



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran



استاندارد ملی ایران

۱۴۰۹۵

چاپ اول

ISIRI
14095
1st. Edition

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران
Institute of Standards and Industrial Research of Iran

فناوری نانو- تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی
تک جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی
روبشی (SEM) و آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس
بر اساس توزیع انرژی (EDX)

**Nanotechnologies- Characterization of single-
wall carbon nanotubes using scanning electron
microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray
spectrometry analysis (EDX)**

ICS:07.030

به نام خدا

آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن‌ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه* صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که مؤسسه استاندارد تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. مؤسسه می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدورگواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، مؤسسه استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آنها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این مؤسسه است.

* مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

1. International Organization for Standardization
2. International Electrotechnical Commission
3. International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrologie Legal)
4. Contact point
5. Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" فناوری نانو- تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از میکروسکوپ

الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی (EDX) "

رئیس:

خانلری، محمد رضا

(دکترای فیزیک)

سمت و/یا نمایندگی

عضو هیأت علمی، دانشگاه بین‌المللی امام

خمینی (ره)

دبیر:

نوری خراسانی، سعید

(دکترای مواد پلیمری)

عضو هیأت علمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

پوی پوی، حسن

(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و

دبیر کمیته فنی متناظر فناوری نانو

رحمانی، بهنام

(لیسانس مهندسی مواد)

پژوهشگاه مواد و انرژی

سمیعی، لیلا

(دکترای مواد)

عضو هیأت علمی پژوهشگاه صنعت نفت

سیفی، مهوش

(کارشناس ارشد مدیریت دولتی)

نایب رئیس کمیته فنی متناظر

فناوری نانو

صادق حسنی، صدیقه

(کارشناس ارشد شیمی)

کارشناس پژوهشگاه صنعت نفت

میر کاظمی، سید محمد

(دکترای مهندسی مواد)

عضو هیأت علمی، دانشگاه علم و صنعت

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
د	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۷	۴ اصول کلی
۷	۱-۴ آنالیزهای SEM
۷	۲-۴ آنالیزهای EDX
۸	۳-۴ قابل اجرا بودن آنالیزها برای نانولوله های کربنی چند جداره
۹	۴-۴ دیگر روش‌های پشتیبانی آنالیز
۹	۵ روش‌های آماده سازی نمونه
۹	۱-۵ اقدامات احتیاطی و هشدار های ایمنی
۹	۲-۵ آماده‌سازی نمونه ها برای آنالیز های SEM / EDX
۱۰	۵ آماده‌سازی نمونه SEM - شیوه‌های اتصال
۱۰	۱-۳-۵ روش‌های استفاده از نوار چسب کربنی دو طرفه
۱۱	۲-۳-۵ فشرده‌سازی پودر در ورق ایندیوم
۱۲	۳-۳-۵ پخش حلال در زمینه مناسب
۱۳	۶ دستورالعمل اندازه‌گیری
۱۳	۱-۶ آنالیزهای SEM
۱۴	۲-۶ آنالیزهای EDX
۱۶	۷ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج
۱۶	۱-۷ نتایج SEM
۱۶	۲-۷ نتایج EDX

۱۶	۸ عدم قطعیت اندازه‌گیری
۱۶	۸-۱ آنالیزهای SEM
۱۷	۸-۲ آنالیزهای EDX
۲۰	پیوست الف (اطلاعاتی) روش های نمونه برداری SEM
۲۲	پیوست ب (اطلاعاتی) اطلاعات پشتیبان تعیین مشخصات مواد نانولوله کربنی با روش EDX
۲۵	پیوست پ (اطلاعاتی) بررسی موردی برای آنالیز نمونه‌های نانولوله کربنی تک‌جداره نوع "تولیدی (خام)" و نوع "خالص سازی شده"
۳۳	پیوست ت (اطلاعاتی) مثال هایی از آنالیز نانولوله‌های کربنی تک‌جداره توسط
۳۶	پیوست ث (اطلاعاتی) کتاب نامه

پیش‌گفتار

استاندارد "فناوری نانو- تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) و آنالیز طیف سنجی پرتوایکس بر اساس توزیع انرژی^۲ (EDX)" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط ستاد ویژه توسعه فناوری نانو مستقر در نهاد ریاست جمهوری تهیه و تدوین شده و در هشتصد و بیست و نهمین اجلاس کمیته ملی شیمیایی پلیمر مورخ ۱۳۹۰/۷/۲۰ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر گونه پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO/TS 10798: 2011, Nanotechnologies - Characterization of single - wall carbon using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray nanotubes spectrometry analysis

1- Scanning electron microscopy

2- Energy dispersive x-ray spectrometry analysis

نانولوله‌های کربنی تک جداره شکل منحصر بفردی از کربن هستند که دارای خواص مطلوب مکانیکی، گرمایی و الکترونی می‌باشند. آن‌ها متشکل از اتم‌های کربن هستند که در شبکه‌ای شش ضلعی به شکل لوله‌ای توخالی آرایش یافته‌اند. قطر نانولوله کربنی تک جداره در محدوده 0.5 nm تا 3 nm است، در حالی که طول آنها در محدوده کمتر از یک میکرومتر تا چند میلیمتر است. موارد استفاده نانولوله‌های کربنی شامل مواد تقویت‌کننده در کامپوزیت^۱، سامانه رهایش دارو و وسایل الکترونیکی می‌شود. نانولوله‌های کربنی ممکن است به عنوان بخشی از یک فرایند الکترونیکی یا الکترومکانیکی به صورت درجا^۲ رشد کرده یا به صورت توده‌ای از روش‌هایی مانند قوس الکتریکی و رسوب لیزری یا شیمیایی فاز بخار تولید شوند. جزئیات ساختار و روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی تک جداره در پیوست ت مراجع شماره ۱ و ۲ ارائه شده است.

اساس تولید نانولوله‌های کربنی تک جداره مبتنی بر مکانیزم رشد به کمک کاتالیست بر روی نانوذرات فلزی به عنوان ماده کاتالیست است. این نانوذرات را می‌توان در نانولوله کربنی تک جداره تولیدی اولیه (خام) یافت. ماده اولیه ممکن است حاوی ناخالصی‌های دیگری نیز به شکل اکسیدهای معدنی همراه با ساختارهای نانوکربنی مختلف مانند فولرن‌ها^۳، کربن نانوبلورین و کربن آمورف باشد. از حلال‌ها، اسیدها و دیگر عامل‌های شیمیایی جهت خالص‌سازی نانولوله کربنی تک جداره تولیدی اولیه استفاده شده است. ناخالصی‌ها حین فرآیند خالص‌سازی کاهش یا حذف خواهد شد. اما طول نانولوله‌های کربنی تک جداره ممکن است، بسته به فرآیند خالص‌سازی، کوتاه شده، با گروه‌های اسیدی عامل‌دار شده، به یکدیگر بچسبند یا آسیب ببینند (نقص‌هایی در ساختار دیواره که ممکن است بر خواص ماده اثر بگذارد).

میکروسکوپ الکترونی روبشی با قدرت تفکیک بالا ابزاری بسیار مفید برای تعیین مشخصات نانولوله اولیه (ماده اولیه) و نانولوله کربنی تک جداره خالص‌سازی شده می‌باشد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی با قدرت تفکیک بالا (HRSEM) برای نشان دادن اختلاف مشخصه‌های تصویری^۴ که در اکثر نانولوله‌های کربنی با نسبت طول به قطر بالا وجود دارد را از سایر اجزا و ناخالصی‌های غیررشته‌ای موجود در محصول استفاده می‌شود. از آنالیز EDX همراه SEM برای تشخیص ترکیب شیمیایی عنصری مواد کاتالیستی و دیگر ناخالصی‌های معدنی موجود در ماده استفاده می‌شود.

-
- 1- Composite
 - 2- In situ
 - 3- Fullerene
 - 4- Features

فناوری نانو-تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی (EDX)

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین مشخصات ریخت‌شناسی^۱ و شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده، کاتالیست-ها و دیگر ناخالصی‌های معدنی در پودر و فیلم ماده خام اولیه و خالص‌سازی شده نانولوله کربنی تک جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی می‌باشد. روش‌هایی که در این استاندارد برای نانولوله‌های کربنی تک جداره شرح داده شده را می‌توان به نانولوله‌های کربنی چند جداره نیز تعمیم داد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. به این ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

2.1- ISO 22493:2008, Microbeam Analysis-Scanning Electron microscopy-Vocabulary

2.2- ISO/TS 80004-3, Nanotechnologies-Vocabulary-part 3 : Carbon nano- objects

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، علاوه بر تعاریف تعیین شده در استاندارد ISO 22493:2008 و ISO/TS 80004-3، اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

دستگاهی است که تصاویر بزرگنمایی شده‌ای را از روبش سطح نمونه بوسیله پرتو الکترونی تولید می‌کند.

یادآوری ۱- جزئیات دستگاهی، فرآیند SEM و انواع مختلف SEMها در پیوست ث (کتاب‌شناسی [۱۶]) ارائه شده است.

یادآوری ۲- یک SEM معمولی از منبع رشته‌ای الکترون که از W یا LaB_6 ساخته شده استفاده می‌کند. این رشته‌ها گرم شده و به دلیل رخداد پدیده نشر گرمایونی به منبع الکترون تبدیل می‌شود. اندازه باریکه‌های^۱ پرتو الکترون (dp) در محدوده ۳ nm تا ۴ nm است که برای تفکیک نمودن تک تک نانولوله‌های کربنی تک جداره کافی نیست. تحلیل‌های مفید عموماً در بزرگنمایی بیش از ۱۰۰,۰۰۰ انجام می‌گیرد و در مواد نارسانا ممکن است به مقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر باشد. انواع SEM معمولی در ولتاژهای شتاب‌دهنده بالا (۵km.v تا ۳۰km.v) عمل کرده و اغلب، نمونه‌ها باید پوشش داده شوند. از اینگونه SEM می‌توان برای آنالیز EDX استفاده کرد.

یادآوری ۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FESEM) دارای نوک کاتد بسیار ظریفی است که باریکه‌ای با قطر کوچک‌تر در مقایسه با SEM معمولی، حتی در ولتاژهای شتاب‌دهنده بسیار کم (۵kv تا ۰/۵kv)، تولید می‌کند. در انواع FESEM، اندازه باریکه پرتو الکترونی یک نانومتر یا کمتر است، بنابراین گستره بزرگنمایی‌ها را افزایش می‌دهد. در این میکروسکوپ‌ها مواد نارسانا را می‌توان بدون اعمال پوشش رسانا از طریق استفاده از ولتاژهای شتاب‌دهنده کم تصویربرداری نمود. گاهی عنوان HRSEM به FESEM اطلاق می‌گردد. از FESEM نیز می‌توان برای آنالیز EDX استفاده کرد. در مواردی که از ولتاژهای شتاب‌دهنده کمتر استفاده می‌شود، FESEM تفکیک‌پذیری فضایی (سه بعدی) بهتری را ارائه می‌کند.

یادآوری ۴- نوعی دیگر از SEM، (VPSEM)^۳ می‌باشد. در این نوع SEM فشار در اطراف نمونه را می‌توان از چند پاسکال تا ۱۰۰ Pa به منظور حذف باردارشدن سطح و به حداقل رساندن آسیب سطحی به نمونه کنترل، نمود. در حال حاضر VPSEM خارج از بحث این استاندارد است. هدف از معرفی سیستم مذکور ایجاد زمینه‌ای برای کاربردهای آتی VPSEM در تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره است که ممکن است در محیط بیولوژیکی بافت یا مایع حضور داشته باشند. در این مورد، انجام آنالیز EDX امکان‌پذیر است اما به دلیل پراکندگی پرتو الکترونی در گاز باقیمانده نتایج به دست آمده دارای خطاهایی ناشی از وجود نگاهدارنده نمونه^۴ است.

۲-۳ اصطلاحات مربوط به میکرو آنالیز به وسیله باریکه الکترون

۱-۲-۳

ولتاژ شتاب دهنده

-
- 1- Probe
 - 2- Field Emission Scanning electron microscopy
 - 3- Variable pressure Scanning electron microscopy
 - 4-Stub

اختلاف پتانسیلی است که بین رشته و آند برای شتاب دادن به الکترون‌های ساطع شده از منبع اعمال می‌شود.

[ISO 23833:2006, definition 4.1]

۲-۲-۳

عمق آنالیز

حد اکثر عمقی را گویند که از آن پرتو ایکس ساطع می‌شود. حجم برهم‌کنش که از آن یک درصد معین (مثال: ۹۵ درصد کل) از پرتوهای ایکس، بعد از تولید و جذب، ساطع شده است.

[ISO 23833:2006, definition 4.7.1.2]

۳-۲-۳

حجم آنالیز

حجمی از پرتو ایکس که پس از تولید و جذب، ساطع شده و برای آنالیز مورد استفاده قرار گرفته است. حجم آنالیز به صورت کسر مشخصی از پرتو ایکس ساطع شده از حجم برهم‌کنش بیان می‌شود (مثال: ۹۵ درصد کل).

[ISO 23833:2006 definition 4.7.1.3]

۴-۲-۳

الکترون برگشتی^۱ (BE)

الکترون پرتابی از سطح ورودی نمونه توسط فرآیند برگشتی است.

یادآوری ۱ - طبق توافق، الکترون پرتاب شده با انرژی بیش از 50 eV را می‌توان بعنوان الکترون برگشتی در نظر گرفت.

[ISO 23833:2006]

1-- Backscattered electron

۵-۲-۳

تصویر الکترونی برگشتی^۱ (BEI)

تصویر پرتو الکترون روبشی سیگنال هایی که از آشکارساز پرتوهای برگشتی (مثال: آشکارساز سوسوزن^۲، دیود حالت جامد، صفحه کانالی یا آشکارساز اورهارت-تورنلی با بایاس منفی) بدست آمده است.

۶-۲-۳

آثار ناخواسته پوشش

تغییرات نامطلوب در ساختار نمونه و یا طیف پرتو ایکس ناشی از مشخصات ماده پوشش داده شده، بر روی نمونه به منظور رساناسازی، که ممکن است موجب اختلال در تفسیر جزئیات واقعی نمونه شود.

[ISO 23833:2006]

۷-۲-۳

طیف سنج پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی (EDX)

دستگاهی برای تعیین تغییرات شدت پرتو ایکس به صورت تابعی از انرژی تابش است.

[ISO 23833:2006, definition 3.6.4]

۸-۲-۳

طیف سنجی پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی (EDX)

نوعی از طیف سنجی پرتو ایکس است که در آن انرژی تک تک فوتونها اندازه گیری می شود و برای ساختن یک هیستوگرام دیجیتال، نشان دهنده توزیع پرتو ایکس بر حسب انرژی، به کار می رود.

[ISO 23833:2006, definition 3.6.5]

۹-۲-۳

میکرو آنالیز به وسیله باریکه الکترون^۳ (EPMA)

1-Backscattered electron image
2- Passive scintillator
3- Electron probe microanalysis

روشی که در آن آنالیز عنصری با تفکیک فضایی انجام می‌گیرد. روش مذکور مبتنی بر طیف‌سنجی پرتو ایکس ناشی از الکترون برانگیخته است به طوری که یک باریکه الکترون برانگیخته به صورت متمرکز با نمونه برهم‌کنش داشته و پرتو ایکس ساطع شده از حجم برهم‌کنش در ابعاد میکرومتری و زیرمیکرومتری طیف‌سنجی شده و آنالیز عنصری انجام می‌شود.

[ISO 23833:2006, definition 2.1]

۱۰-۲-۳

آنالیز نقطه‌ای

آنالیز بدست آمده در شرایطی است که باریکه الکترون بر روی یک نقطه از نمونه قرار گرفته و حین طیف‌سنجی بر روی آن نقطه ثابت نگاه داشته شود.

[ISO 23833:2006, definition 3.4.10]

۱۱-۲-۳

الکترون ثانویه^۱

الکترونی که از یک نمونه در نتیجه پخش غیر الاستیک پرتو اولیه الکترون توسط الکترون‌های شل سطح والانس خارج شده است .

یادآوری ۱- الکترون‌های ثانویه طبق توافق انرژی‌های کمتر از ۵۰ eV دارد.

[ISO 23833:2006]

۱۲-۲-۳

تصویر الکترون ثانویه^۲ (SEI)

تصویر پرتو الکترون روبشی سیگنال‌ها که از آشکارساز الکترون‌های ثانویه دریافت می‌شود. این آشکارساز به طور گزینشی شدت الکترون‌های ثانویه (با انرژی‌ای کمتر از ۵۰ eV) را اندازه می‌گیرد و به طور مستقیم به الکترون‌های برگشتی حساس نیست.

1-Secondary electron

2- Secondary electron image

[ISO 23833:2006, definition 3.4.11]

۳-۳ اصطلاحات مربوط به نمونه برداری

۱-۳-۳

نمونه میدانی

نمونه انتخابی از محموله تولیدی یا ماده‌ای است که نیاز به مشخصه‌یابی دارد.

[CEN/TS 15443:2006]

۲-۳-۳

نمونه آزمایشگاهی

نمونه کوچکتري^۱ از نمونه میدانی است که تحت مراحل آماده‌سازی مشخص (به طور مثال خشک نمودن و غیره) در آزمایشگاه قرار گرفته است.

[CEN/TS 15443:2006]

۳-۳-۳

نمونه آنالیز

بخشی از نمونه آزمایشگاهی است که دارای اندازه اسمی معادل چند میلی‌متر یا جرمی معادل چند ده میلی‌گرم دارد و برای تعدادی آنالیز فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود.

[CEN/TS 15443:2006]

۴-۳-۳

بخش آزمونه^۲

بخشی از نمونه مورد آنالیز، متشکل از مقداری از ماده که برای یکبار اجرای یک روش آزمون مورد نیاز است .

[CEN/TS 15443:2006]

1- Sub-sample

2-Test portion

ناحیه آزمون^۱

مکانی مشخص در سطح نمونه در بخش آزمون است که برای آزمون در نظر گرفته شده و به وسیله تنظیمات بزرگ نمایی SEM تعیین می‌شود.

[CEN/TS 15443:2006]

۴ اصول کلی

۱-۴ آنالیزهای SEM

آنالیز SEM به منظور تمایز و تشخیص تفاوت‌های مشخصه‌های تصویری و ریخت‌شناسی نانولوله‌های کربنی تک جداره از دیگر شکل‌های کربن و ناخالصی‌ها استفاده شده است. قطر نانولوله‌های کربنی تک جداره در محدوده کمتر از یک نانومتر تا حدود ۳ nm است. طول نانولوله‌های کربنی تک جداره بسیار متفاوت است و در مواردی ممکن است بیش از ۱۰ nm باشد. داشتن قطری در محدوده نانومتر باعث می‌شود که نیروهای جاذبه شدیدی بین ذرات وجود داشته باشد و لذا نانولوله‌هایی با طول زیاد به راحتی در هم گیر می‌افتند. در نتیجه، نانولوله‌های کربنی به طور معمول به صورت "دسته‌ها"^۲ یا "طناب‌هایی"^۳ دیده می‌شوند که در واقع تعدادی زیادی از نانولوله‌های تکی به صورت خوشه با یکدیگر هستند. ابعاد دسته‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از لوله‌های تکی است.

۲-۴ آنالیزهای EDX

از آنالیز EDX برای تعیین اجزای تشکیل دهنده عنصری ناخالصی‌های غیر کربنی در نمونه‌های نانولوله کربنی که توسط SEM مورد آزمون قرار گرفته‌اند استفاده می‌شود. دستگاه SEM /EDX می‌تواند کربن را آشکارسازی نموده و به دیگر ناخالصی‌ها در ماده مانند کاتالیست باقیمانده، فعال کننده سطح^۴ و محصولات که با اسید عامل‌دار شده‌اند حساسیت خوبی می‌دهد. نرم‌افزارهای پیشرفته‌ای وجود دارد که می‌توان داده‌های نیمه کمی را، بدون استفاده از استانداردها، از طیف پرتو ایکس محاسبه کند.

-
- 1-Test area
 - 2-Bundles
 - 3-Ropes
 - 4-Surfactant

۳-۴ قابل اجرا بودن آنالیز برای نانولوله کربنی چند جداره

طبق تعریف، نانولوله‌های کربنی چند جداره به علت افزایش تعداد لایه‌های گرافن در ساختار جداره دارای قطر خارجی بیشتری می‌باشند.

تعداد جداره‌ها می‌تواند دو یا سه جداره (دوجداره یا سه جداره به ترتیب) تا n جداره (که n ممکن است بیشتر از ۲۰ باشد) باشد. اینگونه ساختارها می‌توانند دارای قطر خارجی 10 nm تا 15 nm باشند. این مقدار به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از اندازه کوچکترین باریکه HRSEM (که معمولاً یک نانومتر است) می‌باشد. روش‌های پخش و آماده‌سازی نمونه از نانولوله‌های کربنی چند جداره مشابه روش‌های مورد استفاده برای نانولوله‌های کربنی تک جداره است. بنابراین تمام روش‌هایی را که برای تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از دستگاه SEM/EDX بیان شده می‌توان به آنالیز نانولوله‌های کربنی چند جداره نیز تعمیم داد.

یادآوری ۱ - فاصله بین لایه‌ای در نانولوله‌های کربنی چند جداره تقریباً 0.335 nm است، که این فاصله نزدیک به فاصله بین لایه‌های گرافن در گرافیت است. بنابراین قطر خارجی (D_0 بر حسب نانومتر) نانولوله‌های کربنی چند جداره از معادله (۱) به دست می‌آید:

(۱)

$$D_0 \approx D_i + 2(n-1)X$$

که در آن :

D_i قطر داخلی ، بر حسب نانومتر

n تعداد جداره‌ها

X فاصله بین لایه ای ، بر حسب نانومتر است .

یادآوری ۲ - برای اطلاعات بیشتر در مورد تعیین مشخصات نانولوله کربنی چند جداره را به پیوست ث، استاندارد

ISO / TR10929 مراجعه شود.

۴-۴ دیگر روش‌های پشتیبانی آنالیز

چندین روش آنالیز دیگر نیز لازم است تا بتوان ساختار دقیق جداره نانولوله کربنی، نوع کربن حاضر، قطر نانولوله‌های، مقدار ناخالصی در ماده را تعیین نمود. مثال‌هایی از دیگر روش‌های آنالیزی پشتیبان که به طور

معمول برای پشتیبانی روش‌های SEM/EDX در تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره استفاده می‌شود در پیوست پ ارایه شده است.

۵ روش‌های آماده‌سازی نمونه

۱-۵ اقدامات احتیاطی و هشدارهای ایمنی

توصیه می‌شود فقط افراد مشخص دوره دیده در زمینه نانولوله‌های کربنی نمونه‌ها را آماده‌سازی و آنالیز نمایند. نمونه‌ها باید با استفاده از دستورات عمل‌های ایمنی مناسب برای کار کردن با نانولوله‌های کربنی و دیگر انواع نانو ذرات آماده‌سازی شود. به طور کلی باید از تجهیزات محافظت شخصی^۱ (PPE) شامل: دستکش‌های یکبار مصرف، عینک‌های ایمنی، روپوش آزمایشگاه، ماسک‌های تنفسی و غیره استفاده شود. آماده‌سازی نمونه‌ها باید در هود مکشی منفذدار، برای اجتناب از تنفس هرگونه گرد نانولوله کربنی، انجام شود. از پوشش‌های نوع تبخیری یا کندوپاشی^۲ در اجرای تصویربرداری از نانولوله کربنی تک جداره با وضوح بالا، باید اجتناب شود.

یادآوری - این‌گونه پوشش‌ها باعث ایجاد آثار ناخواسته شده و جزئیات تصاویر را مات نموده و امکان مغشوش شدن آن‌ها با مشخصه‌های تصویری لایه‌های کربنی آمورف، تولید شده در حین فرآیند، وجود دارد. نمونه‌ای از آثار ناخواسته پوشش HRSEM در پیوست ت ارائه شده است.

۲-۵ آماده‌سازی نمونه برای آنالیزهای SEM/EDX

۱-۲-۵ مراحل آماده‌سازی نمونه

مطمئن بودن از اندازه‌گیری های SEM/EDX از طریق روش‌های یکسان آماده‌سازی تامین می‌شود. جزئیات گردش کار آماده‌سازی نمونه برای تشخیص جواب‌های تجدید پذیر^۳ در تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره در پیوست ت ارائه شده است.

۲-۲-۵ انتخاب نمونه

نمودار گردش کار پیوست الف-۱، مراحل لازم را با شروع از سطح نمونه میدانی نشان می‌دهد. دستورالعمل ارائه شده در این استاندارد برای انتخاب نمونه محدود به اندازه بخش آزمون می‌باشد که در مورد آنالیز SEM/EDX رایج است.

1 - Personal protective equipment
2- Sputter
3- Reproducible

پیوست الف به طور شماتیک نگهدارنده نمونه^۱ SEM را نشان می‌دهد. قطر محل قرار گرفتن نمونه می‌تواند از ۱۰mm تا ۲۵ mm باشد. برای آنالیز، سه تکه جداگانه از نمونه باید بر روی نگهدارنده نمونه نشانده شود (همانطوری که در شکل نشان داده شده است). روش دیگر این است که سه نگهدارنده نمونه جداگانه آماده شود. انتخاب تکه از نمونه از آنالیز باید به نحوی انتخاب شود که نمونه‌برداری کاملاً تصادفی باشد. تکان دادن و همزدن بطری روشی برای یکنواخت‌سازی محلول است. پخش در حلال که در بخش ۳-۳-۵ توضیح داده شده است نیز روش موثری است.

۳-۲-۵ انواع نمونه‌های CNT

نحوه آماده‌سازی و روش اتصال نمونه بستگی به حالت فیزیکی ماده دارد :

الف - نانولوله کربنی فرآوری نشده خشک که به آن "کاغذ باکی"^۲ می‌گویند.

ب - دانه‌ها یا پودر کلوخه‌ای شده نرم

پ - پودر

ت - پودر تر ، موردی که نانولوله‌ها در مایعی پخش شده است.

۳-۵ آماده سازی نمونه SEM- شیوه‌های اتصال

۱-۳-۵ روش استفاده از نوار چسب کربنی دو طرفه

دستور العمل زیر را می‌توان برای آنالیز SEM نمونه بصورت کاغذ باکی ، دانه ها یا کلوخه های نانولوله‌های کربنی استفاده نمود.

الف - تکه‌ای از نوار چسب کربنی دوطرفه را به نگهدارنده نمونه SEM بچسبانید.

ب - با استفاده از کاردک کوچک از جنس فولاد زنگ نزن یا ابزاری مشابه، مقدار کمی از نمونه (مقداری در حد میکرو یا میلی گرم) پودر یا فیلم نانولوله کربنی را به دقت بر روی نوار قرار دهید.

پ - ذرات اضافی باید برداشته شود. این کار توسط ضربه زدن نگاهدارنده نمونه بر سطحی سخت به آرامی انجام شود یا با استفاده از تفنگ هوا ، جت نیتروژن ، در هود مکنده ذرات صورت گیرد.

ت - بطور چشمی از اینکه مواد به حد کافی بر روی نگاهدارنده وجود دارد اطمینان حاصل شود. اگر مواد به حد کافی نبود ماده اضافی اعمال شود.

1-Stub

2-Bucky paper

یادآوری ۱ - در قرار دادن نمونه لازم است که مراقبت کافی بعمل آید تا از چسبیدن موثر ذرات نانولوله کربنی تک جداره اطمینان حاصل شود. عدم چسبندگی موثر نمونه بر روی نوار باعث کنده شدن نانولوله کربنی تک جداره، حین اعمال خلاء در دستگاه SEM می‌شود.

یادآوری ۲ - نوارچسب کربنی این مشکل را دارد که امکان برداشته شدن مواد از سطح نوارچسب کربنی حتی پس از چند ساعت وجود دارد و این اثر در بزرگنمایی‌های بالا قابل ملاحظه است.

یادآوری ۳ نوارچسب دوطرفه می‌تواند سیگنال‌های کربن و اکسیژن ایجاد کند که به نوبه خود می‌تواند در آنالیزهای نیمه کمی نمونه نانولوله کربنی تداخل نماید. اگر این مورد اتفاق بیفتد استفاده از چسب‌های از جنس دیگر لازم می‌شود (به بند ۵-۳-۲ مراجعه شود). اگر تنها داده‌های کیفی EDX لازم باشد (به‌طور مثال در شناسایی نوع کاتالیست)، در این صورت روش نوارچسب دو طرفه کربنی کفایت می‌کند.

یادآوری ۴ این روش همچنین وقتی که نمونه نانولوله کربنی تک جداره بر روی زیرلایه خود رشد کرده و هنوز از آن جدا نشده مفید است (در این شرایط به ماده نانولوله کربنی عنوان "جنگل نانولوله کربنی" اطلاق می‌شود).

۵-۳-۲ فشرده‌سازی پودر در ورق ایندیوم (روش خشک)

دستورالعمل زیر را می‌توان در آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها بصورت دانه، کلوخه شده یا پودر نانولوله کربنی بکار برد:

الف - تکه‌ای از ورق نازک فلزی ایندیوم را با استفاده از نوارچسب کربنی دو طرفه بر روی نگهدارنده نمونه دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بچسبانید.

ب - با استفاده از کاردکی از جنس فولاد زنگ نزن تمییز، مقدار کمی (مقداری در حد میکرو یا میلی گرم) از پودر نانولوله کربنی را در ورق نازک فلزی قرار دهید. با استفاده از طرف صاف کاردک، نانولوله کربنی را بر روی ورق نازک ایندیوم فشرده کنید تا پودر نانولوله کربنی بر سطح ورق نازک ایندیوم کاملاً بچسبد. این فرآیند را در نقاط دیگر ورق نازک تکرار کنید بطوری که سه یا بیش از سه بخش آزمونه تشکیل شود (شکل الف-۲ ملاحظه شود)

پ - ماده اضافی باید توسط تفنگ هوا با دقت در هود مکنده ذرات ریز یا با ضربه‌زدن نگهدارنده نمونه بر روی سطحی سخت برداشته شود.

ت - به طور چشمی از اینکه ماده کافی بر روی نگهدارنده نمونه قرار دارد اطمینان حاصل شود. در غیر اینصورت ماده بیشتری اعمال شود.

فشار کافی باید توسط کاردک بر توده پودر نانولوله کربنی اعمال شود تا پودر بر سطح ورق نازک فلزی ایندیوم بچسبد. همزمان باید لایه ای نازک از نانولوله کربنی که به طور محکم بر روی ورق نازک چسبیده

باشد تشکیل شود. پس از اینکه ماده اضافی برداشته شد ، باید ماده نانولوله کربنی به حد کافی بر سطح ورق نازک چسبیده باشد که سیگنال‌های ناشی از زیرپایه را به حداقل برساند.

۵-۳-۳ پخش حلال بر روی سطح مناسب (روش تر)

دستورالعمل زیر باید برای پودر تر نانولوله کربنی ، یا وقتی که پودر در مایعی پخش شده است ، استفاده شود. از محیط‌های متفاوت به عنوان زیرپایه برای نشانیدن نمونه بر روی آن، می‌توان استفاده کرد. این محیط‌ها شامل ویفرسیلیکونی، نگهدارنده نمونه آلومینیومی (و دیگر مواد خالص) می‌باشد:

الف - اگر ماده نانولوله کربنی تک جداره در مایعی پخش نشده است، مقدار اندکی (حدود 0.5 mg) از پودر خشک را به 10 ml ایزوپروپیل الکل در ظرف شیشه‌ای کوچک اضافه کنید.

ب - ظرف شیشه‌ای کوچک را در حمام سونیکیت نمودن بمدت ۵ تا ۳۰ دقیقه قرار دهید تا محلولی یکنواخت (از نظر ظاهری) حاصل شود. برای جلوگیری از آسیب حرارتی به نانولوله های کربنی تک جداره از می توان حمام آب یخ استفاده کرد.

پ - با استفاده از یک میکروپیپت قطره ای بسیار کوچک (حدود 0.5 ml) از مخلوط نانولوله کربنی را بر روی ویفر سیلیکونی تمیز یا نگهدارنده نمونه میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار دهید.

ت - اجازه بدهید تا نمونه در معرض هوا خشک شود. نمونه خشک شده را در یک خشک کن خلاء تمیز در دمای 75°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار دهید تا مایع باقیمانده برداشته شود.

ث - ماده اضافی توسط ضربه زدن زیرلایه به سطحی سخت یا توسط تفنگ هوا، جت نیتروژن در هود مکنده ذرات ریز باید برداشته شود.

ج - سیلیکون ویفر را به نگهدارنده نمونه دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از نوارچسب هادی دوطرفه کربنی بچسبانید.

اگر قرار است آنالیز EDX انجام گیرد ، اجزای تشکیل دهنده زیرلایه تمیز شده باید پیش از آزمون تعیین شود. بدین منظور که از عدم حضور عناصر حاوی کاتالیست یا آلودگی در ماده نانولوله کربنی تک جداره اطمینان حاصل نمود. همچنین بیش از یک نوع زیرپایه یا روش نمونه گیری ممکن است لازم باشد تا از تداخل عنصری حین آنالیز EDX جلوگیری شود.

ضخامت نهایی بخش آزمون ماده نانولوله کربنی حاضر بر روی نگهدارنده نمونه باید بیش از $10 \mu\text{m}$ باشد که از گرفتن سیگنال از زیر لایه اجتناب شود (پیوست ب برای اطلاعات بیشتر ملاحظه شود).

۶ دستورالعمل‌های اندازه‌گیری

۱-۶ آنالیزهای SEM

حداقل سه مکان آزمون باید آنالیز شود (به پیوست الف، بندهای الف-۱، الف-۴ و الف-۷ مراجعه شود) و در صورت لزوم باید تعدادی مکان دیگر به آن اضافه شود (به پیوست الف، بندهای الف-۲، الف-۵، الف-۸، و اگر لازم باشد بندهای الف-۳، الف-۶ و الف-۹ مراجعه شود). اگر امکان داشته باشد، آنالیز در HRSEM با استفاده از ولتاژهای شتاب‌دهنده کم (۱kV تا ۲kV)، فاصله کاری (حدود ۳ mm یا کمتر) و جریان پرتو کم (حدود ۴ PA) انجام شود.

حداقل شش بزرگ‌نمایی برای آنالیز SEM همانطوری که در جدول ۱ نشان داده شده لازم است.

در صورت لزوم تصاویر اضافی در بزرگ‌نمایی‌های دیگر برای روشن‌تر کردن مشخصه‌های ساختار نانولوله کربنی مفید می‌باشد. در هر بزرگ‌نمایی، تصاویر در حالت‌های داده‌گیری^۱ SEI و BEI تهیه شود (تعداد کل تصاویر، ۳۶ تصویر می‌باشد). تصاویر بدست آمده از این سه منطقه آزمون باید با بزرگ‌نمایی مشابه، با یکدیگر مقایسه شود تا بتوان در مورد یکنواختی جنبه‌های معین بحث کرد. برای ارزیابی یکنواختی، اگر اختلافی در تصاویر وجود داشته باشد در این صورت مکان‌های آزمون اضافی باید ثبت شود. برای اینکه از سازگاری تصاویر اطمینان حاصل شود، باید بزرگ‌نمایی اولیه، ولتاژ شتاب‌دهنده و نشانگر مقیاس کالیبره شده (خط مقیاس) وجود داشته باشد. در صورت ناخالص بودن نمونه‌های نانولوله کربنی تک جداره، امکان پوشیده شدن آن‌ها بطور جزئی یا کلی توسط ناخالصی وجود دارد. به ویژه، مقادیر زیاد دیگر شکل‌های کربن ممکن است تشکیل پوسته‌ای جامد بدهد که نانولوله‌های کربنی تک جداره را محصور کند. در این مورد، با بازرسی ترک‌ها در سطح ناخالصی‌ها باید حضور نانولوله‌های کربنی تک جداره تأیید شود. بزرگ‌نمایی تصویر SEM باید با استفاده از ماده مرجع تأیید شده^۲ (CRM) بر طبق ISO ۱۶۷۰۰:۲۰۰۴ کالیبره شود.

1- Acquisition modes

2-Certified Reference Material

جدول ۱- تنظیمات بزرگنمایی توصیه شده برای آنالیزهای SEM و EDX

بزرگنمایی توصیه شده برای آنالیز SEM	گستره بزرگنمایی توصیه شده برای آنالیز EDX
×۱۰۰۰	×۵۰۰ - ×۲۰۰
× ۵۰۰۰	×۱۰۰۰ - ×۵۰۰۰
×۱۰۰۰۰	×۳۰۰۰۰ - ×۵۰۰۰۰
×۲۵۰۰۰	
×۵۰۰۰۰	
×۱۰۰۰۰۰	

یادآوری ۱- وضوح و قدرت تفکیک بسیار بالا و بزرگنمایی بزرگتر از $500 \times k$ برای تصویربرداری از نمونه‌های نانولوله‌های کربنی تک جداره یا نانولوله‌های کربنی چند جداره بسیار خالص و رقیق، قطعات نانولوله‌های کربنی تک جداره، یا نانولوله‌های کربنی تک جداره تکی لازم است.

یادآوری ۲- حضور ناخالصی‌ها یا باردار شدن نمونه، بزرگنمایی رایج را کاهش می‌دهد.

یادآوری ۳- وقتی تصاویر نمونه‌های مختلف مقایسه می‌شود، خوب است که یکسری از تنظیمات بزرگنمایی که جنبه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد انتخاب شود. با افزایش بزرگنمایی میدان دید کوچکتر می‌شود، که در نتیجه می‌توان جزئیات بیشتری از ریز ساختار نانولوله کربنی تک جداره را بررسی نمود.

۲-۶ آنالیزهای EDX

برای آنالیز کیفی EDX، ولتاژ شتاب‌دهنده توصیه شده در آنالیز EDX، ۱۵ kv یا ۲۰ kv (۲۰ kv) ترجیح داده می‌شود. حداقل ضخامت نمونه باید در حد $10 \mu m$ باشد. در صورت امکان، حجم‌های بزرگ نمونه باید استفاده شود. جریان پرتو و زمان‌های شمارش سیگنال را طوری تنظیم کنید که طیف EDX با نسبت سیگنال به نوفه^۱ خوبی بدست آید (برای اطلاعات بیشتر در مورد آنالیز EDX به پیوست ب مراجعه شود).

آنالیز EDX باید در مکان روبش مناسب انجام شود به طوری که متوسط مقدار اجزای تشکیل‌دهنده بدست آید. ممکن است از آنالیز نقطه‌ای برای بررسی وجود ذرات کاتالیست یا ناخالصی‌های عنصری در ساختار غیر

1- Signal to noise ratio

نانولوله کربنی تک جداره استفاده شود. استفاده از یک سامانه نرم‌افزاری تصحیح جریان، که جریان حاصل شده را تصحیح می‌کند به عنوان سامانه کنترل EDX توصیه می‌شود. برای تایید یکنواختی نمونه‌ها باید یک طیف EDX برای هر کدام از سه گستره بزرگنمایی که در جدول ۱- مشخص شده ثبت شود. بزرگنمایی دقیق بستگی به ابعاد بخش آزمون دارد: طول، عرض، ضخامت). تعداد EDX مورد نیاز بستگی به نتایج سه آنالیز اولیه دارد (به پیوست الف، بندهای الف-۱، الف-۴ و الف-۷ مراجعه شود). اگر آنالیزهای EDX اولیه تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای در شدت‌های نسبی قله‌ها در مناطق مختلف نمونه نشان دهد، هر منطقه باید با جزئیات بیشتر بررسی شود (همانطور که در بند ۶-۱ توصیف شده است). برای آنالیز نیمه کمی، باید از نتایج سه مکان اول میانگین گرفته شود. میانگین (avg) و انحراف از معیار (stdev) محاسبه شود و اگر انحراف از معیار نسبی (stdev/avg بر حسب درصد) کمتر از ۲۰ درصد باشد داده‌ها گزارش شود. از طرف دیگر، اگر تغییرات بزرگتر باشد، سه مکان دیگر آنالیز شود (به پیوست الف، بندهای الف-۲، الف-۵ و الف-۸ مراجعه شود). و اگر لازم باشد، سه مکان اضافی آنالیز شود تا آمار مورد نظر بدست آید (به پیوست الف، بندهای الف-۳، الف-۶ و الف-۹ مراجعه شود). اگر دقت هنوز کافی نیست، در اینصورت بزرگنمایی، جریان پرتو و دفعات شمارش باید تا وقتی که مقادیر یکسان بدست آید تنظیم شود. اگر باز هم مقادیر یکسان بدست نیامد در اینصورت تنها نتایج کیفی گزارش شود (عناصری که شناسایی شده‌اند).

سامانه‌های EDX باید با استفاده از CRM با عدم قطعیتی که به حد کافی برای کالیبره کردن کوچک است، کالیبره شود.

یادآوری ۱- این کالیبراسیون بر اساس شیوه‌های استاندارد^۲ (به طور مثال: ASME E 1508-98 یا ISO 14595:2003 یا ISO Guide35) انجام می‌گیرد.

یادآوری ۲- از آنجا که عوامل تجربی برای آنالیز SEM/DEX لازم است، عموماً تفکیک و تباین فضایی برای شناسایی تک ذرات کاتالیست در مواد نانولوله کربنی کافی نیست در این شرایط باید از دستگاهی که مختص STEM/TEM باشد و توانایی EDX را نیز دارا باشد استفاده نمود.

یادآوری ۳- تنظیمات دقیق آنالیز EDX به سیستم میکروسکوپ SEM/DEX مورد استفاده، عناصری که باید آنالیز شود و دقت لازم در تعیین عناصر بستگی دارد (برای جزئیات عوامل دستگاهی توصیه شده به پیوست ب مراجعه شود).

1-Drift correction
2-Standard practicies

۷ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج

۱-۷ نتایج SEM

برای هر یک از شش بزرگنمایی SEM بدست آمده، سه تصویر الکترون ثانویه و سه تصویر الکترون برگشتی را که در آن مشخصه‌های تصویری مستقیماً نمایش داده شده در گزارش ارایه شود. هر تصویر اضافی بدست آمده نیز در صورت لزوم ارائه شود. در تصاویر SEM باید مشاهده مستقیم ویژگی‌هایی که با حضور مواد نانو لوله کربنی تک جداره با نسبت طول به قطر بالا برقرار می‌شود را فراهم کند (وضوح و قدرت تفکیک مورد نیاز استفاده از انواع خاصی SEM را محدود می‌کند). وجود ذرات روشن‌تر در تصاویر الکترون برگشتی، وجود ذرات کاتالیست یا دیگر ناخالصی‌ها در ماده نانولوله کربنی را نمایان می‌کند.

۲-۷ نتایج EDX

طیف‌های EDX از ۰ keV تا ۱۰ keV از سه مکانی که بررسی شده گزارش شود. تمامی عناصر شناسایی شده و همچنین کربن را فهرست کنید. سیگنال‌های حاضری را که ممکن است منبع آن زیرپایه باشد را شناسایی کنید. در صورت نیاز، خلاصه‌ای از داده‌های آنالیز نیمه کمی EDX که کسرهای جرمی و درصد اتمی عناصر شناسایی شده است، در جدولی ارایه کنید. همچنین میانگین، انحراف از معیار و انحراف از معیار نسبی نیز در جدول ارائه شود.

یادآوری ۱ - در پیوست ج ، بررسی موردی استفاده از آنالیز SEM/DEX در تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره برای مواد نوع "تولیدی(خام)" و نوع "خالص‌سازی شده" ارایه شده است. تصاویر متعددی از مواد مختلف نانولوله کربنی تک جداره در پیوست ت ارایه شده است.

۸ عدم قطعیت اندازه‌گیری

۱-۸ آنالیز SEM

از تصاویر HRSEM عمدتاً برای مقایسه کیفی ریخت‌شناسی نمونه‌های نانولوله کربنی متفاوت استفاده می‌شود. این روش نمی‌تواند قطر نانولوله‌های کربنی تک جداره‌ای که کمتر از حداقل اندازه پرتو SEM است را ارزیابی کند. در این شرایط به منظور تعیین مشخصات ساختار دقیق جداره نانولوله کربنی نیاز به روش‌های دیگر است. همچنین، تصویربرداری HRSEM نمی‌تواند براحتی بین نانوالیاف کربن (به عبارت دیگر لوله‌های پرشده)، نانولوله‌های کربنی تک جداره، یا لایه‌های بسیار نازک کربن آمورف که ممکن است لوله‌های تکی یا دسته‌های لوله‌ها را پوشش داده، تمیز دهد.

اندازه‌گیری‌های "زنده" بر روی صفحه نمایشگر^۱ برای تعیین ویژگی‌های نمونه‌های نانولوله کربنی نباید استفاده شود. تصاویر گرفته شده از نمونه باید دارای نشانگر مقیاس (خط مقیاس) باشد تا بتوان ابعاد را تعیین کرد. راهکار بهتر استفاده از نرم‌افزارهای تحلیل تصویر است. این نرم‌افزار برای ویژگی‌هایی مانند ابعاد مشابه، کالیبره شده است. برای تعیین عدم قطعیت در اندازه‌گیری بزرگنمایی به استاندارد ISO 16700:2004 مراجعه شود.

۸-۲ آنالیز EDX

تعدادی از عوامل وجود دارند که بر عدم قطعیت در آنالیزهای EDX اثر می‌گذارند.

اطلاعات بیشتر در مورد جزئیات شرایط آزمون EDX، آمار شمارش^۲ و ارزیابی آماری داده‌ها در دیگر مراجع ارائه شده است (به پیوست ۷ مراجعه شود). عوامل زیر برای بدست آوردن نتایج دقیق و تکرارپذیری EDX به طور ویژه مهم هستند:

الف - آمارشمارش: عدم قطعیت عمده‌ای در آمار شمارش آنالیز EDX وجود دارد. در حالی که تمام نرم‌افزارهای مدرن تعداد دفعات محاسبه شده در یک طیف را اندازه‌گیری می‌کنند، تعداد دفعات شمارش شده برای قله‌ها در ناحیه مورد نظر نیز بحرانی است (برای اطلاعات بیشتر به پیوست ب مراجعه شود).

ب- ولتاژ شتاب‌دهنده: ولتاژ شتاب‌دهنده بر حجم آنالیز (عمق پرتو ایکس ایجاد می‌کند)، نسبت ولتاژ کل^۳ (ولتاژ شتاب‌دهنده/ ولتاژ خطی پرتو ایکس) و خط پرتو ایکس خاص مورد استفاده (برای اطلاعات بیشتر به پیوست ب مراجعه شود) تأثیر دارد.

پ- مسایل مربوط به کمی‌سازی عناصر: روال عادی تمام تولیدکنندگان نرم‌افزار مدرن EDX این است که نرم‌افزار آن‌ها بتواند مقدار اجزای تشکیل‌دهنده طیف را کمی نمایند. مسایل مهمی که بر نتایج کمی اثر می‌گذارد عبارتند از: شکل هندسی نمونه، اجزای تشکیل‌دهنده یکسان در عمق نمونه و اجتناب از سیگنال‌های زیرپایه است (برای اطلاعات بیشتر به پیوست ب مراجعه شود).

ت - قدرت تفکیک طیف: قدرت تفکیک طیفی که به وسیله اکثر آشکارسازهای EDX ارائه می‌شود به حدی نیست که بتواند همپوشانی طیف‌ها^۴ را که باعث سردرگمی در نتایج می‌شود، شناسایی کند.

1-"Live" on screen
2-Counting statistics
3- Over voltager ratio
4- Over lapping

یادآوری ۱ - همپوشانی قله معمول که ممکن است در آنالیز EDX مواد نانولوله کربنی مشاهده شود شامل $Na\ K\alpha/Zn\ L\alpha$, $Al\ K\alpha/Br\ L\alpha$, $Si\ K\alpha/Ta\ M\alpha$, $P\ K\alpha/Zr\ L\alpha/Pt\ M\alpha$, $S\ K\alpha/Mo\ L\alpha/Pb\ M\alpha$, $K\ K\alpha/In\ L\alpha$ می‌باشد. برای اطلاعات بیشتر در مورد پارامترهایی که بر تفکیک قله‌ها اثر می‌گذارد به استاندارد ISO 22309:2009 مراجعه شود.

ث-آلودگی: به دلیل آلودگی کربن در باریکه الکترونی ممکن است آلودگی کربن بر روی نمونه قرار گیرد که به نوبه خود می‌تواند در صورتی که ماده مورد نظر حاوی کربن باشد به طور قابل ملاحظه-ای در نتایج آنالیز کربن اثر بگذارد.

ج-حد تشخیص^۱(LOD): حد تشخیص برای آنالیز EDX بستگی به عدد اتمی عنصر ردیابی شده دارد، اما این عدد معمولاً در حد کسر جرمی یک میلی‌گرم بر گرم است (پیوست - ث مراجع شماره ۸ و ۳). در این شرایط استفاده از روش‌های دیگر با حساسیت بیشتر (بطور مثال ICP-AES) ممکن است لازم باشد که دقت بیشتری را فراهم کنند و اجزای تشکیل‌دهنده عنصری را به طور کمی تشخیص دهند.

چ-قله‌های اضافی: این قله‌ها شامل اثرات پس‌زمینه (تابش ترمزی)^۲، فرار^۳، قله‌های مجموع و قله‌های ماهواره‌ای هستند که ممکن است ردیابی و ثبت شده و کمی نمودن دیگر عناصر حاضر در نمونه را دشوار کند.

یادآوری ۲ - عوامل ذکر شده در فوق راهکاری را برای فاکتورهایی که بر اندازه‌گیری عدم قطعیت آنالیز EDX نانو مواد کربنی اثر می‌گذارد، ارائه می‌کند.

روال نرم‌افزار این است که معمولاً اجزای تشکیل‌دهنده و انحراف از معیار را ارایه می‌کند. سهم اثرگذاری دقیق هر عامل که در فوق بحث شده است شامل شکل هندسی نمونه، شرایط عملیاتی و عوامل وابسته به سامانه باید برای هر آزمایشگاهی که بخواهد نتایج EDX نیمه-کمی را ارایه نماید، ارزشیابی و تأیید شود.

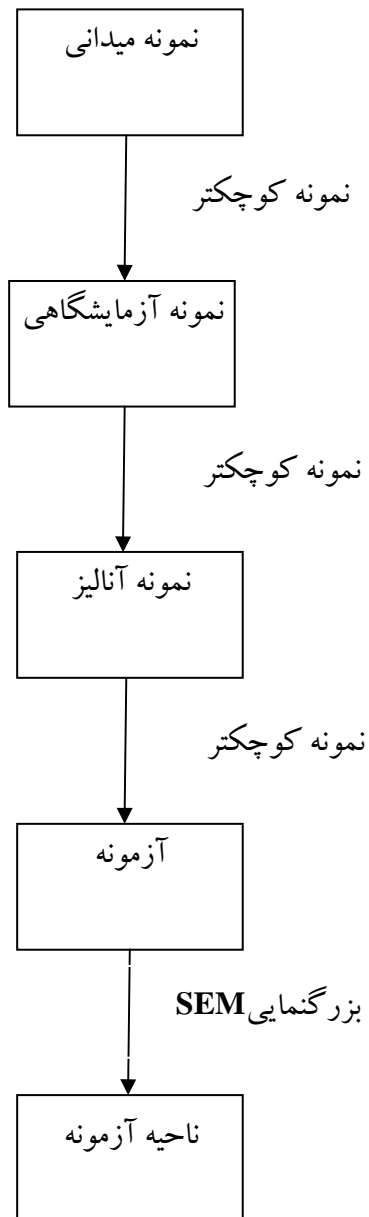
یادآوری ۳ - اگر مقدار دقیق ناخالصی عناصر به طور کمی مورد نظر باشد، در این صورت نتایج EDX باید توسط تکنیک‌های دیگر ارزیابی کیفی مانند ICP-AES یا تکنیک‌های مشابه همراه شود.

1-Limit of detection
2-Bremstrahlung radiation
3-Escape

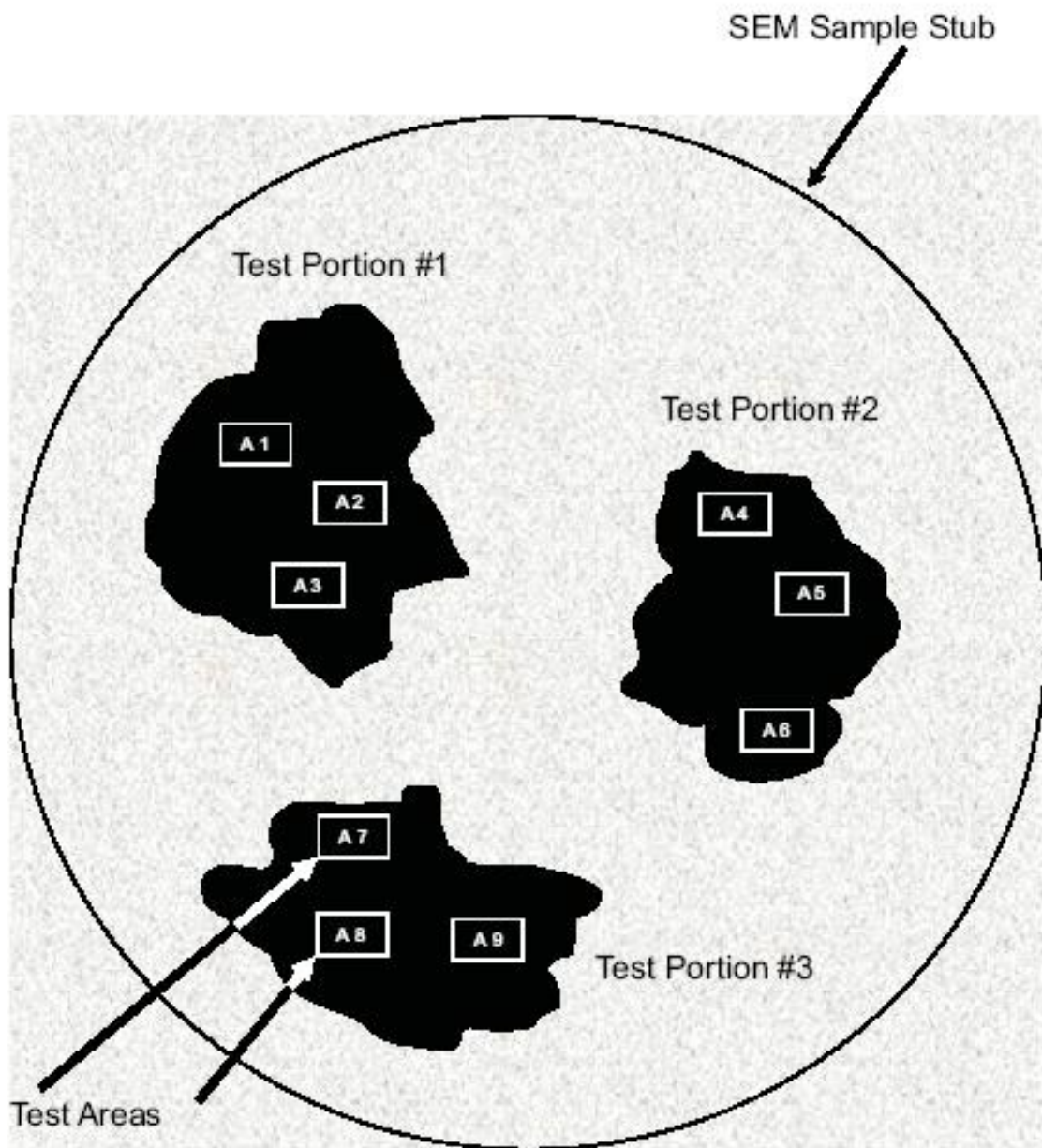
پیوست الف

(الزامی)

روش های نمونه برداری SEM



شکل الف-۱ نمودار گردش کار نمونه- برداری SEM/EDX



شکل الف- ۲ طرح کلی روش نمونه برداری SEM

پیوست ب

(اطلاعاتی)

اطلاعات پشتیبان تعیین مشخصات مواد نانولوله کربنی با روش EDX

نانولوله‌های کربنی تک جداره چالش‌های منحصر بفردی را در آنالیز EDX ایجاد کرده است. این چالش‌ها مربوط به طبیعت کربنی (عنصری سبک) نانولوله‌های کربنی و توزیع ذرات بسیار ریز فلزی یا مانند آن (عنصری سنگین‌تر) در این زمینه عنصری سبک و وجود اجزای کوچک‌تر از حداقل اندازه پرتو است. ولتاژ شتاب‌دهنده استفاده شده برای آنالیز EDX طوری انتخاب شود که این انرژی برای تولید پرتوهای ایکس عناصر تحت بررسی کافی باشد. بسته‌های نرم‌افزاری وجود دارد که می‌تواند با شبیه‌سازی‌های مونت کارلو^۱ برای کمک به پیش‌بینی طیف الکترون و عمق تولید پرتو ایکس، به کاربر در تعیین شرایط بهینه کاری کمک کند. برای مثال، در ۲۰ kV، الکترون‌ها در توده کربن دارای عمق نفوذ حدود ۳ μm هستند. در شرایط کاری ۲۵ kV، عمق نفوذ به حدود ۴ μm می‌رسد. اما، در یک کیلو ولت انرژی، عمق آنالیز به حدود ۰٫۲۵ μm کاهش می‌یابد. در این ولتاژ بسیار کم شتاب‌دهنده، تنها چند خط پرتو ایکس ایجاد می‌شود. در شرایط کاری ۵ kV عمق نفوذ پرتو به کمتر از یک میکرومتر کاهش می‌یابد ولی هنوز خط‌های پرتو ایکس با حجم مناسب برای آنالیز را تولید می‌کند. همپوشانی قله‌ها در ولتاژهای کم در مقایسه با وقتی که از ولتاژهای شتاب‌دهنده بالاتری استفاده شده، شناسایی را مشکل می‌کند. روش SEM/DEX سیگنال‌های خود را از مناطقی به شکل "قطره اشک" در زیر سطح نمونه می‌گیرد. حجم آنالیز به دو عامل اولیه، با فرض این که انحرافی در نمونه (کجی سطح) وجود ندارد، بستگی دارد:

۱- انرژی پرتو الکترون (ولتاژ شتاب‌دهنده)

۲- قدرت توقف پرتو به وسیله نمونه که مربوط به متوسط عدد اتمی و وزن مخصوص ماده است، از آنجایی که کربن دارای عدد اتمی کمی است، عمق آنالیز پرتو ایکس تولیدی بزرگ است (در مقایسه با عناصر سنگین‌تر). ترکیبی از ولتاژ بالا، ماده با عدد اتمی کم، باعث حداکثر نفوذ الکترون در نمونه می‌شود. در نتیجه، اگر نمونه بسیار نازک باشد، علاوه بر شناسایی ماده نانولوله کربنی تک جداره، ماده زیرپایه را نیز شناسایی می‌کند. بعلاوه، اگر نمونه‌های نانولوله کربنی در سطح زمینه به خوبی پخش شده باشد، سیگنال‌های زمینه ممکن است بر سیگنال‌های نمونه فائق شود.

بنابراین، باید در آماده‌سازی نمونه برای آنالیز و انتخاب مکان آنالیز مراقبت بعمل آید. رعایت این امر در به حداکثر رساندن سیگنال‌ها از نانولوله کربنی تک جداره و به حداقل رساندن سیگنال زمینه مهم است.

کمی‌سازی طیف EDX بدست آمده از پودر نمونه‌های نانولوله کربنی ممکن است مشکل یا غیرممکن باشد که خود به علت چندین مسئله جدی است. معمولاً، سطح نمونه‌ها باید بصورت صاف و جلا داده شده، و در حجمی که نمونه‌برداری می‌شود یکنواخت باشد.

نمونه‌های پودر نانولوله کربنی معمولاً شکل هندسی دقیقی ندارند و ممکن است بسیار نازک باشند و سیگنال‌هایی از زمینه بگیرند. تغییر در اجزای تشکیل‌دهنده در عمق پرتو ایکس تولیدشده در زمینه، معمولاً در تصحیحات نرم‌افزار EDX گنجانده نشده است. بنابراین هرگونه نتایج کمی باید بعنوان نشانه عددی مناسبی از غلظت به جای برآورد غلظت مطلق تفسیر شود. اگر از استاندارد استفاده نشده است و نتایج تا ۱۰۰ درصد معادل‌سازی^۱ شده است، در این صورت غلظت‌های مطلق باید با احتیاط از نمونه‌ای تا نمونه دیگر مقایسه شود. اگر غلظت عنصر از دست رفته یا ناصحیح باشد، در این صورت تمامی تخمین‌های عنصر ناصحیح است. نسبت‌های غلظت‌ها برای عناصر در هر نمونه را می‌توان در صورتی مقایسه کرد که اثرات احتمالی ضخامت نمونه، شکل هندسی زمینه، و یکنواختی نمونه در نظر گرفته شده باشد.

آنالیز EDX به طور کلی برای انواع SEM مشابه است. ممکن است محدودیت‌هایی در جریان پرتوالکترون در HRSEMها و شمارش پرتو ایکس در بعضی از سامانه‌های EDX معمول وجود داشته باشد. جریان‌های پرتو کم به زمان‌های جمع کردن پرتو ایکس طولانی‌تری نیاز دارند تا بتوانند طیف با کیفیت بالا با نسبت‌های مشابه قله به پس‌زمینه را بدست آورند.

دو عامل اولیه که آمار شمارش پرتو ایکس در سامانه SEM/DEX را کنترل می‌کند: جریان پرتو الکترون و زمان جمع‌آوری آن است. نرخ شمارش EDX تابعی از جریان پرتو است. در جریان‌های بسیار کم پرتو (کمتر از یک نانوآمپر) نرخ شمارش کم هستند و در حد چند صد شمارش بر ثانیه هستند (cps). در جریان‌های زیاد پرتو (۱۰ nA) نرخ شمارش می‌تواند بزرگتر از ۳۰۰۰۰ cps باشد. اگر زمان گردآوری ۱۰۰ ثانیه باشد، در این صورت تعداد شمارش کل برای شرایط جریان پرتو کم، ۳۰ K در مقایسه با شمارش ۳ M است که از جریان‌های بیشتر استفاده می‌کند. بنابراین، اگر شمارش ۳ M برای مقدار نسبت سیگنال به نوفه خوب لازم باشد، در این صورت زمان شمارش طولانی‌تری در شرایط قبلی لازم است. باید در نظر داشت که افزایش جریان و/یا زمان داده‌گیری می‌تواند باعث آسیب به ماده به خصوص در بزرگنمایی‌های بزرگ شود. برای هر عنصری که به روش EDX آنالیز شده است، ولتاژ اضافی بهینه‌ای برای تولید پرتو ایکس فرض شده است. غالباً توافقی برای اعمال ولتاژ اضافی برای عناصر مختلف حاضر وجود دارد. به طور مثال، اگر فقط Na و S به عنوان ناخالصی وجود داشته باشد (قله‌های پرتو ایکس به ترتیب در ۱ keV و ۲٫۳ keV)، در این صورت ۱۵ keV باید استفاده شود. از سوی دیگر اگر آهن (Fe) و نیکل (Ni) وجود داشته باشند (به ترتیب ۶٫۴ keV و ۷٫۵ keV)، در این صورت ۲۰ keV مناسب‌تر است. برای این مشخصات در آنالیز EDX مواد نانولوله کربنی، ولتاژهای شتاب‌دهنده که برای SEM توصیه شده است، ۱۵ keV یا ۲۰ keV می‌باشد که حداکثر انرژی قله پرتو ایکس به حدود ۶ keV تا ۸ keV محدود می‌شود.

1- Normalized

انتخاب خط پرتو ایکس استفاده شده برای آنالیز نیز مهم است. خطهای $K\alpha$ قوی‌ترین خط برای هر عنصر است و وقتی برای کمی نمودن استفاده می‌شود، کمترین اثر را از عدم قطعیت کلی دارند (به طور معمول کمتر از حدود ۱ درصد گرم بر گرم). از آنجایی که همیشه استفاده از خطوط $K\alpha$ امکان‌پذیر نیست، خطوط $M\alpha$ ، $L\alpha$ غالباً استفاده می‌شود. در این صورت اثر عدم قطعیت افزایش می‌یابد. به طور مثال برای خطوط $M\alpha$ ، اندازه‌گیری عدم قطعیت به طور معمول ۵ درصد اتمی است (وقتی که شرایط بهینه آزمایشگاهی استفاده شود).

پیوست پ

(اطلاعاتی)

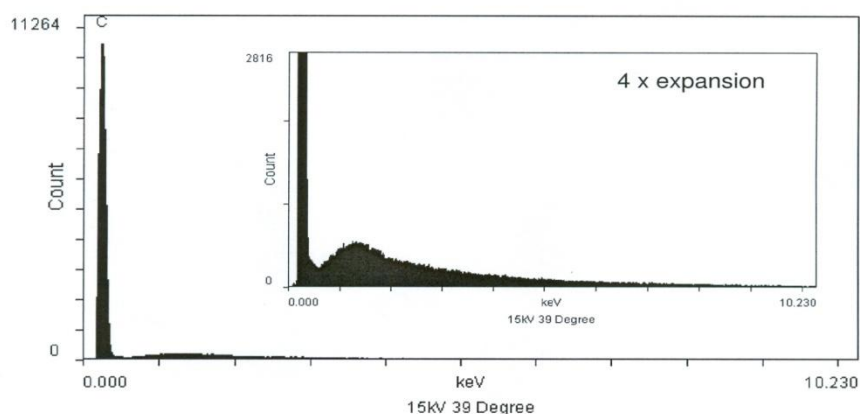
بررسی موردی آنالیز نمونه‌های نانولوله کربنی تک جداره

نوع "تولیدی (خام)" و نوع "خالص‌سازی شده"

پ-۱ آنالیز گرافیت با استفاده از SEM/DEX

مقدار کاتالیست باقیمانده و دیگر ناخالصی‌ها در ماده با توجه به روش تولید و یا ساخت نانولوله‌های کربنی تک جداره، متفاوت است. برای مواد کربنی با خلوص بالا مانند گرافیت، الماس یا نانولوله‌های کربنی، تنها عنصری که در آنالیز EDX مشاهده شده، کربن است.

شکل پ-۱ طیف EDX در ۱۵ kv در بزرگنمایی ۵۰۰ برابر روی نمونه‌ای گرافیتی مرجع را نشان می‌دهد. طیف اصلی با ارتفاع سیگنال کربن معادل‌سازی^۱ شده است. شکلی که در گوشه راست طیف قرار دارد بسط چهار برابری طیف اصلی است که نمایانگر عدم حضور سیگنال‌های اضافی است. همانطوری که انتظار می‌رود، تنها سیگنال حاضر، از کربن است.



شکل پ - ۱ طیف EDX از گرافیت خالص

پ-۲ شناسایی کاتالیست نانولوله کربنی تک جداره با استفاده از SEM/EDX

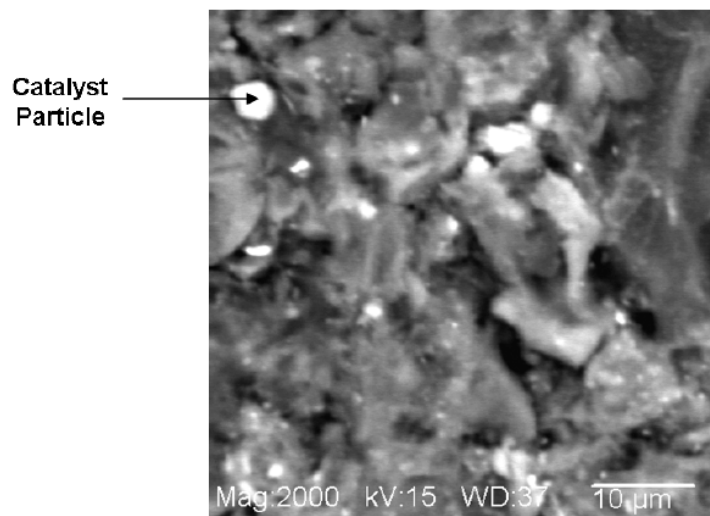
مواد نانولوله کربنی تک جداره عموماً دارای کاتالیست باقیمانده در نمونه در کسرهای بیشتر از حد قابل آشکارسازی^۲ توسط EDX، یعنی حدود یک دهم درصد می‌باشد. وقتی غلظت کاتالیست بیش از حد قابل آشکارسازی (LOD) باشد، در طیف EDX سیگنال‌هایی مشاهده می‌شود که عنصر کاتالیست یا دیگر

1-Normalized

2-Limit of detection

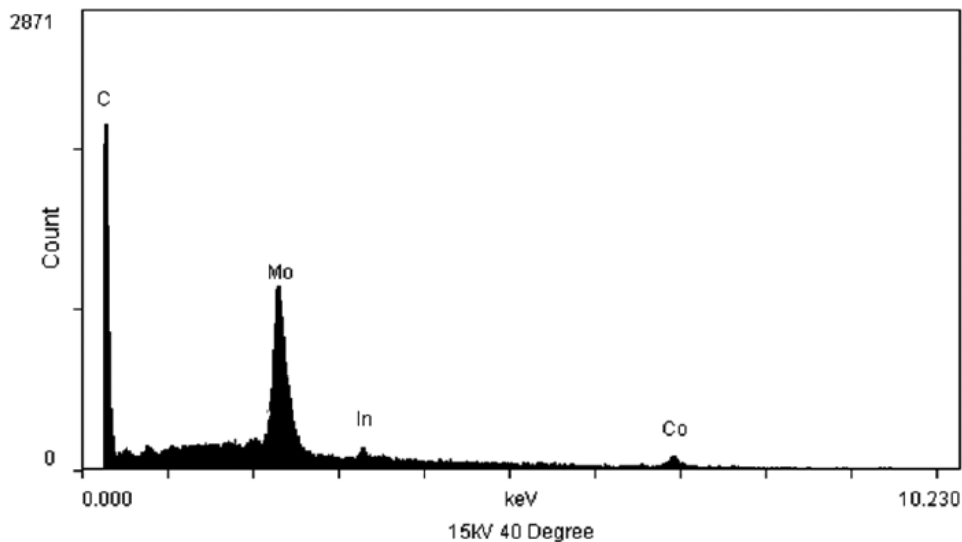
ناخالصی‌ها در نمونه را شناسایی می‌کند، همان طور که در شکل زیر (شکل پ-۲) مشاهده می‌شود. کاتالیست مورد استفاده در تولید ماده نانولوله کربنی تک جداره متشکل از مولیبدن (Mo) و کبالت (Co) است. یکی از اهداف این بررسی موردی، تعیین میزان موثر بودن روش مورد استفاده برای خالص‌سازی توسط محقق است. همچنین ارایه نتایج آزمون آنالیز تکمیلی را نیز شامل می‌شود که آنالیز SEM/EDX تأیید می‌کند. یک تکه آزمون از نمونه نانولوله کربنی تک جداره از نوع "خام" به دقت در ورقی از جنس ایندیوم که بر روی نگهدارنده نمونه چسبیده، فشرده می‌شود.

شکل پ-۲ تصویر BEI را که در بزرگنمایی ۲K و ۱۵ kv گرفته شده نشان می‌دهد. ذرات کاتالیست (با نواحی روشن‌تر) به راحتی از زمینه کربنی با عدد اتمی کمتر، قابل تشخیص است.

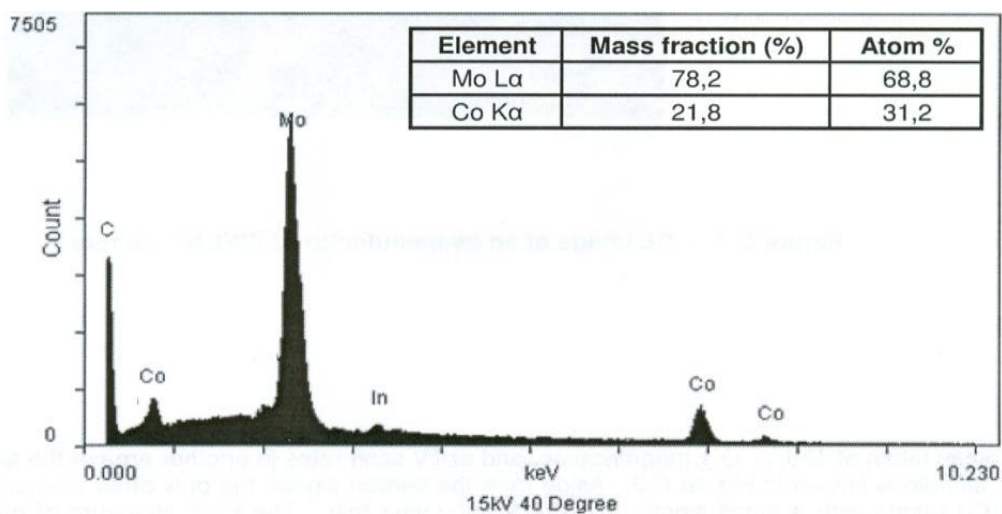


شکل پ-۲ تصویر BEI از نمونه نانولوله کربنی تک جداره از نوع "خام"

شکل پ-۳ طیف روبش EDX تهیه شده در ۱۵ kv، بزرگنمایی ۴K و در سرعت روبش TV^۱، بر روی مکان دیگری از نمونه نانولوله کربنی تک جداره نوع "خام" را نشان می‌دهد. کنار سیگنال کربن، تنها عناصری که شناسایی شده‌اند Mo و Co می‌باشند (علاوه بر سیگنال کوچکی که از ورق ایندیوم که نمونه بر روی آن قرار گرفته است). طیف EDX یکی از بزرگترین ذرات کاتالیست که به وسیله پیکان در شکل پ-۲ مشخص شده در شکل پ-۴ نمایش داده شده است. در طیف مذکور سیگنال‌های Mo و Co نسبتاً بزرگتر از سیگنال کربنی است، از آنجایی که پرتو مستقیماً بر روی ذره تحت آنالیز متمرکز شده است (حالت نقطه‌ای) فرض شده است که سیگنال کربن از جداره‌های نانولوله کربنی حاصل شده است. تأییدیه حضور Mo را می‌توان با تکرار آنالیز از ذرات در ۳۵ kv و ثبت انرژی بالاتر خط Mo K α در حدود ۱۷,۴ keV به دست آورد (طیف نشان داده نشده است).



شکل پ-۳ طیف EDX از نمونه نانولوله کربنی تک جداره نوع "تولیدی"



شکل پ-۴ طیف EDX از ذره کاتالیست. جدول در گوشه سمت راست تنها آنالیز عناصر کاتالیست را نشان می‌دهد (به جز کربن که از جداره‌های نانولوله کربنی ایجاد شده است).

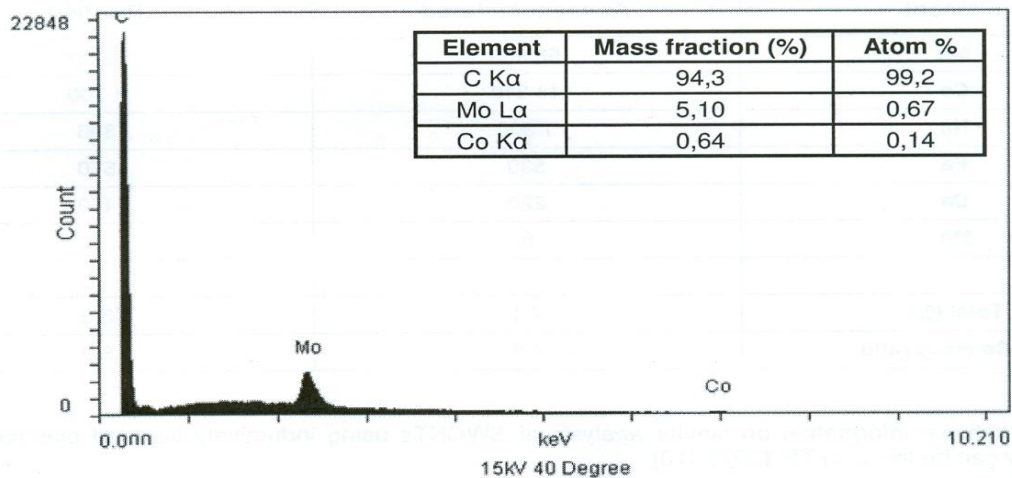
جدول گوشه شکل پ-۴ تنها نتایج نیمه-کمی از آنالیز EDX عناصر کاتالیست را نشان می‌دهد (بر حسب درصد کسر جرمی و درصد اتمی).

نتایج کسر جرمی عناصر نزدیک به آنالیز کمی (ICP-AES)¹ می‌باشد که از نظر اندازه‌شناسی تکنیک برتری است، در بند پ-۳ ارایه شده است.

1-Inductive couples plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

آنالیز نیمه کمی EDX نشان داده شده در شکل پ-۵ امکان تغییرات در نسبت مولیبدن به کبالت (Mo/Co) در مقایسه با آنچه در نمونه تولیدی خام مشاهده شده را نشان می‌دهد که توسط آنالیز ICP-AES مشخص شده است (جدول ۲-۱ را در زیر ببینید).

رویش EDX مواد نانولوله کربنی تک جداره نوع خالص‌سازی شده در شکل پ-۵ نشان داده شده است. ذرات روشن کاتالیست همچنان در تصویر BEI قابل مشاهده است. اما به هر حال در رویش EDX انجام شده در 15 kV و 1 × بزرگنمایی نشان می‌دهد که سیگنال‌های کبالت (Co)، مولیبدن (Mo) (نسبت به کربن) در مقایسه با رویش مشابه موادی تولید خام (با شکل پ-۳ مقایسه شود) بسیار کوچکترند.



شکل پ-۵ طیف EDX از نمونه نانولوله کربنی تک جداره نوع "خالص‌سازی شده"

پ-۳ روش‌های دیگر پشتیبان برای تعیین مشخصات

به منظور تأیید و تقویت نتایج SEM/EDX، نمونه‌های نانولوله کربنی تک جداره همچنین توسط روش‌های جرم‌سنجی حرارتی^۱، طیف‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس^۲، ICP-AES و HRTEM آنالیز می‌شود. این نتایج به طور مختصر در اینجا بحث شده است. بررسی طیف‌های XPS ماده نانولوله کربنی تک جداره خالص‌سازی شده نشانگر حضور سیگنال‌های کوچک اکسیژن، مولیبدن (Mo) و مقادیر جزئی^۳ از نیتروژن است. قله انرژی اتصال مدار 1s برای نیتروژن در حدود 403 eV نشانگر حضور گونه‌ای از نیتروژن اکسید شده

1-Thermogravimetric analysis
2-X-ray photoelectron spectroscopy
3-Trace

شده است (NO_x)، که احتمالاً از عملیات خالص‌سازی باقیمانده است. دو قله Mo یکی در حدود 232.3 eV و دومی در حدود 228.5 eV مشاهده شده است. قله‌ای با انرژی اتصال کمتر متشکل از حالت اکسایش کاهش یافته Mo است که با آلیاژ کاتالیست یا کاربیدمولیبدن همراه شده است. قله دوم مشخصه مولیبدن اکسید شده است (MoO_3).

آنالیز جرم‌سنجی حرارتی از دمای اتاق تا 850°C در اتمسفر هوا بر روی هر دو نمونه انجام شده است. قله از دست دادن وزن در اکسایش اولیه نانولوله کربنی تک جداره در حدود 420°C تا 425°C شکل می‌گیرد. مقدار خاکستر باقیمانده نهایی از آزمون TGA، به ترتیب 8.9% درصد و 3.1% درصد در نمونه در نوع "تولیدی" و نوع "خالص‌سازی شده" می‌باشد.

یادآوری ۱- اطلاعات بیشتر در مورد آنالیز جرم‌سنجی حرارتی نانولوله‌های کربنی تک جداره در استاندارد ISO/TS11308 پیوست ث- (مرجع شماره ۹) ارائه شده است. آنالیز ICP-AES عناصر شناسایی شده را کمی می‌نماید. یک آنالیز روبش "رایج" متشکل از ۲۲ عنصر معمول مورد توجه است. فهرستی از عناصر اصلی شناسایی شده در آنالیز، در جدول پ-۱ ارائه شده است. برای تأیید نتایج EDX، آنالیزهای پشتیبان تعیین مشخصات نمونه نانولوله‌های کربنی به وسیله TGA و ICP-AES قویاً توصیه می‌شود.

جدول پ-۱ آنالیز کمی نمونه‌های نانولوله کربنی تک جداره به وسیله ICP-AES (کسر جرمی بر حسب میکروگرم بر گرم)

خالص‌سازی شده	تولیدی	عنصر
۲۸۱۶۰	۵۶۹۰۰	Mo
۴۷۰۰	۱۴۳۱۰	Co
۳۰۰	۱۳۰۰	Na
۵۷۰	۵۳۰	Fe
۴۶۰	۲۲۰	Ca
۱۰	۵	Mn
۳.۵	۷.۴	% کل
۶	۴	نسبت جرمی Mo/Co

یادآوری ۲ - اطلاعات بیشتر در مورد آنالیز مشابه نانولوله کربنی تک جداره با استفاده از ICP-AES در استاندارد ISO/TS 13278 (پیوست ث مرجع شماره ۱۰) ارائه شده است.

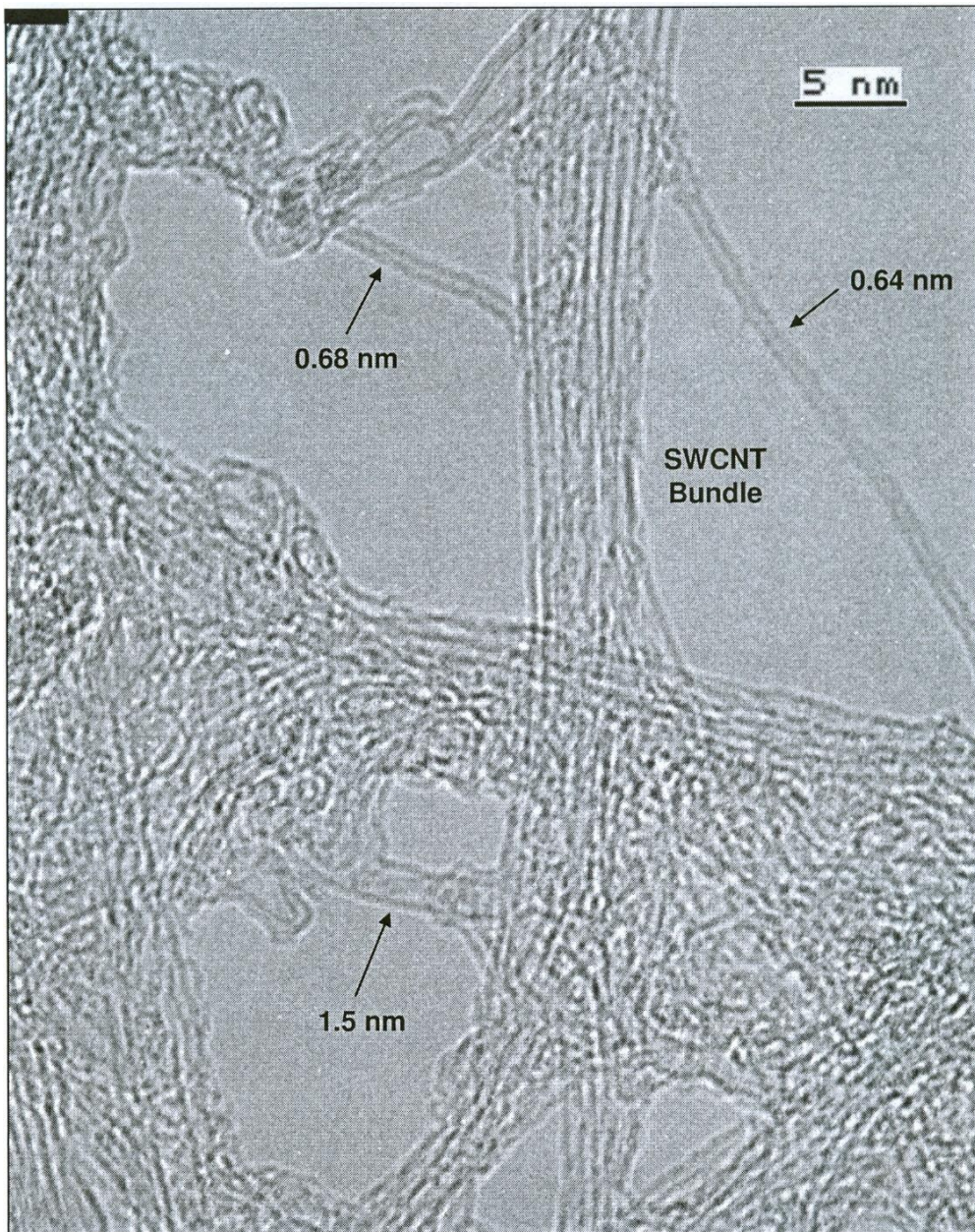
میکروگراف TEM با وضوح بالا نمونه خالص سازی شده نانولوله کربنی تک جداره در شکل پ-۶ نشان داده شده است. استفاده از روش‌های HRTEM بعنوان روش‌های تأییدکننده آنالیز SEM/EDX نمونه نانولوله کربنی تک جداره مفید است. همانطور که در شکل پ-۶ نشان داده شده است، آنالیز HRSEM مستقیماً می‌تواند نانولوله‌های کربنی تک جداره را قابل مشاهده و قطر نانولوله را حتی در قطرهای به کوچکی ۰.۶۴nm اندازه‌گیری کند.

یادآوری ۳ - اطلاعات تکمیلی در مورد آنالیز HRTEM نانولوله‌های کربنی تک جداره در استاندارد ISO/TS 13278 (پیوست ۱ شماره 11) ارائه شده است.

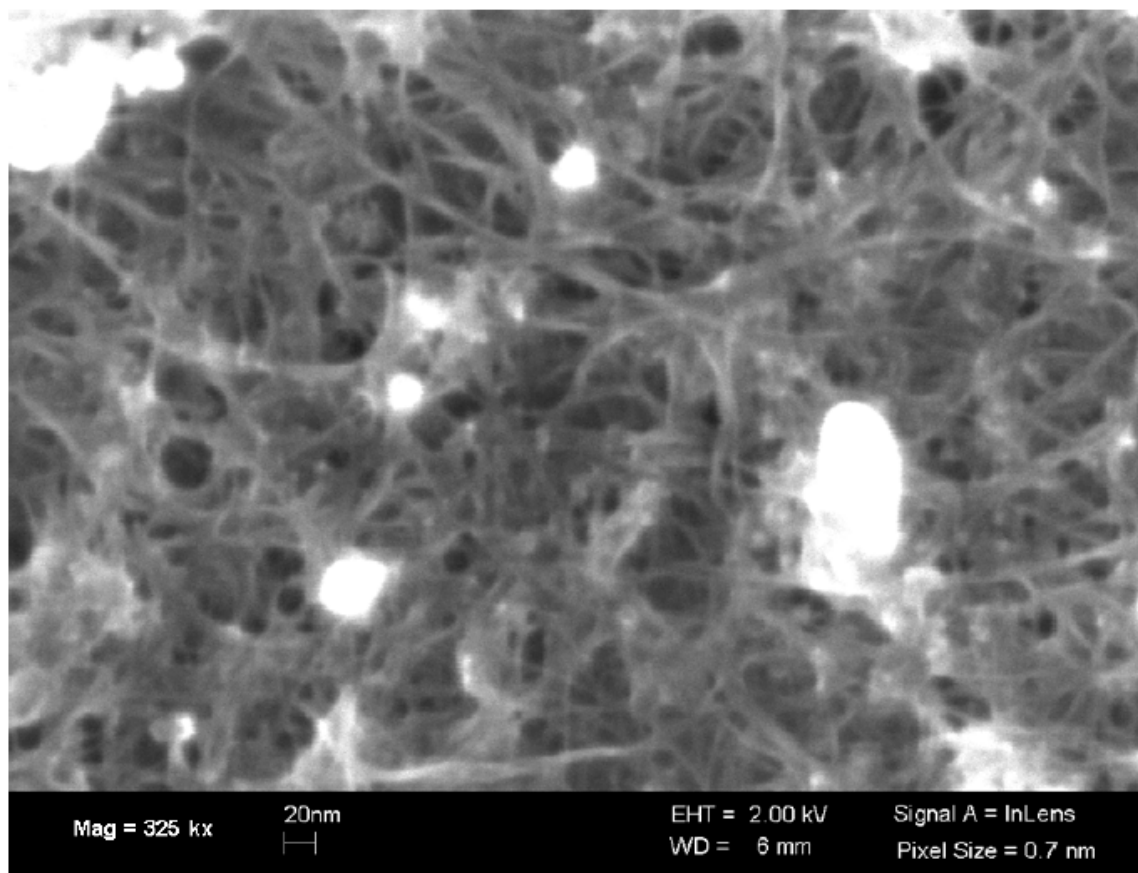
شکل پ-۷ تصویری از HRSEM را که با بزرگنمایی $500 \times K$ از یک نانولوله کربنی تک جداره با استفاده از عامل فعال‌کننده سطح بر روی سطح یک نگاهدارنده نمونه پراکنده شده نشان می‌دهد. آنالیز HRSEM به وضوح حضور دسته‌های نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. اما، بر روی زمینه نامناسب، آنالیز HRSEM نمی‌تواند براحتی قطر یا ضخامت جداره را اندازه بگیرد یا اینکه نانولوله‌های کربنی تک جداره را از نانولوله‌های کربنی چند جداره، یا شکل‌های مختلف کربن (آمورف یا دیگر مواد نانوکربنی رشته‌ای) از هم تمایز دهد. در این تصویر (میکروگراف)، نکات راهنما در مورد نانولوله‌های کربنی تکی وجود دارد، اما اندازه‌گیری دقیق قطر و بررسی ساختار جداره مشکل یا غیرممکن است. نقاط روشن در میکروگراف عایق بوده و بنابراین در اثر برخورد با پرتوالکترونی باردار می‌شوند (نمونه پوشش فلزی داده نشده بود). علت باردار شدن نقاط احتمالاً ناشی از کاتالیست باقیمانده و یا حضور عوامل پخش‌کننده در سطح می‌باشد.

این بررسی موردی نشان می‌دهد که مقادیر اولیه به دست آمده از آنالیز SEM/EDX برای این است که سریعاً نانولوله کربنی را به دو منظور تحت بررسی، تحلیل و آنالیز قرار دهد:

- ۱- ارزیابی میزان خلوص نسبی (محتوای کاتالیست) با استفاده از آنالیز EDX؛
- ۲- با استفاده از SEM‌های دارای قدرت تفکیک بالا می‌توان مشخصه‌های تصویری مفیدی از ساختار و ریخت‌شناسی نانولوله‌های معین با نسبت طول به قطر بسیار بالا کسب نمود (در محدوده قدرت تفکیک SEM).



شکل پ-۶ آنالیز HRTEM نمونه نانولوله کربنی تک جداره خالص سازی شده



شکل پ- ۷ آنالیز HRSEM نمونه نانولوله کربنی تک جداره که بر روی زیرپایه عایق پراکنده شده است.

پیوست ت

(اطلاعاتی)

مثال‌هایی از آنالیز SEM/EDX نانولوله‌های کربنی تک‌جداره

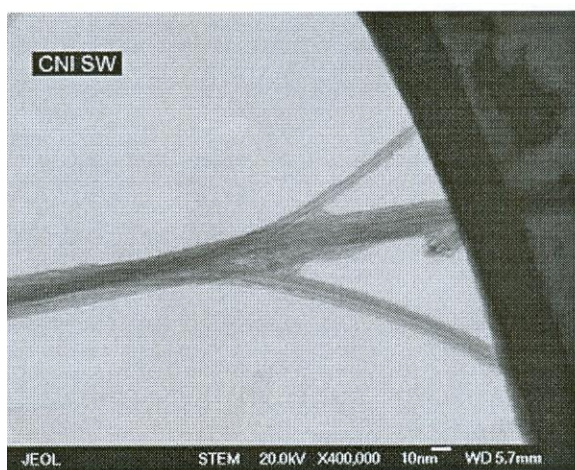
ت-۱ تصویرهای HRSEM از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره

مقدار کمی از پودر نانولوله کربنی تک‌جداره را در ظرف محتوی ایزوپروپیل الکل ریخته و پخش آن با قرار دادن ظرف در حمام مافوق صوت به مدت ۵ دقیقه انجام شد. چند قطره از محتویات این ظرف را بر روی ویفرسیلیکونی قرار داده، در هوا خشک کرده و با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ت-۱ تصویری با وضوح بالا ارائه شده است که در آن دسته‌های وسیعی از نانولوله‌های کربنی آشکار است. دسته‌های بزرگ به دسته‌های کوچک‌تر شاخه‌دار می‌شوند و گاهی تشکیل یک شاخه نانولوله فرعی را می‌دهد.



شکل ت-۱ تصویر HRSEM از نمونه نانولوله کربنی تک‌جداره بر روی ویفرسیلیکونی

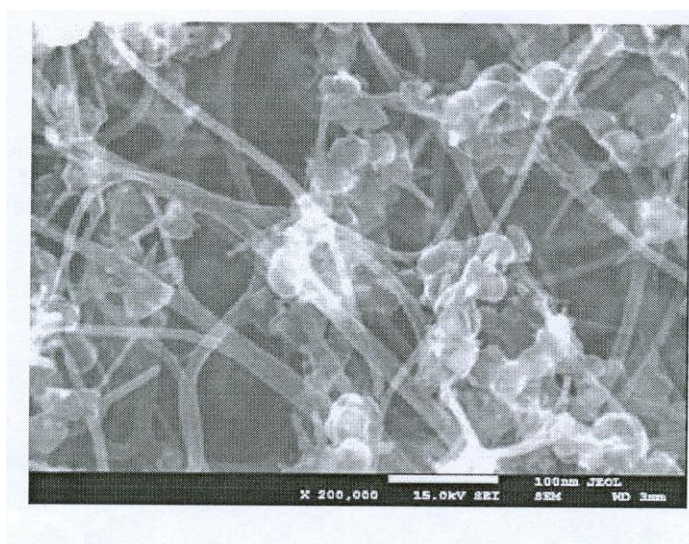
شکل ت-۲ تصویر STEM از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره را نشان می‌دهد که با دستگاه HRSEM معمولی و با استفاده از حالت STEM گرفته شده است. در این تصویر دسته شدن نانولوله به راحتی قابل مشاهده است.



شکل ت-۲ تصویر STEM/SEM از نانولوله‌های کربنی تک جداره

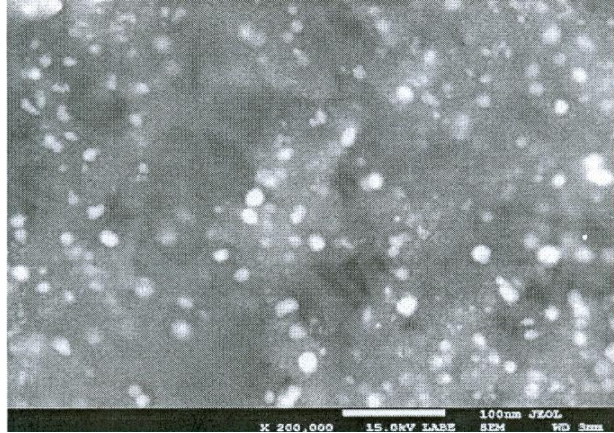
ت-۲ تصویرهای HRSEM و آنالیز EDX از نانولوله‌های کربنی تک جداره

شکل ت-۳ تصویر الکترون ثانویه HRSEM از ماده نانولوله کربنی تک جداره از مناطق مورد نظر را نشان می‌دهد.



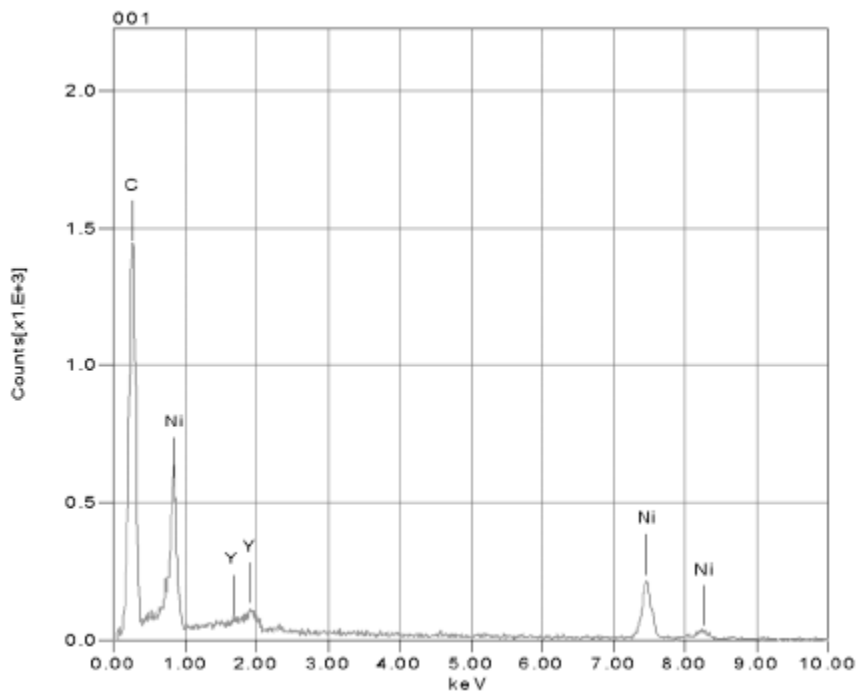
شکل ت-۳ تصویر HRSEM/SEI از ماده نانولوله کربنی تک جداره

شکل ت-۴ تصویر الکترون برگشتی (BEI) از HRSEM در مکانی مشابه مورد شکل ت-۳ را نشان می‌دهد. منشاء نقاط روشن در BEI از ذرات کاتالیست باقیمانده در نمونه است. مشخصه‌های مشاهده شده در تصویر الکترون برگشتی معمولاً کوچک‌تر از بزرگترین برجستگی‌های مشاهده شده در SEI می‌باشد.



شکل ت-۴ تصویر HRSEM/BEI از ماده نانولوله‌های کربنی تک جداره

شکل ت-۵ طیف کمی EDX از نمونه‌ای نانولوله کربنی تک جداره را نشان می‌دهد که عناصر نیکل (Ni) و ایتیریم (Y) تشکیل‌دهنده کاتالیست را شناسایی می‌کند.

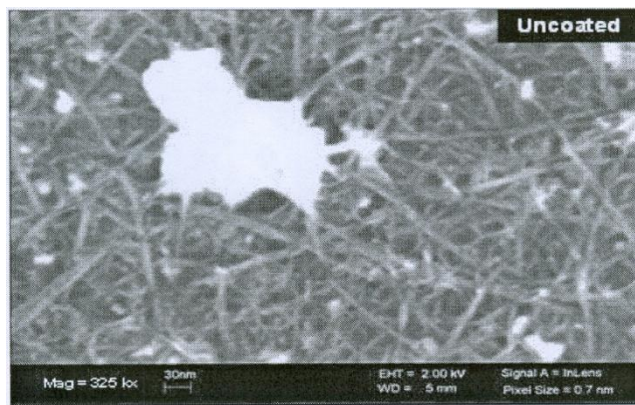


شکل ت-۵ آنالیز EDX از ماده نانولوله کربنی تک جداره

ت-۳ آثار ناخواسته پوشش Au/Pd در تصویرهای HRSEM از نانولوله‌های کربنی تک جداره

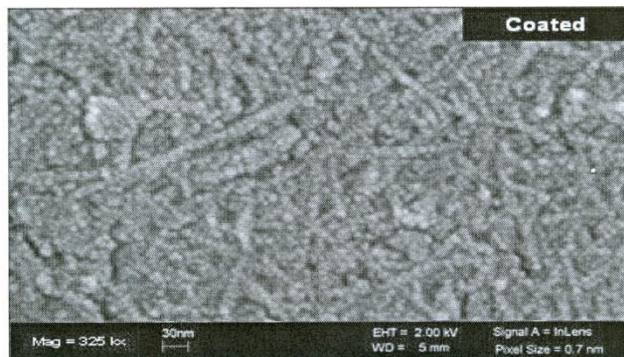
شکل ت-۶ تصویر HRSEM از نمونه نانولوله کربنی تک جداره را بر روی زمینه نگهدارنده نمونه، بدون اعمال پوشش رسانا نشان می‌دهد. نقطه‌های روشن در میکروگراف مربوط به عایق بوده و در نتیجه، در

اثر پرتو الکترون باردار شده است. این نقطه‌های روشن احتمالاً به علت کاتالیست باقیمانده و یا عامل پخش‌کننده ذرات در سطح است.



شکل ت- ۶ تصویر HRSEM/SEI از ماده نانولوله کربنی تک جداره بر روی زیر پایه عایق

شکل ت- ۷ تصویر HRSEM از همان نمونه نانولوله کربنی تک جداره (شکل ت. ۶) است که اثر درشت شدن نانولوله را در اثر پوشش کندوپاشی با Au/Pd را نشان می‌دهد. تصویرهای HRSEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات Au/Pd حدود ۳ nm الی تا ۵ nm است.



شکل ت- ۷ تصویر HRSEM/SEI از ماده نانولوله کربنی تک جداره پوشش داده شده با Au/Pd است.

پیوست ث
(اطلاعاتی)
کتاب نامه

- [1] ISO Guide 35, Reference materials – General and statistical principles for certification
- [2] ISO/TS 10797, Nanotubes – Use of transmission electron microscopy (TEM) in walled carbon nanotubes (SWCNTs)¹⁾
- [3] ISO/TR 10929, Measurement methods for the characterization of multi-walled carbon nanotubes²⁾
- [4] ISO/TS 11308, Nanotechnologies – Use of thermo-gravimetric analysis (TGA) in the purity evaluation of single-walled carbon nanotubes (SWCNT)³⁾
- [5] ISO 14595:2003, Microbeam analysis – Electron probe microanalysis – Guidelines for the Specification of certified reference materials (CRMs)
- [6] ISO 16700:2004, Microbeam analysis – Scanning electron microscopy – Guidelines for calibrating image magnification
- [7] ISO 22309:2006, Microbeam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS)
- [8] ISO 23833:2006, Microbeam analysis – Electron probe microanalysis (EPMA) – Vocabulary
- [9] CEN/TS 15443:2006, Solid recovered fuels – Methods for laboratory sample preparation
- [10] ASTM E1508-98, Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy
- [11] BANDOW, S., RAO, A. M. WILLIAMS, K. A., THESS, A., SMALLEY, R. E. and EKLUND, P. C. (1997). Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B* **101** 1997, 8839-8842
- [12] DAI, H., Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science* **500** 2002 218-241
- [13] DECKER, J. E., HEIGHT WALKER, A. R., BOSNICK, K., CLIFFORD, C. A., DAI, L., FAGAN, F., HOOKER, S., JAKUBEK, Z. J., KINGSTON, C., MAKAR, J., MANSFELD, E., POSTEK, M. T., SIMARD, B., STURGEON, R., WISE, S., VLADAR, A. E., YANG, L., and ZEISLER, R., Sample preparation protocols for realization of reproducible characterization of single-wall carbon nanotubes, *Metrologia* **46** 2009 682-692
- [14] DILLON, A. C., JONES, K. M., BEKKEDAHL, T.A., KIANG, C. H., BETHUNE, D. S., HEBEN, M. J., *Nature* **386** 1997 377
- [15] DUESBERG, G. S., BURGHARD, M., MUSTER, J., PHILIPP, J., ROTH, S., *Chem. Commun.*, 1998, 435
- [16] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., and MICHEAL, J., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, NY, 2003
- [17] RINZLER, A. G., LIU, J., DAI, H., NIKOLAEV, P., HUFFMAN, C. B., RODRIGUEZ-MACIAS, F. J., BOUL, P. J., LU, A. H., HEYMANN, D., COLBERT, D. T., LEE, R. S., FISCHER, J. E., RAO, A. M., EKLUND, P. C. and SAMLLEY, R. E., Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **67** 1998 29-37
- [18] SINNOTT, S. B. and ANDREWS, R., Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* **26(3)** 2001 145-249