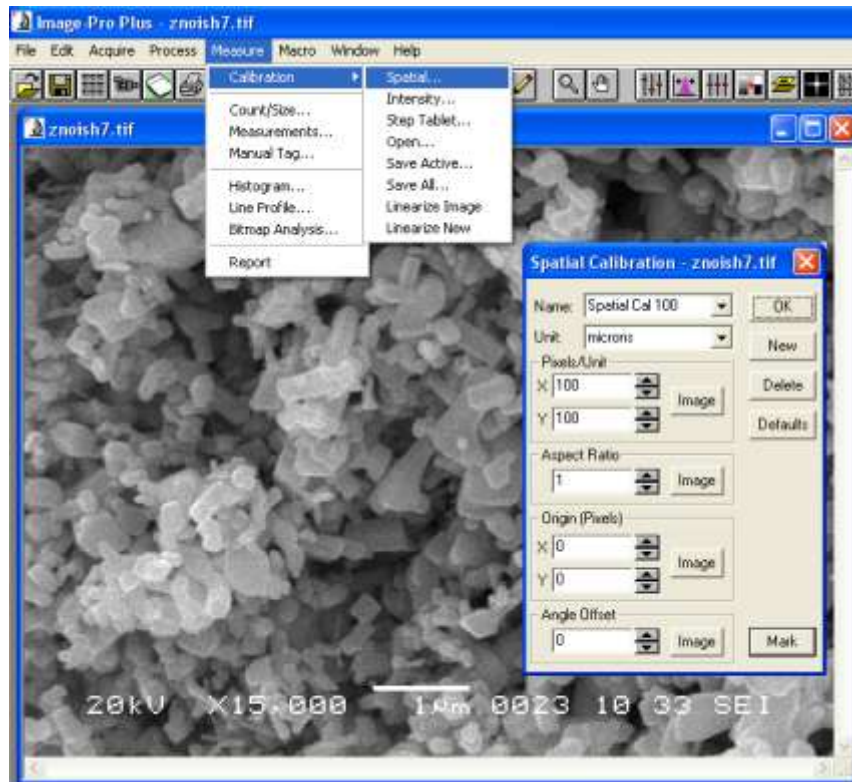
решение деконволюции, необходима обработка дополнительных микрофотографий образца для увеличения числа подсчитанных частиц и улучшения статистики на интервале группировки. При аппроксимации распределения одной функцией (одномодульной) достаточно подсчитать размеры около 1000 частиц. В случае нескольких модулей требуется увеличение числа частиц до 3000-5000 (около 10 фотографий). Введение дополнительного модуля, например второго, необходимо, когда часть экспериментальных точек закономерно отклоняется на некотором участке от аппроксимирующей функции. Если суммарная функция удачно описывает экспериментальные точки (разброс точек случаен), то добавление нового модуля лишено физического смысла.

Анализ СЭМ изображения с помощью программы Image-Pro Plus v3.0.

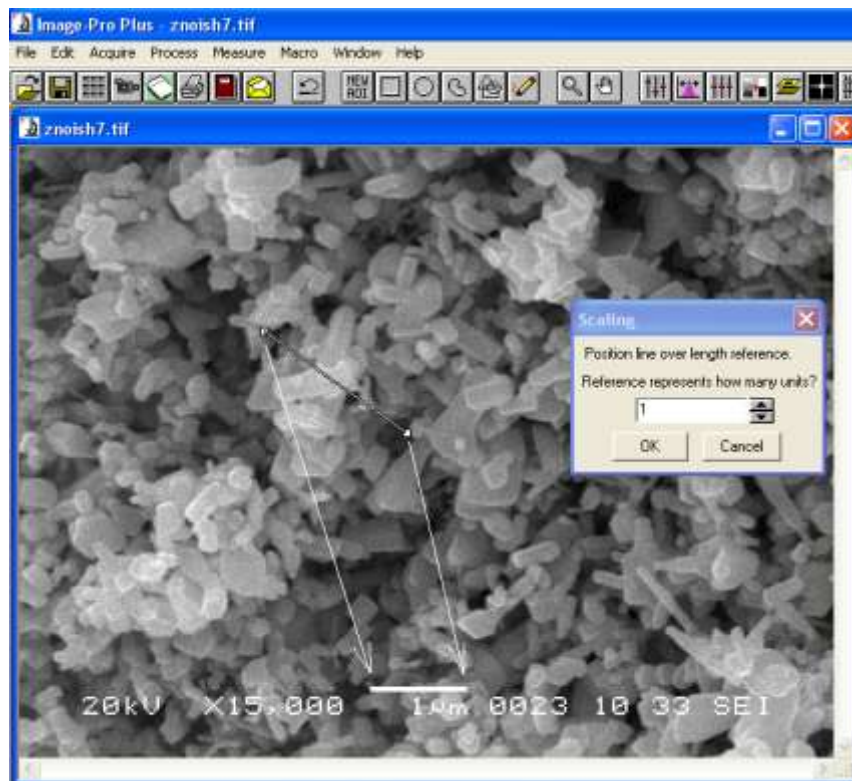
В окне программы открыть СЭМ изображение с увеличением 100% (увеличение установить в окне после щелчка правой кнопкой мыши) и выполнить калибровку, выбирая в командной строке Measure→Calibration→Spatial (рис.11.7а). В открывающемся окне «Spatial Calibration» кнопкой «Image» вызвать калибровочный маркер и перетащить его на масштабную линейку СЭМ изображения (рис.11.7б). Поставить в окне «Scaling» длину масштабной линейки – 1 мкм и подтвердить выбор кнопками «ОК». Затем, переходя к измерениям, открыть в командной строке Measure→Measurements окно «Measurements» (рис.11.8). В окне «Measurements» выбрать кнопкой слева тип измерений (рис.11.8а): длина (Length) или площадь (Area). Ниже приведён пример измерения площади. Аналогичная процедура используется для анализа диаметров частиц, но диаметр измеряется проще.

На рис.11.7 и рис.11.8 показано СЭМ изображение исходного оксида цинка, который использовался в синтезе галлата цинка (рис.11.3). Поскольку кристаллы имеют неизометричную форму, следует измерять площадь контура изображения кристалла. Программа позволяет автоматически выделять контур, однако такая операция адекватно выполняется при анализе изображений шлифов, когда между частицами нет промежутков, полутонов и наложений частиц. На СЭМ изображении свободной насыпки частиц необходимо вручную обвести контур частицы курсором и зафиксировать результат щелчком правой кнопки мыши. На изображении сменится цвет линии, и контур частицы сохранится. Затем щелчком по ОК или повторным щелчком правой кнопки

мышь результат измерения запоминается программой, цвет контура меняется и рядом появляется номер измерения (рис.11.9а).

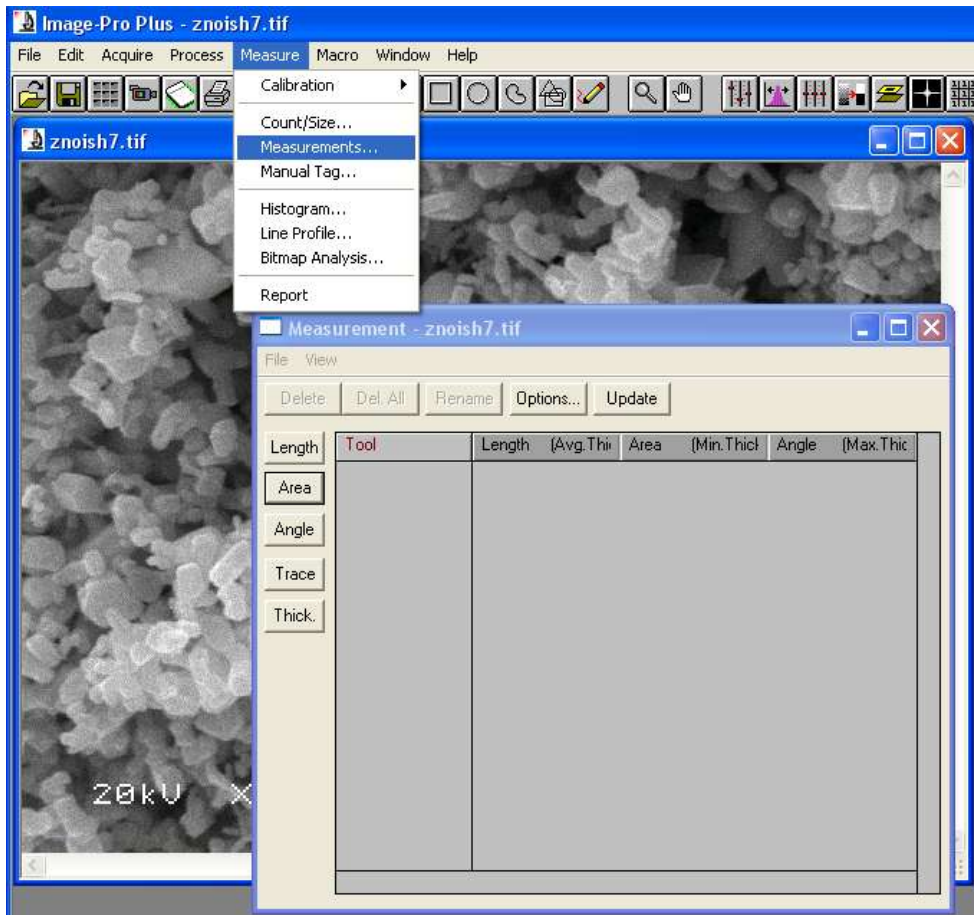


а

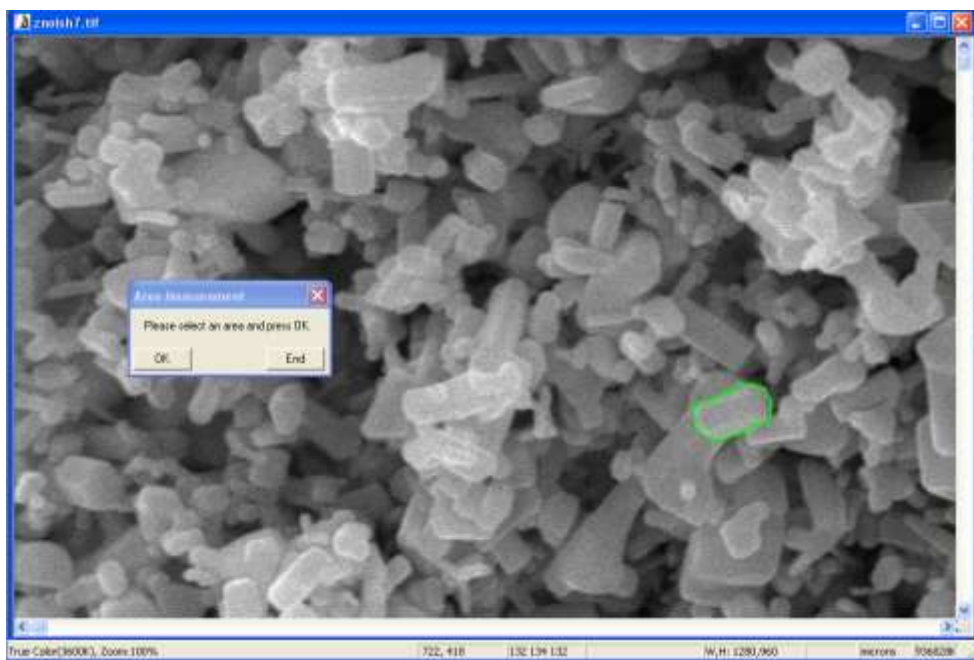


б

Рис. 11.7. Выполнение калибровки перед началом измерений.

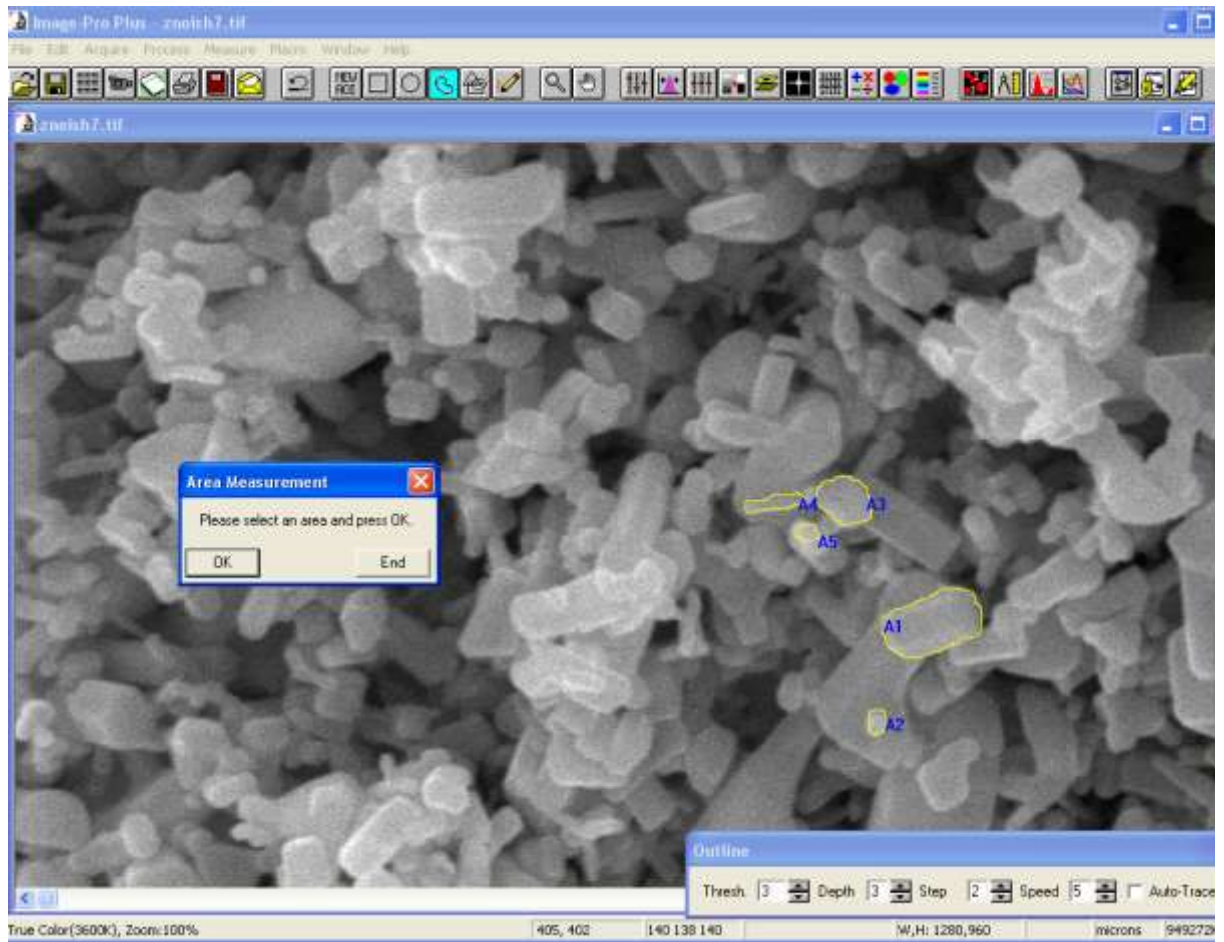


a

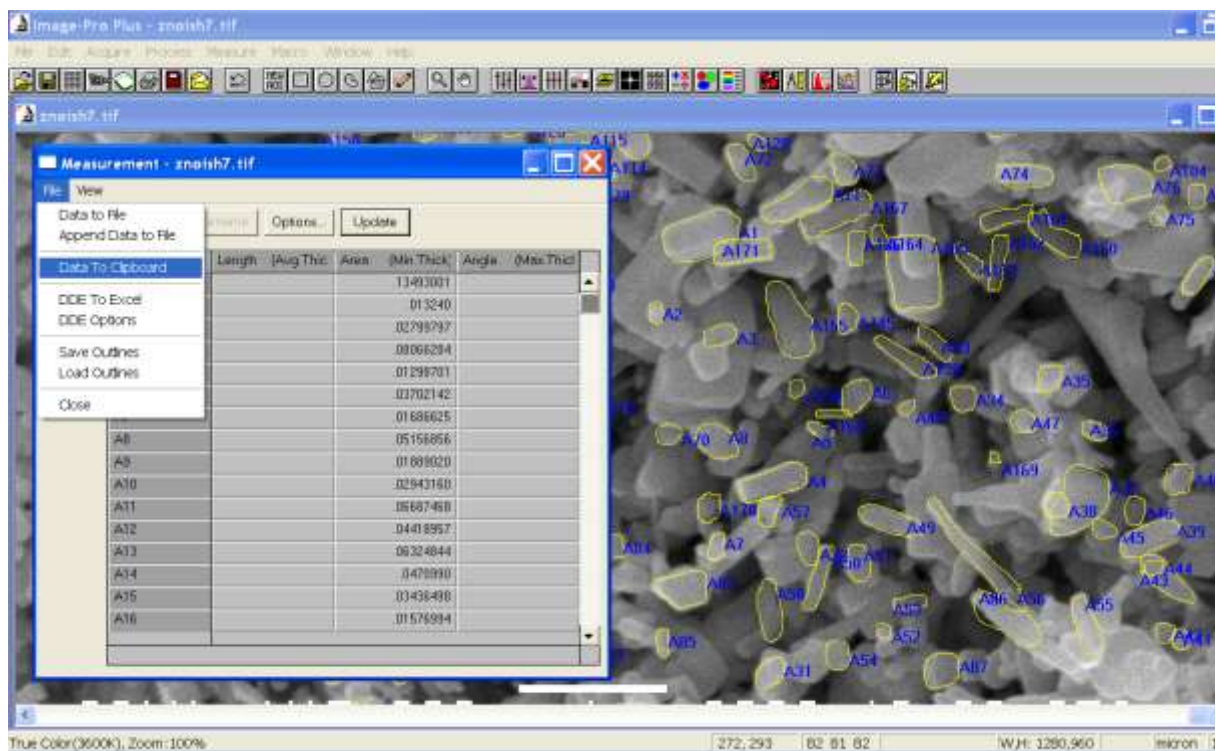


б

Рис.11.8. Переход к измерениям.

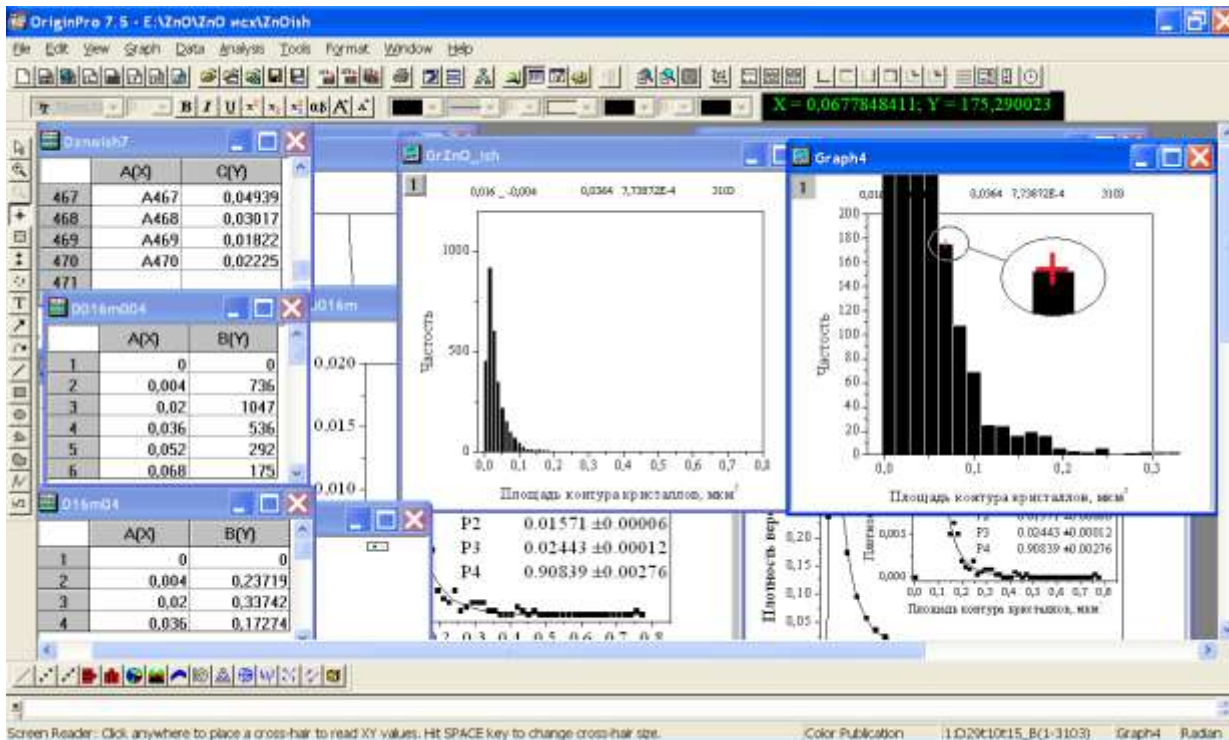


a

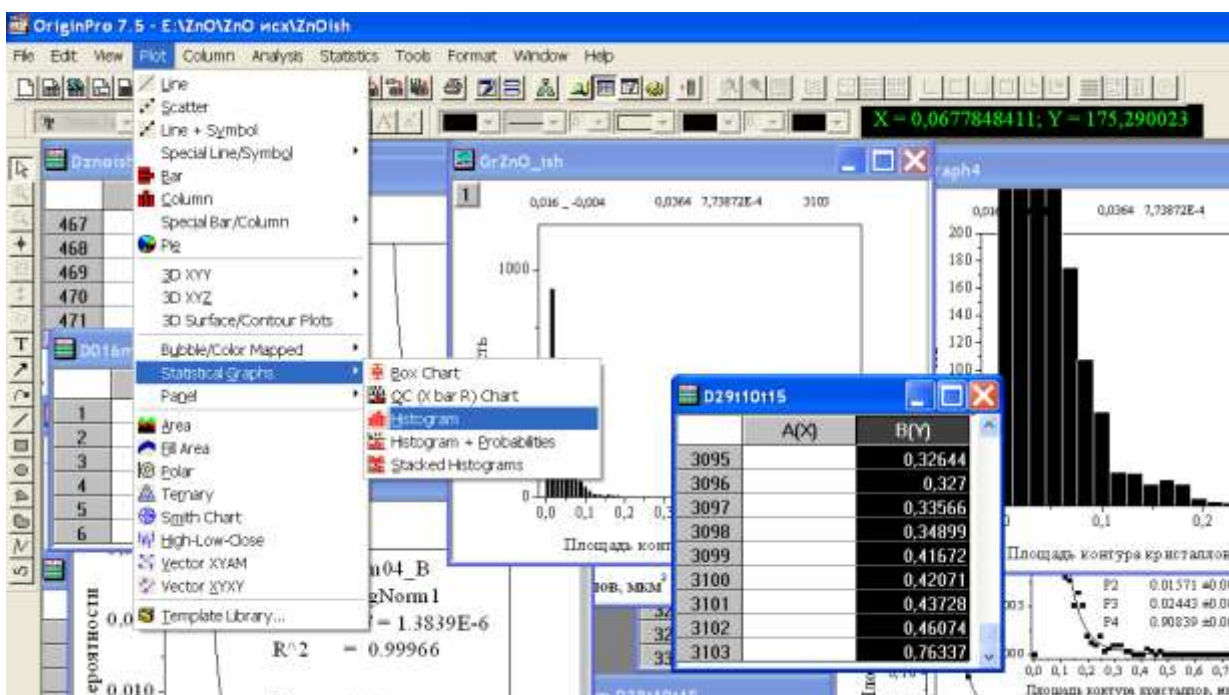


б

Рис.11.9. Измерение площадей контура кристаллов.



а

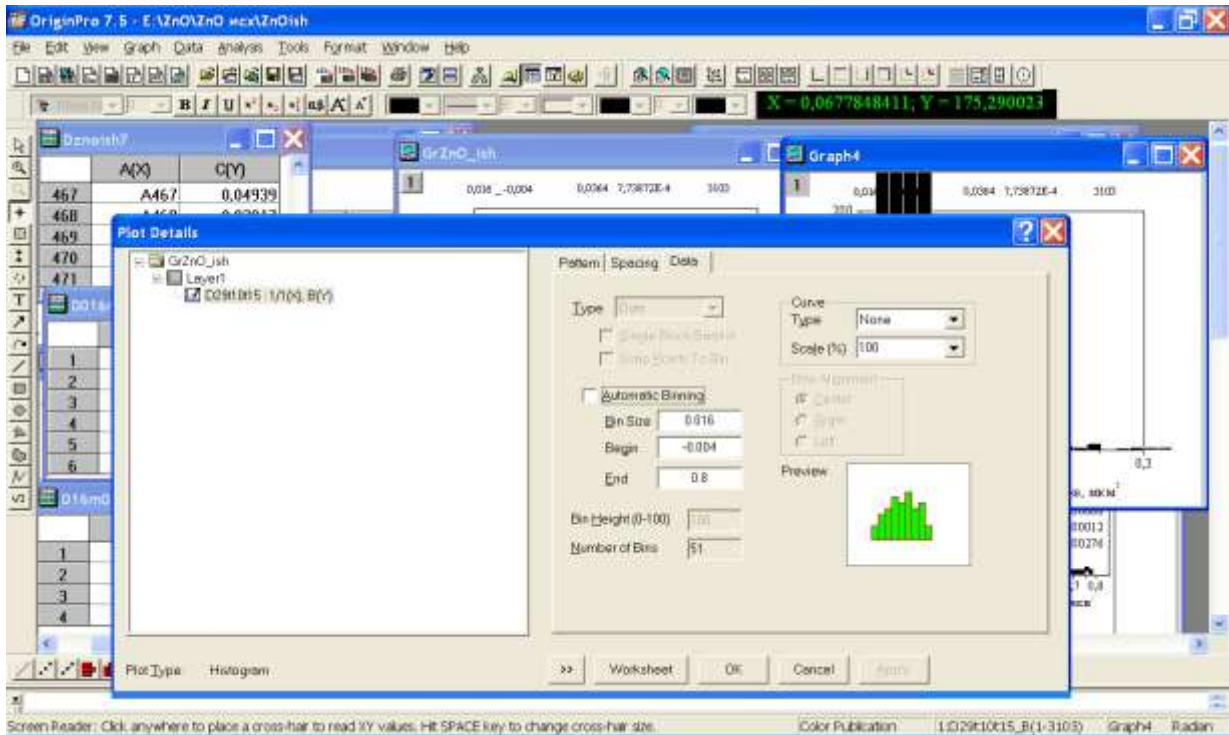


б

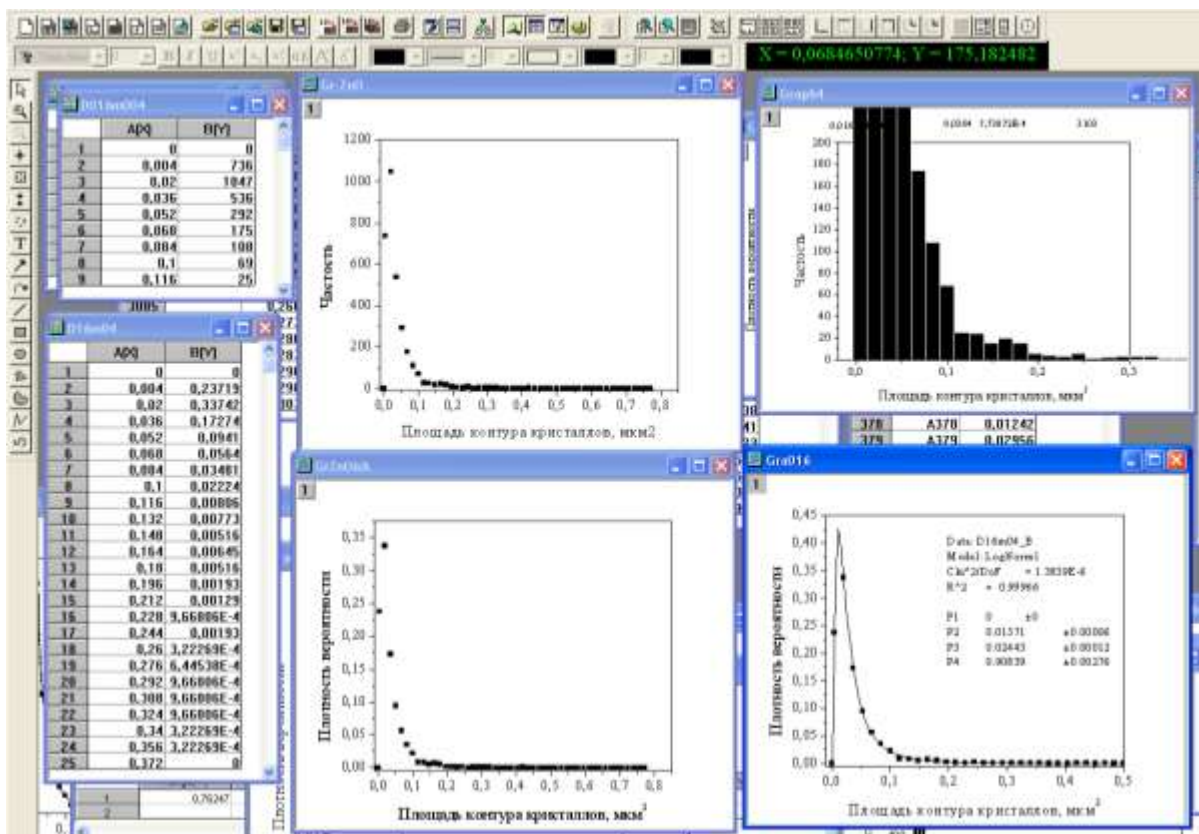
Рис.11.10. Обработка результатов измерений с помощью программы OriginPro 7.5.

Если контур получился неудачным, то щелчком по кнопке «END» открывается таблица измерений, в которой можно удалить ошибочное значение и вернуться к измерениям. Подобным образом обрисовать и сохранить все

контуры хорошо различимых частиц на СЭМ изображении и кнопкой «End» завершить процедуру. В открывшейся таблице (рис.11.9б) скопировать в память результаты измерений (File→Data To Clipboard) и вставить их в таблицу программы Originlab Origin 7.5 или 8.0 (рис. 11.10а, табл. Dznoish7). Повторить процедуру измерений площади контура кристаллов для других СЭМ изображений и собрать все результаты в одной таблице. Для данного образца приведены результаты измерений 3103 кристаллов (рис. 11.10б, табл. D29t10t15). Выделить колонку с результатами измерений и построить (Plot→Statistical Graphs→Histogram) гистограмму распределения. Двойным щелчком по гистограмме открыть окно «деталей построения» (рис.11.11а), погасить галочку в «Data» Automatic Binning и задать подходящую величину шага разбиения (Bin Size) и начала отсчёта (Begin). Построенная гистограмма распределения по размерам кристаллов приведена на рис.11.10а в двух масштабах (окна GrZnO_ish и Graph4). Создать таблицу для построения графика зависимости числа частиц от положения интервала разбиения на диапазоне измеренных размеров кристаллов (рис.11.10а, таблица D016m004). В таблице необходимо сначала заполнить левую колонку аргумента. В первой ячейке при 0 поставить 0 кристаллов. Вторая ячейка слева – начальный отсчёт середины интервала, выбранного для разбиения диапазона размеров. В неё заносится половина шага разбиения (Bin Size) плюс начало отсчёта (Begin). В данном случае $0,016/2 - 0,004 = 0,004$. Последующие ячейки колонки заполняются прибавлением шага разбиения. В правую колонку заносятся ординаты – высоты прямоугольников гистограммы – число кристаллов на интервале разбиения. Для их определения нужно использовать курсор из левой колонки инструментов (рис. 11.10а), который помещается на середину торца прямоугольника гистограммы (красный крест на середине торца в окне Graph4). Координаты точки высвечиваются зелёным цветом в окне на верхней панели инструментов: X=0,068; Y=175. Перемещая курсор по интервалам, заполнить таблицу для всего диапазона размеров.



a



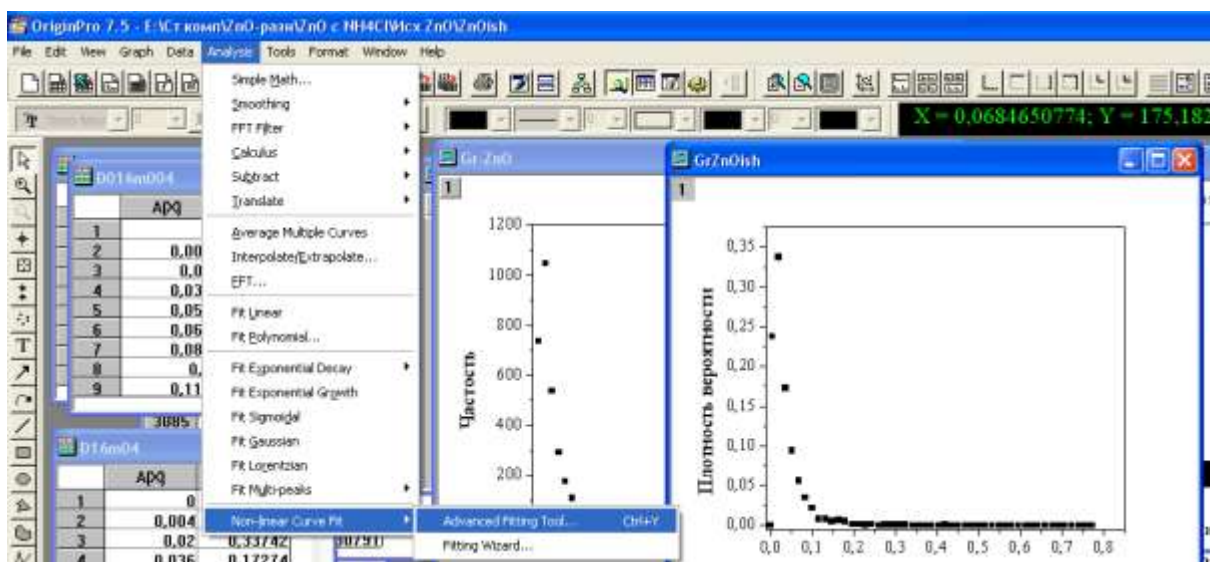
б

Рис.11.11. Построение и анализ зависимостей.

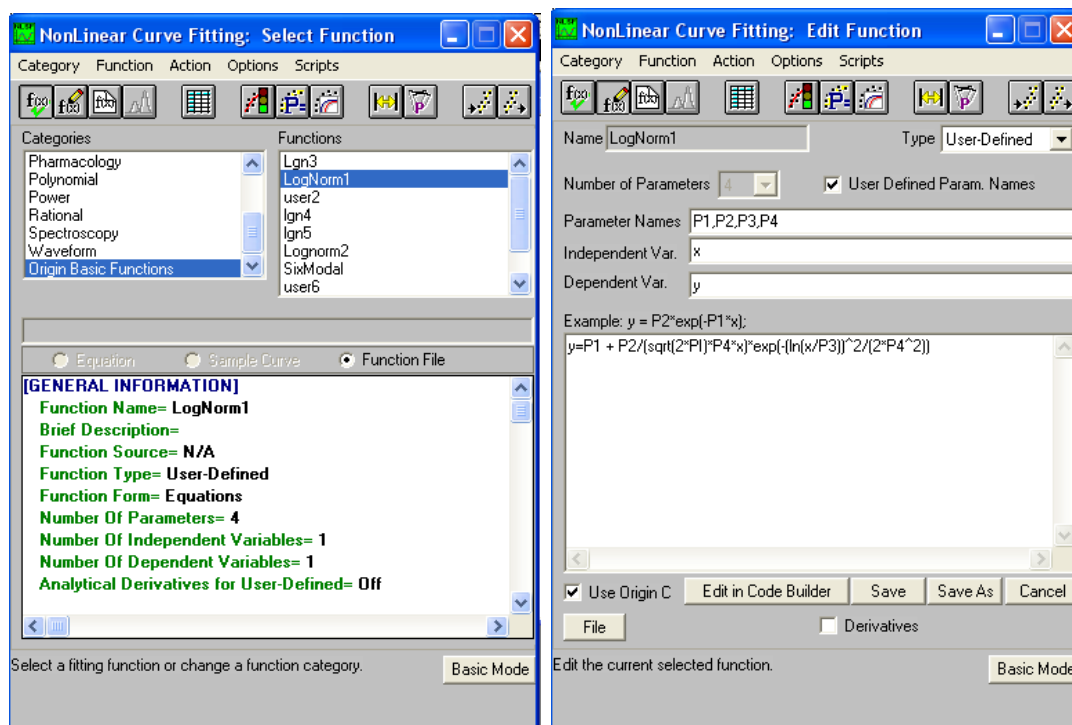
Затем в таблице D016m004 (рис. 11.11б) выделить обе колонки и построить зависимость числа частиц на интервале группировки от значения размера на середине интервала (окно GrZnO). Деление построенной

зависимости на общее число частиц -3103 - преобразует её в зависимость средней плотности вероятности (относительной частоты) на каждом интервале группировки от размера частиц (рис. 11.12а, окно GrZnOish). Далее по пути: «Analysis→Non-linear Curve Fit→Advanced Fitting Tool» (рис. 11.12а) в открывающемся окне выбрать в разделе «Origin Basic Function» функцию LogNormal (рис. 11.12б, слева). Для удобства в дальнейшей работе лучше заменить вид функции на выражение с параметрами P1-P4 (рис.11.12б, справа):

$$y=P1 + P2/(\text{sqrt}(2*PI)*P4*x)*\exp(-(\ln(x/P3))^2/(2*P4^2)) \quad (11.3)$$

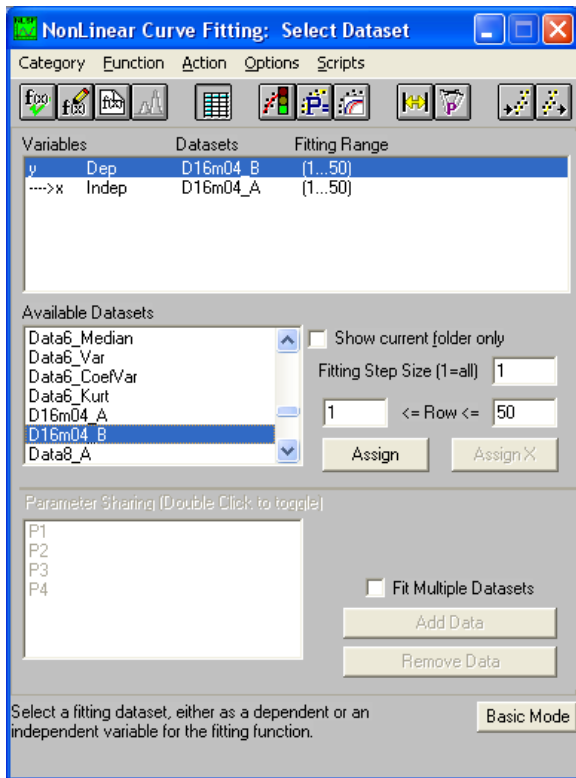


а

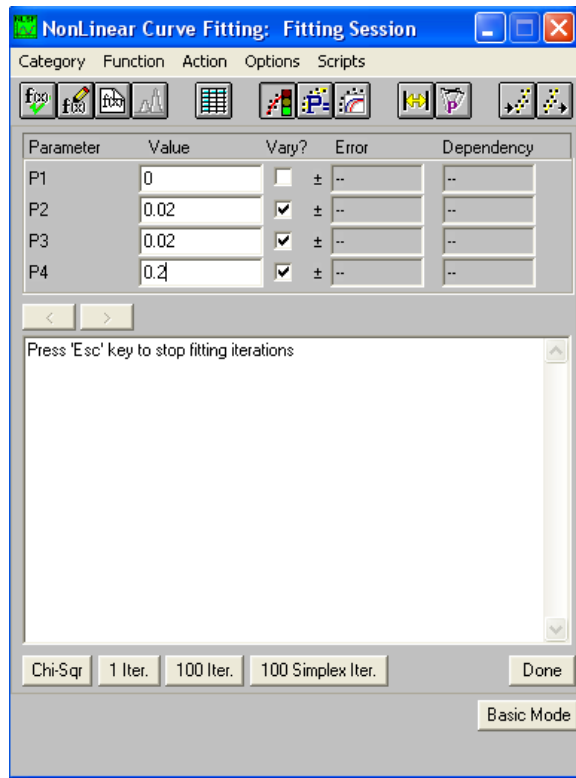


б

Рис.11.12. Переход к аппроксимации экспериментальных точек.



а



б

Рис.11.13. Выбор данных и задание примерных значений параметров.

На панели инструментов нажать кнопку с изображением таблицы (рис.11.13а) и выбрать для переменных «у» и «х» двойным щелчком в окне «Available Datasets» соответствующие колонки данных. Перейти к соседней кнопке справа для задания и оптимизации параметров (рис. 11.13б). Ввести в окна для параметров P1-P4 примерные значения и кнопками на нижней панели выполнить пошаговые итерации (кнопка «1 Iter.») или множественные итерации до появления в нижнем окне сообщения «Chi-sqr is not reduced». В завершение после клика по кнопке «Done» на графике появится таблица с характеристиками аппроксимации (Рис. 11.14).

Найденные значения параметров подставить в (11.3):

$$y = 0.01571/(\text{sqrt}(2*PI)*0.90838*x)*\exp(-(\ln(x/0.02443))^2/(2*0.90838^2)),$$

и скопировать выражение после знака равенства. Затем в командной строке Origin по пути «Graph→Add Function Graph» открыть панель «Plot Details», вставить это выражение в окно $F(x) = \dots$ (рис. 11.15), и переходя к «Line» выбрать вид линии. Кнопка «ОК» добавляет линию аппроксимирующей функции на график (рис. 11.16а). В конечном виде на рис. 11.16б на вставке в увеличенном масштабе показана область крупных частиц. Видно, что

экспериментальные точки случайным образом расположены около аппроксимирующей функции. Это означает, что распределение по размерам кристаллов исходного оксида цинка описывается одномодульной логнормальной функцией. Из полученного среднего значения площади контура изображения кристаллов можно рассчитать по формуле $d=(4S/\pi)^{1/2}$ средний эквивалентный диаметр: $d_{cp} = 0,1764 \pm 0,00043$ мкм (здесь $\Delta d = \pm d_{cp}(\Delta S/2S)$).

Другая величина среднего размера кристаллов может быть получена при статистической обработке всех измеренных значений. Для этого после выделения столбца результатов измерений (рис. 11.10, таблица D29t10t15) и по пути «Statistics→Descriptive Statistics→Statistics on Columns» открывается окно, в котором содержатся результаты обработки, в том числе средний размер $0,0364 \pm 0,000773872$ мкм² площади контура. Соответствующий эквивалентный диаметр равен $0,1759 \pm 0,000075$ мкм. Отличие величин обусловлено тем, что при простом усреднении все значения равновероятны, а в среднем размере, определённом из распределения, вероятность значений одинакова только внутри одного интервала разбиения и зависит от положения интервала в диапазоне измерений.

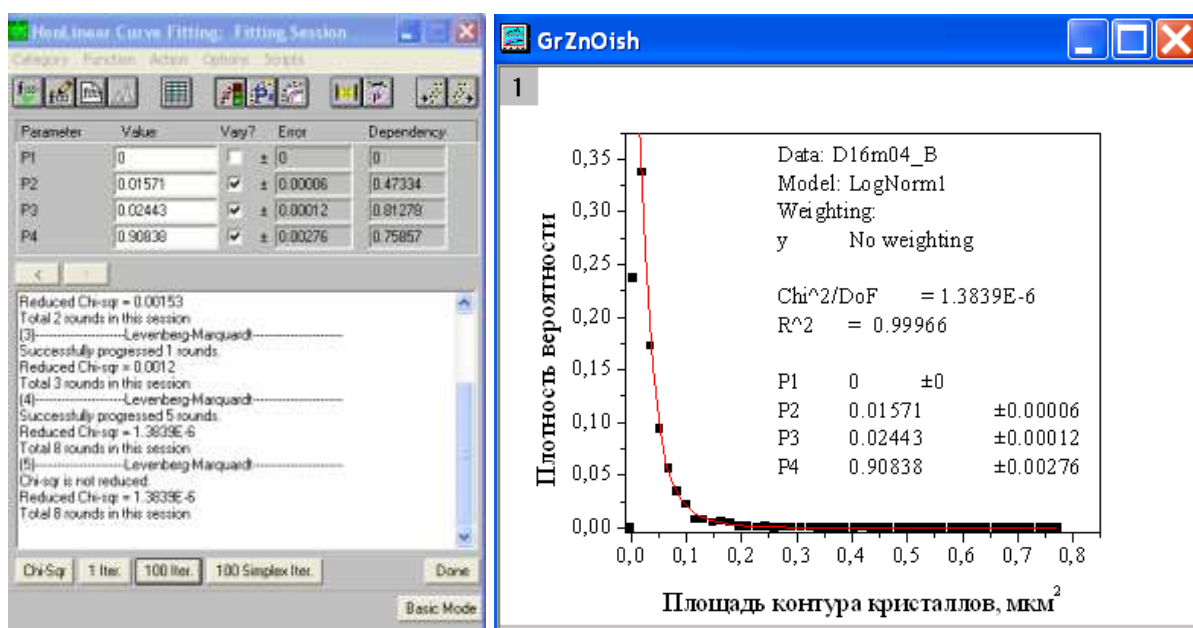


Рис. 11.14. Подбор параметров аппроксимирующей функции.

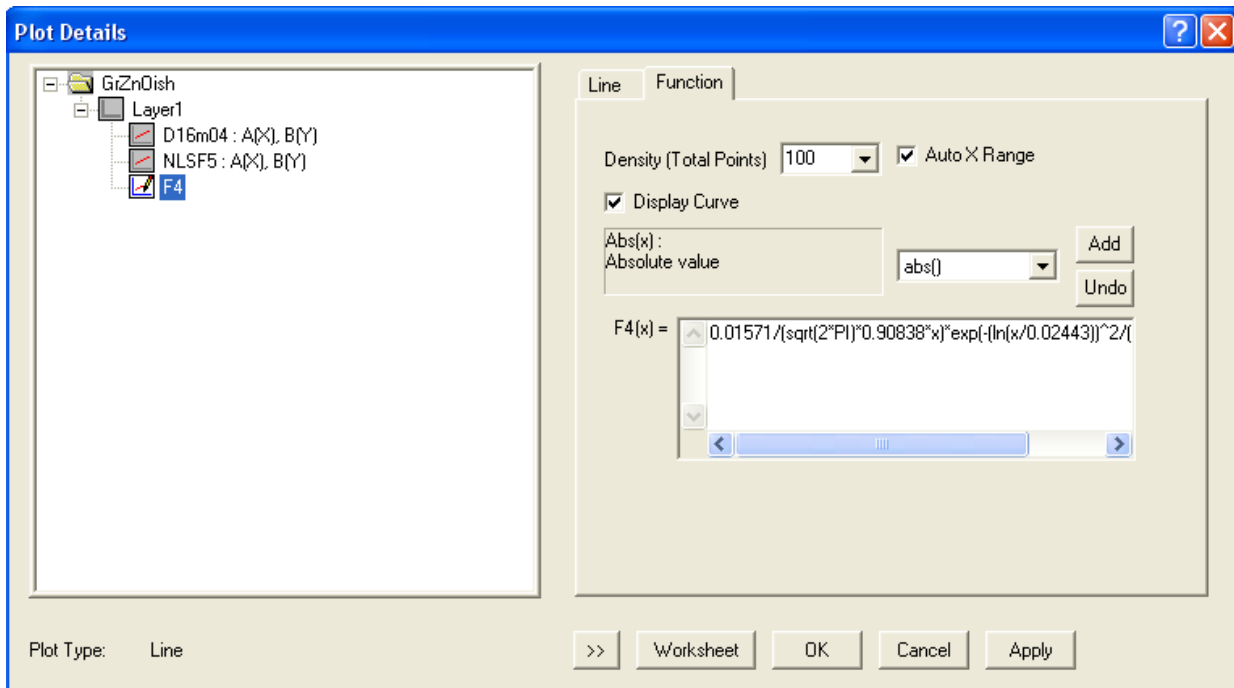


Рис.11.15. Окно добавления аппроксимирующей функции на график.

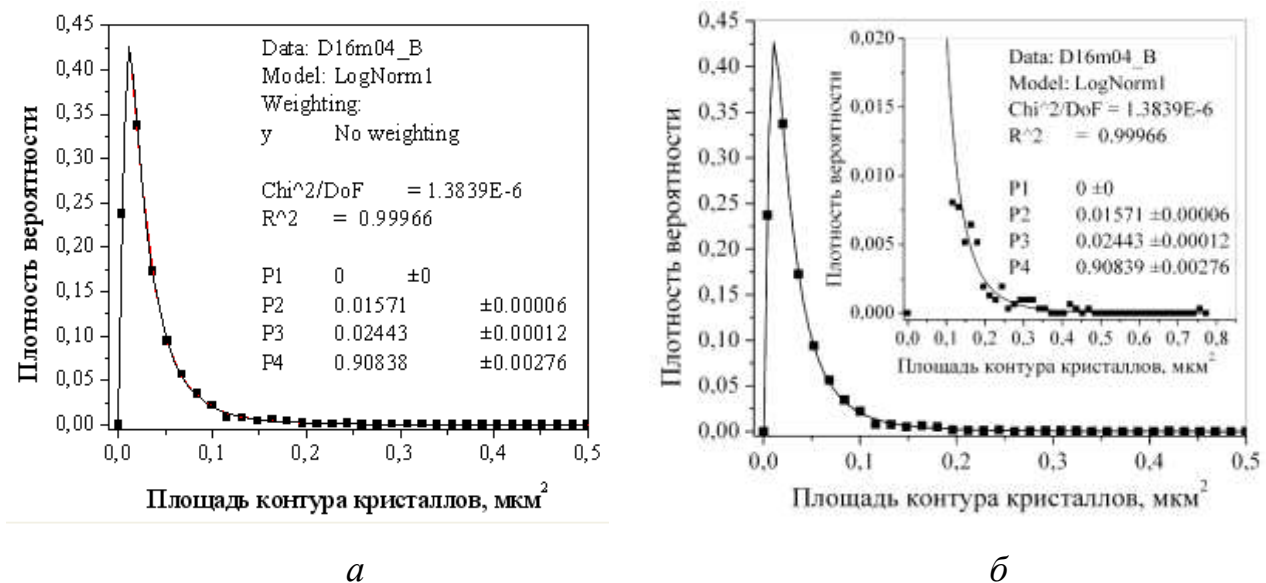


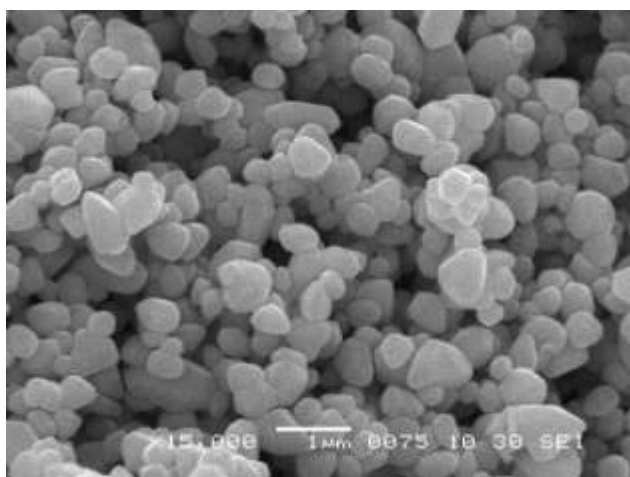
Рис.11.16. Аппроксимация экспериментальных точек распределения по размерам кристаллов исходного оксида цинка логнормальной функцией.

ДОПОЛНЕНИЕ.

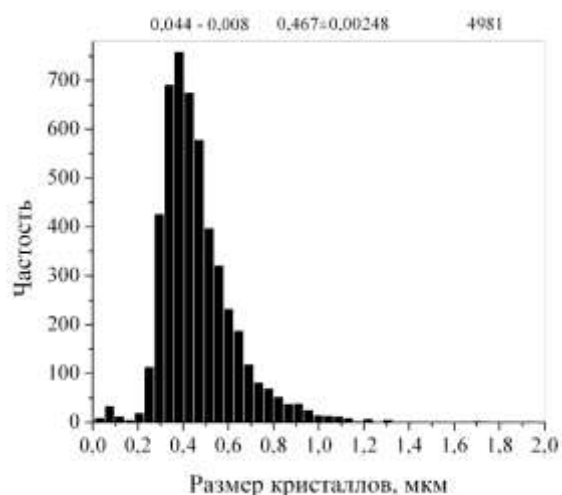
В случае распределения, как на рис. 11.3 для галлата цинка, использование бимодальной функции распределения по размерам кристаллов очевидно. Ниже приведён пример анализа полимодального распределения частиц по размерам.

На рис. 11.17а показано СЭМ изображение оксида цинка, подвергнутого обработке в автоклаве в растворе 25% аммиака при 220°C в течение 6 ч.

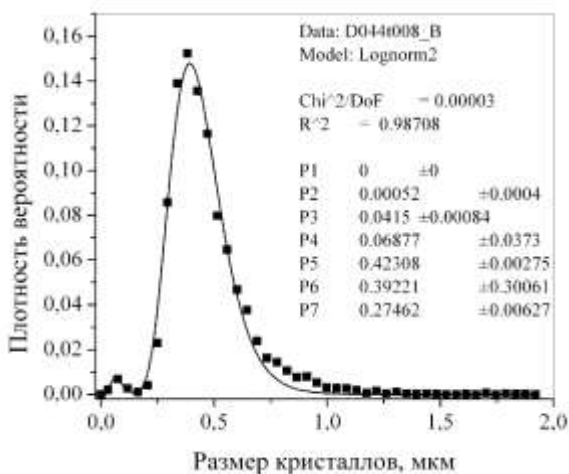
Кристаллы имеют облик, близкий к изометричному. Морфология и размеры кристаллов по сравнению с СЭМ фото на рис. 11.3 заметно изменились. При анализе СЭМ изображений этого образца измерялся статистический диаметр частиц. Гистограмма распределения по размерам для 4981 числа измеренных кристаллов приведена на рис. 11.17б. Шаг разбиения 0,044, начало отсчёта – 0,008 мкм. Аппроксимация средней плотности вероятности бимодальной функцией логнормального распределения (рис. 11.17в) показывает, что точки около максимума распределения и справа от него закономерно отклоняются от расчётной кривой.



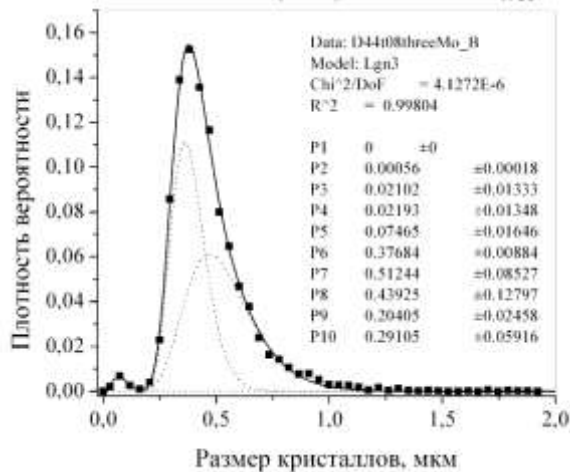
а



б



в



г

Рис. 11.17. Морфология оксида цинка, обработанного 6 часов в растворе аммиака при 220°C (а); гистограмма распределения кристаллов по размерам (б): наверху указаны характеристики разбиения, арифметический средний размер и число подсчитанных частиц; аппроксимация точек двумя (в) и тремя (г) модулями логнормальной функции.

При аппроксимации функцией с тремя модулями отклонения точек заметно уменьшаются. Однако в увеличенном масштабе (рис. 11.18а) в области размеров 0,7-1,5 мкм точки лежат выше кривой с большим разбросом. Небольшое увеличение шага разбиения до 0,048 снижает разброс точек (рис. 18б). Аппроксимация функцией с четырьмя модулями не устраняет отклонение точек от расчётной кривой.

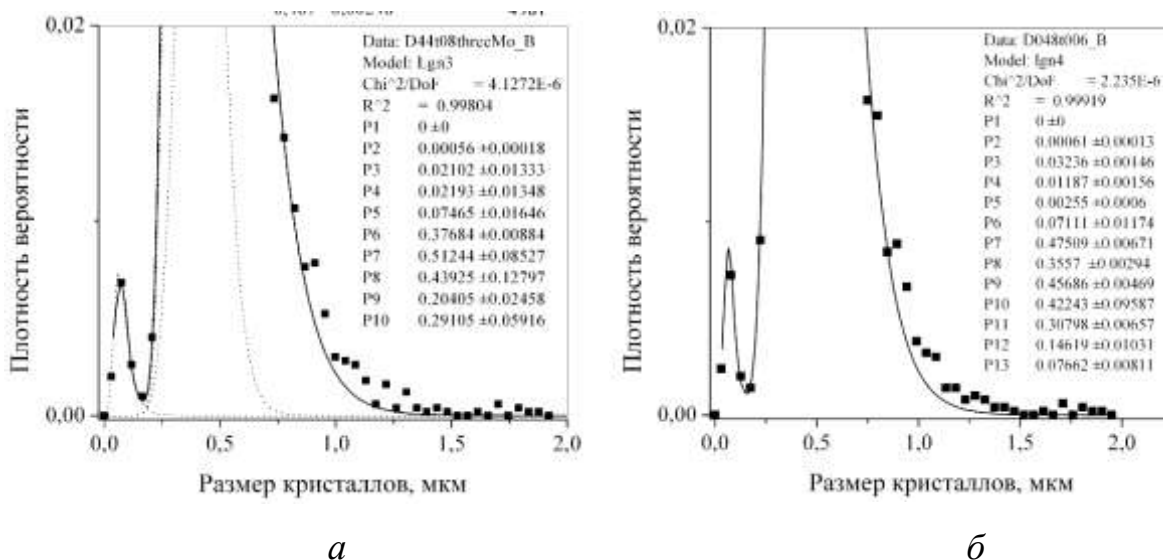


Рис.11.18. Аппроксимация экспериментальных точек функцией с тремя (а) и четырьмя (б) модулями.

На рис. 11.19 представлен результат аппроксимации экспериментальных точек распределения по размерам кристаллов логнормальной функцией с пятью модулями. Видно, что точки хорошо ложатся на расчётную кривую. Деконволюция завершена.

Аппроксимация точек логнормальной функцией с несколькими модулями при использовании программы Origin предполагает введение и сохранение соответствующих функций в окне «NonLinear Curve Fitting: Edit Function» (рис.11.12б, справа, вторая кнопка слева на панели инструментов).

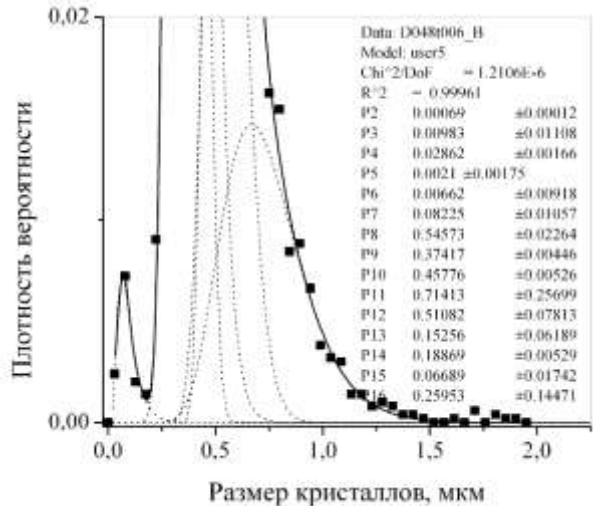
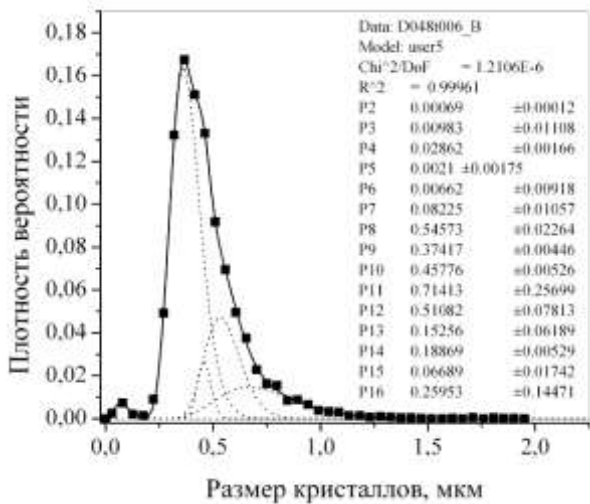


Рис. 11.19. Аппроксимация экспериментальных точек распределения по размерам кристаллов логнормальной функцией с пятью модулями.

Ниже приведён вид логнормальных функций с разным числом модулей. Нужно иметь в виду, что программа чувствительна к орфографии и в записи формул ничего не надо менять.

Lognormal

$$y = y_0 + A / (\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot w \cdot x) \cdot \exp(-(\ln(x/x_c))^2 / (2 \cdot w^2))$$

$$y = P_1 + P_2 / (\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot P_4 \cdot x) \cdot \exp(-(\ln(x/P_3))^2 / (2 \cdot P_4^2))$$

y_0 P1

x_c P3

w P4

A P2

bimodal

$$y = P_1 + P_2 / (\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot P_6 \cdot x) \cdot \exp(-(\ln(x/P_4))^2 / (2 \cdot P_6^2)) +$$

$$P_3 / (\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot P_7 \cdot x) \cdot \exp(-(\ln(x/P_5))^2 / (2 \cdot P_7^2))$$

y_0 - P1

x_c - P4, P5

w - P6, P7

A - P2, P3

threemodal

$$y = P1 +$$

$$P2/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P8*x)*\exp(-(\ln(x/P5))^2/(2*P8^2)) +$$

$$P3/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P9*x)*\exp(-(\ln(x/P6))^2/(2*P9^2)) +$$

$$P4/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P10*x)*\exp(-(\ln(x/P7))^2/(2*P10^2))$$

$$y0 - P1$$

$$xc - P5, P6, P7$$

$$w - P8, P9, P10$$

$$A - P2, P3, P4$$

fourmodal

$$y = P1 +$$

$$P2/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P10*x)*\exp(-(\ln(x/P6))^2/(2*P10^2)) +$$

$$P3/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P11*x)*\exp(-(\ln(x/P7))^2/(2*P11^2)) +$$

$$P4/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P12*x)*\exp(-(\ln(x/P8))^2/(2*P12^2)) +$$

$$P5/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P13*x)*\exp(-(\ln(x/P9))^2/(2*P13^2))$$

$$y0 - P1$$

$$xc - P6, P7, P8, P9$$

$$w - P10, P11, P12, P13$$

$$A - P2, P3, P4, P5$$

fivemodal

$$y = P1 +$$

$$P2/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P12*x)*\exp(-(\ln(x/P7))^2/(2*P12^2)) +$$

$$P3/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P13*x)*\exp(-(\ln(x/P8))^2/(2*P13^2)) +$$

$$P4/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P14*x)*\exp(-(\ln(x/P9))^2/(2*P14^2)) +$$

$$P5/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P15*x)*\exp(-(\ln(x/P10))^2/(2*P15^2)) +$$

$$P6/(\text{sqrt}(2*\text{PI})*P16*x)*\exp(-(\ln(x/P11))^2/(2*P16^2))$$

Подробнее о работе с Origin в <http://helplab1.narod.ru/Origin.htm#Histogr>

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Работа состоит из двух частей: экспериментальной – синтеза мелкокристаллического порошка, исследования продукта с помощью сканирующего электронного микроскопа, и обработки результатов.

При описании синтеза мелкокристаллического порошка представить для каждого образца расчёт загрузки автоклава реагентами с учётом стехиометрических соотношений и количества воды, заливаемой внутрь и вне вкладыша при коэффициенте заполнения свободного пространства 0,2. Указать расчётное количество воды в автоклаве в конце синтеза и количество воды в виде конденсата, вылитого из автоклава. В примечании отметить состояние продукта синтеза в контейнере: влажность, цвет, характер заполнения контейнера, усадку, если она заметна.

Таблица 11.1.

	Реагенты		Продукты		Примечания
Формулы веществ					
Молекулярный вес					
Количество граммов					

Таблица 11.2

№				
Автоклав				
Вес пустого				
Вес с водой				
Масса воды/Свободный объём				
Расчётное количество воды				
Залито в контейнер				
Вылито конденсата				

Результаты электронно-микроскопического исследования представлять в форме, показанной на рис. 11.17-11.19.

Отчёт о проведённой работе представить в форме, предъявляемой к публикациям: цель работы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, заключение.

VI. ЛИТЕРАТУРА

I.

1. Alan Rawle. Основные принципы анализа размеров частиц. Malvern Instruments Limited. URL:

http://www.rusnanonet.ru/download/equipment/mrk0034r_01.pdf

2. Основы растровой электронной микроскопии. Использование РЭМ в процессе электронной литографии. URL:

http://ckp.rinno.ru/uploads/files/labs/SEM_EL_v.n2.0beta.pdf

3. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М., Наука. 1984.

4. Сюше Ж. Физическая химия полупроводников. М.: Metallurgia, 1969. 224 с.

5. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьёва Г.П. Кинетика и механизм формирования структуры легированного корунда в водном флюиде. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2008. Т.3, №4, С. 11-34. URL: http://www.scf-tp.ru/articles/2008_04/download/scf-tp_v003_04_2008_pp_11-34.pdf

6. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P., Kreisberg V.A. Synthesis of Eu-doped gahnite in water and water-ammoniac fluids. J. Supercritical Fluids. 2007. V.42(3). P. 425-429.

7. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Regulation of gahnite crystal size during hydrothermal synthesis. J. Phys. Conference Series. 2008. V. 121(082007). P. 1-4. URL:

<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/121/8/082007/pdf>

8. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз. J. Siberian Federal University. Chemistry 2 (2010 3). P. 153-173. URL: http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/1850/1/08_Nikolaeva.pdf

9. Химическая энциклопедия, т. 1. С. 480.

III.

1. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.

URL:

<http://nsp.phys.spbu.ru/Pdf/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F%20%D0%BC%D0%B8%D0%BA%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F/%D0%9B%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80%D0%BD%D1%8B%D0%B5%20%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%82%D1%8B%20-%20%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F%20%D0%BC%D0%B8%D0%BA%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F.pdf>

IV.

1. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Яровая О. В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. URL:

http://www.muotr.ru/univsubs/infacol/fen/faculties/f5/content/metodi_opr.pdf

2. Орлов Ю.Н. Оптимальное разбиение гистограммы для оценивания выборочной плотности функции распределения нестационарного временного ряда // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2013. № 14. 26 с. URL:

<http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2013-14>