



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iran National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۳۱۱۱-۱

چاپ اول

۱۴۰۰

INSO
23111-1
1st Edition
2022

Identical with
ISO/TS 21356-1:
2021

فناوری نانو- مشخصه‌یابی ساختاری گرافن -
قسمت ۱: گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌ها



دارای محتوای رنگی

**Nanotechnologies — Structural
characterization of graphene — Part 1:
Graphene from powders and dispersions**

ICS: 07.120

استاندارد ملی ایران شماره ۱-۲۳۱۱۱ (چاپ اول): سال ۱۴۰۰

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iran National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، وظیفه تعیین، تدوین، به روزرسانی و نشر استانداردهای ملی را برعهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، 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 مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان 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، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد 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.

سازمان ملی استاندارد 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 کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی 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، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو- مشخصه یابی ساختاری گرافن- قسمت ۱: گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌ها»

رئیس:

صادق حسنی، صدیقه
(دکتری شیمی تجزیه)

سمت و/یا محل اشتغال:

عضو هیئت علمی- پژوهشگاه صنعت نفت

دبیر:

شاکری، روشنگ
(کارشناسی ارشد فیزیک اتمی- مولکولی)

کارشناس- سازمان ملی استاندارد ایران

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی پور، الهه
(کارشناسی ارشد زیست‌شناسی)

کارشناس- گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد توسعه
فناوری نانو

آل علی، هدی
(دکتری فیزیک)

عضو هیئت علمی- پژوهشگاه استاندارد

سهرابی جهرمی، ابودر
(دکتری فناوری نانو)

مدیرعامل- شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

کارشناس استاندارد- نایب رئیس کمیته فنی متناظر فناوری نانو
ISIR/TC 229

گشتی آذر، سمانه
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

کارشناس مسئول- گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد
توسعه فناوری نانو

ویراستار:

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

کارشناس استاندارد- نایب رئیس کمیته فنی متناظر فناوری نانو
ISIR/TC 229

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
و	پیش‌گفتار
ز	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۵	۴ کوتاه‌نوشت‌ها
۵	۵ توالی روش‌های اندازه‌گیری
۸	۶ آزمون سریع ماده گرافیتی با استفاده از طیف‌سنجی رامان
۱۱	۷ آماده‌سازی پراکنه مایع
۱۱	۱-۷ کلیات
۱۱	۲-۷ آماده‌سازی پراکنه با غلظت مناسب
۱۲	۸ تعیین روش‌ها
۱۳	۹ مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از روش میکروسکوپی نوری، SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان
۱۴	۱۰ مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از TEM
۱۶	۱۱ تعیین مساحت سطح با استفاده از روش BET
۱۶	۱۲ اندازه‌گیری جانبی گرافن و محاسبه کسر عددی
۱۷	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) آزمون سریع برای ماده گرافیتی با استفاده از طیف‌سنجی رامان
۲۰	پیوست ب (آگاهی‌دهنده) پروتکل مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان
۳۸	پیوست پ (آگاهی‌دهنده) مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از TEM
۴۷	پیوست ت (آگاهی‌دهنده) محاسبه اندازه جانبی و کسر عددی
۵۴	پیوست ث (آگاهی‌دهنده) روش BET (برونر-ایمت-تِلر)
۵۹	پیوست ج (آگاهی‌دهنده) پروتکل‌های بیشتر برای آماده‌سازی نمونه-سیلیکون دی‌اکسید در تهیه و تمیزکردن ویفر سیلیکونی
۶۰	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- مشخصه‌یابی ساختاری گرافن- قسمت ۱: گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌ها» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در یکصد و یازدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۴۰۰/۱۲/۱۶ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. 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 خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO/TS 21356-1: 2021, Nanotechnologies- Structural characterization of graphene- Part 1: Graphene from powders and dispersions

مقدمه

با توجه به خواص بسیار عالی گرافن و مواد دوبعدی (2D) مرتبط، زمینه‌های کاربردی بسیاری وجود دارد که این نانو مواد می‌توانند در حوزه‌هایی مانند الکترونیک انعطاف‌پذیر، نانوچندسازه‌ها^۱، حسگرها، غشاهای فیلتراسیون و ذخیره‌سازی انرژی، تحول‌آفرین باشند.

موانعی برای تجاری‌سازی وجود دارد که از پیشرفت محصولات حاوی گرافن جلوگیری می‌کند و نیاز است برطرف شود. یکی از این موانع بسیار مهم پاسخ دادن به این سوال است که «ماده من چیست؟». بهتر است مصرف‌کنندگان نهایی مواد خام حاوی گرافن بتوانند به خواص تبلیغ‌شده گرافن تجاری در بازار جهانی تکیه کنند، باعث ایجاد اعتماد شوند و امکان تجارت جهانی را فراهم کنند. پروتکل‌های اندازه‌گیری قابل اطمینان و تکرارپذیر در ارتباط با این چالش موردنیاز است.

این استاندارد مجموعه‌ای از نمودارهای گردشی را برای تحلیلگران ارائه می‌کند تا خواص ساختاری گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌های مایع (تعلیقه‌ها) را تعیین کنند. در ابتدا توصیه می‌شود یک بررسی سریع برای تعیین این‌که آیا گرافن و/یا ماده گرافیتی وجود دارد یا خیر، انجام شود. اگر چنین باشد، آنالیز دقیق بیشتری برای تعیین این‌که آیا نمونه‌ها حاوی مخلوطی از گرافن تک‌لایه، گرافن دولایه، گرافن کم‌لایه، نانوصفحه‌های گرافن و ذرات گرافیت هستند، موردنیاز است. متناسب با روش‌های مورد استفاده، نمونه‌ها به‌طور معمول پس از رسوب روی یک زیرلایه، آنالیز می‌شوند. این استاندارد چگونگی ارزیابی اندازه‌گیری‌های لازم را متناسب با نوع نمونه توصیف می‌کند و شامل نمودارهای درختی تصمیم‌گیری و نمودارهای جریان برای کمک به کاربر است. این استاندارد مجموعه‌ای انتخابی از سنجیدنی‌های (اندازه‌دهی‌های)^۲ موردنیاز را شرح می‌دهد، از جمله:

الف - تعداد لایه‌ها/ضخامت پرک‌ها^۳؛

ب - ابعاد جانبی پرک‌ها؛

پ - هم‌ترازی لایه؛

ت - سطح بی‌نظمی؛

ث - کسر عددی تخمینی گرافن یا گرافن کم‌لایه؛

ج - مساحت سطح ویژه پودر حاوی گرافن.

خواص فیزیکی فوق می‌تواند در طول فرآوری و طول عمر ماده تغییر کند، به‌عنوان مثال، نمونه‌هایی که می‌توانند بیشتر کلوخه‌ای شوند، کارکردهای مختلفی در سطح را به‌جود می‌آورند. فهرست سنجیدنی‌های بالا برای ماده اولیه، مشخصه‌های ذاتی آن‌ها را تعریف می‌کند که همراه با فرایندهای

1- Nanocomposites
2- Measurands
3- Flakes

تولید انتخاب شده، عملکرد محصولات دنیای واقعی را تعیین می‌کند. به‌طور کلی خواص مختلف ماده می‌تواند در حوزه‌های مختلف کاربردی، بسته به نقش کارکردی ماده، مهم باشد.

این استاندارد روش‌هایی را برای مشخصه‌یابی ساختاری پرک‌های مجزای گرافن، گرافن دولایه، نانوصفحه‌های گرافن و ذرات گرافیت جدا شده از پودرها و/یا پراکنه‌های مایع ارائه می‌کند. روش‌هایی برای تعیین این‌که آیا پودرها و/یا پراکنه‌ها فقط از این مواد تشکیل شده‌است، ارائه نمی‌دهد. اگرچه انتظار نمی‌رود این استاندارد برای هر دسته از مواد یکسان قابل استفاده باشد، هیچ توصیه‌ای در مورد این‌که چه زمانی یا چند وقت یک‌بار اندازه‌گیری نمونه‌ها انجام شود، ارائه نشده‌است. این موضوع به کاربر بستگی دارد که تعیین کند، چه زمانی، چند وقت یک‌بار و کدام مسیرهای مشخصه‌یابی در این استاندارد را طی کند. مانند تمام تحقیقات میکروسکوپی، دقت در نتیجه‌گیری آماری وابسته به نمونه‌برداری نماینده، لازم است.

مجموعه‌ای از پیوست‌ها، پروتکل‌هایی را در مورد نحوه آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها، منابع عدم قطعیت و نحوه تحلیل داده‌ها ارائه می‌دهد. روش‌های به‌کار رفته شامل: طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۲، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۳ و روش BET^۴ می‌شود.

1- Scanning Electron Microscopy
2- Atomic Force Microscopy
3- Transmission Electron Microscopy
4- Brunauer-Emmett-Teller

فناوری نانو- مشخصه‌یابی ساختاری گرافن- قسمت ۱: گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌ها

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین توالی روش‌ها برای مشخصه‌یابی خواص ساختاری گرافن، گرافن دولایه و نانوصفحه‌های گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌های مایع است که به‌طور معمول با استفاده از گستره‌ای از فناوری‌های اندازه‌گیری پس از جداسازی پرک‌های مجزا روی یک زیرلایه مشخص می‌شود. این خواص شامل تعداد لایه‌ها/ضخامت، اندازه جانبی پرک، سطح بی‌نظمی، هم‌ترازی لایه‌ها و مساحت سطح ویژه آن است. پروتکل‌های اندازه‌گیری پیشنهادشده، روند آماده‌سازی نمونه و تحلیل داده‌ها را برای مشخصه‌یابی گرافن حاصل از پودرها و پراکنه‌ها، ارائه می‌دهد.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده‌است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده‌است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۱: اصطلاحات اصلی

۲-۲ استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۲-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۲: نانواشیاء

۳-۲ استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۱۳: گرافن و مواد دوبعدی (2D) مرتبط

2-4 ISO/TS 80004-6: 2021 Nanotechnologies- Vocabulary- Part 6: Nano-object characterization

یادآوری- استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۶-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۶، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۶: مشخصه‌یابی نانوشیء، با استفاده از استاندارد ISO/TS 80004-6: 2013 تدوین شده‌است.

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، علاوه بر اصطلاحات و تعاریف ارائه شده در مجموعه استانداردهای ملی ایران- ایزو شماره ۱-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵، ۲-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵، ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷ و استاندارد ISO/TS 80004-6: 2021، اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود^۱.

۱-۳

گرافن

لایه گرافن

گرافن تک‌لایه

گرافن یک‌لایه

graphene
graphene layer
single-layer graphene
monolayer graphene

تک‌لایه‌ای از اتم‌های کربن که در آن هر اتم به سه اتم همسایه در یک ساختار لانه‌زنبوری متصل شده‌است.

یادآوری ۱- گرافن، واحد سازنده مهم در بسیاری از نانوآشیا کربنی است.

یادآوری ۲- از آنجایی که گرافن تک‌لایه است، گاهی برای متمایز شدن از گرافن دولایه (2LG) (۳-۳) و گرافن کم‌لایه (FLG) (۳-۴)، گرافن تک‌لایه یا یک‌لایه به اختصار (1LG) نامیده می‌شود.

یادآوری ۳- گرافن لبه‌هایی دارد و می‌تواند نقص‌ها و مرزهای دانه‌ای داشته‌باشد که در آن‌جا پیوندها از هم گسیخته می‌شود.

[منبع: زیربند ۱-۲-۳، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

۲-۳

گرافیت

graphite

یکی از شکل‌های آلوتروپی^۲ (چند شکلی) عنصر کربن، متشکل از لایه‌های گرافن (۱-۳) است که به صورت موازی با هم و به طور سه‌بعدی، بلوری و با نظم بلنددامنه روی هم انباشت شده‌است.

یادآوری ۱- از فرهنگ جامع اصطلاح‌شناسی شیمی IUPAC^۳ اقتباس شده‌است.

۱- اصطلاحات و تعاریف به‌کاررفته در استانداردهای IEC و ISO در وبگاه‌های <http://www.electropedia.org/>

<http://www.iso.org/obp> قابل دسترسی است.

2- Allotropic

3- International Union of Pure and Applied Chemistry

یادآوری ۲- دو شکل آلوتروپی دیگر با آرایش انباشت لایه‌ای^۱ متفاوت وجود دارد: شش‌وجهی و لوزوجهی.

[منبع: زیربند ۳-۱-۲، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

۳-۳

گرافن دولایه

**bilayer graphene
2LG**

ماده دوبعدی شامل دو لایه گرافن (۱-۳) انباشتی متمایز که روی یکدیگر قرار گرفته‌است.

یادآوری- اگر ماهیت^۲ (طبقه) انباشت لایه‌ای معلوم باشد، می‌توان آن را به‌طور جداگانه مشخص کرد، برای مثال، «گرافن دولایه با انباشت برنال».

[منبع: زیربند ۳-۱-۲، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷- تغییر یافته]

۴-۳

گرافن کم‌لایه

**few-layer graphene
FLG**

ماده دوبعدی شامل سه تا ده لایه گرافن (۱-۳) متمایز که روی یکدیگر انباشت شده‌است.

[منبع: زیربند ۳-۱-۲، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

۵-۳

نانوصفحه گرافن

نانوپلاکت گرافن

**graphene nanoplate
graphene nanoplatelet
GNP**

نانوصفحه‌ای که شامل لایه‌های گرافن (۱-۳) است.

یادآوری- به‌طور معمول GNPs ضخامت بین ۱ nm تا ۳ nm دارند و ابعاد جانبی آن‌ها از حدود ۱۰۰ nm تا ۱۰۰ μm است.

[منبع: زیربند ۳-۱-۲، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

1- Stacking
2- Registry

۶-۳

اندازه جانبی

اندازه پرک

**lateral size
flake size**

<ماده دوبعدی> ابعاد جانبی یک ماده پرکی دوبعدی است.

یادآوری- اگر پرک تقریباً دایره‌ای باشد، این اندازه‌گیری به‌طور معمول با استفاده از قطر دایره‌ای معادل یا اگر دایره‌ای نباشد از طریق اندازه‌گیری x ، y در امتداد و عمود بر بزرگترین سمت انجام می‌شود.

[منبع: زیربند ۳-۱-۲-۱۵، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

۷-۳

گرافن اکسید

**graphene oxide
GO**

گرافن (۱-۳) اصلاح‌شده شیمیایی، تهیه‌شده به‌وسیله اکسایش و لایه‌برداری از گرافیت (۲-۳) که باعث اصلاح گسترده اکسایشی سطوح پایه^۱ می‌شود.

یادآوری- گرافن اکسید یک ماده تک‌لایه با محتوای اکسیژن بالا است که به‌طور معمول با نسبت‌های اتمی C/O تقریباً ۲/۰ است که براساس روش سنتز، مشخصه‌یابی می‌شود.

[منبع: زیربند ۳-۱-۲-۱۳، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

۸-۳

گرافن اکسید کاهش‌یافته

**reduced graphene oxide
rGO**

شکلی از گرافن/اکسید (۷-۳) با مقدار اکسیژن کاهش‌یافته است.

یادآوری ۱- این ماده می‌تواند به‌وسیله روش‌های شیمیایی، حرارتی، ریزموج، فوتوشیمیایی، فوتوحرارتی یا روش‌های میکروبی/باکتریایی یا با لایه‌برداری گرافیت اکسید کاهش‌یافته، تولید شود.

یادآوری ۲- اگر گرافن اکسید به‌طور کامل کاهش یابد، محصول، گرافن (۱-۳) خواهد بود. هرچند، درعمل برخی از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن باقی خواهند ماند و تمام پیوندهای sp^3 به پیکربندی sp^2 باز نمی‌گردد. عوامل کاهش‌دهنده موجب نسبت‌های گوناگون کربن به اکسیژن و ترکیب‌بندی‌های شیمیایی مختلفی در گرافن اکسید کاهش‌یافته می‌شود.

1- Basal planes

یادآوری ۳- گونه‌های متعدد ریخت‌شناسی می‌توانند مانند صفحات کوچک و ساختارهای کرم‌مانند باشند.

[منبع: زیربند ۳-۱-۲-۱۴، استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۱۳-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۷]

۴ کوتاه‌نوشت‌ها

برای اهداف این استاندارد کوتاه‌نوشت‌های زیر کاربرد دارد.

یادآوری - حرف «M» انتهایی (در کوتاه‌نوشت‌ها) که به واژه «میکروسکوپی» اختصاص داده شده‌است، با توجه به شرایط، می‌تواند به‌طور یکسان به‌عنوان «میکروسکوپ» نیز در نظر گرفته شود.

1LG	single-layer graphene	گرافن تک‌لایه
2D	two dimensional	دو بعدی
2LG	bilayer graphene	گرافن دولایه
AFM	atomic force microscopy	میکروسکوپی نیروی اتمی
BET method	Brunauer–Emmett–Teller method	روش BET (برونر-ایمت-تالر)
CVD	chemical vapour deposition	رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار
FLG	few-layer graphene	گرافن کم‌لایه
FWHM	full width at half maximum	پهنای در نصف مقدار بیشینه
GNP	graphene nanoplate or graphene nanoplatelet	نانوصفحه گرافن یا نانوپلاکت (نانوپولک) گرافن
GO	graphene oxide	گرافن اکسید
NMP	1-methyl-2-pyrrolidinone also known as N-methylpyrrolidone	۱-متیل-۲-پیرولیدون که به‌عنوان این-متیل‌پیرولیدون شناخته می‌شود
rGO	reduced graphene oxide	گرافن اکسید کاهش‌یافته
SAED	selected area electron diffraction	پراش الکترونی ناحیه انتخابی
SEM	scanning electron microscopy	میکروسکوپی الکترونی روبشی
TEM	transmission electron microscopy	میکروسکوپی الکترونی عبوری

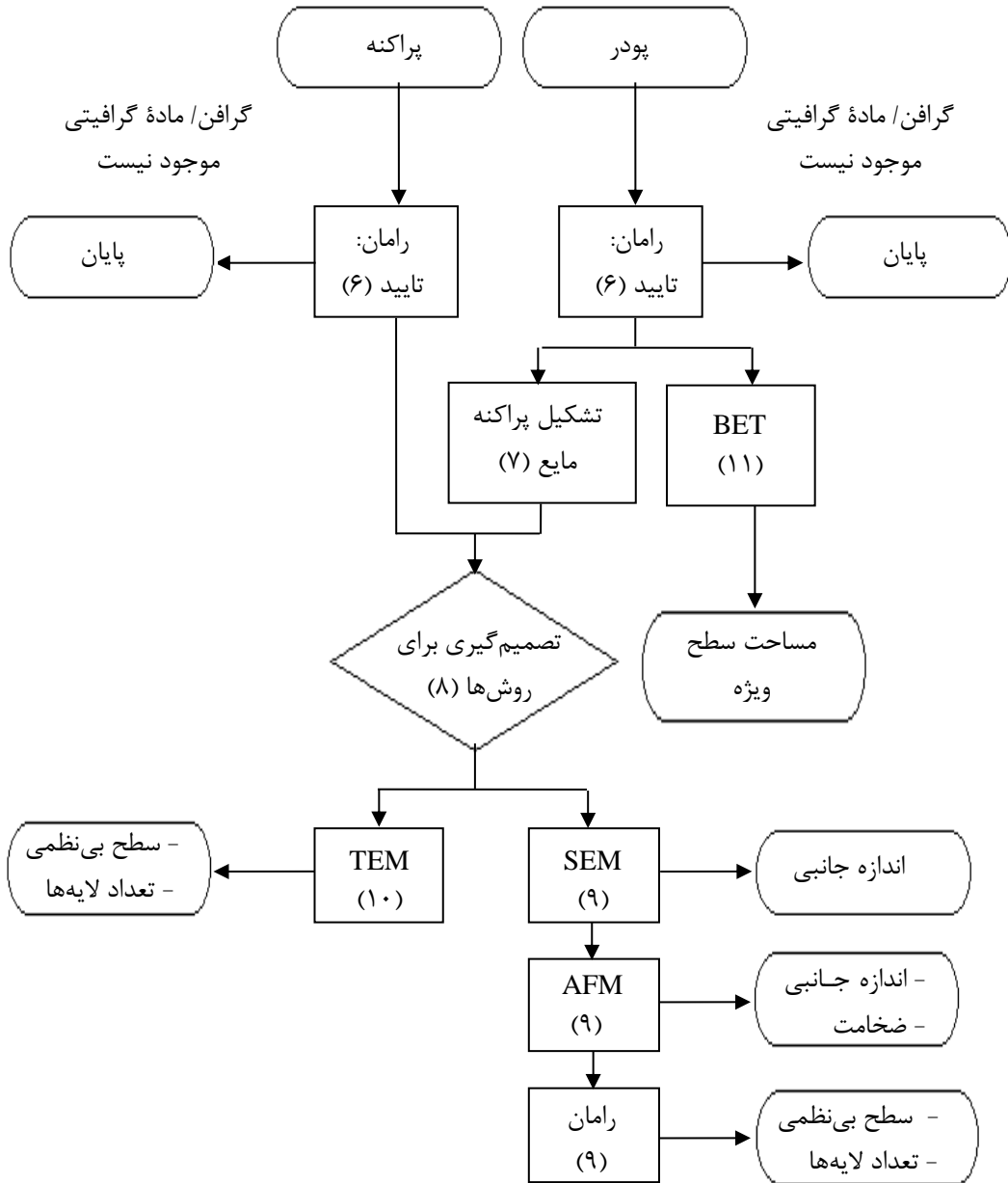
۵ توالی روش‌های اندازه‌گیری

این بند، توالی روش‌های اندازه‌گیری لازم برای موثرترین روش مشخصه‌یابی گرافن، گرافن دولایه، گرافن کم‌لایه و نانوصفحه‌های گرافنی حاصل از پودرها و پراکنه‌های مایع (تعلیق‌ها) را ارائه می‌دهد. در این استاندارد، گرافن، گرافن دولایه، گرافن کم‌لایه و نانوصفحه‌های گرافن به شکل پرک‌هایی با ابعاد جانبی محدود هستند. هرچند،

نمونه‌ها نیز به‌طور معمول حاوی مقادیر قابل توجهی از پرک‌های دارای ضخامت بیش از ده لایه است که طبق تعریف، پرک‌های گرافیت هستند.

پس از بررسی اولیه به‌وسیله طیف‌سنجی رامان و با فرض این‌که نمونه دارای ماهیت گرافن یا گرافیتی است، توصیه می‌شود مشخصه‌یابی دقیق‌تری مدنظر قرار گیرد. بنابراین همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده‌است، مسیرهای مشخصه‌یابی مختلفی امکان‌پذیر است. روش مشخصه‌یابی یا روش‌های مورد استفاده بستگی به زمان و تجهیزات در دسترس و سنجیدنی‌های مورد نیاز کاربر دارد.

یادآوری ۱- از آن‌جایی که پرک‌ها حاصل از یک پودر یا پراکنه مایع هستند، به‌طور معمول قبل از آنالیز نیاز به رسوب روی یک زیرلایه دارند.



یادآوری - اعداد داخل پرانتز به بندهایی اشاره می‌کند که روش اندازه‌گیری در آن بند به تفصیل شرح داده شده‌است.

شکل ۱- مرور کلی بر توالی و فرایند روش‌های اندازه‌گیری مورد استفاده برای تعیین خواص ساختاری گرافن حاصل از یک نمونه پودری یا پراکنه مایع

در ابتدا، همان‌طور که در بند ۶ و پیوست الف شرح داده شده‌است، تعیین کنید که آیا نمونه حاوی گرافن و/یا ماده گرافیتی است، یعنی وجود گرافن دولایه، گرافن کم‌لایه، نانوصفحه‌های گرافن یا گرافیت از طریق انجام آنالیز سریع با استفاده از طیف‌سنجی رامان، مشخص شود. لازم است نمونه به‌صورت پودر، به شکل یک لایه نازک روی یک زیرلایه رسوب داده شده‌باشد، بنابراین اگر پراکنه مایع تامین شده‌باشد، ابتدا لازم است ماده از حلال جدا شود، همان‌طور که در پیوست الف، بند الف-۲ شرح داده شده‌است.

تصمیم بگیرید که از کدام روش‌های مطرح‌شده در بند ۸ استفاده شود. از روش TEM یا تلفیقی از روش‌های SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان برای تعیین توزیع اندازه‌های جانبی پرک و ارتباط با ضخامت پرک استفاده کنید. برای این مرحله، به پرک‌های به‌وضوح جداشده، روی یک زیرلایه موردنیاز است. برای آماده‌سازی این نمونه‌ها با رسوب، ابتدا به یک پراکنه مایع نیاز است، بنابراین، همان‌طور که در بند ۷ توضیح داده شده‌است، اگر ماده به‌شکل پودر تهیه شده‌باشد، قبل از رسوب‌گذاری بعدی روی یک زیرلایه مناسب با نمونه، طبق روش‌های اجرایی که در پیوست‌های ب و پ شرح داده شده‌است، به یک پراکنش در یک حلال مناسب نیاز است.

در صورت استفاده از روش TEM (به بند ۱۰ مراجعه شود)، نمونه را روی یک توری نگهدارنده TEM مطابق روش مطرح‌شده در پیوست پ، بند پ-۲، آماده کنید، در غیر این‌صورت مطابق پیوست ب، بند ب-۲، نمونه را روی سیلیکون دی‌اکسید روی زیرلایه سیلیکون آماده کنید. سپس از میکروسکوپ نوری برای یک بررسی سریع کیفیت به‌منظور تعیین این‌که آیا نمونه بیش از حد کلوخه‌ای شده‌است و بنابراین نمی‌توان آن را به‌درستی اندازه‌گیری کرد، استفاده کنید. آماده‌سازی نمونه را تا زمان ایجاد رسوب یکنواخت ماده بر سطح زیرلایه، بهینه کنید. سپس تلفیقی از اندازه‌گیری‌های SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان (به بند ۹ و پیوست ب مراجعه شود) یا روش TEM (به بند ۱۰ و پیوست پ مراجعه شود) انجام دهید. توصیه می‌شود روش‌های SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان به‌صورت تلفیقی و نه به‌صورت جداگانه مورد استفاده قرار گیرد تا سنجیدنی‌های ارائه‌شده در شکل ۱، تعیین شوند.

در صورت لزوم، از روش BET برای تعیین مساحت سطح ویژه پودر استفاده کنید (به بند ۱۱ و پیوست ث مراجعه شود).

همان‌طور که در بند ۱۲ و پیوست ت مورد بحث قرار گرفته‌است، هنگامی که همه اندازه‌گیری‌های لازم انجام شد، میانه اندازه جانبی پرک، دامنه اندازه پرک‌ها، کسر عددی گرافن تک‌لایه و کسر عددی گرافن کم‌لایه را محاسبه کنید. در این‌جا، کسر عددی، کسر تعداد گرافن یا گرافن کم‌لایه بر تعداد کل پرک‌ها است که می‌تواند به‌صورت درصد نیز بیان شود.

یادآوری ۲- فرض بر این است که نمونه شامل گرافن/گرافن دولایه/گرافن کم‌لایه/گرافیت است. اگر شیمی نمونه‌ها متفاوت باشد، به‌عنوان مثال دارای گرافن اکسید یا گرافن عامل‌دار شده باشد، این نمونه نتایج طیف‌سنجی رامانی مشابه با آنچه در این استاندارد شرح داده شده، ایجاد نمی‌کند. هرچند، مشخصه‌یابی میکروسکوپ نوری، SEM و AFM ابعاد و ضخامت جانبی (اما نه تعداد لایه‌ها) هنوز هم می‌تواند روی این مواد اعمال شود.

یادآوری ۳- در حال حاضر هیچ روش کمی یا استاندارد شده‌ای برای تعیین مساحت سطح ویژه ماده گرافیتی هنگامی که نمونه در شکل پراکنه مایع یا حاصل از آن قرار دارد، وجود ندارد.

۶ آزمون سریع ماده گرافیتی با استفاده از طیف‌سنجی رامان

ابتدا، نمونه را به‌صورت پودر روی یک زیرلایه رسوب داده‌شده، با استفاده از طیف‌سنجی رامان برای تعیین این‌که آیا نمونه ارائه‌شده، حاوی گرافن و/یا ماده گرافیتی است یا خیر، آزمون کنید. این آزمون می‌تواند اطلاعات

کیفی در مورد خواص ساختاری ماده، از جمله سطح بی‌نظمی و ابعاد پرک‌ها را نیز ارائه دهد. اگر نمونه در پراکنه مایع ارائه می‌شود، مایع را از پراکنه جدا و سپس نمونه را به صورت پودر آنالیز کنید.

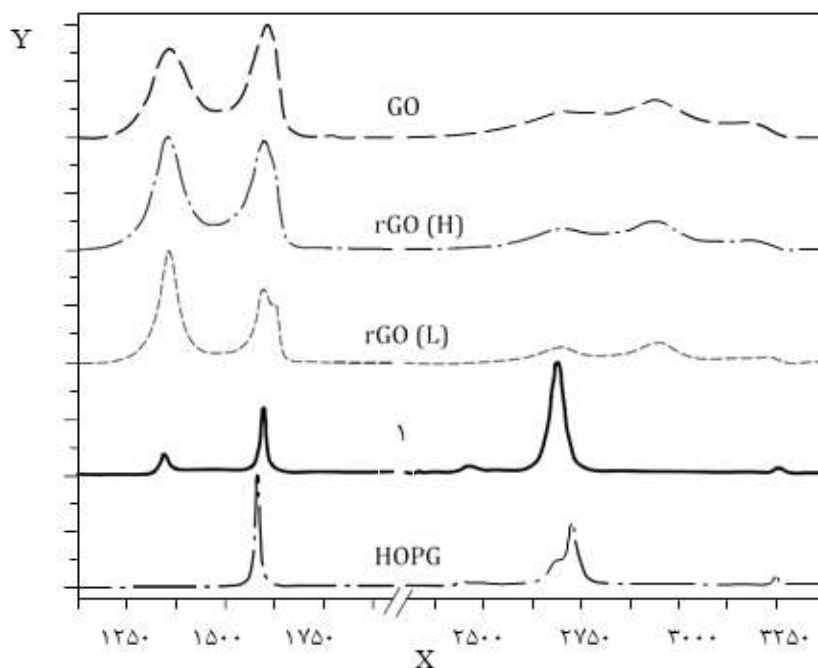
برای این مرحله از آنالیز طیف‌سنجی سریع رامان، یک لایه نازک از پودر موردنیاز است. در صورتی که پودر تهیه شده باشد، توصیه می‌شود مقدار قابل توجهی از نمونه روی نوار چسب، محکم شود (به پیوست الف، بند الف-۲ مراجعه شود) به طوری که فقط پرک‌ها به جای زیرلایه آنالیز شوند.

پروتکل اندازه‌گیری و روش تهیه نمونه در پیوست الف شرح داده شده است.

همان‌طور که در طیف گرافن در شکل ۲ نشان داده شده است، توصیه می‌شود برای تأیید وجود ماده گرافیتی، یک تیزی (پهنا در نصف مقدار بیشینه (FWHM) کمتر از 30 cm^{-1}) در پیک^۱ (قله) G تقریباً 1580 cm^{-1} و یک پیک $2D$ ^۲ (گاهی به عنوان پیک G' در نظر گرفته می‌شود) تقریباً 2700 cm^{-1} به طور مداوم در طیف‌های رامان مشاهده شود. اگر شکل پیک شدید متقارن لورنتسی^۳ برای پیک $2D$ با شدت نزدیک یا بیشتر از پیک G یافت شود، این نشان می‌دهد که نمونه می‌تواند حاوی گرافن تک‌لایه باشد. هرچند، پرک‌های گرافنی کم‌لایه‌ای بازتابش شده^۴ که روی هم قرار گرفته است، می‌توانند یک پیک رامان $2D$ را نیز نشان دهند. اگر پیک $2D$ متقارن نباشد، این نشان می‌دهد که پرک‌های کم‌لایه وجود دارد. در پیک $2D$ یک شانه برجسته نشان‌دهنده ماده لایه‌شده با ضخامت بیش از ده لایه گرافن (یعنی گرافیت) است. اگر پیک‌های G و $2D$ وجود نداشته باشند، مشخصه‌یابی بیشتری لازم نیست، زیرا نمونه حاوی گرافن یا گرافیت نیست، هرچند توصیه می‌شود یک نسبت مطلوب از سیگنال پیک رامان به نوفه پس زمینه (S/N) ایجاد شود. قبل از اینکه بتوان این نتیجه‌گیری را انجام داد، برای جزئیات مثال به پیوست الف مراجعه شود. به منظور بهبود نسبت S/N ، برای داده‌برداری^۵ می‌توان از زمان‌های طولانی‌تری و یا از میانگین‌گیری روبش‌های متعدد با زمان‌های کوتاه، استفاده کرد.

اگر گرافن عامل‌دار شده یا گرافن اکسید وجود داشته باشد، طیف‌سنجی رامان پیک‌های D و G را نشان می‌دهد، اما لزوماً پیک $2D$ نیست و پیک‌های D و G مقادیر پهنا در نصف مقدار بیشینه‌ای بسیار بزرگ‌تر ($< 30 \text{ cm}^{-1}$) از حد انتظار برای گرافن خواهند داشت. در این جا توصیه می‌شود، مشخصه‌یابی شیمیایی تکمیلی برای تعیین محتوای اکسیژن و سایر اجزاء انجام شود که در صورت بالا بودن میزان این اجزاء، به این معنی است که ماده خارج از هدف و دامنه کاربرد این استاندارد است.

1- Peak
2- Secondary D peak
3- Lorentzian
4- Restacked
5- Acquisition



راهنما:

X	جابه‌جایی رامان، cm^{-1}
Y	شدت نرمال‌شده، یکه‌های دلخواه
۱	گرافن

شکل ۲- مثالی از طیف رامان گرافیت پیرولیتیک با جهت‌گیری بالا (HOPG)^۱، گرافن، گرافن اکسید کاهش‌یافته با محتوای اکسیژن کمتر [rGO(L)]، گرافن اکسید کاهش‌یافته با محتوای اکسیژن بالاتر [rGO(H)] و گرافن اکسید (GO)

توصیه می‌شود این مرحله با فرایندهایی که بعداً برای اندازه‌گیری پرک‌های مجزا با روش AFM و طیف‌سنجی رامان (در بند ۹ و پیوست ب شرح داده شده‌است) پس از آماده‌سازی بیشتر نمونه استفاده می‌شوند، اشتباه گرفته نشود.

یادآوری ۱- نوار چسب برای جلوگیری از حرکت پودر به دلایل بهداشتی و ایمنی و همچنین جلوگیری از جذب الکترواستاتیک احتمالی و آلودگی عدسی تعیین شده‌است.

یادآوری ۲- مشخصه‌یابی شیمیایی گرافن از جمله آنالیز گرم‌وزن‌سنجی (TGA)^۲ و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)^۳ در یک استاندارد ISO دیگری که در زمان انتشار این استاندارد در دست تدوین است، به تفصیل شرح داده خواهد شد.

یادآوری ۳- روش‌های دیگری مانند پراش پرتو ایکس (XRD) می‌تواند برای تعیین وجود ماده گرافیتی استفاده شود. طیف‌سنجی رامان در این‌جا به‌عنوان یک مرحله تأیید سریع استفاده می‌شود، زیرا طیف‌سنجی رامان برای آنالیز دقیق پرک‌های مجزا نیز موردنیاز است (به بند ۹ مراجعه شود).

1- Highly Oriented Pyrolytic Graphite
2- Thermogravimetric
3- X-ray Photoelectron Spectroscopy

۷ آماده‌سازی پراکنه مایع

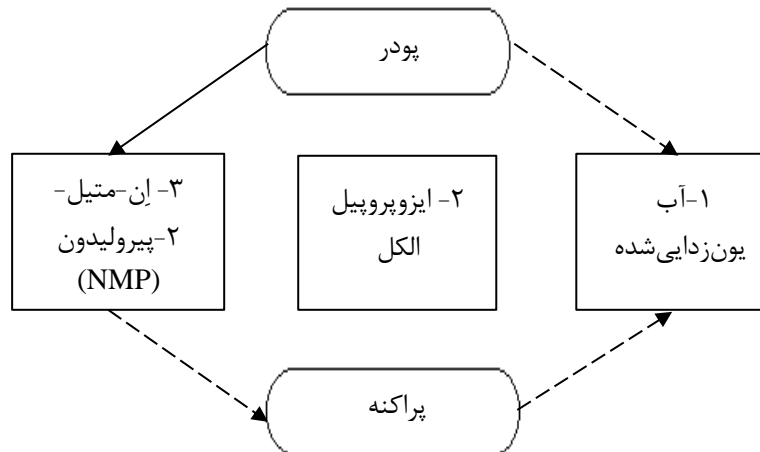
۱-۷ کلیات

توصیه می‌شود برای مشخصه‌یابی بیشتر و دقیق‌تر نمونه، پرک‌ها به‌گونه‌ای آماده شوند که روی یک زیرلایه جدا شوند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده‌است، این امکان فراهم می‌شود تا مراحل مشخصه‌یابی بعدی با استفاده از تلفیقی از روش‌های SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان با نمونه‌ای از سیلیکون دی‌اکسید روی زیرلایه سیلیکونی یا روش TEM با نمونه روی توری TEM انجام شود. برای آماده‌سازی پرک‌ها روی یک زیرلایه، ابتدا به یک پراکنه مایع نیاز است، بنابراین اگر ماده به‌صورت پودر تهیه شود، نیاز به پراکنش در یک حلال مناسب دارد.

۲-۷ آماده‌سازی پراکنه با غلظت مناسب

۱-۲-۷ نمونه‌های پودری

پودر را در یک حلال پخش کنید تا غلظت تقریباً 0.1 mg/ml به‌دست آید. توصیه می‌شود مناسب بودن حلال از طریق مشاهده میزان و سرعت ته‌نشین شدن ماده، در صورت وجود، تعیین شود. تعدادی حلال مختلف وجود دارد که می‌توان از آن‌ها استفاده کرد. از حلالی استفاده کنید که پودر را پراکنده می‌کند و امکان می‌دهد پرک‌ها با کمینه باقی‌مانده ناخواسته روی سطح مشخص شوند. ترتیب اولویت سه حلال در شکل ۳ ارائه شده‌است.



یادآوری - ترتیب اولویت حلال مورد استفاده مشخص شده‌است.

شکل ۳- نمودارگردشی برای ایجاد یک پراکنه

ابتدا سعی کنید پودر در آب یون‌زدایی شده پخش شود. مایع و پودر را در یک ویال یا بطری شیشه‌ای قرار دهید و هم‌زده شود. پراکنه را حداکثر تا ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت^۱ رومیزی با فرکانس ۳۰ kHz تا ۴۰ kHz با

1- Ultrasonic

صوت، آماده‌سازی^۱ کنید. زمان آماده‌سازی با صوت^۲ طولانی‌تر می‌تواند باعث تغییراتی در خواص ساختاری، از جمله بریدگی صفحه پایه (کاهش اندازه جانبی) و لایه‌برداری بیشتر (کاهش ضخامت/تعداد لایه) شود. پراکنه را در مدت چند دقیقه مشاهده کنید. اگر مقدار قابل توجهی ته‌نشینی رخ داد و به سرعت رخ داد، روش اجرایی را با استفاده از یک حلال دیگر تکرار کنید.

اگر آب یون‌زدایی‌شده، ماده را پراکنده نکند، توصیه می‌شود از ایزوپروپانول به‌عنوان حلال با استفاده از همان روش استفاده شود. اگر ایزوپروپانول نیز پراکنه ایجاد نکند، توصیه می‌شود از این-متیل‌پیرولیدون به‌عنوان حلال استفاده شود، زیرا گرافن به‌خوبی در آن پخش می‌شود. هرچند، نقطه جوش بالای این-متیل‌پیرولیدون (۲۰۳ °C)، می‌تواند بر نتایج مشخصه‌یابی به شکل باقی‌مانده حلال تأثیر بگذارد.

رسوب ماده روی یک زیرلایه در بندهای ۹ و ۱۰ و به‌ویژه در پیوست‌های ب و پ به تفصیل ارائه شده‌است.

به‌طور معمول، پرک‌های گرافن فقط در صورتی در آب یون‌زدایی‌شده پراکنده می‌شوند که یک عامل تثبیت‌کننده، مانند یک ماده سطح‌فعال، به‌عنوان بخشی از فرایند تولید وجود داشته باشد. هرچند، ضروری است توجه شود که استفاده قابل توجه از سطح‌فعال‌ها می‌تواند بر شرایط نمونه و اندازه‌گیری بعدی مواد تأثیر بگذارد، به مثال‌های پیوست ب، بند ب-۲ مراجعه شود.

استفاده مقدار قابل توجهی از فرایند فراصوت برای پراکنده‌کردن ماده می‌تواند باعث بریدگی پرک شود و بنابراین بر نتایج مشخصه‌یابی ساختاری به‌دست آمده برای نمونه، تأثیر می‌گذارد. توصیه می‌شود دامنه نوسان (به‌طور معمول به‌عنوان توان بیان می‌شود) و مدت‌زمان فرایند فراصوت برای پراکنده کردن پرک‌ها در حد کمینه موردنیاز، نگه داشته‌شود. اگر در پرک بریدگی رخ دهد، می‌توان برای بررسی این موضوع، اندازه‌گیری اندازه پرک به‌عنوان تابعی از دامنه نوسان و مدت زمان فرایند فراصوت را مقایسه و در صورت لزوم، شرایط آماده‌سازی با صوت را بهینه‌سازی کرد.

یادآوری - استاندارد ISO/TS 22107 راهنمایی کلی در مورد تعریف قابلیت پراکنه ارائه می‌دهد و به فرآوری و وضعیت پراکنه نهایی به‌دست آمده می‌پردازد.

۲-۲-۷ نمونه‌های قبلی موجود در یک پراکنه

اگر نمونه از قبل به‌صورت پراکنه تهیه شده‌باشد، توصیه می‌شود این نمونه با استفاده از همان حلال در حدود ۰/۱ mg/ml رقیق شود. هرچند، اگر حلال یک ترکیب آب/ماده سطح‌فعال باشد، توصیه می‌شود رقیق‌سازی با استفاده از آب یون‌زدایی‌شده، برای کاهش میزان ماده سطح‌فعال انجام شود.

یادآوری - در مواردی که غلظت پراکنه تهیه‌شده، شناخته‌شده نباشد، نیاز است تا رقیق‌سازی تقریبی باشد. این غلظت برای تولید پرک‌های پراکنده در محلول و پرک‌های مجزا روی زیرلایه انتخاب می‌شود.

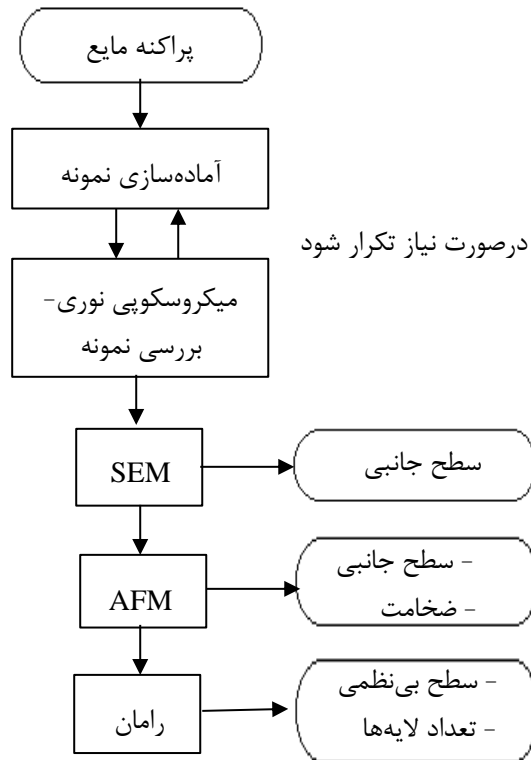
1- Sonicate
2- Sonication

۸ تعیین روش‌ها

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده‌است، برای مشخصه‌یابی دقیق، دو مسیر مشخصه‌یابی امکان دارد. تعیین این‌که آیا اندازه‌گیری‌های تلفیقی SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان (به بند ۹ و پیوست ب مراجعه شود) یا از TEM استفاده شود (به بند ۱۰ و پیوست پ مراجعه شود). برای نمونه‌های پودری، روش BET برای تعیین مساحت سطح ویژه، همان‌طور که در بند ۱۱ و پیوست ث شرح داده شده‌است، می‌تواند استفاده شود. هر کدام از روش یا روش‌هایی که استفاده می‌شود، به زمان، تجهیزات موجود و سنجیدنی‌های موردنیاز کاربر بستگی دارد. همان‌طور که در بند ۷، دقیق شرح داده شده‌است، برای هر کدام از روش‌های میکروسکوپی، ابتدا باید نمونه‌ها به‌صورت پراکنه آماده شوند و سپس روی زیرلایه مناسب که در پیوست ب، بند ب-۲ یا پیوست پ، بند پ-۲ موردبحث قرار گرفته‌است، رسوب داده‌شوند.

۹ مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از روش میکروسکوپی نوری، SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان

این بند جزئیات توالی اندازه‌گیری‌ها را برای تعیین ابعاد پرک جانبی، ضخامت پرک وابسته، سطح بی‌نظمی و تعداد لایه‌های گرافن با استفاده از تلفیقی از روش‌های SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان ارائه می‌دهد. از این روش‌ها به ترتیبی که در شکل ۴ ارائه شده‌است، استفاده کنید.



شکل ۴- نمودار جریان و فرایند تصمیم‌گیری برای تعیین محدوده ابعاد جانبی، ضخامت پرک‌ها، تعداد لایه‌ها و سطح بی‌نظمی

توصیه می‌شود ابتدا نمونه از پراکنه مایع تهیه شده و روی زیرلایه مناسب قرار گیرد. برای بررسی آماده‌سازی نمونه از میکروسکوپ نوری استفاده شود. همان‌طور که در شکل ۴ توضیح داده شده‌است، هنگامی که یک نمونه مناسب تولید شد، از روش‌های SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان برای مشخصه‌یابی نمونه و آنالیز نتایج استخراج شده از سنجیدنی‌ها استفاده کنید.

روش‌های آماده‌سازی نمونه، پروتکل‌های اندازه‌گیری و تحلیل داده‌ها در پیوست ب ارائه شده‌است.

یادآوری ۱- اندازه‌گیری‌های SEM روی زیرلایه متفاوتی انجام می‌شود و از پرک‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری‌های AFM و طیف‌سنجی رامان استفاده می‌شود.

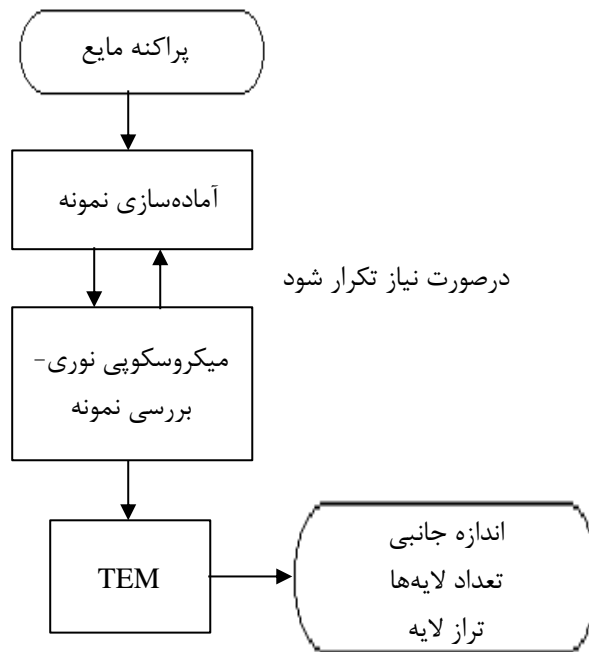
یادآوری ۲- استاندارد ISO 19749 راهنمایی برای اندازه‌گیری اندازه و توزیع شکل نانوذرات از جمله اصول کلی، آماده‌سازی نمونه، کیفیت روش SEM، داده‌برداری تصویر، آنالیز ذره و داده را ارائه می‌دهد.

۱۰ مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از TEM

در میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یک باریکه پرنرژی از الکترون‌ها از یک نمونه شفاف الکترونی نازک در یک محیط خلأ بالا عبور داده می‌شود.

روش TEM را می‌توان برای تعیین اندازه جانبی و تعداد لایه‌ها در پرک‌ها و همچنین هم‌ترازی لایه‌ها از طریق تباین پراش تصویربرداری TEM، تصویربرداری با توان تفکیک^۱ شبکه و پراش الکترونی ناحیه انتخابی (SAED)^۲ استفاده کرد که با بیشتر دستگاه‌های جدید TEM قابل دستیابی است. توجه شود که برای پرک‌های لایه‌برداری شده فاز مایع، وجود مواد سطح‌فعال و آلودگی‌های متداول ناشی از محیط (Cl و Na, Si, O, C, H) می‌تواند در تصویربرداری مشکل ایجاد کند.

توصیه می‌شود کاربران برای اطلاعات مفید در مورد تنظیم دستگاه و آنالیز ذره از استاندارد ملی ایران شماره ۲۲۸۹۳: سال ۱۳۹۹ [۳] استفاده کنند.



شکل ۵- نمودارگردشی برای TEM برای تعیین اندازه جانبی، تعداد لایه‌ها و هم‌ترازی لایه

برای تعیین اندازه جانبی، تعداد لایه‌ها و هم‌ترازی لایه پرک‌های مختلف، به ترتیب از عملیاتی مطابق شکل ۵ پیروی شود. توصیه می‌شود پرک‌ها روی یک توری TEM مناسب از یک پراکنه رسوب داده شوند. قبل از آنالیز در TEM، توصیه می‌شود از میکروسکوپ نوری برای بررسی آماده‌سازی نمونه و موقعیت پرک‌ها استفاده شود. پس از TEM، توصیه می‌شود داده‌ها برای تعیین سنجیدنی‌های موردنیاز آنالیز شوند.

روش آماده‌سازی نمونه، پروتکل اندازه‌گیری و روش تحلیل داده‌ها در پیوست پ به تفصیل ارائه شده‌است.

1- Resolution
2- Selected Area Electron Diffraction

۱۱ تعیین مساحت سطح با استفاده از روش BET

روش BET (برونر-ایمت - تلر) کل مساحت سطح ویژه پودرهای پراکنده را با اندازه‌گیری مقدار گاز بر جذب شده فیزیکی تعیین می‌کند. در این روش از مدل ارائه شده توسط برونر، ایمت و تلر برای تفسیر بر جذب‌های هم‌دمای گاز استفاده می‌شود. از روش BET برای تعیین مساحت سطح ویژه یک نمونه پودری استفاده کنید. روش تهیه نمونه، پروتکل اندازه‌گیری و روش اجرایی تحلیل داده‌ها در پیوست ت به تفصیل ارائه شده است.

۱۲ اندازه جانبی گرافن و محاسبه کسر عددی

داده‌های تولید شده از مشخصه‌یابی ابعادی آنالیز شود. میانه اندازه جانبی پرک، محدوده اندازه‌های پرک، کسر عددی گرافن تک‌لایه و گرافن کم‌لایه محاسبه و گزارش شود که کدام روش‌ها برای انجام این اندازه‌گیری‌ها استفاده شوند. روشی برای محاسبه این داده‌ها در پیوست ت ارائه شده است.

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

آزمون سریع برای ماده گرافیتی با استفاده از طیف‌سنجی رامان

الف-۱ کلیات

این پیوست مراحل احتمالی آماده‌سازی نمونه و پروتکل اندازه‌گیری را برای آزمون سریع برای تأیید وجود گرافن، گرافن دولایه، نانوصفحه‌های گرافن و/یا گرافیت با استفاده از طیف‌سنجی رامان شرح می‌دهد.

الف-۲ آماده‌سازی نمونه

الف-۲-۱ آماده‌سازی نمونه از پراکنه مایع

الف- در کیت فیلتراسیون خلأ، برای اطمینان از این که اکثر پرک‌های کوچکتر روی غشا باقی می‌ماند، از غشایی با اندازه منافذ کمتر از $0.2 \mu\text{m}$ استفاده کنید.

۱- نیاز است ماده غشا با خلأ مورد استفاده برای پراکنه سازگاری داشته باشد.

۲- توصیه می‌شود غشاهای آلومینا یا سلولزی برای خلأ‌های متداول گرافن مانند آب، ایزوپروپانول یا این-متیل‌پیرولیدون استفاده شوند.

ب- توصیه می‌شود برای مرحله فیلتراسیون خلأ، فشار 100 mbar ~ به کار برده شود.

پ- در پایان فرایند، ماده خشک‌شده را روی فیلتر به‌عنوان یک فیلم گرافن روی پایه یا حالت خودایستا جمع‌آوری کنید.

توصیه می‌شود ضخامت فیلم تولیدشده حداقل $1 \mu\text{m}$ باشد تا یک سیگنال رامان قوی در طی اندازه‌گیری بعدی فراهم شود و بنابراین غلظت بالای کافی یا مقدار پراکنه کافی برای تهیه فیلمی که قابل بررسی باشد، مورد نیاز است.

یادآوری- اگر سیگنال ماده به اندازه کافی بالا نباشد تا آنالیز بند الف-۳ انجام شود، نیازی به اندازه‌گیری درست ضخامت فیلم نیست، بنابراین فیلم به اندازه کافی ضخیم نیست.

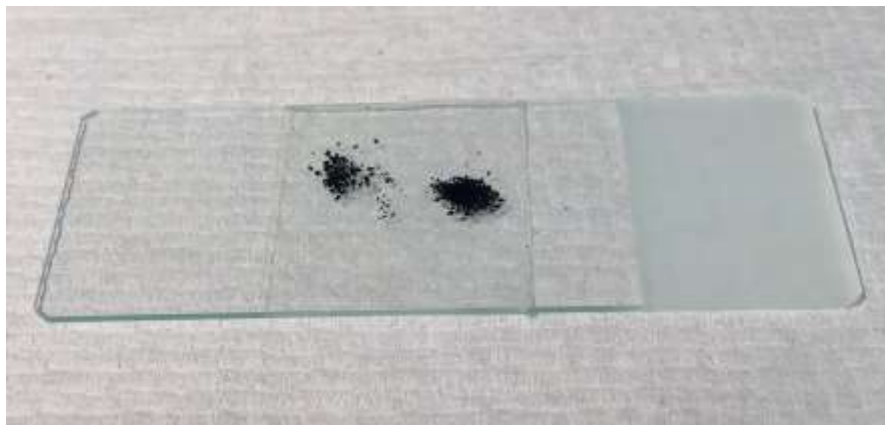
الف-۲-۲ آماده‌سازی نمونه از شکل پودری

الف- قبل از بررسی یک نمونه پودری از نانواشیاء، توصیه می‌شود ارزیابی مناسب ریسک انجام شود و کنترل‌های مهندسی مورد نیاز، تجهیزات حفاظت فردی و فرایندهای ایمنی به کار گرفته شود.

ب- نوار چسب دوطرفه را روی یک لام تمیز میکروسکوپ قرار دهید.

پ- مقدار کمی از پودر را روی نوار چسب رسوب دهید و با یک کاردک به آرامی فشرده کنید تا از چسبندگی اطمینان حاصل شود. نوار چسب، برای جلوگیری از حرکت پودر به دلایل بهداشتی و ایمنی و جلوگیری از جذب الکترواستاتیکی احتمالی پودر به عدسی میکروسکوپ و در نتیجه آلودگی عدسی، تعیین شده است. برای ارزیابی یکنواختی، ماده را می توان بیش از یک قسمت از پیمانه (به عنوان مثال بالا، وسط و پایین ظرف) جمع آوری و آماده سازی کرد. هرچند که این مرحله برای آنالیز سریع است، یک نمونه تک کافی است.

ت- هنگامی که ماده روی نوار چسب محکم شد، توصیه می شود ماده اضافی و غیرایمن با ضربه زدن عمودی روی اسلاید میکروسکوپ حذف شود. توصیه می شود برای جلوگیری از برخاستن گردوغبار، ماده روی دستمال کاغذی مرطوب جمع آوری شود. یک مثال در شکل الف-۱ نشان داده شده است. همان طور که در بالا توضیح داده شد و در شکل الف-۱ نشان داده شده است، توصیه می شود ماده کافی برای ایجاد یک سیگنال قوی رامان رسوب داده شود. اگر سیگنالی از زیرلایه مشاهده شد، توصیه می شود ماده بیشتری رسوب داده شود.



شکل الف-۱- عکس پودر حاوی گرافن رسوب داده شده روی نوار چسب

یادآوری- یک روش جایگزین برای آماده سازی نمونه، فشرده کردن پودر به شکل یک قرص است.

الف- ۳ روش

توصیه می شود طیف سنجی رامان در یک هندسه پس پراکندگی^۱ ترجیحاً با عدسی شیئی ۵۰ برابر یا ۱۰۰ برابر ($NA \geq 0.75$)^۲ انجام شود. توصیه می شود سامانه قبل از اندازه گیری ها با استفاده از بهترین روش کاربر کالیبره شود. توصیه می شود از لیزر تحریک قرمز (به طور معمول ۶۳۳ nm) یا سبز (به طور معمول ۵۳۲ nm یا ۵۱۴ nm) استفاده شود. موقعیت های برخی از پیک های مشاهده شده بسته به طول موج لیزر تحریک، در موقعیت های طیفی متفاوتی خواهد بود.

1- Backscattering

2- Numerical aperture

توصیه می‌شود محدوده طیفی طوری انتخاب شود که خطوط رامان مربوط به آن [باند D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)، باند G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)، باند 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$)] و پهنای مرتبط را شامل شود، به‌عنوان مثال از 1200 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} باشد.

پس از تعیین محل اندازه‌گیری با کمک میکروسکوپ نوری، موقعیت کانونی Z را به‌گونه‌ای تنظیم کنید که سطح پودر در کانون باشد. یک اندازه‌گیری طیف‌سنجی رامان تک را با توان لیزر فرودی کمتر از ۱ mW با نوردهی ۵ s تا ۱۰ s و دو تجمع^۱ روی نمونه انجام دهید تا آسیب به نمونه کمینه شود. توصیه می‌شود در این طیف‌سنجی، نسبت شدت پیک رامان به نوفه پس‌زمینه (S/N) حداقل ۱۰، قرار داده شود. در غیر این‌صورت، می‌توان از زمان اندازه‌گیری طولانی‌تری برای افزایش نسبت S/N، استفاده کرد.

توصیه می‌شود اندازه‌گیری‌ها حداقل از سه ناحیه مختلف نمونه انجام شود تا تغییرات موضعی در نمونه تشخیص داده شود، زیرا به‌طور کلی ماده به شکل انبوهه است.

توصیه می‌شود برای تایید وجود گرافن و/یا گرافیت، یک پیک G تیز (کمتر از 30 cm^{-1} پهنای در نصف مقدار بیشینه) $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ و یک پیک 2D، $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ به‌طور مداوم در طیف رامان مشاهده شود. اگر یک شکل پیک لورنتسی متقارن شدید برای پیک 2D با شدت نزدیک یا بیشتر از پیک G یافت شود، این نشان می‌دهد که نمونه حاوی گرافن تک‌لایه است. هرچند، پرک‌های گرافن کم‌لایه^۲ بازتابش شده می‌توانند یک پیک 2D رامان را فراهم کنند. اگر پیک متقارن نباشد، نشان می‌دهد که چندین لایه وجود دارد. یک شانه برجسته^۳ در پیک 2D نشان‌دهنده ماده لایه‌ای با ضخامت بیش از ده لایه گرافن (یعنی گرافیت) است. اگر پیک‌های G و 2D وجود نداشته باشند، نیازی به مشخصه‌یابی بیشتر نیست، زیرا نمونه حاوی گرافن یا گرافیت نیست، هرچند، توصیه می‌شود قبل از این نتیجه‌گیری نسبت S/N کافی، ایجاد شود.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، اندازه‌گیری پودرهای حاوی ماده گرافیتی نیز به‌طور معمول یک پیک D را تقریباً 1350 cm^{-1} نشان می‌دهد که به‌دلیل لایه‌های پرکی که نوار D را فعال می‌کند و همچنین نقص‌های صفحه پایه است. بنابراین نسبت شدت پیک D نسبت به پیک G (I_D/I_G) با اندازه‌گیری جانبی پرک‌ها مرتبط است که به‌طور معمول با یک نسبت بزرگتر، پرک‌هایی با ابعاد جانبی کوچکتر را نشان می‌دهد. نسبت I_D/I_G را اندازه‌گیری کنید و با نتایج روش‌های مشخصه‌یابی بعدی که از این پس استفاده می‌شوند، مطابق نمودارگردشی نشان داده‌شده در شکل ۱، مقایسه کنید.

یادآوری - اگر گرافن عامل‌دار یا گرافن اکسید وجود داشته‌باشد، طیف‌سنجی رامان، پیک‌های D و G را نشان می‌دهد، اما لزوماً پیک 2D نیست و پیک‌های D و G مقادیر پهنای در نصف مقدار بیشینه بسیار بزرگ‌تری ($< 30 \text{ cm}^{-1}$) از حد انتظار دارند، برای مثال به مراجع [۵] و [۶] مراجعه شود. هرچند، سایر مواد کربنی نیز می‌توانند این پیک‌ها را داشته‌باشند، بنابراین توصیه می‌شود که مشخصه‌یابی شیمیایی به‌طور جداگانه انجام شود.

1- Accumulation
2- Prominent shoulder

پیوست ب

(آگاهی‌دهنده)

پروتکل مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان

ب-۱ کلیات

این پیوست مجموعه‌ای از پروتکل‌های اندازه‌گیری را برای تعیین اندازه جانبی پرک با استفاده از SEM، اندازه جانبی پرک و ضخامت با استفاده از AFM و سطح بی‌نظمی و تعداد لایه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی رامان شرح می‌دهد. توصیه می‌شود آماده‌سازی نمونه طبق جزئیات بند ب-۲ پیش از آنالیز، همان‌طور که در بندهای ب-۳ تا ب-۵ شرح داده شده‌است، انجام شود.

ب-۲ آماده‌سازی نمونه

ب-۲-۱ روش قطره‌چکانی برای SEM، AFM و طیف‌سنجی رامان

برای فراهم کردن اندازه‌گیری ابعاد پرک برای چندین پرک با استفاده از میکروسکوپ نوری، SEM، AFM یا طیف‌سنجی رامان، توصیه می‌شود پراکنه آماده‌شده روی دو نوع زیرلایه، یک زیرلایه برای SEM و یک زیرلایه برای AFM و طیف‌سنجی رامان رسوب داده شود.

توصیه می‌شود برای SEM، یک ویفر سیلیکونی با یک اکسید خالص نازک به‌عنوان زیرلایه استفاده شود. توصیه می‌شود اکسید به اندازه کافی نازک باشد تا از رسانایی خوب اطمینان حاصل شود و در هنگام تصویربرداری با استفاده از SEM از شارژ شدن، جلوگیری کند. توصیه می‌شود برای AFM و طیف‌سنجی رامان، یک ویفر سیلیکونی با یک لایه سیلیکون دی‌اکسید با ضخامت 5 ± 300 nm یا 5 ± 90 nm استفاده شود تا تباین^۱ نوری بین پرک‌ها و زیرلایه بیشینه شود.

توصیه می‌شود برای هر سه روش، پرک‌ها طوری رسوب داده شوند که بخش قابل‌توجهی از آن‌ها از یکدیگر جدا شوند. توصیه می‌شود برای طیف‌سنجی رامان، یک پرک فقط در صورتی آنالیز شود که با فاصله تقریباً $1 \mu\text{m}$ به وضوح از دیگری جدا شده باشد. این روش برای جلوگیری از آنالیز بیش از یک پرک در یک زمان به‌وسیله باریکه نوری است.

روش اجرایی رسوب‌گذاری به شرح زیر است.

الف- همان‌طور که در بند ۷ توضیح داده شده‌است، یک پراکنه پایدار آماده کنید.

ب- همان‌طور که در پیوست ث توضیح داده شده‌است، توصیه می‌شود زیرلایه را تمیز کنید.

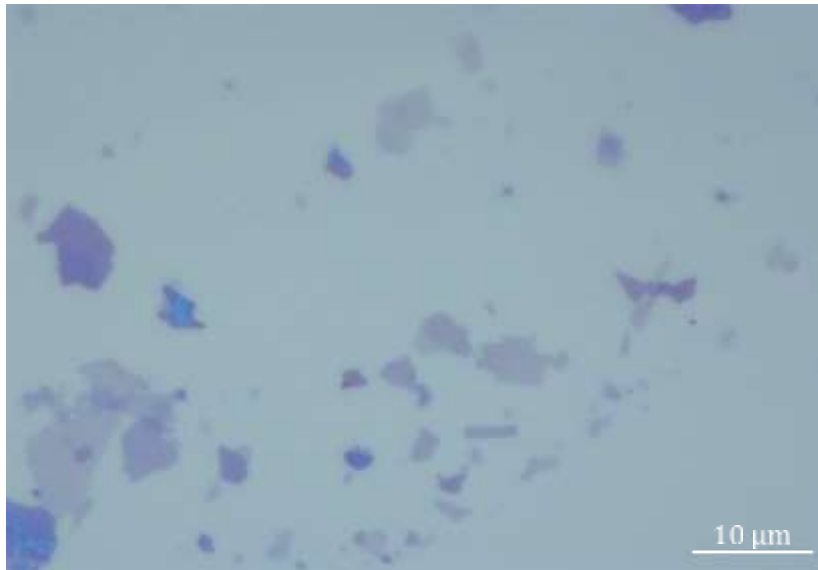
پ- زیرلایه تمیزشده را روی یک صفحه داغ قرار دهید و دمای بیشتر از نقطه جوش حلال مورد استفاده را

1- Contrast

برای پراکنه تنظیم کنید.

ت- با تکان دادن، پراکنه را به طور کامل مخلوط کنید و سپس به سرعت یک نمونه نماینده در یک پی پت استخراج کنید. حجم کمی از پراکنه را قطره قطره روی زیرلایه بریزید (به طور معمول بین $10 \mu\text{l}$ تا $100 \mu\text{l}$ کافی است). سپس توصیه می شود یک لایه پراکنده شده مناسب از پرکها روی سطح باقی بماند. زیر میکروسکوپ نوری بررسی کنید (به زیربند ب-۲-۲ مراجعه شود) و مشخص کنید که آیا نمونه برای آنالیز مناسب است یا خیر. در غیر این صورت، توصیه می شود فرایند آماده سازی نمونه با غلظت ها و/یا حجم های مختلف پراکنه و/یا حلال های مختلف تکرار شود. مثالی از یک نمونه مناسب در شکل ب-۱ نشان داده شده است.

ث- توصیه می شود سپس نمونه به مدت ۲ ساعت یا بیشتر در خشک کن خلاً با دمای 40°C به منظور کاهش باقیمانده حلال و/یا ماده سطح فعال باقی بماند.



شکل ب-۱- تصویر میکروسکوپی نوری از گرافن تک لایه / گرافن دولایه / گرافن کم لایه و پرک های گرافیتی رسوب داده شده روی یک لایه ضخیم 90 nm از سیلیکون دی اکسید، روی ویفر سیلیکونی، برای ارائه مثالی از یک نمونه به خوبی آماده شده

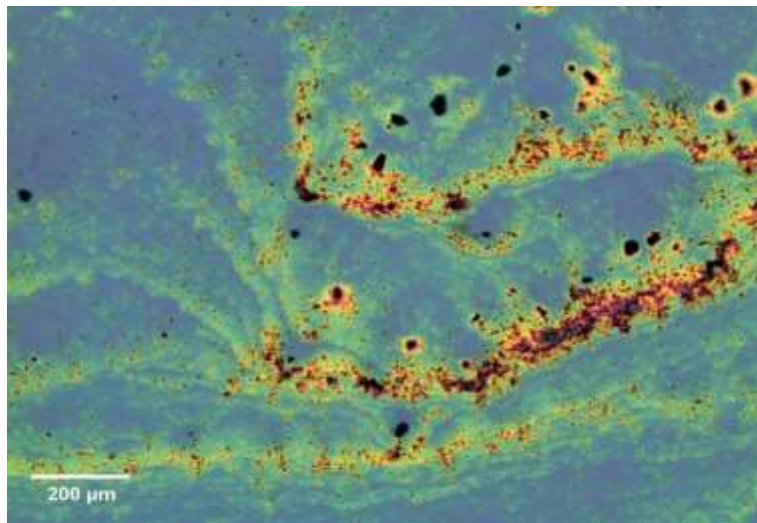
یادآوری- رسوب یک لایه رسانا (به طور معمول طلا) روی سطح نمونه، قبل از تصویربرداری SEM، یک روش متداول برای SEM نمونه های نارسانا است. هرچند، به دلیل اندازه کوچک پرک هایی که تصویر برداری می شوند، این نوع رسوب گذاری می تواند ارزیابی ابعاد پرک های گرافن را با رسوب یک لایه مشابه یا ضخیم تر از ماده رسانا مختل کند. بنابراین استفاده از روکش طلا در این جا توصیه نمی شود.

ب-۲-۲ میکروسکوپی نوری

برای ارزیابی سریع و مناسب بودن نمونه آماده شده برای آنالیز بیشتر، از میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی مناسب استفاده کنید. برای این که بتوان اندازه جانبی و ضخامت پرکها را اندازه گیری کرد، توصیه می شود پرکها تا حد

امکان از هم جدا شوند و درعین حال تا حد ممکن فراوان باشند. این موارد امکان می‌دهند تا اندازه‌گیری‌های SEM و AFM با سرعت بیشتری انجام شوند و همچنین اطمینان حاصل می‌شود که مقادیر به دست آمده، برای پرک‌های مجزا و بدون مشارکت سایر پرک‌ها هستند.

مثال‌هایی از پرک‌های رسوب داده شده روی سیلیکون دی‌اکسید روی زیرلایه سیلیکون در شکل ب-۱ نشان داده شده است. این نمونه‌ها گستردگی فراوانی از پرک‌های جدا شده یا نواحی از سطح با چنین گستردگی از پرک‌ها را نشان می‌دهند که می‌توان آن‌ها را به راحتی با استفاده از میکروسکوپی نوری مشخص کرد. همان‌طور که در شکل ب-۲ نشان داده شده است، توصیه می‌شود دقت شود تا در طی آنالیز میکروسکوپی نوری اطمینان حاصل شود که محل وجود پرک‌ها در مقایسه با ماده دیگری که بر تباین نوری تأثیر می‌گذارد، مانند باقی‌مانده حلال که باعث تغییر در رنگ زیرلایه می‌شود، قابل تشخیص است.

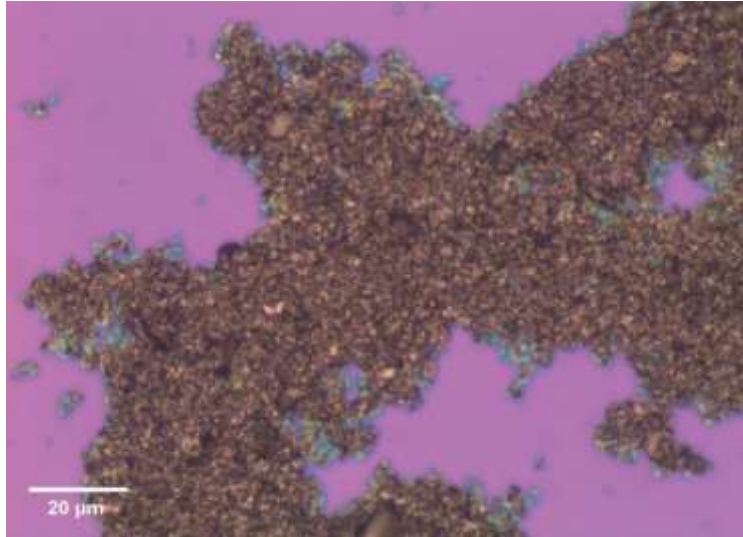


شکل ب-۲- مثالی از یک تصویر میکروسکوپی نوری از باقی‌مانده یک سیلیکون دی‌اکسید، روی زیرلایه سیلیکون پس از رسوب پراکنه مایع از پرک‌ها، نشان داده شده با نواحی رنگی مختلف

در شکل ب-۳ یک تصویر نوری از نمونه‌ای که پس از آماده‌سازی به دلیل کلوخگی ماده قابل استفاده نیست، نشان داده شده است. به علاوه، یک زیرلایه با وجود ماده مناسب کم، میزان مشخصه‌یابی را تا حد زیادی کاهش می‌دهد و به این دلیل توصیه می‌شود از آن اجتناب شود. توصیه می‌شود برای تعیین توزیع کلی ماده در سطح زیرلایه از عدسی‌های شیئی مختلف با بزرگنمایی‌های مختلف استفاده شود. اگر نمونه به‌طور مناسب تهیه نشده باشد، برای مثال، به دلیل باقیمانده حلال بیش از حد، توصیه می‌شود فرایند آماده‌سازی نمونه با غلظت‌های مختلف پراکنه و/یا حلال‌های مختلف، همان‌طور که در بند ۷ و زیربند ب-۲-۱ توضیح داده شده و در شکل ۳ نشان داده شده است، تکرار شود.

همان‌طور که در شکل ب-۱ نشان داده شده است، اگر ماده حاوی پرک‌هایی با ابعاد جانبی که به اندازه کافی بزرگ باشند و با استفاده از میکروسکوپی نوری قابل تشخیص باشند، تشخیص بهتر نمونه قبل از انجام اندازه‌گیری‌های SEM امکان‌پذیر است. به این ترتیب، تصویربرداری میکروسکوپی نوری از ماده می‌تواند شواهد

کیفی اندازه جانبی پرک را برای تأیید داده‌های SEM ارائه دهد. به‌طور مشابه، اگر پرک‌های مجزا به‌دلیل کوچک بودن قابل مشاهده نباشند، این امکان را برای ارزیابی محدوده اندازه‌های جانبی پرک موجود فراهم می‌کند.



شکل ب-۳- مثالی از تصویر میکروسکوپی نوری از پراکنه پرک‌های آماده‌شده روی یک سیلیکون دی‌اکسید روی زیرلایه سیلیکونی، غیرقابل استفاده برای تعیین ابعاد پرک‌ها، با استفاده از روش‌های دیگر، به‌دلیل کلوخگی

یادآوری ۱- به سبب این واقعیت که گرافن به اندازه کافی شفاف است تا به یک مسیر نوری اضافه شود که رنگ تداخل آن را با توجه به یک ویفر خالی تغییر می‌دهد، تخمین ضخامت یک پرک روی یک سیلیکون دی‌اکسید، روی زیرلایه سیلیکونی، امکان‌پذیر است. برای ضخامت سیلیکون دی‌اکسید ۹۰ nm یا ۳۰۰ nm، حتی یک تک‌لایه نیز تباین کافی ایجاد می‌کند تا بتوان تعداد کمی از بلورک‌های گرافن با اندازه میکرومتر در میان پرک‌های ضخیم‌تر فراوانی را که در یک ناحیه به‌اندازه میلی‌متر پخش شده‌است، شناسایی کرد. این موضوع در مرجع [۷] توضیح داده شده‌است.

یادآوری ۲- اگر اندازه پرک‌ها همه بزرگ باشند، مثلاً بزرگ‌تر از ۱ μm، می‌توان از روش میکروسکوپ نوری خودکار برای تصویربرداری از پرک‌های گرافن و در نتیجه تعیین توزیع اندازه پرک استفاده کرد.

ب-۳ آنالیز SEM

ب-۳-۱ کلیات

از روش SEM می‌توان برای تعیین اندازه اشیاء در مقیاس میکرو و نانو استفاده کرد. در روش SEM برای تصویربرداری از ساختار سطح از بمباران یک سطح با الکترون‌ها و جمع‌آوری الکترون‌ها پس از فرایندهای برخورد استفاده می‌شود. روش SEM دارای توان تفکیک جانبی ده‌ها نانومتری است که توان تفکیک جانبی بسیار بالاتری نسبت به میکروسکوپی نوری دارد.

اشکالاتی که در اندازه‌گیری ممکن است رخ دهد شامل اثرهای شارژ و رسوب ماده کربنی روی سطوحی است که به‌وسیله باریکه الکترونی تصویربرداری می‌شود. بعید است که این مشکلات به‌طور کامل برطرف شوند، اما

می‌توان آن را با آماده‌سازی مناسب نمونه کاهش داد. همان‌طور که پیشتر اشاره شد، توصیه می‌شود پرک‌ها روی یک زیرلایه سیلیکونی قرار گیرند که فقط یک اکسید خالص نازک دارد، تا این که یک لایه سیلیکون دی‌اکسید رشدیافته حرارتی ضخیم‌تر باشد. در این صورت، اثر شارژ مشاهده شده کاهش می‌یابد، زیرا زیرلایه نمونه، رساناتر است. هرچند، به دلیل تصویربرداری SEM، لایه‌ای از کربن رسوب داده شده روی سطح نمونه سیلیکون ایجاد می‌شود و بنابراین توصیه می‌شود آنالیز AFM روی سیلیکون دی‌اکسید، جداگانه روی زیرلایه‌های سیلیکونی به همان روش توضیح داده شده در زیربند ب-۲-۱، انجام شود. این کار برای جلوگیری از هرگونه مداخله ماده کربنی اضافه شده در ضخامت پرک اندازه‌گیری شده، انجام می‌شود.

توصیه می‌شود بیش از ۲۰۰ پرک تصویربرداری شود. توصیه می‌شود این پرک‌ها به خوبی از یکدیگر جدا شوند تا اندازه‌گیری واضح اندازه جانبی پرک‌ها امکان‌پذیر باشد. توصیه می‌شود ابعاد جانبی پرک‌ها برای حداقل ۲۰۰ پرک که به طور تصادفی انتخاب شده‌است، تعیین شود و در آن همه پرک‌های قابل آنالیز در یک تصویر مشخص گنجانده شوند. پروتکل اندازه‌گیری در زیربند ب-۳-۲ و تحلیل داده‌ها، در زیربند ب-۳-۳ مطرح شده‌است.

ب-۳-۲ پروتکل اندازه‌گیری

الف- اطمینان حاصل کنید که SEM، با استفاده از استانداردهای کالیبراسیون ابعادی کالیبره شده قابل‌ردیابی، کالیبره شده‌است. توصیه می‌شود کالیبراسیون برای فاصله کاری و ولتاژ شتاب‌دهنده مورد استفاده در اندازه‌گیری‌های بعدی، معتبر باشد.

ب- زیرلایه را روی پایه SEM نصب کنید تا محکم نگه‌داشته شده و به خوبی پشتیبانی شود، نمونه را در SEM محکم و تا رسیدن به خلأ پمپ کنید.

پس از تصویربرداری SEM، نمونه برای اندازه‌گیری بیشتر دیگری مورد نیاز نیست، بنابراین در صورت نیاز می‌توان نمونه را با استفاده از یک فرایند برگشت‌ناپذیر نصب کرد.

پ- پیکربندی SEM را با جمع‌آوری الکترون‌های ثانویه، به طور معمول با ولتاژ شتاب‌دهنده ۵ kV یا کمتر، به منظور کمینه کردن شارژ برای تصویربرداری، تنظیم کنید.

ت- محل سطح نمونه را از طریق تصویربرداری SEM و بهینه‌سازی سامانه از نظر دریچه (روزنه)^۱، فاصله کاری، استیگماتور^۲ و تمرکز برای دستیابی به بهترین توان تفکیک ممکن، شناسایی کنید، همان‌گونه که برای دستگاه SEM خاص، الزامی است.

توصیه می‌شود این فرایند بهینه‌سازی روی یک خصیصه انجام شود که از نظر اندازه شبیه به پرک‌ها باشد، اما این پرک مورد نظر نیست، زیرا زمان ماندگاری طولانی مورد نیاز برای بهینه‌سازی روی ناحیه، تأثیر خواهد گذاشت.

1- Aperture
2- Stigmator

ث - توصیه می‌شود تصاویر با بزرگنمایی کم را (بزرگنمایی $\times 10000 \sim$) برای نواحی که حاوی پرک هستند به دست آورید.

هنگامی که این ناحیه‌ها از پرک‌ها مشاهده می‌شوند، نمونه از نظر مناسب بودن برای بزرگنمایی بیشتر تصاویر SEM و AFM ارزیابی می‌شود. در صورتی که پرک‌ها روی زیرلایه فراوان و جدا شده نباشند، توصیه می‌شود نمونه دوباره آماده شود.

ج - توصیه می‌شود تصاویری با توان تفکیک و بزرگنمایی بیشتر برای پرک‌ها به دست آید تا امکان آنالیز تصویر بعدی فراهم شود. توصیه می‌شود بزرگنمایی طوری انتخاب شود که کل پرک در میدان دید باشد.

۱- تصاویر با بزرگنمایی بالاتر، عدم قطعیت در اندازه‌گیری اندازه جانبی را کاهش می‌دهند، یعنی توصیه می‌شود پرک‌ها قسمت قابل توجهی از تصویر را اشغال کنند و تعداد پیکسل‌ها به اندازه‌ای باشد که فاصله جانبی بین پیکسل‌ها (اندازه پیکسل نمونه) کمتر از ۱۰ nm باشد.

۲- همان‌طور که در شکل ب-۴ نشان داده شده است، با هدف بیشینه کردن تعداد تصاویر پرک‌های جدا شده، می‌توان تصاویر چندین پرک را هم‌زمان یا برای پرک‌های خاص، گرفت.

۳- نکته مهم این است که یک توزیع نماینده از پرک‌ها با اندازه‌های مختلف از سراسر سطح زیرلایه باید به دست آید. برای مثال، انتخاب پرک‌های بزرگ‌تر انتخابی، با تصویرسازی آسان‌تر، نتایج نهایی را به شدت تغییر می‌دهد. بنابراین، توصیه می‌شود از یک دامنه (محدوده) بزرگنمایی استفاده شود و باید نواحی مختلف نمونه نیز تصویربرداری شود.

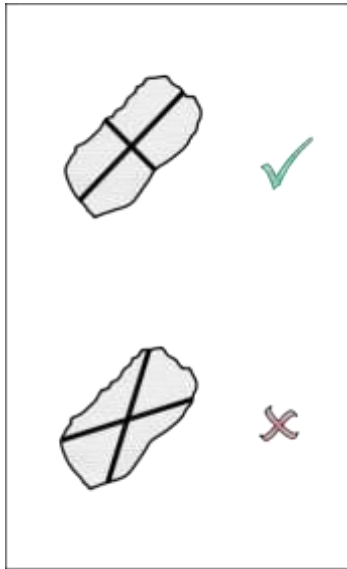
چ - مراحل ث و ج را، تا زمانی که بیش از ۲۰۰ پرک انتخاب شده تصادفی تصویربرداری شود، تکرار کنید به طوری که حداقل ۲۰۰ پرک جدا شده را بتوان آنالیز کرد.

یادآوری - استاندارد ISO 19749 یک راهنمای مرجع کلی را برای اندازه‌گیری توزیع اندازه و شکل نانوذرات از جمله اصول کلی، آماده‌سازی نمونه، کیفیت SEM، داده‌برداری تصویر، آنالیز ذرات و داده‌ها، ارائه می‌دهد.

ب-۳-۳ تحلیل داده‌ها

هنگامی که بیش از ۲۰۰ پرک تصویربرداری شد، توصیه می‌شود ابعاد جانبی پرک‌ها برای حداقل ۲۰۰ پرک که به طور تصادفی انتخاب شده است، تعیین شود و در آن همه پرک‌های قابل آنالیز در یک تصویر مشخص گنجانده شوند. اندازه جانبی هر پرک با اندازه‌گیری ابتدا، طول و سپس عرض (عمود بر اندازه‌گیری طول) پرک‌ها و محاسبه میانگین دو مقدار، مشخص می‌شود. توصیه می‌شود توجه کنید که اولین اندازه‌گیری (طول) پرک نیز امکان می‌دهد تا یک اندازه‌گیری عرض نماینده به دست آید. توصیه می‌شود عرض به عنوان عمود منصف بر طول در نظر گرفته شود، حتی در جایی که بیشینه بُعد، عمودی نباشد. نمونه‌ای از چگونگی درستی و نادرستی

اندازه‌گیری یک پرک در شکل ب-۴ نشان داده شده است. درجایی که شکل پرک انتخاب واضحی از طول با چشم ارائه نمی‌دهد، بیشینه قطر فِرِت^۱ را می‌توان به‌عنوان طول و کمینه قطر فرت را می‌توان به‌عنوان عرض در نظر گرفت.



پ- نمایش طرحواره اندازه‌گیری‌های درست و نادرست



الف - آنالیز درست، ابتدا با گرفتن طول و سپس یافتن عرض به‌صورت عمود منصف



ب- اندازه‌گیری نادرست

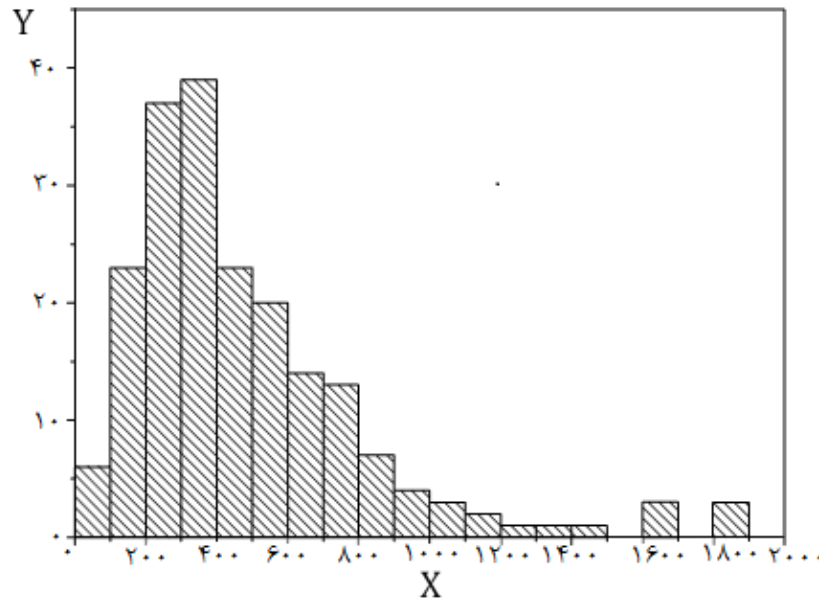
شکل ۴- نمونه‌هایی از اندازه‌گیری‌های اندازه جانبی پرک، انجام شده برای یک تصویر SEM

توصیه می‌شود فقط مواردی اندازه‌گیری شود که ترکیب آن‌ها مبهم نباشد، یعنی توصیه می‌شود خصیصه‌هایی که به‌نظر نمی‌رسد مربوط به پرک‌ها باشد، اندازه‌گیری نشوند. توصیه می‌شود پرک‌هایی که محیط کامل پرک به دلیل هم‌پوشانی پرک‌ها قابل مشاهده نیست نیز، اندازه‌گیری نشوند. توصیه می‌شود پرک‌هایی که با یکدیگر تماس دارند نیز، اندازه‌گیری نشوند.

هنگامی که اندازه جانبی حداقل ۲۰۰ پرک محاسبه شد، محاسبه‌های به‌دست آمده به‌صورت بافت‌نگاشت (هیستوگرام) با حداقل ۲۰ خانک^۲ نمایش داده شوند. در شکل ب-۵ یک نمونه بافت‌نگاشت نشان داده شده است.

1- Feret

2- Bin



راهنما:

X ابعاد جانبی پرک، nm
Y تعداد پرکها

شکل ب-۵- مثالی از بافت‌نگاشت محدوده اندازه‌های جانبی پرک‌های یک ماده گرافیتی، تعیین‌شده از طریق اندازه‌گیری‌های SEM

بزرگ‌ترین منبع اربیبی^۱ (سوگیری) در تعیین متوسط اندازه جانبی پرک‌ها، به‌جای محدودیت‌های موجود در خود دستگاه، به‌طور معمول به‌دلیل پرک‌هایی است که کاربر برای آنالیز انتخاب می‌کند. بنابراین، بسیار مهم است که کاربر ترجیحاً شکل یا اندازه به‌ویژه پرک‌ها را اندازه‌گیری نکند، بلکه همه پرک‌های ممکن را در یک تصویر مشخص آنالیز کند.

همچنین توصیه می‌شود کاربر، عدم قطعیتی را برای هر اندازه‌گیری اندازه جانبی ثبت کند و مسائلی مانند شکل پرک، جداسازی پیکسل‌های تصویر و کالیبراسیون دستگاه را در نظر بگیرد.

ب-۴ آنالیز AFM

ب-۴-۱ کلیات

میکروسکوپی پروب روبشی AFM روشی است که در آن پروب دارای یک رأس تیز است و روی یک تیرک نصب شده‌است. پاسخ این تیرک به تغییرات ارتفاع، امکان تصویربرداری از توپوگرافی یک سطح با توان تفکیک جانبی و ارتفاع در مقیاس نانو را فراهم می‌کند. هنگامی که روی یک سطح صاف، مانند سیلیکون دی‌اکسید، روی سیلیکون قرار دارد، می‌توان ابعاد یک پرک گرافن از جمله ضخامت را تعیین کرد.

1- Bias

به طور معمول مقادیر ضخامت را می توان در کنار اندازه گیری های اندازه جانبی از اندازه گیری های SEM به دست آورد، به طوری که هرگونه همبستگی بین این خواص را می توان تعیین کرد.

توصیه می شود اندازه گیری های AFM برای ماده ای انجام شود که در آن گستردگی اندازه پرک های جانبی بیشتر با استفاده از SEM تعیین شده باشد، به طوری که بتوان از نتایج AFM برای ارتباط اندازه جانبی با ضخامت پرک استفاده کرد. برای این منظور توصیه می شود، پرک های جدا شده از یک محدوده اندازه های جانبی، متناظر با محدوده مربوط به ابعاد جانبی که با استفاده از SEM یافت شده است، با AFM تصویربرداری شوند. به عنوان مثال، اگر نتایج SEM پرک هایی را با اندازه های جانبی بین ۱۰۰ nm و ۱۰ μm نشان دهد، توصیه می شود اندازه گیری AFM روی پرک هایی با اندازه های جانبی بین ۱۰۰ nm و ۱۰ μm انجام شود.

ب-۴-۲ پروتکل اندازه گیری

الف- توصیه می شود سامانه AFM در حالت حلقه بسته کار کند و روبشگرهای AFM از نظر ابعادی در جهت های X، Y، Z با استفاده از توری های جانبی قابل ردیابی و کالیبره شده و استانداردهای ارتفاع پله کالیبره شوند. با استفاده از حالت تماسی متناوب در شرایط محیطی، AFM را طبق روش های اجرایی عملیاتی معمول به کار برید.

ب- توصیه می شود نمونه SEM قبلاً استفاده نشده باشد و از پرک هایی تشکیل شده باشد که روی یک سیلیکون دی اکسید، روی زیرلایه سیلیکونی با ضخامت اکسید تقریباً ۳۰۰ nm یا ۹۰ nm قرار گرفته است. از روش آماده سازی نمونه که به وسیله SEM نشان داده شده است برای تولید تعداد زیادی پرک های جدا شده استفاده کنید. نمونه را در AFM نصب کنید، به طوریکه محکم نگه داشته شود.

۱- وجود نمونه می تواند برای اندازه گیری های بیشتر طیفسنجی رامان پس از تصویربرداری AFM الزامی باشد، بنابراین توصیه می شود زیرلایه به گونه ای نصب شود که همچنان بتوان طیفسنجی رامان را پس از آن انجام داد.

۲- در صورت استفاده از سامانه تلفیقی AFM-رامان، اندازه گیری های طیفسنجی رامان (به بند ب-۵ مراجعه شود) را می توان بلافاصله بعد از AFM روی همان پرک، انجام داد.

پ- یک تیرک AFM با حالت تماسی متناوب مناسب را در سامانه قرار دهید و بسامد نوسان را تنظیم کنید تا از بسامد تشدید تیرک به میزان ۵٪ از پهنا در نصف مقدار بیشینه پیک تشدید جبران شود. پارامترهای معمول برای تیرک شامل ثابت فنر $\sim 40 \text{ N/m}$ ، بسامد تشدید ۲۴۰ kHz و اندازه رأس پروب از ۵ nm تا ۱۵ nm است.

ت- با استفاده از تصویر میکروسکوپی نوری مبتنی بر سامانه AFM، ناحیه ای از سطح نمونه را که در آن پرک های جدا شده فراوانی وجود دارد، تعیین کنید.

ث- پروب AFM را با استفاده از کمینه دامنه نوسان ممکن، به سطح نزدیک کنید تا امکان بازخورد پایدار AFM با نقطه تنظیم ۸۰٪ دامنه نوسان فراهم شود.

ج- جهت روبش سریع را عمود بر طول تیرک تنظیم کنید و یک منطقه بزرگ را روبش کنید تا امکان شناسایی چندین پرک وجود داشته باشد.

۱- به طور کلی اندازه روبش $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ یک ناحیه به اندازه کافی بزرگ را پوشش می‌دهد تا از چندین پرک تصویر ایجاد کند، اما همچنان به توان تفکیک لازم دست می‌یابد، به طوری که بتوان مشخص کرد که آیا این خصیصه‌ها، پرک هستند یا ماده دیگری. اگر پرک‌ها بزرگ‌تر از بیشینه اندازه روبش AFM هستند، توصیه می‌شود از SEM یا روش‌های نوری برای مشخص کردن پرک‌ها استفاده کنید.

۲- توصیه می‌شود از سرعت خط روبش کمتر از $10\mu\text{m}/\text{sec}$ با توان تفکیک 256×256 پیکسل پیکسل استفاده شود تا از ناحیه موردنظر در زمان قابل قبول تصویربرداری شود، همچنین زمانی که پروب از خصیصه‌های توپوگرافی بالا عبور می‌کند، امکان تصویربرداری پایدار را فراهم کنید.

۳- توصیه می‌شود از یک نقطه تنظیم $\geq 70\%$ از دامنه آزاد و دریافت بازخوردی مناسب استفاده شود که تا حد امکان پاسخ سریع به تغییرات توپوگرافی بدون ایجاد اثرهای ناخواسته^۱ نوسانی ارائه دهد.

۱- هنگام تصویربرداری از پرک، می‌توان نقطه تنظیم را کاهش داد و برای تعیین این که آیا برای اندازه‌گرفتن اندازه ضخامت پرک کمتر و درست‌تر به نقطه تنظیم کمتری نیاز است یا خیر، ارتفاع پله پایش شود.

۲- هرچند، مقدار نقطه تنظیم بسیار پایین (یعنی یک نقطه تنظیم $> 40\%$ دامنه آزاد)، به دلیل آسیب به رأس پروب می‌تواند منجر به اثرهای ناخواسته شود و توصیه می‌شود از آن اجتناب شود.

ج- پس از آن که یک روبش بزرگ‌تر تکمیل شد، تصاویر توپوگرافی AFM از نواحی موردنظر (یعنی پرک‌های مجزا) در روبش بزرگ‌تر، با استفاده از اندازه روبش کوچک‌تر، به گونه‌ای انتخاب شود که پرک‌های مجزا را در برگیرد.

اندازه روبش معمولی $2\mu\text{m}$ است و توصیه می‌شود تعداد پیکسل‌ها در هر تصویر به 512×512 پیکسل افزایش یابد تا امکان دقت بیشتری در طول تحلیل داده‌ها فراهم شود.

ح- مرحله چ برای سایر ناحیه‌های موردنظر مشاهده‌شده در تصویر بزرگ‌تر AFM به دست آمده در مرحله ج را تکرار کنید.

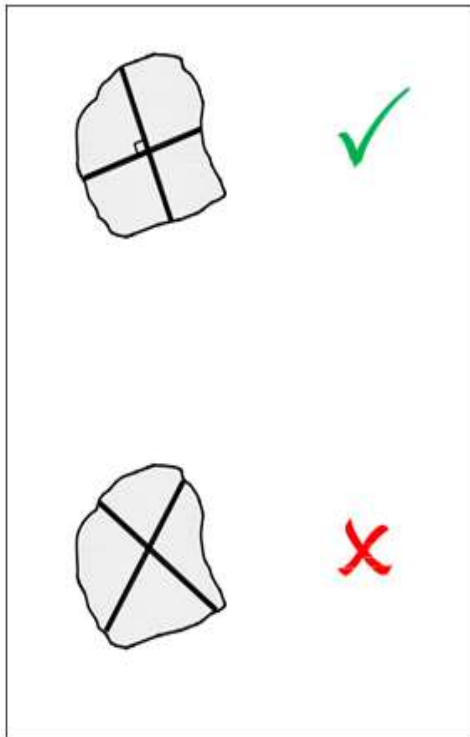
خ- مراحل ج، چ و ح را تکرار کنید تا کمینه‌ای از 20 پرک با اندازه جانبی پرک‌ها که محدوده اندازه‌های جانبی نشان داده‌شده به وسیله SEM را پوشش می‌دهد با اطمینان تصویربرداری شده‌باشد.

1- Artefacts

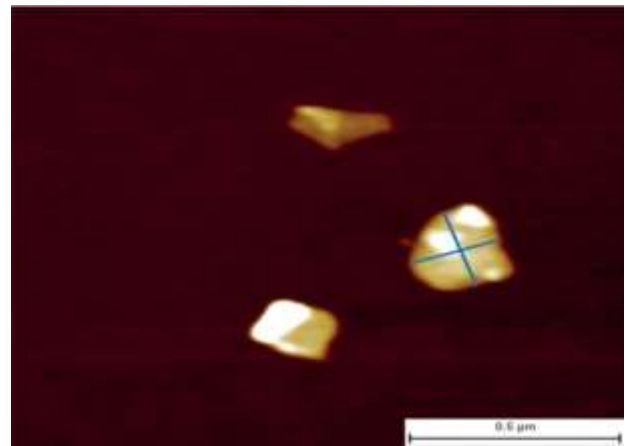
۵- سپس توصیه می‌شود برای تعیین ضخامت پرک‌ها در برابر اندازه جانبی پرک‌ها، داده‌ها تحلیل شوند. در حالت مطلوب، توصیه می‌شود اندازه‌گیری پرک‌های بیشتر انجام شود تا اندازه نمونه از نظر آماری قوی باشد، اما این کار زمان‌بر خواهد بود.

ب-۴-۳ تحلیل داده

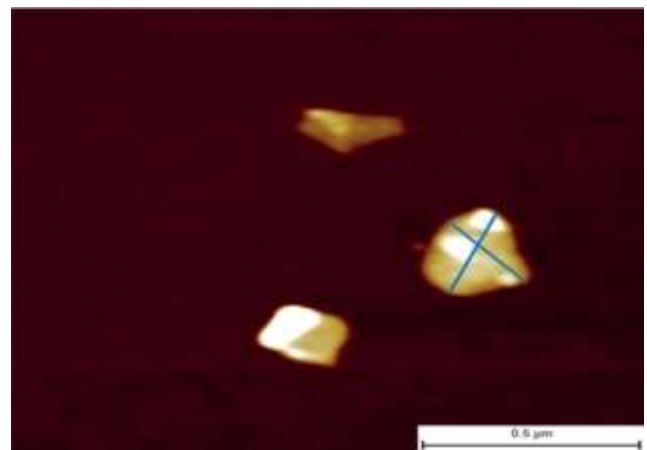
توصیه می‌شود تصاویر توپوگرافی AFM برای محاسبه میانگین اندازه‌گیری‌های عرض و طول به‌عنوان اندازه جانبی پرک‌ها، با استفاده از همان روش اجرایی تحلیل داده‌ها که برای اندازه‌گیری‌های SEM انجام می‌شود، استفاده شود. برای هر پرک، ابتدا اندازه طول را به‌دست آورید و سپس عرض (عمود بر اندازه‌گیری طول) پرک را اندازه‌گیری کنید. میانگین دو مقدار را محاسبه کنید. توجه کنید که اولین اندازه‌گیری (طول) پرک نیز امکان اندازه‌گیری یک عرض نماینده (عمود بر طول) را می‌دهد. مثالی از چگونگی درستی یا نادرستی اندازه‌گیری اندازه جانبی پرک در شکل ب-۶ نشان داده شده است.



پ- طرحواره بزرگ‌شده از همان فرایند برای وضوح



الف- آنالیز درست، ابتدا با گرفتن طول و سپس یافتن عرض به‌صورت عمود منصف



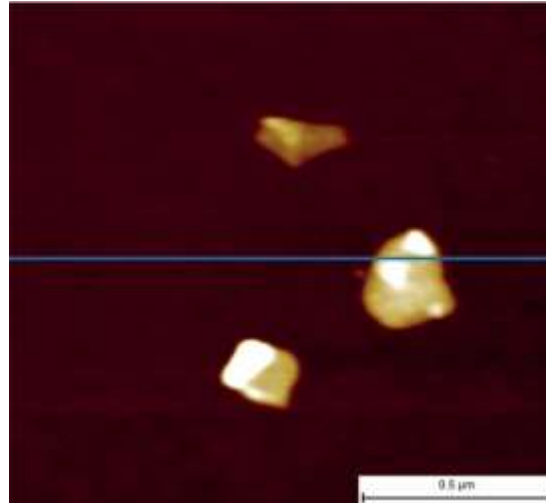
ب- اندازه‌گیری نادرست

شکل ب-۶- مثال‌هایی از اندازه‌گیری‌های انجام‌شده اندازه جانبی پرک‌ها برای یک تصویر AFM

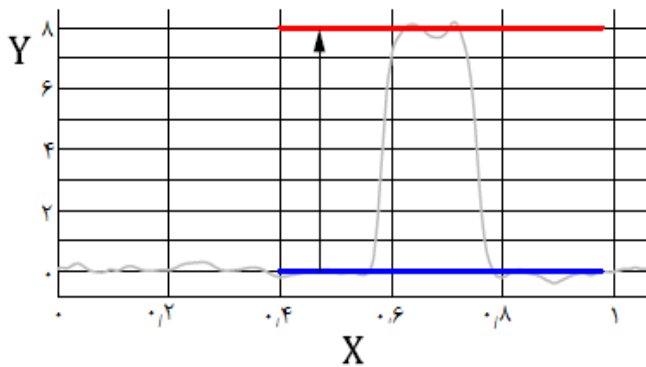
توصیه می‌شود پرک‌ها فقط در صورتی اندازه‌گیری شوند که در ترکیب آن‌ها ابهام نباشد، یعنی خصیصه‌هایی که به‌نظر نمی‌رسد پرک باشند، اندازه‌گیری نشوند. در جایی که شکل پرک، با چشم، انتخاب واضحی از طول ارائه نمی‌دهد، بیشینه قطر فرت را می‌توان به‌عنوان طول و کمینه قطر فرت را به‌عنوان عرض در نظر گرفت. توصیه می‌شود پرک‌هایی که پیرامون کامل قابل مشاهده‌ای ندارند، به‌دلیل روی هم قرار گرفتن پرک‌ها، آنالیز نشوند. علاوه بر این، توصیه می‌شود فقط پرک‌هایی که روی سطح صاف هستند، یعنی سطح آن‌ها هیچ علامتی از انحنا ندارد و موازی با سطح است، اندازه‌گیری شود. در غیر این صورت، اندازه‌گیری ضخامت ممکن است نادرست باشد، زیرا یک پرک بزرگ روی یک پرک کوچکتر قرار گرفته‌است که به‌طور مستقیم مشاهده نمی‌شود.

تعیین عدم قطعیت مرتبط در هر اندازه‌گیری اندازه جانبی پرک به روشی مشابه اندازه‌گیری اندازه جانبی SEM، مهم است. در این جا مسائلی مانند بی‌نظمی شکل پرک، جداسازی پیکسل‌های تصویر و عوامل کالیبراسیون دستگاهی در نظر گرفته می‌شود.

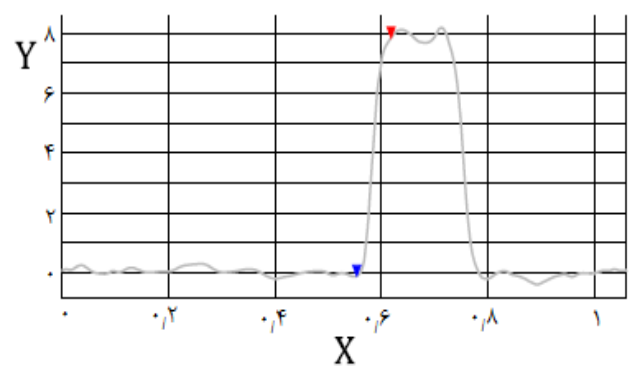
توصیه می‌شود ضخامت هر پرک با در نظر گرفتن کمینه سه پروفایل ارتفاع از طریق هر پرک تعیین شود تا متوسط ضخامت برای هر پرک تعیین شود. توصیه می‌شود داده‌ها از داده‌های پردازش‌نشده، برای مثال از حسگر محور Z گرفته شوند. توصیه می‌شود پروفایل‌ها در امتداد محور روبش سریع گرفته شوند. همان‌طور که در شکل ب-۷، نمودار ب نشان داده شده‌است، تفاوت ارتفاع بین زیرلایه در کنار پرک و موقعیت در رأس تغییر توپوگرافی را به‌دلیل پرک‌شدن، اندازه‌گیری کنید. اگر بتوان دو مقدار ارتفاع متفاوت مشخص را در لبه‌های پرک‌ها اندازه‌گیری کرد، توصیه می‌شود کمترین مقدار از این دو، در نظر گرفته شود. به‌عنوان روشی جایگزین، در پروفایل ارتفاع، اگر بتوان دو خط افقی مستقیم را به‌طور قابل اطمینانی روی سطح پرک و سطح زیرلایه قرار داد، در این صورت توصیه می‌شود از تفاوت بین دو خط برای اندازه‌گیری درست استفاده شود، همان‌طور که در شکل ب-۷، نمودار پ نشان داده شده‌است.



الف- تصویر توپوگرافی AFM با مقطع خط آبی به تفصیل نشان داده شده در نمودارهای ب و پ



ب- پروفایل ارتفاع AFM نشان دهنده دو خط (خطوط آبی و قرمز) برای تعیین پرک، بیانگر یک پرک گرافیتی



پ- پروفایل ارتفاع AFM از شکل الف، برجسته کردن دو موقعیت اندازه گیری (مثلث آبی و قرمز) برای اندازه گیری ضخامت

راهنما:

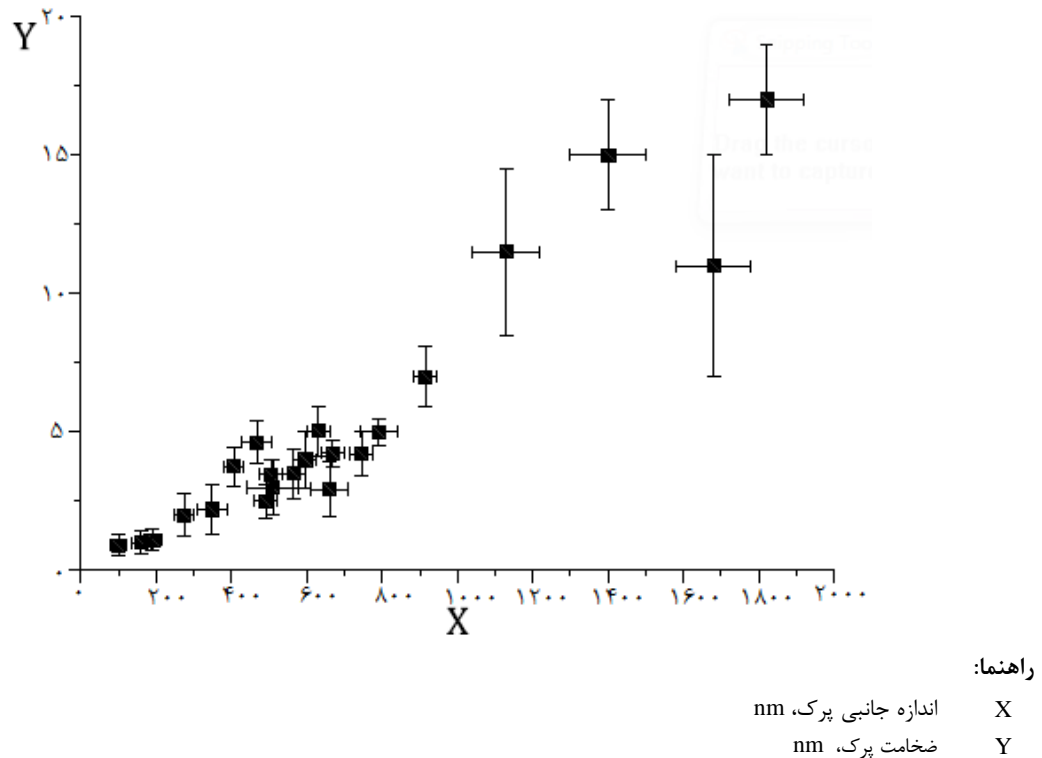
X بعد جانبی، μm
Y ارتفاع، nm

شکل ب-۷- مثالی از نتایج اندازه گیری AFM

توصیه می شود انحراف از معیار استاندارد در سه مقدار ضخامت به عنوان تخمینی مرتبط با عدم قطعیت استفاده شود، مگر اینکه به دلیل توان تفکیک ارتفاع دستگاه یا زبری واقعی زیرلایه یا باقیمانده حلال، این مقدار کمتر از زبری RMS زیرلایه باشد، در این صورت توصیه می شود از زبری RMS استفاده شود.

همان گونه که با دو نقطه اندازه گیری در شکل ب-۷، نمودار ب نشان داده شده است، توصیه می شود عدم قطعیت در اندازه جانبی هر پرک از اندازه جانبی شیب لبه پرکها محاسبه شود و بنابراین عدم قطعیت به دلیل عدم قطعیت اندازه گیری جانبی دستگاه یا عدم قطعیت در محل لبه پرک است.

سپس همان گونه که در شکل ب-۸ نشان داده شده است، توصیه می شود برای نمونه، نمودار رسم شود، با حداقل ۲۰ نقطه داده که ضخامت پرکها (محور Y) را در برابر متوسط بعد جانبی (محور X) نشان می دهد.



شکل ب-۸- ضخامت پرک در برابر اندازه جانبی پرک از داده های اندازه گیری AFM برای پرک های مجزا بیش از ۲۰ پرک در یک نمونه، دربرگیرنده محدوده اندازه جانبی پرک های موجود در اندازه گیری های اولیه SEM

این مقدار ضخامت را می توان برای ارائه تخمینی از تعداد لایه های گرافن در پرکها، با ضخامت 0.34 nm که متناظر با یک تک لایه گرافن است، استفاده کرد. هرچند، ممکن است بین گرافن و خود زیرلایه باقیمانده ای وجود داشته باشد که در مرحله آماده سازی نمونه حذف نشده باشد که توصیه می شود هنگام محاسبه تعداد لایه ها برای پرک هایی که ضخامت آن ها 3 nm یا کمتر است، در نظر گرفته شود. توصیه می شود موقعیت این پرکها روی زیرلایه به گونه ای ثبت شود که بتوان با استفاده از طیفسنجی رامان، همان پرکها را به منظور تعیین درست تعداد لایه ها، اندازه گیری کرد. این اندازه گیری را می توان به بهترین شکل با میکروسکوپی نوری از طریق نگاشت ویژگی^۱ با استفاده از ساختار نورشناختی در دستگاه های AFM و طیفسنجی رامان انجام داد. همچنین این اندازه گیری می تواند به دلیل باقیمانده ای که برای جمعیت (جامعه آماری) اعمال می شود، ارتفاع معمولی را جبران کند. توصیه می شود به عنوان روشی دیگر، طیفسنجی رامان روی پرکها با استفاده از دستگاه تلفیقی AFM-رامان انجام شود.

اگر هیچ یک از پرک های اندازه گیری شده دارای ضخامت 3 nm یا کمتر نباشد، طیفسنجی رامان لازم نیست.

1- Feature mapping

ب-۵ طیف‌سنجی رامان

ب-۵-۱ کلیات

طیف‌سنجی رامان می‌تواند برای ارائه شناخت درست از تعداد لایه‌های یک پرک استفاده شود، تا استفاده از AFM که صرفاً ضخامت پرک را به‌جای تعداد لایه‌ها به‌طور مستقیم اندازه‌گیری می‌کند. چون پراکنه مایع به‌طور معمول منجر به بازتابش پرک‌ها می‌شود که روی یک زیرلایه رسوب‌داده می‌شود، توصیه می‌شود فقط پرک‌هایی که پیشتر از طریق AFM ارزیابی شده‌اند با طیف‌سنجی رامان آنالیز شوند، زیرا می‌توان از تصاویر AFM برای تأیید این‌که فقط پرک‌های مجزا در حال بررسی هستند، استفاده کرد. اگر به موقعیت و اندازه‌گیری درست پرک‌های یکسان با استفاده از طیف‌سنجی رامان نمی‌توان دست‌یافت، توصیه می‌شود از مقادیر ضخامت AFM به‌جای تعداد لایه‌ها برای یافتن کسرهای عددی گرافن تک‌لایه و گرافن کم‌لایه، همان‌طور که در پیوست ت توضیح‌داده شده‌است، استفاده شود.

توصیه می‌شود طیف‌سنجی رامان روی همه پرک‌های با ضخامت $\geq 3 \text{ nm}$ و روی پرک‌هایی با اندازه‌های جانبی بزرگتر از اندازه پروب رامان نوری (به‌طور معمول $0.5 \mu\text{m}$ تا $1 \mu\text{m}$) انجام شود، به‌طوری‌که سطح بی‌نظمی از نسبت شدت نوارهای D و G (I_D/I_G) می‌تواند بدون هیچ سهمی از نوار D از لبه‌های پرک‌ها تعیین شود، در غیر این صورت یک نمایش نادرست از سطح بی‌نظمی وجود خواهد داشت.

ب-۵-۲ پروتکل اندازه‌گیری

توصیه می‌شود به‌منظور فراهم آوردن بهترین نسبت S/N، طیف‌سنجی رامان در یک هندسه پس‌پراکنندگی 180° با عدسی شیئی ۵۰ برابر یا ۱۰۰ برابر ($NA \geq 0.75$) انجام شود که بهتر است جزئیات آن ثبت شود. توصیه می‌شود یک کالیبراسیون طیفی کامل سامانه به‌طور منظم با استفاده از یک لامپ نئون (یا یک لامپ گازی دیگر با خصیصه‌های قابل‌ردیابی) انجام شود و یک کالیبراسیون خودکار روزانه قبل از استفاده انجام شود، برای مثال از پیک Si مرتبه اول برای هر طول موج تحریک لیزر و توری استفاده شود. لازم است همه داده‌های خام براساس موقعیت طیفی تصحیح شوند. توصیه می‌شود همه اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق جمع‌آوری شوند، لازم است هم دمای آزمایشگاه و هم رطوبت در زمان آزمایش ثبت شود. نکته مهم این است که دما در طی روش اجرای اندازه‌گیری ثابت ($\pm 2^\circ\text{C}$) باقی بماند.

توصیه می‌شود یک لیزر سبز با طول‌موج 532 nm (2.33 eV) برای گرافن روی سیلیکون دی‌اکسید، روی زیرلایه سیلیکونی، استفاده شود. توجه شود که اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی رامان با استفاده از طول موج‌های لیزری مختلف را نمی‌توان به‌طور مستقیم برای گرافن مقایسه کرد. اگر لیزر موردنظر با طول موج 532 nm در دسترس نباشد، می‌توان از لیزر با طول موج 514 nm استفاده کرد. توصیه می‌شود در تمام موارد، طول موج لیزر همراه با طیف رامان ثبت شود.

برای جلوگیری از آسیب رساندن به ماده گرافن از طریق اثرات گرمایش موضعی، توصیه می‌شود از یک توان لکه

لیزر کل (فرودی روی نمونه) کمتر از ۱ mW برای یک قطر لکه لیزر ۵۰۰ nm یا بیشتر و زمان داده‌برداری کمتر از ۳۰ s برای هر موقعیت اندازه‌گیری، استفاده شود. در صورت نیاز، توان لکه لیزر با استفاده از توان‌سنج اندازه‌گیری شود و توصیه می‌شود قطر لکه لیزر با استفاده از لبه پرک/ورقه گرافن یا در حالت ایده‌آل یک نمونه نانولوله کربنی اندازه‌گیری شود.

توصیه می‌شود محدوده طیفی طوری انتخاب شود که خطوط رامان مربوط [باند D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)، باند G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)، باند 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$)] و عرض‌های مرتبط یا در همان طیف یا در دو طیف جداگانه قرار داشته‌باشند. توصیه می‌شود برای دستیابی به توان تفکیک طیفی $\geq 3 \text{ cm}^{-1}$ ، از یک توری مناسب استفاده شود. به‌طور معمول، یک طیف رامان برای محدوده 1150 cm^{-1} تا 3100 cm^{-1} به‌دست می‌آید، به‌ویژه هنگام اندازه‌گیری روی یک زیرلایه سیلیکونی، زیرا از پیک سیلیکونی مرتبه دوم $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ جلوگیری می‌کند. هرچند، در حساس‌ترین طیف‌سنج‌ها، مرتبه سوم پیک سیلیکون $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است. توصیه می‌شود این پیک با هیچ پیک کربن مرتبط با گرافن اشتباه گرفته نشود.

الف- هنگامی که سطح در حین روبش نمونه جابه‌جا می‌شود، نمونه را طوری محکم کنید که صاف باشد و نسبت به سطح جابه‌جا نشود.

ب- توصیه می‌شود اندازه‌گیری‌ها در همان موقعیت‌هایی انجام شوند که برای اندازه‌گیری‌های AFM که در بند ب-۴ شرح داده‌شده، استفاده می‌شوند. محل مناسب و پرکی را که باید اندازه‌گیری شود، مشخص کنید.

پ- از میکروسکوپی نوری استفاده کنید و نقطه پروب را در مرکز پرک قرار دهید، موقعیت کانونی Z را با انجام اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی رامان در موقعیت‌های مختلف، با توجه به محور Z، تنظیم کنید تا موقعیت بالاترین سیگنال رامان تعیین شود.

۱- موقعیت کانون را با استفاده از میکروسکوپ نوری تخمین بزنید، به‌طوری که سطح زیرلایه/پرک در کانون باشد.

۲- برای بهینه‌سازی قدرت سیگنال با کانونی کردن دستگاه در جهت Z، دستگاه را طوری تنظیم کنید که ۱۱ موقعیت را در محور Z، در کل ناحیه پیمایش $2 \mu\text{m}$ که $1 \mu\text{m}$ پایین‌تر از موقعیت کانون نوری تا $1 \mu\text{m}$ بالاتر است، با استفاده از توان لیزر $1 \text{ mW} \geq$ برای لکه لیزری با قطر $500 \text{ nm} \leq$ اندازه‌گیری کند. توصیه می‌شود از زمان اندازه‌گیری ۵ s استفاده شود، اما اگر نسبت S/N حداقل ۱۰ برای پیک‌های G و 2D ارائه نشود، از زمان اندازه‌گیری طولانی‌تری برای دستیابی به این نسبت استفاده شود.

ت- اندازه‌گیری طیف‌سنجی رامان در موقعیت بالاترین سیگنال رامان که در مرحله پ یافت می‌شود، با نوردی ۱۰ s و دو تجمع برای نسبت S/N بهبودیافته، انجام شود.

توصیه می‌شود برای دستیابی به مقدار ۲۰ برای نسبت S/N، از همان توان لیزر در مرحله ب استفاده شود.

- اگر نسبت S/N کمتر از ۲۰ است، در صورت نیاز، از زمان نوردهی طولانی‌تری استفاده کنید.
- ث- مرحله ت را برای هر پرک در هر موقعیت اندازه‌گیری همان‌طور که در مرحله ب تعیین شده‌است، تکرار کنید، قبل از هر اندازه‌گیری مرحله کانونی شدن پ را انجام دهید.
- ج- توصیه می‌شود پس از به دست آوردن طیف، داده‌ها برای تعیین تعداد لایه‌ها و سطح بی‌نظمی آنالیز شوند.

یادآوری- پیک 2D گاهی به‌عنوان پیک G' نیز شناخته می‌شود.

ب-۵-۳ تحلیل داده

ابتدا، توصیه می‌شود ناحیه موردنظر پیک D و G (موقعیت‌های طیفی به ترتیب $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ و $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)، و پیک 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) برای آنالیز جداگانه استخراج شوند. یک خط مبنا برای هر ناحیه موردنظر تعیین و کسر کنید، سپس شکل‌های پیک لورنتسی را با پیک‌های D، G و 2D مطابقت دهید و بهتر است در صورتی که پیک D وجود داشته باشد، پیک G فقط یک پیک لورنتسی لازم داشته باشد. توجه شود که ممکن است نیاز باشد پیک D' نیز که در موقعیت طیفی $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ قرار گرفته و به علت گرافن معیوب وجود دارد، در نظر گرفته شود. در سطوح بی‌نظمی بسیار بالا، پیک D' با پیک G ادغام می‌شود، بنابراین نمی‌توان آن‌ها را تشخیص داد.

پارامترهای کلیدی که توصیه می‌شود برای هر طیف محاسبه شوند عبارتند از:

- نسبت شدت پیک پیک‌های 2D و G، I_{2D}/I_G ؛

- نسبت شدت پیک برای پیک‌های D و G، I_D/I_G ؛

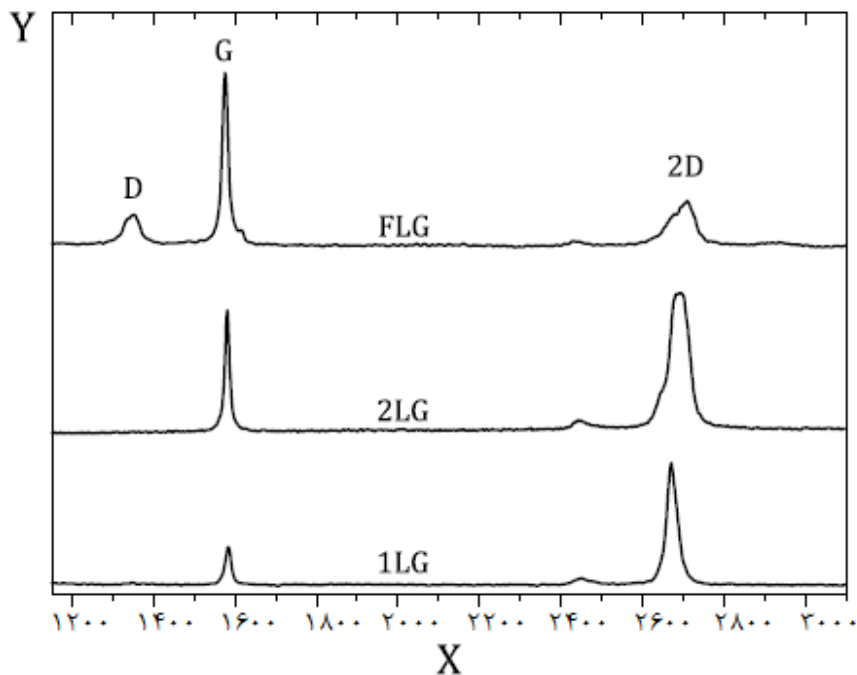
- کمینه تعداد پیک‌های لورنتسی لازم برای برازش با پیک 2D.

توصیه می‌شود مقدار I_D/I_G به‌عنوان سنجیدنی سطح بی‌نظمی گرافن فقط برای پرک‌هایی استفاده شود که ابعاد جانبی آن‌ها بزرگ‌تر از اندازه پروب دستگاه طیف‌سنجی رامان است (به‌طور معمول ۵۰۰ nm تا ۱ μm).

اگر نسبت I_D/I_G بزرگتر از ۰٫۲ مشاهده شود، این احتمال وجود دارد که به دلیل امکان حضور گروه‌های عاملی، مشخصه‌یابی شیمیایی لازم باشد تا بتوان شناخت کاملی از ماده به‌دست آورد. این موضوع ممکن است نشان‌دهنده لایه‌برداری الکتروشیمیایی یا فرایند دیگری باشد که در آن گروه‌های عاملی معرفی می‌شوند. به این ترتیب، توصیه می‌شود به‌جای استنتاج تعداد لایه‌ها از طیف‌سنجی رامان، به ضخامت پرک‌ها از اندازه‌گیری‌های AFM اشاره شود، زیرا قبل از این که بتوان از طیف‌سنجی رامان برای اندازه‌گیری مطمئن تعداد لایه‌های این پرک‌ها استفاده شود، مطالعات بیشتری لازم است.

برای پرک‌های مجزا (همان‌طور که با AFM مشخص شده‌است) که از انباشت برنال هستند، به‌جای پرک‌های با انباشت شده هنگامی که از محلول رسوب می‌کنند، از نسبت شدت پیک I_{2D}/I_G و تعداد پیک‌های لورنتسی لازم برای برازش با پیک 2D و تعیین تعداد لایه‌های پرک استفاده می‌شود. برای پرک‌های تک‌لایه، پیک 2D می‌تواند

با یک تک‌پیک لورنتسی توصیف شود و همان‌گونه که در شکل ب-۹ نشان داده شده‌است، اگر نسبت I_D/I_G با یک تک‌پیک لورنتسی توصیف شود و همان‌گونه که در شکل ب-۹ نشان داده شده‌است، اگر نسبت I_D/I_G قابل توجه نباشد، یعنی کمتر از ۰/۲ باشد، مشاهده می‌شود $I_{2D}/I_G > 2$ است. هرچند، همان‌طور که در شکل ب-۸ برای گرافن دولایه و گرافن کم‌لایه نشان داده شده‌است، $I_{2D}/I_G < 1$ و یک پیک 2D نامتقارن برای پرک‌های با بیش از یک لایه مشاهده می‌شود. برای پرک‌های با نوار مشابه شکل 2D گرافیت و در نتیجه دارای سه لایه یا بیشتر است، توصیه می‌شود ضخامت و عدم قطعیت مربوط که از طریق اندازه‌گیری‌های AFM تعیین می‌شود، استفاده شود.



راهنما:

X جابه‌جایی رامان، cm^{-1}
 Y شدت نرمال شده، یکه‌های دلخواه

یادآوری - نسبت شدت پیک رامان I_{2D}/I_G برای گرافن تک‌لایه بیشترین است و با افزایش تعداد لایه‌ها کاهش می‌یابد. پیک 2D یک پیک لورنتسی تک برای گرافن تک‌لایه است، در حالی که پیک 2D حاوی بیش از یک پیک لورنتسی برای گرافن دولایه و گرافن کم‌لایه است. پیک D، به‌طور معمول به‌دلیل اندازه‌گیری لبه پرک، در طیف گرافن کم‌لایه نیز به‌عنوان یک مثال نشان داده شده‌است.

شکل ب-۹ - طیف رامان برای انباشت برنال پرک‌های گرافن تک‌لایه، گرافن دولایه و گرافن کم‌لایه، با استفاده از خط تحریک لیزر ۵۳۲ nm

با استفاده از این روش، ضخامت پرک‌ها در این نمونه را که با استفاده از AFM تعیین شده‌است می‌توان با تعداد لایه‌ها مرتبط کرد، همان‌گونه که با طیف‌سنجی رامان برای پرک‌هایی که از پیش، با استفاده از AFM اندازه‌گیری شده بودند.

یادآوری - اطلاعات بیشتر در مورد پیک 2D نامتقارن در مرجع [8] توضیح داده شده‌است.

پیوست پ

(آگاهی‌دهنده)

مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از TEM

پ-۱ کلیات

این پیوست یک پروتکل اندازه‌گیری با استفاده از TEM برای تعیین اندازه جانبی، تعداد لایه‌ها و هم‌ترازی لایه‌های پرک‌های گرافن ارائه می‌دهد.

برای پروتکل اندازه‌گیری اندازه و توزیع اندازه نانوذرات به‌وسیله TEM به استاندارد ملی ایران شماره ۲۲۸۹۳: سال ۱۳۹۹ [۳] مراجعه شود. همچنین این استاندارد شامل اطلاعات مفیدی در مورد تنظیم دستگاه است.

یادآوری- اگر اندازه‌های جانبی پرک‌ها بزرگ باشد، مثلاً بیش از $3\ \mu\text{m}$ ، به دلیل محدودیت میدان دید و توان تفکیک TEMs در میدان دید بزرگ، اندازه‌گیری اندازه جانبی ۲۰۰ پرک نماینده می‌تواند زمان‌بر یا غیرممکن باشد. در این مورد، TEM تنها برای تعیین تعداد لایه‌ها و هم‌ترازی لایه مناسب است.

پ-۲ آماده‌سازی نمونه برای TEM

الف- از یک توری پایه TEM با قطر $3\ \text{mm}$ متشکل از آرایه‌ای مرتب از سوراخ‌هایی به قطر $1\ \mu\text{m}$ استفاده کنید که در یک فیلم کربن بی‌شکل^۱ و روی یک دانه‌بند^۲ فلزی (برای مثال مس) نگهداری می‌شود. توری TEM را با شستشو در ایزوپروپانول تازه یا حلال مشابه تمیز کنید و در خلأ با دمای $200\ ^\circ\text{C}$ به مدت چند ساعت برای پخت^۳ قرار دهید.

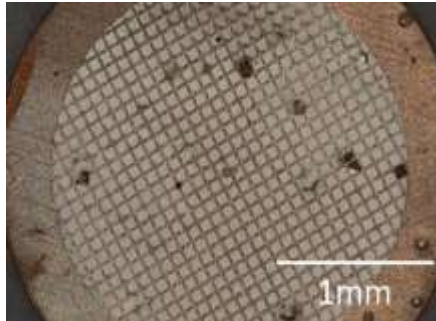
ب- توصیه می‌شود پرک‌ها با روش قطره‌چکانی ساده روی توری نگهدارنده TEM نصب شوند. پراکنه را با تکان دادن به‌طور کامل مخلوط کنید و سپس به سرعت $100\ \mu\text{l}$ تا $200\ \mu\text{l}$ با یک پی‌پت برای نصب روی توری TEM استخراج کنید.

۱- برای جلوگیری از کلوخگی پرک‌ها، به‌ویژه اگر حلال یک دوره زمانی طولانی برای تبخیر شدن لازم داشته باشد، توصیه می‌شود نشت محلول از قسمت زیرین توری پس از رسوب‌گذاری و/یا گرم کردن توری در طول انجام روش قطره‌چکانی انجام شود.

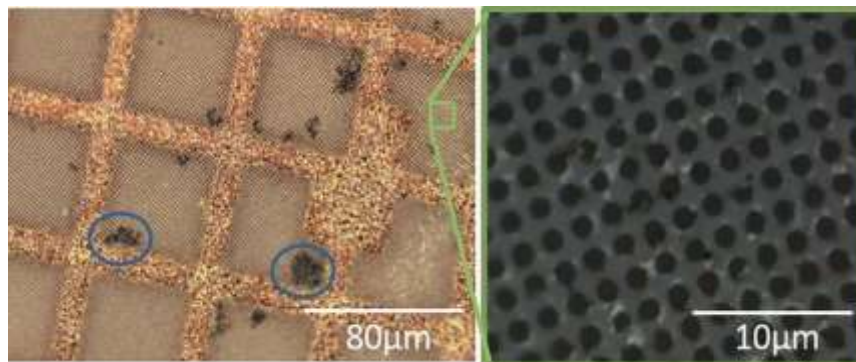
۲- پوشش ایده‌آل زمانی به‌دست می‌آید که در هر مربع توری، تعداد زیادی پرک وجود داشته باشد اما نه آن‌قدر زیاد که پرک‌های مجزا هم‌پوشانی داشته باشند. از میکروسکوپی نوری برای تخمین مناسب بودن آماده‌سازی نمونه استفاده کنید. همان‌طور که در شکل پ-۱ مشخص شده است، در صورت لزوم، آماده‌سازی نمونه را با تنظیم غلظت پراکنه و/یا میزان پراکنه چکانده‌شده روی توری تکرار کنید تا پوشش ایده‌آلی به‌دست آید.

1- Amorphous
2- Mesh
3- Bake

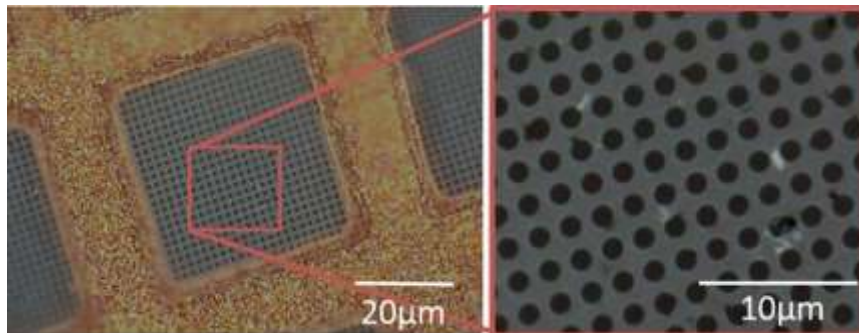
پ- قبل از بارگذاری توری در TEM، نمونه را به‌طور کامل خشک کنید تا احتمال ورود آلودگی به میکروسکوپ و تداخل در تصویربرداری کاهش یابد. توصیه می‌شود این کار با حرارت دادن در 150°C در خلأ به مدت ۸ ساعت بلافاصله قبل از بارگذاری نمونه انجام شود.



الف- تصویر با بزرگنمایی کم از کل توری



ب- مثالی از پوشش با چگالی بالای پرک‌های گرافن، غیربهبینه برای تصویربرداری TEM



پ- پوشش مناسب پرک برای تصویربرداری TEM

یادآوری ۱- بیضی‌های آبی حضور مناطقی با پرک‌های کلوخه‌شده را نشان می‌دهند.
یادآوری ۲- مناطق بزرگ‌شده در شکل پ-۱ و شکل پ-۱ وجود پرک‌های در اندازه میکرومتر را نشان می‌دهند که روشن به‌نظر می‌رسند و روی سوراخ‌های معمولی توری TEM قرار گرفته‌است.

شکل پ-۱- تصاویر نوری بهینه از پرک‌های گرافن به‌صورت قطره‌چکانی ریخته‌شده روی یک توری پایه TEM

پ-۳ پروتکل اندازه‌گیری

الف- مطابق روش‌های اجرایی معمول، TEM را به کار برید. توصیه می‌شود توان تفکیک تصویر TEM حداقل 0.2 nm باشد.

ب- می‌توان از نگهدارنده‌های نمونه شیب‌دار تکی یا دوتایی استفاده کرد، زیرا نیازی به کج کردن نمونه نیست، این امکان که پرک‌های صاف روی توری پایه قراردادده شود، وجود دارد.

پ- از یک ولتاژ شتاب‌دهنده 80 kV یا کمتر استفاده کنید تا احتمال آسیب ضربه‌ای^۱ ناشی از تخریب نمونه در مدت تصویربرداری با توان تفکیک بالا که به دوزهای بالاتر تابش الکترونی نیاز دارد، کاهش داده شود.

۱- توجه کنید که اگرچه 80 kV کمتر از آستانه آسیب ضربه برای گرافن بکر^۲ (اولیه) است، عیب‌ها و لبه‌ها آستانه کمتری دارند و حتی در 80 kV نیز آسیب‌پذیر هستند.

۲- کیفیت خلأ در میکروسکوپ نیز ممکن است بر پذیرفتاری^۳ پرک‌های گرافن تأثیر بگذارد (با دستگاه‌های UHV^۴ میزان آسیب کمتری مشاهده می‌شود).

ت- توری را در حالت تصویربرداری TEM میدان روشن (BF)^۵ با بزرگنمایی متوسط، روبش کنید تا اولین پرک‌های گرافن شناسایی شوند. توصیه می‌شود موقعیت‌هایی که تصویربرداری شده‌است با استفاده از ابزارهای ردگیری نمونه در نرم‌افزار کنترل TEM ردگیری شوند. برای پرک‌های بزرگتر به بزرگنمایی‌های به نسبت کم نیاز است.

۱- اگر پرک‌ها بسیار نازک (یک تا سه لایه اتمی) باشند، به‌طور معمول مشاهده پرک دشوار است.

۲- در TEM میدان روشن، قراردادن یک دریچه شیئی کوچک، تباین را نسبت به فیلم پایه کربنی بهبود می‌بخشد.

ث- تصویری از کل پرک با بزرگنمایی که بیشتر تصویر را به خود پرک اختصاص می‌دهد، ثبت کنید تا اندازه جانبی پرک مشخص شود.

ج- در حالت تصویربرداری TEM، یک ناحیه صاف از پرک را پیدا کنید. کوچکترین دریچه ناحیه انتخاب‌شده موجود را وارد و به حالت پراش ببرید. دریچه شیئی را در صورت وارد کردن بردارید و مشخصه الگوی پراش الکترونی ناحیه انتخابی (SAED) شش ضلعی را از نمونه ثبت کنید.

۱- برای پرک‌های بسیار نازک به دلیل پیک‌های پراش با شدت ضعیف، توصیه می‌شود در صورت لزوم برای ثبت موفقیت‌آمیز الگوی پراش، از نوردهی طولانی استفاده کنید.

1- Knock-on
2- Pristine
3- Susceptibility
4- Ultra High Vacuum
5- Bright Field

۲- برای جلوگیری از آسیب به دوربین CCD^۱ حاصل از باریکه مرکزی روشن، از درپوش باریکه استفاده کنید یا نوردهی‌های متعددی را به‌دست آورید و با پس‌پردازش، متوسط آن‌ها را به‌دست آورید.

ج- توصیه می‌شود ده الگوی پراش الکترونی یا بیشتر برای ناحیه‌های مختلف پرک به‌دست آورید.

۱- توجه کنید که وجود لکه‌های 0.34 nm (0.02) در الگوی پراش نزدیک به پرتو مرکزی نشان‌دهنده چین‌خوردگی پرک‌ها است و توصیه می‌شود از این ناحیه‌ها برای تعیین ضخامت استفاده نشود.

۲- توصیه می‌شود برای هر الگوی پراش، تصویر TEM میدان روشن متناظر نیز ثبت شود و تصویری از موقعیت دریاچه ناحیه انتخاب‌شده به‌منظور کمک به تفسیر داده‌های پراش استفاده شود.

۲- اگر پرک دارای مناطقی با تباین متفاوت باشد، لازم است از همه این مناطق الگوهای پراش گرفته‌شود و از دریاچه SAED برای انتخاب مناطق مختلف موردنظر استفاده شود.

۳- توجه کنید که ابعاد جانبی یک منطقه SAED تقریباً به 100 nm محدود می‌شود (محدودشده به‌وسیله ابی‌راهی^۲ انحراف کروی که یک خطای کوچک در مکان‌یابی منطقه نمونه ایجاد می‌کند و داده‌های پراش منطقه انتخاب‌شده از آن منشاء می‌گیرد). در نتیجه، توصیه می‌شود برای پرک‌های بسیار کوچک از دریاچه همگراساز^۳ کوچک استفاده شود تا یک نقطه بسیار کوچک ایجاد شود.

ح- دریاچه شیئی را بردارید و بزرگنمایی را افزایش دهید تا مشخصه‌یابی توان تفکیک شبکه پرک‌های گرافن انجام شود.

۱- توجه کنید که در برخی از TEMs امکان رفع لبه‌های^۴ شبکه وجود ندارد. توان تفکیک در ولتاژهای شتاب‌دهنده کمتر، ضعیف‌تر است و توصیه می‌شود به مشخصات سازنده برای حد توان تفکیک مناسب مراجعه شود.

۲- برای نمونه‌های دولایه یا ضخیم‌تر، فاصله لبه 0.34 nm (0.02) در مناطق چین‌خورده پرکی مشاهده می‌شود، جایی که این صفحات موازی با پرتو الکترونی فرودی قرار دارند. توصیه می‌شود این نمونه‌ها برای تایید ضخامت پرک تصویربرداری شوند. از آنجایی که برخی از پرک‌ها ممکن است شامل مناطقی با ضخامت‌های متفاوت باشند، توصیه می‌شود چگونگی ارتباط این تصاویر توان تفکیک شبکه با ریخت‌شناسی پرک مشاهده‌شده در تصاویر با بزرگ‌نمایی کم و الگوهای پراش الکترونی ثبت شود.

۳- علاوه بر این، توصیه می‌شود اگر چرخش تصویری مرتبط با افزایش بزرگنمایی وجود دارد، این موضوع نیز ثبت شود.

1- Charge-Coupled Device

2- Aberration

3- Condenser

4- Fringes

خ- پس از اندازه‌گیری پرک، توصیه می‌شود پرک بعدی در همین مربع توری تصویربرداری شود.

۱- توصیه می‌شود در مجموع حداقل ۲۰۰ پرک در هر نمونه اندازه‌گیری شود.

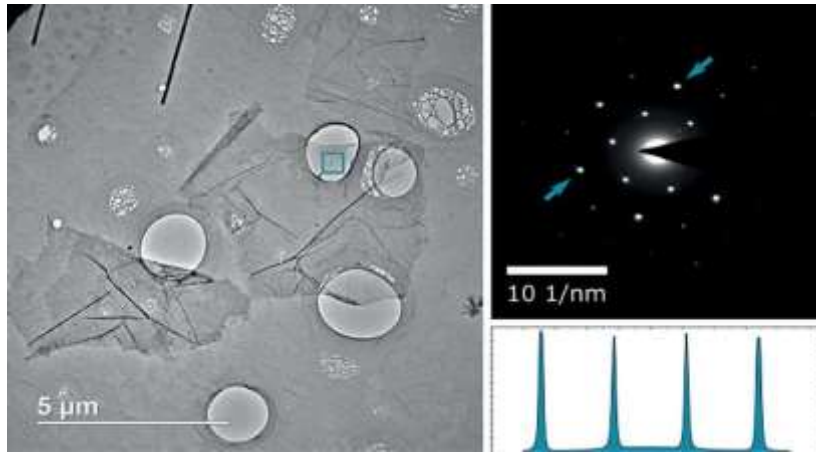
۲- توصیه می‌شود قبل از رفتن به مربع بعدی، از هر پرک در مربع توری تصویربرداری شود.

۳- اگر در مرحله خ، مورد ۱ که در بالا اشاره شده است، هر مربع توری برای تولید تعداد نقاط داده مورد نظر نیازی به تصویربرداری نداشته باشد (نه تنها نزدیک‌ترین مربع‌ها به مرکز)، در صورت تغییرات موضعی به دلیل آماده‌سازی قطره‌چکانی نمونه، توصیه می‌شود مربع‌هایی که فاصله‌های بین آن‌ها زیاد است، انتخاب شوند.

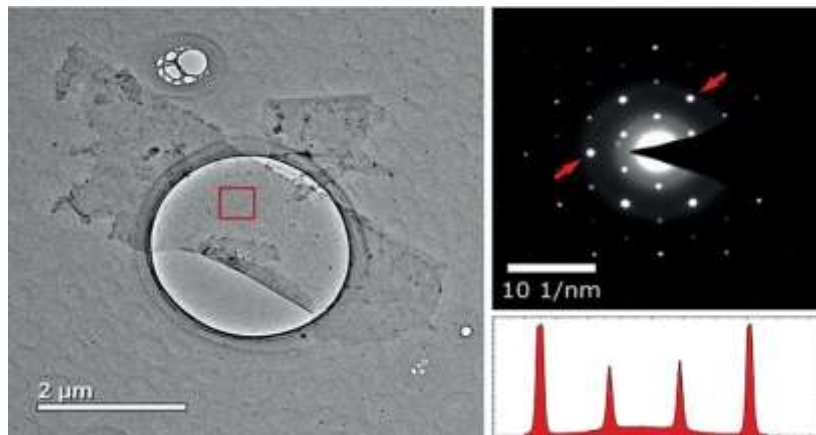
۴- برای هر لایه شناسایی شده، تصویربرداری با بزرگنمایی متوسط (مرحله ت و ث)، پراش الکترونی (مرحله ج و چ) و تصویربرداری با توان تفکیک شبکه (مرحله ح) را تکرار کنید.

پ-۴ تحلیل داده

همان‌طور که در شکل پ-۲، نشان داده شده است، به دنبال مشخصه الگوی پراش الکترونی شش ضلعی باشید که وقتی گرافن در جهت (۰۰۱) مشاهده می‌شود، به دست می‌آید. این یک اثر انگشت بدون ابهام است که ماده آن گرافن تک‌لایه/گرافن دولایه/گرافن کم‌لایه/گرافیت است. فاصله شبکه در صفحه (۱۰۰) 0.213 nm و فاصله شبکه (۱۱۰) 0.123 nm است. برای تشخیص گرافن تک‌لایه از گرافن دولایه و گرافن کم‌لایه با پراش الکترونی TEM، شدت حلقه اول و دوم نقاط پراش را مقایسه کنید. برای گرافن تک‌لایه، شدت لکه‌های شش ضلعی بیرونی برابر یا کمتر از لکه‌های داخلی است. در مقابل، برای پرک‌های گرافن دولایه، شدت شش ضلعی بیرونی بیشتر از درونی است. شکل پ-۲ الف و شکل پ-۲ ب، الگوهای پراش را برای پرک‌های گرافن تک‌لایه و گرافن دولایه به ترتیب با پروفایل شدت متناظر بین پیکان‌های هم‌رنگ نشان می‌دهد. برای نمونه‌های ضخیم‌تر با بیش از دولایه گرافن، لکه‌های بیرونی نسبت به لکه‌های داخلی شدت بیشتری پیدا می‌کنند.



الف - گرافن تک لایه



ب - گرافن دو لایه

یادآوری - نمودارهای پروفایل شدت گرفته شده بین پیکان‌ها در زیر الگوی پراش نشان داده شده است.

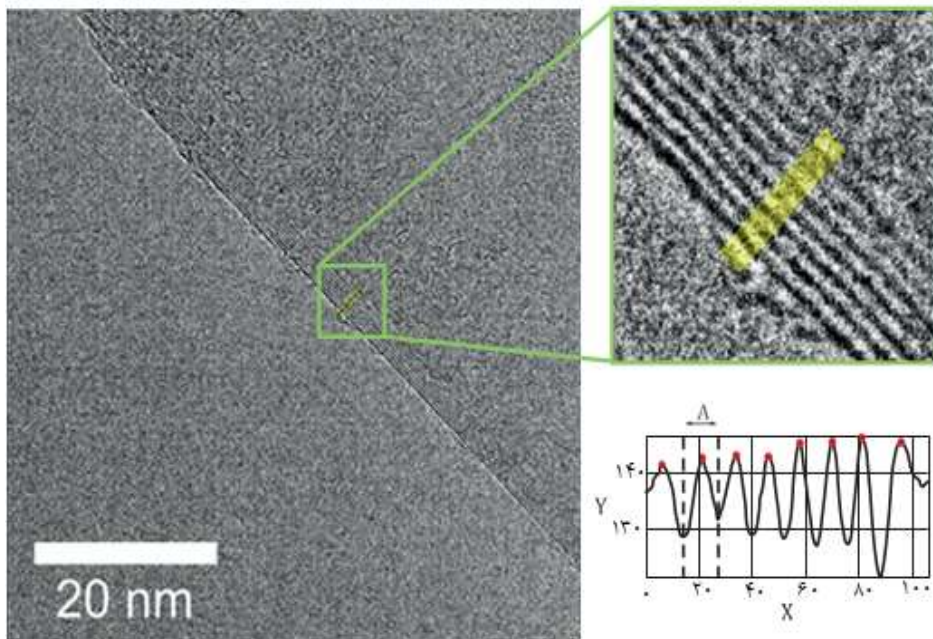
شکل پ-۲ تصاویر گرفته شده TEM میدان روشن در کنار الگوهای پراش از نواحی مشخص شده

پراش الکترونی می‌تواند گرافن تک لایه، دو لایه و کم لایه را شناسایی کند اما نمی‌تواند تعداد دقیق لایه‌ها را برای نمونه‌های ضخیم‌تر تعیین کند. این را می‌توان در صورتی انجام داد که تصویربرداری TEM/STEM با توان تفکیک شبکه (0.34 nm) از طریق مشاهده لبه‌های تابنده پرک‌ها، قابل دستیابی باشد. همان‌طور که در شکل پ-۳ نشان داده شده است، توصیه می‌شود شماره لایه با شمارش تعداد خطوط در لبه اندازه‌گیری شود. در TEM میدان روشن، معکوس‌های تباین^۱ می‌توانند رخ دهند، به این معنی که صفحات اتمی گرافن می‌توانند به صورت حاشیه‌های روشن در پس زمینه تیره یا حاشیه‌های تیره در پس زمینه روشن‌تر، بسته به کانون تصویر و انحنای موضعی ظاهر شوند. یک خطا در اندازه‌گیری به دلیل این وارونگی تباین^۲ می‌تواند منجر به خطای ضخامت ± 1

1- Contrast reversals

2- Contrast inversion

لایه شود. انتظار می‌رود آزمون‌های نازکی که در ناکانونی شرزر^۱ در یک TEM تصحیح نشده معمولی تصویر می‌شوند، موقعیت‌های اتمی را تاریک نشان دهند و از این رو، لایه‌های گرافن به صورت حاشیه‌های تیره در پس‌زمینه روشن تر ظاهر می‌شوند و حاشیه‌های تیره شمارش می‌شوند (شکل پ-۳، مشاهده شود). اگر در حین کانونی شدن مشکلاتی ایجاد شود، توصیه می‌شود یک مجموعه کانونی برای ارائه شواهدی از کانونی شدن صحیح تهیه شود. هرچند، توصیه می‌شود تفسیر کمی مطلق داده‌های TEM تباین فاز با کمک شبیه‌سازی تصویر انجام شود. پرک‌های گرافیتی لایه‌برداری شده اغلب ضخیم‌تر از ورقه‌های گرافن رشد یافته در رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)^۲ هستند، بنابراین، همان‌طور که در شکل پ-۳ مشاهده می‌شود، به‌طور معمول حاشیه‌های بیشتری در لبه پرک‌ها قابل مشاهده است. تعداد لایه‌های حداقل ۲۰ پرک اندازه‌گیری کنید.



راهنما:

X	ابعاد جانبی، nm
Y	شدت، یکای دلخواه
A	۰٫۳۴ nm

یادآوری - بزرگنمایی بیشتر باعث می‌شود که تعداد لایه‌ها به‌طور مستقیم از پروفایل شدت تعیین شود. در این مورد، حاشیه‌های تیره شمارش می‌شوند، زیرا ناکانونی شرزر اصلاح نشده است، بنابراین ضخامت پرک هفت لایه پیدا می‌شود.

شکل پ-۳- تصاویر میدان روشن TEM از لبه یک پرک

پرک‌های مجزا اغلب می‌توانند دارای مناطقی با ضخامت متغیر باشند. در این موارد لازم است متوسط اندازه‌گیری ضخامت به‌دست آمده از پراش و تصویربرداری با توان تفکیک بالا گرفته شود.

1- Scherzer

2- Chemical Vapor Deposition

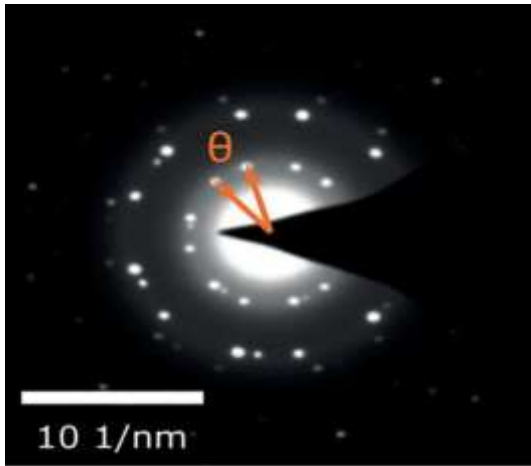
علیرغم تلاش‌ها برای کاهش بازتابش در طول رسوب پرک، نمونه‌ها اغلب حاوی پرک‌های بازتابش‌شده هستند.

این پرک‌های بازتابش‌شده که گرافن کم‌لایه پیچ‌خورده نامیده می‌شوند، تمایل دارند به‌طور تصادفی نسبت به یکدیگر جهت‌گیری کنند. بنابراین، می‌توان با مطالعه ریخت‌شناسی و با حضور نقاط پراش متعدد، بازتابش را شناسایی کرد. در این مورد ۱۲ (یا ۱۸ یا ۲۴) لکه در هر حلقه پراش به جای ۶ لکه مشاهده‌شده برای گرافن تک‌لایه یا گرافیت انباشته‌شده برنال منظم وجود دارد. همان‌طور که در شکل پ-۴ نشان داده شده‌است، بازتابش پرک‌ها و همچنین چین‌خوردگی پرک‌های مجزا، الگوهای مویره^۱ تناوبی بزرگ و داده‌های پراش شبیه به گرافیت توربوستراتیک^۲، ایجاد می‌کند.

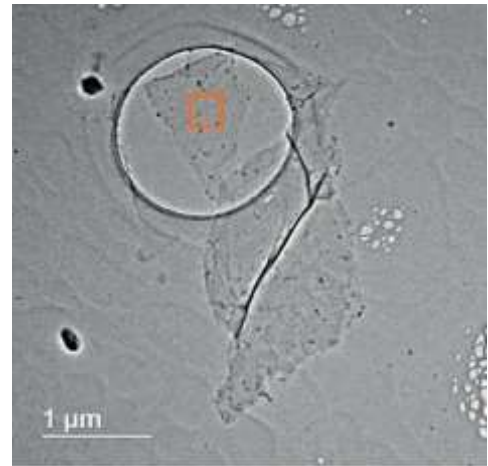
به‌طورمستقیم، اندازه پرک جانبی را از تصاویر TEM میدان روشن اندازه‌گیری کنید. همان‌طور که در شکل پ-۵ نشان داده شده‌است، برای هر پرک مشاهده‌شده طول و عرض (عمود بر طول) را اندازه‌گیری کنید و سپس متوسط دو مقدار برای اندازه جانبی متوسط را اندازه بگیرید. اندازه پرک حداقل ۲۰۰ پرک در هر نمونه را اندازه‌گیری کنید.

هنگامی که اندازه جانبی ۲۰۰ پرک یا بیشتر و تعداد لایه‌های حداقل ۲۰ پرک، که محدوده اندازه‌های پرک‌های جانبی مشاهده‌شده را پوشش می‌دهند، تعیین شده‌است، یک بافت‌نگاشت از اندازه‌های پرک جانبی و نمودار پراکنه ضخامت پرک‌ها در برابر اندازه جانبی پرک، همان‌گونه که در پیوست ت به تفصیل شرح داده شده‌است، تهیه کنید. توصیه می‌شود روش اندازه‌گیری به‌عنوان «TEM» ثبت شود.

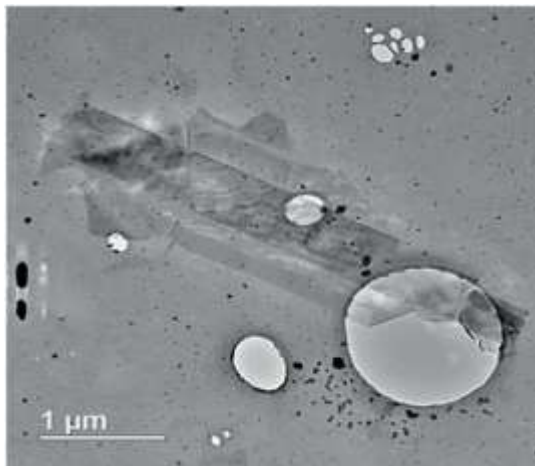
1- Moiré
2- Turbostratic



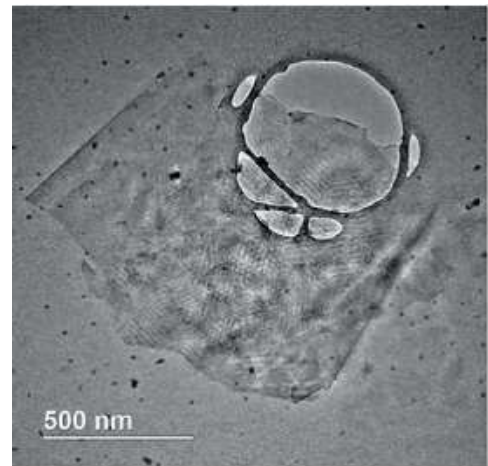
ب- الگوی پراش نشان دهنده ۱۲ نقطه،
تهیه شده از ناحیه کادر نارنجی از شکل الف
($\Theta = 25,7^\circ$)



الف- تصویر TEM، کادر نارنجی
نشان دهنده ناحیه مورد استفاده برای الگوی
پراش در شکل ب

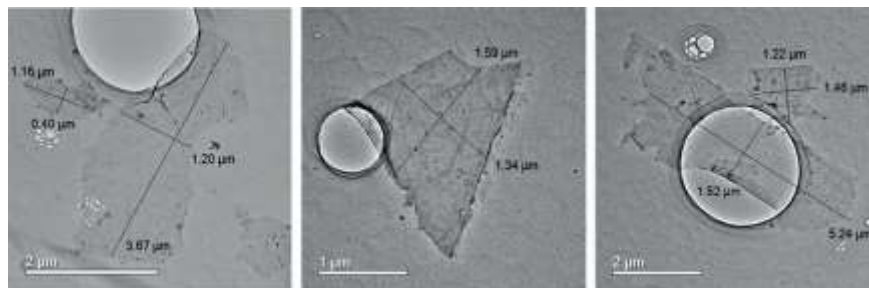


ت- تصویر TEM، نشان دهنده ساختار پرکی
طومارمانند لوله شده و الگوی مویره



پ- تصویر TEM نشان دهنده پرک گرافن
چین خورده و الگوی مویره

شکل پ-۴- تصاویر TEM از گرافن کم لایه پیچ خورده



شکل پ-۵- تصاویر TEM میدان روشن با اندازه گیری های نشانه گذاری شده اندازه های جانبی پرک های لایه برداری
معمولی فاز مایع

پیوست ت

(آگاهی‌دهنده)

محاسبه اندازه جانبی و کسر عددی

ت-۱ کلیات

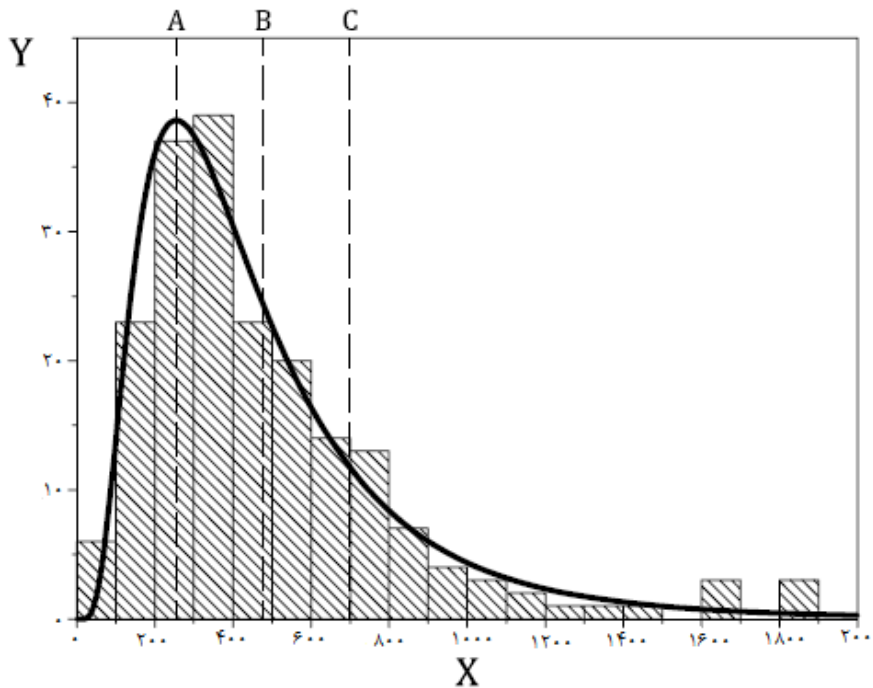
این پیوست مراحل کلی که برای محاسبه متوسط اندازه جانبی پرک باید انجام شود و رویکردی را برای محاسبه کسر عددی پرک‌های تک‌لایه و پرک‌ها با ده لایه گرافن یا کمتر در نمونه مورد‌آزمون، شرح می‌دهد.

ت-۲ متوسط اندازه جانبی پرک

متوسط اندازه جانبی پرک را می‌توان از داده‌های SEM، TEM یا AFM تعیین کرد، در صورتی که پرک‌های کافی با آن روش اندازه‌گیری شده باشد. تعداد کمینه پرک‌هایی که توصیه می‌شود اندازه‌گیری شوند ۲۰۰ عدد است. این اندازه‌گیری احتمالاً با استفاده از SEM انجام می‌شود.

توزیع اندازه جانبی پرک به صورت بافت‌نگاشت نشان داده شده در شکل ت-۱ را رسم کنید. داده‌ها را با یک تابع توزیع لگاریتم نرمال برازش دهید. از برازش، مقدار میانه و انحراف از معیار را تعیین کنید. متوسط اندازه جانبی پرک برای گزارش، مقدار میانه و محدوده انحراف از معیار است.

اگر یک تابع توزیع لگاریتم نرمال، برازش مطلوبی برای داده‌ها نداشته باشد، توصیه می‌شود از تابع مناسب‌تری استفاده شود.



راهنما:

X	ابعاد جانبی، nm
Y	تعداد پرک‌ها
A	میانه- انحراف از معیار استاندارد
B	میانه
C	میانه + انحراف از معیار استاندارد

شکل ت-۱- نمونه بافت‌نگاشت توزیع اندازه جانبی پرک با توزیع لگاریتم نرمال، نشان داده شده با مقدار میانه (B) و انحراف از معیار استاندارد از میانه (A و C) به صورت خطوط عمودی، جایی که ۶۸٪ از مقادیر در بین A و C قرار می‌گیرد

ت-۳ کسر عددی

ت-۳-۱ کلیات

از سه روش می‌توان برای تعیین کسر عددی گرافن تک‌لایه و ماده با ده لایه یا کمتر در نمونه موردآزمون استفاده کرد. هر روش دارای مزایا و معایبی است، از روشی استفاده کنید که با توجه به نوع ماده موردبررسی، درست‌ترین روش را در مناسب‌ترین بازه زمانی ارائه می‌دهد. کسر عددی را می‌توان با مقایسه داده‌های به‌دست آمده از روش‌های مختلف تعیین کرد. سه روشی که به ترتیب اولویت ذکر نشده است عبارتند از:

الف- فقط AFM (زیربند ت-۳-۲)؛

ب- اندازه‌گیری ضخامت AFM با داده‌های SEM یا TEM هم‌بسته است (زیربند ت-۳-۳)؛

پ- طیف‌سنجی رامان در مقایسه با اندازه‌گیری‌های ضخامت AFM با داده‌های SEM یا TEM هم‌بسته است (زیربند ت-۳-۴).

ت-۳-۲ فقط AFM

این روش مستلزم استفاده از AFM برای اندازه‌گیری حداقل ۲۰۰ پرک است و فرض می‌شود ضخامت اندازه‌گیری شده روی گرافن تک‌لایه همان مقدار نظری (۰٫۳۴ nm) است.

اندازه جانبی پرک را در برابر ضخامت متوسط پرک ترسیم کنید. تعداد پرک‌های با ضخامت کمتر یا مساوی ۰٫۳۴ nm را تعیین کنید. کسر عددی گرافن تک‌لایه این عدد تقسیم بر تعداد کل پرک‌های اندازه‌گیری شده است. به‌طور مشابه، کسر عددی پرک‌های با ده لایه یا کمتر را می‌توان از تعداد پرک‌های با ضخامت کمتر یا مساوی ۳٫۴ nm تقسیم بر تعداد کل پرک‌ها محاسبه کرد.

یادآوری ۱- زمان صرف‌شده برای به‌دست آوردن ۲۰۰ پرک به‌وسیله AFM بسیار زمان‌بر است که باعث می‌شود همان‌طور که در یادآوری ۲ اشاره شده‌است، بعید باشد که از این روش به‌طور معمول، استفاده شود.

یادآوری ۲- در واقع، مقادیر ضخامت تک‌لایه و ده‌لایه، به‌ندرت با مقادیر نظری مطابقت دارند (به زیربند ت-۳-۴ مراجعه شود) و بنابراین کسر عددی گزارش شده در این جا حداقل یک مقدار کمینه است.

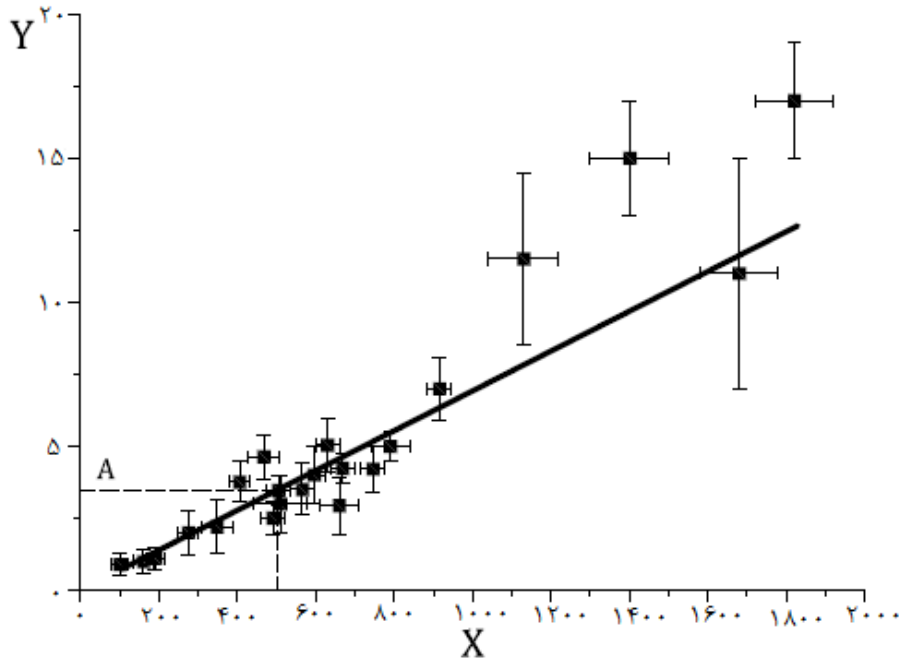
ت-۳-۳ AFM تلفیق شده با SEM یا TEM

در این روش از داده‌های AFM (به بند ب-۴ مراجعه شود) تلفیق شده با SEM (به بند ب-۳ مراجعه شود) یا TEM (به پیوست پ مراجعه شود) استفاده می‌شود. این روش یک همبستگی خطی را برای پرک‌ها بین اندازه جانبی پرک و ضخامت در نظر می‌گیرد. در این روش همچنین فرض می‌شود که ضخامت اندازه‌گیری شده گرافن تک‌لایه یا کم‌لایه با مقادیر نظری یکسان است.

همان‌طور که در شکل ت-۲ نشان داده شده‌است، اندازه جانبی پرک را در برابر داده‌های ضخامت به‌دست آمده از AFM رسم کنید و یک خط مستقیم به داده‌ها برازش کنید. همان‌طور که در شکل ت-۲، نشان داده شده‌است، به‌طور معمول یک همبستگی مثبت خطی بین ضخامت پرک و اندازه جانبی پرک مشاهده می‌شود که به‌دلیل روش تولید لایه‌برداری فازمایع از بالا به پایین است که به‌طور معمول استفاده می‌شود.

اگر هیچ همبستگی مشاهده نشد، توصیه می‌شود اندازه‌گیری‌های بیشتری با استفاده از AFM انجام شود (به بند ب-۴، مراجعه شود) تا مشخص شود آیا همبستگی مثبت وجود دارد یا این که ماده مورد بررسی هیچ همبستگی بین اندازه جانبی پرک‌ها و ضخامت ندارد. برای نتیجه‌گیری دوم، توصیه می‌شود بیش از ۲۰۰ پرک اندازه‌گیری شود. اگر پس از اندازه‌گیری ضخامت برای بیش از ۲۰۰ پرک، همبستگی مشاهده نشد، توصیه می‌شود «بدون همبستگی» گزارش شود. سپس همان‌طور که در زیربند ت-۳-۲ توضیح داده شده‌است، کسر عددی را می‌توان برای نمونه‌هایی با بیش از ۲۰۰ پرکی که با استفاده از AFM اندازه‌گیری شده‌است، محاسبه کرد.

یک همبستگی خطی مستقیم، از داده‌های برازش شده فرض کنید، اندازه جانبی پرک اندازه‌گیری شده AFM را تعیین کنید که متناظر با ضخامت نظری یک تک‌لایه گرافن (۰٫۳۴ nm) است. همچنین اندازه جانبی پرک اندازه‌گیری شده با AFM را که متناظر با ضخامت ده لایه گرافن (۳٫۴ nm) است، تعیین کنید. در مثال نشان داده شده در شکل ت-۲، این اندازه تقریباً ۴۹۵ nm است.



راهنما:

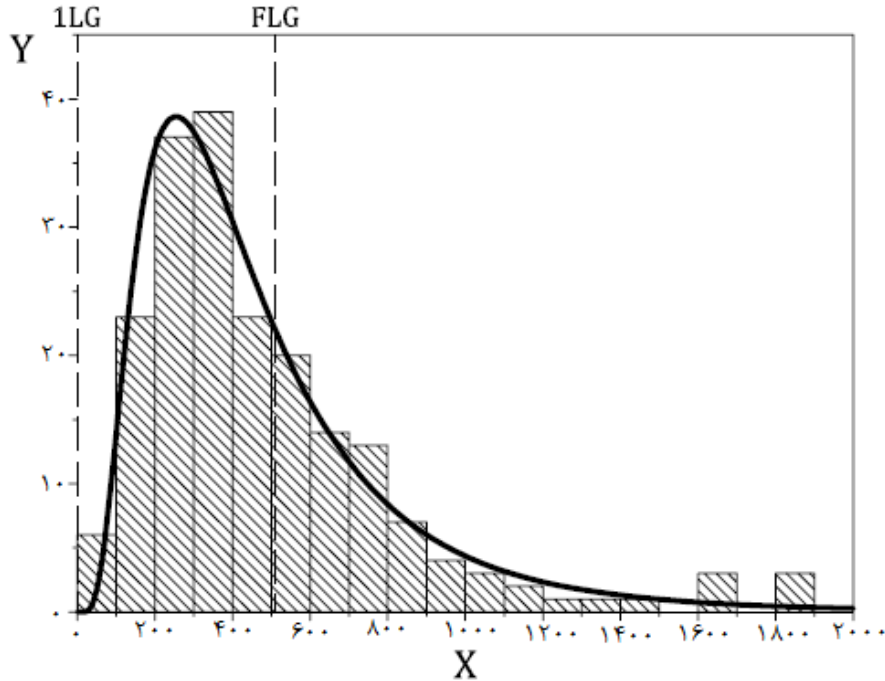
X	ابعاد جانبی پرک، nm
Y	ضخامت پرک‌ها، nm
A	ضخامت پرک ۱۰ لایه‌ای

شکل ت-۲- مثال AFM ضخامت پرک اندازه‌گیری شده در برابر اندازه جانبی مورد استفاده برای محاسبه اندازه جانبی پرک‌هایی متناظر با ضخامت پرک گرافن تک‌لایه و ۱۰ لایه

هنگامی که دو مقدار اندازه جانبی پرک متناظر با گرافن تک‌لایه و گرافن کم‌لایه به دست آمد، توصیه می‌شود اندازه‌گیری‌ها با توزیع اندازه پرک جانبی که با استفاده از SEM یا TEM اندازه‌گیری شده است، مقایسه شود، جایی که تعداد بیشتری از پرک‌ها اندازه‌گیری شده است. تعداد پرک‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از میکروسکوپی الکترونی، حداقل ۲۰۰ عدد خواهد بود.

توصیه می‌شود مقدار اندازه جانبی پرک گرافن تک‌لایه یا گرافن کم‌لایه که از داده‌های AFM تعیین می‌شود، برای یافتن درصد پرک‌های حاصل از داده‌های SEM که برابر یا کمتر از آن مقدار هستند استفاده شود. همان‌طور که در شکل ت-۳، نشان داده شده است، توصیه می‌شود مقادیر به صورت خطوط عمودی روی بافت‌نگاشت اندازه جانبی پرک حاصل از میکروسکوپی الکترونی قرار گیرند. اگر هیچ پرکی از این ضخامت یا کمتر با AFM اندازه‌گیری نشده باشد، توصیه می‌شود کسر عددی به عنوان صفر درصد ثبت شود. از داده‌های SEM، کسر عددی را می‌توان با ضخامت تعدادی از پرک‌های زیر یک مقدار تنظیم شده (تعیین شده در رابطه با ضخامت AFM تا عرض SEM) تقسیم بر تعداد کل پرک‌ها محاسبه کرد. کسر عددی را به صورت درصد بیان کنید. برای مثال، شکل ت-۳، یک نمودار بافت‌نگاشت با ۲۰ خانک است که در مجموع ۲۰۰ پرک اندازه‌گیری شده، در محدوده صفر تا ۲۰۰۰ nm در اندازه جانبی پرک، با استفاده از SEM اندازه‌گیری شده است.

از داده‌های ضخامت AFM، مقدار اندازه جانبی پرک برای گرافن ۱۰ لایه و زیر ۴۹۵ nm است. مشخص شد که ۱۲۷ پرک از ۲۰۰ پرک، دارای اندازه پرک زیر ۴۹۵ nm هستند و بنابراین ۶۳٫۵٪ از تعداد کل پرک‌ها گرافن کم‌لایه (یا نازک‌تر) هستند که مقدار کسر عددی گرافن کم‌لایه به صورت درصد بیان شده است.



راهنما:

X ابعاد جانبی پرک، nm
Y تعداد پرک‌ها

شکل ت-۳- مثالی از محاسبه کسر عددی گرافن تک‌لایه و گرافن کم‌لایه از بافت‌نگاشت اندازه جانبی پرک تعیین شده با استفاده از SEM

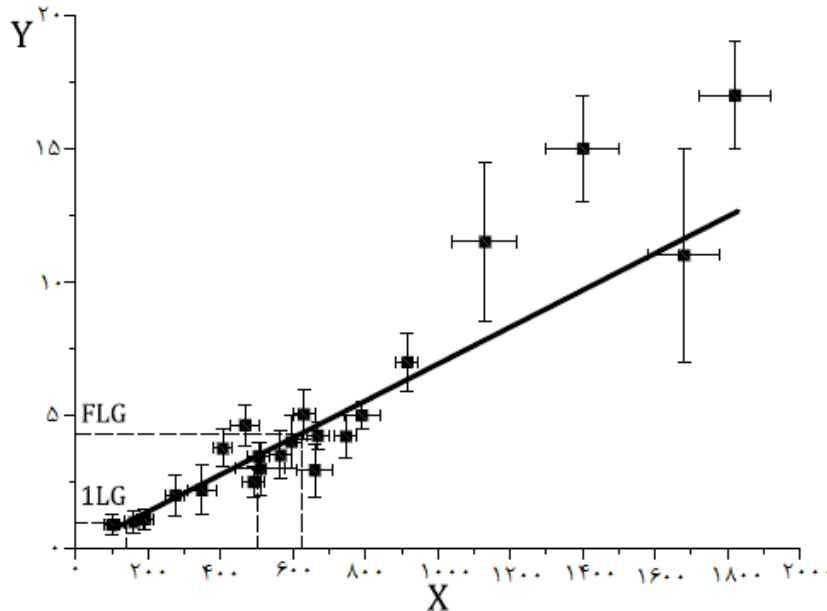
یادآوری- در واقع، مقادیر ضخامت تک‌لایه و ۱۰ لایه به ندرت با مقادیر نظری مطابقت دارند (به زیربند ت-۳-۴ مراجعه شود) و بنابراین کسر عددی گزارش شده در اینجا حداقل یک مقدار کمینه است.

ت-۳-۴ طیف‌سنجی رامان تلفیق شده با AFM و SEM یا TEM

طیف‌سنجی رامان (به بند ب-۵ مراجعه شود) می‌تواند برای بهبود درستی محاسبه کسر عددی با تأیید ارتفاع اندازه‌گیری شده پرک‌های تک‌لایه استفاده شود. توصیه می‌شود طیف‌سنجی رامان روی همان پرک‌های اندازه‌گیری شده به وسیله AFM انجام شود، جایی که پرک‌ها به خوبی از سایر پرک‌ها جدا هستند تا اطمینان حاصل شود که هر سیگنال رامان از یک پرک تک است. طیف‌سنجی رامان امکان شناسایی پرک‌های تک‌لایه را فراهم می‌کند و AFM اندازه‌گیری ضخامت این پرک‌ها را فراهم می‌کند. ضخامت اندازه‌گیری شده به وسیله AFM را که متناظر با تک‌لایه‌ای اندازه‌گیری شده با استفاده از طیف‌سنجی رامان است، تعیین کنید. به طور کلی، این لایه ممکن است ضخیم‌تر از مقدار نظری ۰٫۳۴ nm باشد. همچنین ضخامت لایه را با مقایسه طیف‌سنجی رامان و داده‌های AFM تعیین کنید.

این مقدار ضخامت جدید را (به جای 0.34 nm) در محاسبات برای کسر عددی در زیربند ت-۳-۳ استفاده کنید. برای مثال، اگر به وسیله AFM اندازه پرک‌ها، 170 nm اندازه‌گیری شوند، با طیف‌سنجی رامان نشان داده می‌شوند که گرافن تک‌لایه هستند، به‌طور متناظر با ارتفاع پله 0.34 nm برای لایه‌های بعدی (یعنی گرافن دولایه 1.34 nm و گرافن سه‌لایه 1.68 nm ضخامت دارد)، تعداد لایه‌ها، N ، قابل محاسبه است. در این جا، ضخامت 10 لایه 4.06 nm خواهد بود. از زیربند ت-۳-۳ و شکل ت-۲ مقدار متوسط اندازه جانبی پرک برای گرافن تک‌لایه اکنون به 150 nm و اندازه جانبی لایه برای 10 لایه 633 nm به دست می‌آید، همان‌طور که در شکل ت-۴ نشان داده شده است.

یادآوری - تفاوت بین مقدار تجربی و نظری ضخامت تک‌لایه می‌تواند ناشی از وجود حلال باقی‌مانده ماده سطح‌فعال در زیر و/یا بالای لایه باشد. این لایه باقیمانده نمی‌تواند ضخامت یکسان در هر ذره داشته باشد، این موضوع عدم قطعیت در ارتباط با ضخامت اندازه‌گیری شده همه پرک‌ها با تعداد مشخصی از لایه‌ها را نشان می‌دهد.



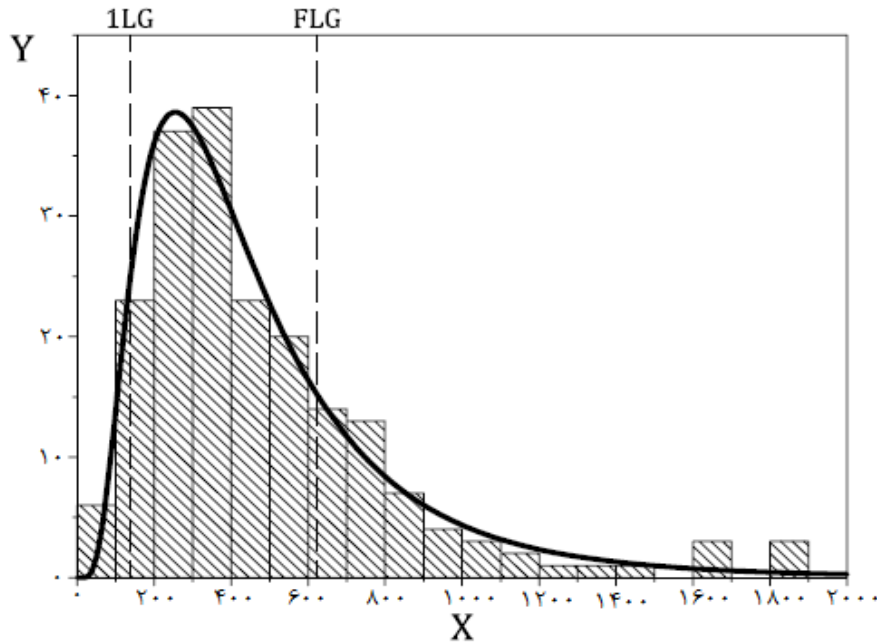
راهنما:

X ابعاد جانبی پرک، nm
Y ضخامت پرک، nm

یادآوری - شکل ت-۲ محاسبه مجدد شده است تا مقادیر متوسط جدیدی از اندازه جانبی پرک برای گرافن تک‌لایه و ده لایه تولید شود.

شکل ت-۴- مثالی از محاسبه کسر عددی گرافن تک‌لایه و گرافن کم‌لایه از یک بافت‌نگاشت اندازه جانبی پرک تعیین‌شده با استفاده از طیف‌سنجی رامان و اندازه‌گیری‌های AFM

همان‌طور که در شکل ت-۵ نشان داده شده است، کسر عددی گرافن تک‌لایه تا ده لایه را می‌توان محاسبه کرد. از این محاسبه دوباره، کسر عددی گرافن تک‌لایه برابر با 8.4% است و کسر عددی گرافن کم‌لایه 76.3% است که به صورت درصد بیان می‌شود.



راهنما:

X ابعاد جانبی پرک، nm
Y تعداد پرک‌ها

شکل ت-۵- تغییرات در تخصیص اندازه‌های جانبی پرک گرافن تک‌لایه و گرافن کم‌لایه در شکل ت-۴ منجر شده به تغییرات در شکل ت-۳ و مقادیر تجدیدنظرشده برای کسرهای عددی

برای تعیین سطح عدم قطعیت در کسرهای عددی، می‌توان از خطای استاندارد در شیب محاسبه‌شده از برازش منحنی خطی ضخامت در برابر اندازه جانبی پرک استفاده کرد (به شکل ت-۲ یا شکل ت-۴ مراجعه شود). در مورد شکل ت-۴، شیب 0.10003 ± 0.10070 است، یعنی خطای استاندارد 4.3% است. در مورد شکل ت-۵، برای گرافن کم‌لایه این بدان معناست که توصیه می‌شود کسر عددی برای اندازه جانبی پرک 633 ± 27 nm، یعنی 606 nm و 660 nm، محاسبه شود تا عدم قطعیت مرتبط فراهم شود، در این مورد نتایج حاصل به ترتیب 74.4% و 78.2% است. این روش یک کسر عددی نهایی گرافن کم‌لایه $76 \pm 2\%$ را ایجاد می‌کند که به صورت درصد بیان می‌شود. توجه شود که این عدم قطعیت فقط خطای تصادفی را در نظر می‌گیرد و خطای سیستماتیک^۱ را در نظر نمی‌گیرد.

تغییر در کسر عددی گرافن کم‌لایه از 63% به 76% نشان‌دهنده شده است. این تغییر بسیار بزرگتر از خطای استاندارد محاسبه‌شده به دلیل محاسبه دوباره تعداد لایه‌ها در برابر ضخامت حاصل از داده‌های طیف‌سنجی رامان است، بدیهی است که درک چگونگی ارتباط ضخامت اندازه‌گیری‌شده به وسیله AFM با تعداد لایه‌ها یک مسئله کلیدی هنگام در نظر گرفتن عدم قطعیت کسر عددی است. بنابراین، توصیه می‌شود این که آیا طیف‌سنجی رامان برای بهبود درستی نتایج استفاده شده است یا خیر، در خود نتایج گنجانده شود (یعنی «SEM/AFM» یا «رامان/SEM/AFM»).

1- Systematic

پیوست ث
(آگاهی‌دهنده)

روش BET (برونر-ایمت-تالر)

ث-۱ کلیات

این پیوست روشی برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه با استفاده از روش BET (برونر-ایمت-تالر) ارائه می‌دهد. این روش فقط برای پودرهای خشک قابل استفاده است و سطح قابل دسترس در واحد جرم نمونه را تعیین می‌کند. در جایی که کلوخگی یا انبوهش رخ داده‌است، این مساحت سطح ویژه کلوخه یا انبوهه خواهد بود و نه ذرات اولیه.

در طول آزمایش، یک نمونه گاززدایی‌شده موجود در یک لوله نمونه تخلیه‌شده تا دمای زم‌زایشی^۱ (۷۷ K) یا (۸۷ K) خنک می‌شود و در یک مجموعه فشارهای دقیقاً کنترل شده در معرض گاز آنالیز نیتروژن یا آرگون قرار می‌گیرد. با هر افزایش فشار، تعداد مولکول‌های گاز جذب‌شده روی سطح افزایش می‌یابد. فشار تعادل (P) با فشار اشباع (P₀) مقایسه می‌شود و نسبت فشار نسبی آن‌ها (P/P₀) همراه با مقدار گاز جذب‌شده به‌وسیله نمونه در هر فشار متعادل ثبت می‌شود. مقدار گاز بر جذب‌شده به‌طور معمول به‌عنوان حجم آن در دما و فشار استاندارد (STP، °C، ۷۶۰ torr) گزارش می‌شود. برای نمونه‌هایی با سطح کم (مثلاً کمتر از ۱ m²/g)، حساسیت دستگاه اغلب ناکافی است و توصیه می‌شود در این موارد از آنالیز گاز کریپتون در دمای نیتروژن مایع به‌جای آن انجام شود.

توصیه می‌شود به استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ [۱] به‌عنوان مرجعی مناسب برای اطلاعات درباره نمونه‌برداری، مراجعه شود.

یادآوری ۱- این استاندارد فقط ماده گرافن تک‌لایه/گرافن دولایه/گرافن کم‌لایه/گرافیت را در نظر می‌گیرد و موادی مانند گرافن اکسید یا گرافیت اکسید را در نظر نمی‌گیرد.

یادآوری ۲- روش BET را می‌توان برای تعیین مساحت سطح ویژه یک پودر استفاده کرد، هرچند، این روش را نمی‌توان به صورت جداگانه برای ارائه اطلاعات در مورد تعداد لایه‌های گرافن پرک‌های درون پودر استفاده کرد.

یادآوری ۳- تعیین مساحت سطح ویژه و مقایسه این مقدار با توزیع اندازه جانی و ضخامت پرک که با استفاده از روش‌های دیگر شرح داده شده در شکل ۱ به‌دست آمده، می‌تواند موجب درک سطح کلوخگی پرک‌ها شود.

ث-۲ گاززدایی نمونه

1- Cryogenic

2- Standard Temperature and Pressure

توصیه می‌شود قبل از آنالیز جذب گاز، نمونه‌ها برای حذف هرگونه آلاینده بر جذب شده از سطح آن‌ها گاززدایی شوند.^۱

دو روش مختلف برای انجام این کار وجود دارد: ۱- گاززدایی در خلأ در دمای بالا، ۲- گاززدایی تحت جریان گاز بی‌اثر (برای مثال نیتروژن) در دماهای بالا. برای حذف آلاینده‌ها به خلأ یا گاز جاری نیاز است.

توصیه می‌شود لوله‌های آنالیز نمونه خالی وزن شده و جرم آن‌ها را ثبت کنید. نمونه‌ها را داخل لوله آنالیز نمونه قرارداد و جرم را ثبت کنید. با توجه به ماهیت نمونه‌های گرافیتی که چگالی کمی دارند، به‌طور معمول به یک حباب لوله‌ای بزرگتر نیاز است. مقدار نمونه‌ای که اندازه‌گیری شده است به مساحت سطح ماده بستگی دارد، به‌طور معمول مقداری که حداقل 5 m^2 تا 10 m^2 از سطح کل را برای آنالیزهای نیتروژن یا آرگون فراهم می‌کند، اما سطح کل کمتری برای آنالیز کریپتون مورد نیاز است. علاوه بر این، لازم است مقدار نمونه به اندازه‌ای باشد که اندازه‌گیری درست جرم را فراهم کند (به‌طور کلی حداقل 0.1 g).

دما و زمان گاززدایی را تعیین کنید. توصیه می‌شود دما تا حد امکان بالا باشد بدون این‌که هیچ‌گونه تغییر ساختاری یا شیمیایی در نمونه ایجاد شود. دما را می‌توان از آنالیز گرمایزن سنجی، مطالعه طیف‌سنجی (یعنی آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض دما) و/یا از کارآزمایی‌هایی در دماهای مختلف تعیین کرد. به‌طور معمول می‌توان از دمای 300°C برای مواد گرافیتی عامل‌دار نشده استفاده کرد.

زمان گاززدایی به ماده بستگی دارد و می‌توان آن را به‌صورت تجربی با تغییر زمان گاززدایی و پایش تأثیر آن بر مساحت سطح ویژه ماده تعیین کرد. به‌طور کلی، گاززدایی در مدت یک شب برای مواد با سطح بالا توصیه می‌شود.

گاززدایی را برای زمان از پیش تعیین شده در دمای از پیش تعیین شده انجام دهید. توصیه می‌شود در هنگام گاززدایی، به دلیل امکان هواسل شدن نمونه‌ها، از نرخ تخلیه پایین یا نرخ جریان گاز برای مواد کربنی گرافیتی استفاده شود. پس از اتمام، نمونه‌ها را در خلأ یا گاز بی‌اثر خنک کنید تا به دمای محیط برسند و نمونه‌ها را دوباره وزن کنید. توصیه می‌شود جرم نمونه گاززدایی شده برای آنالیز استفاده شود.

برای بررسی این‌که آیا گاززدایی کامل شده است، می‌توان از اعمال خلأ روی لوله آنالیز نمونه استفاده کرد، محفظه جداسازی و فشار پایش شود. فشار پایدار تقریباً ۱۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه نشان‌دهنده نمونه‌ای است که به‌خوبی گاززدایی شده است. اگر افزایش فشار تا اندازه فشار پایدار مشاهده شود، این نشان‌دهنده گاززدایی ناقص است، اگر افزایش مداوم فشار مشاهده شود، می‌تواند نشان‌دهنده نشتی در خط باشد.

ث-۳ روش

پس از گاززدایی، جرم نمونه به دست آورده شود و سپس لوله نمونه به درگاه آنالیزگر جذب وصل شود، قرار گرفتن دوباره نمونه در معرض هوا به حداقل برسد. لوله نمونه برای مدت زمان آنالیز در حمام زم‌زایشی غوطه‌ور شود. لازم است دمای حمام یا فشار اشباع (P_0) در طول آنالیز پایش شود. هم‌دمایی نیتروژن/آرگون/کریپتون با مجموع حداقل چهار نقطه داده‌برداری در محدوده فشار جزئی که نظریه BET در آن معتبر است (به‌طور معمول $0.05 P/P_0$ تا $0.3 P/P_0$ اما به‌طور بالقوه برای کربن‌های گرافیتی کمتر: $0.01 P/P_0$ تا $0.25 P/P_0$). توصیه می‌شود خلوص گاز مورد استفاده حداقل کسر حجمی 99.99% باشد.

توصیه می‌شود انتخاب گاز آنالیز به دقت مورد توجه قرار گیرد. استفاده از نیتروژن می‌تواند منجر به مساحت سطح ویژه BET ظاهری بالاتری شود به این دلیل که، هر مولکول هیدروکسیل سطحی که جهت‌گیری خاصی از مولکول‌های نیتروژن (ممان چهارقطبی^۱) را به دلیل برهم‌کنش عمودی آن‌ها القا می‌کند، به دست می‌آید. این اثر جهت‌گیری منجر به اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه BET ظاهری بالاتری می‌شود. با استفاده از آرگون می‌توان از این مشکل جلوگیری کرد.

حجم فضای آزاد (حجم اشغال‌نشده به وسیله نمونه) یا از طریق آنالیز بر جذب هلیوم (که قبل یا بعد از آنالیز جذب نیتروژن انجام می‌شود) محاسبه شود یا با دانستن چگالی ماده جاذب آنالیزشده، تخمین زده شود. لازم است در نظر گرفته شود که هلیوم می‌تواند به‌طور بالقوه درون منافذ ریز بر جذب شود.

ت-۴ تحلیل

محدوده معمول فشار جزئی مورد استفاده برای تعیین مساحت سطح ویژه BET، $0.05 P/P_0$ تا $0.3 P/P_0$ است، اما برای کربن‌های گرافیتی این محدوده می‌تواند کمتر باشد، به‌عنوان مثال $0.01 P/P_0$ تا $0.25 P/P_0$. توصیه می‌شود مساحت سطح ویژه BET مواد با اعمال روش BET برای هم‌دماهای جذب^۲ محاسبه شود:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{ت-۱}$$

که در آن:

V حجم گاز بر جذب شده در فشار نسبی P/P_0 (به دست آمده از هم‌دمایی) است؛

V_m حجم گاز متناظر با پوشش تک‌لایه است؛

P فشار تعادلی گاز (به دست آمده از هم‌دمایی) است؛

P_0 فشار اشباع (که از هم‌دمایی به دست می‌آید) است؛

C ثابت BET است.

1- Quadrupole
2- Sorption isotherms:

نتایج فرمول (ث-۱) به صورت نمودار $\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}$ در برابر $\frac{P}{P_0}$ را رسم کنید. توصیه می‌شود این نمودار یک همبستگی مثبت خطی (در محدوده فشار نسبی که BET روی آن اعمال می‌شود) با ضریب همبستگی حداقل ۰٫۹۹۹۹، مقدار C مثبت و با یک گرادیان و نقطه تقاطع^۱ برابر با:

$$\frac{1}{V_m C} \text{ (i): نقطه تقاطع}$$

$$\frac{C-1}{V_m C} \text{ (s): گرادیان}$$

یک مثال در شکل ث-۱، نشان داده شده است. با تلفیق فرمول‌های نقطه تقاطع و شیب، V_m را برحسب cm^3 با استفاده از فرمول (ث-۲) تعیین کنید:

$$V_m = \frac{1}{s+i} \quad \text{ث-۲}$$

از حجم تک‌لایه، V_m برای محاسبه مساحت سطح BET، S_{tot} در m^2 با استفاده از فرمول (ث-۳) استفاده کنید:

$$S_{\text{tot}} = \frac{V_m S_{\text{adsorptive}} N_A}{V_M} \cdot 10^{-18} \quad \text{ث-۳}$$

در آن:

$S_{\text{adsorptive}}$ سطح مقطع عرضی جاذب سطحی برحسب nm^2 است؛
 N_A ثابت آووگادرو ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) است؛

V_M حجم مولی جاذب سطحی در شرایط STP است ($22.414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ برای نیتروژن).

مساحت سطح ویژه را با استفاده از فرمول (ث-۴) بر حسب $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ محاسبه کنید:

$$S = \frac{S_{\text{tot}}}{w} \quad \text{ث-۴}$$

که در آن، w جرم نمونه برحسب گرم است.

در یک گزارش اندازه‌گیری معمولی BET، توصیه می‌شود شرایط زیر بیان شود: شرایط گاززدایی، دمای آنالیز و گاز پروب، محدوده خطی بودن نمودار BET، مقادیر سطح مقطع عرضی گاز جاذب، جرم نمونه.

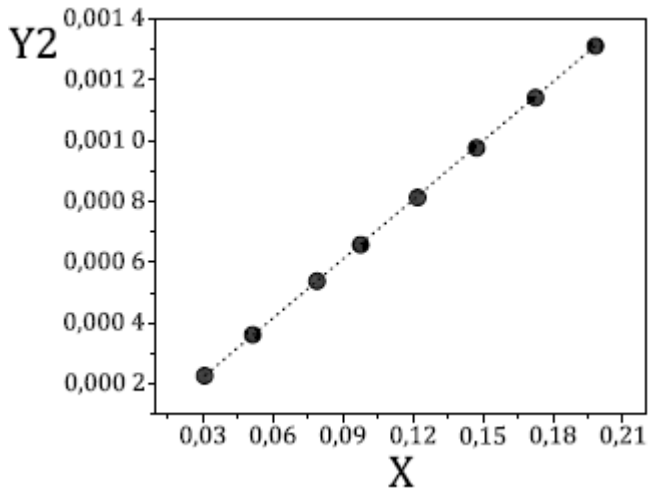
مثالی از هم‌دمایی جذب نیتروژن در 77 K روی کربن گرافیتی در شکل ث-۱-الف نشان داده شده است. سپس هم‌دمایی برای محاسبه نمودار BET (به شکل ث-۱-ب مراجعه شود)، که با استفاده از یک برازش خطی برازش شده، استفاده شده است. برای مثال در شکل، مساحت سطح BET برابر با $671 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ثابت C برابر 254

1 - Intercept

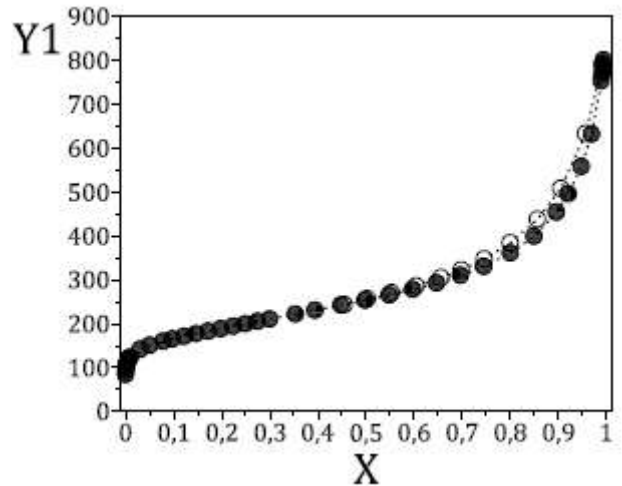
و حجم تک‌لایه (V_m) برابر با $۱۵۴ \text{ cm}^3/\text{g}$ در شرایط STP محاسبه شد. تمام محاسبات با سطح مقطع عرضی مولکولی نیتروژن $۰,۱۶۲ \text{ nm}^2$ انجام شد.

یادآوری ۱- مقادیر معمولی برای $S_{\text{adsorptive}}$ عبارتند از: نیتروژن برابر با $۰,۱۶۲ \text{ nm}^2$ ؛ آرگون برابر با $۰,۱۴۲$ ؛ کریپتون برابر با $۰,۲۱۰ \text{ nm}^2$.

یادآوری ۲- مقادیر مرجع را می‌توان در استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ و در مرجع [۱] یافت.



ب- نمودار BET با برازش خطی



الف- هم‌دمای جذب نیتروژن برای مواد گرافیتی با مساحت سطح بالا (نمادهای توخالی نشان‌دهنده

راهنما:

X	فشار نسبی، P/P_0
Y1	مقدار بر جذب‌شده، بر حسب cm^3/g در شرایط STP
Y2	$1/[V(P_0/P-1)]$

شکل ث-۱- نمونه‌هایی از هم‌دمایی جذب نیتروژن برای مواد گرافیتی با مساحت سطح بالا (نمادهای توخالی نشان‌دهنده واجذب است) و نمودار BET با برازش خطی

پیوست ج

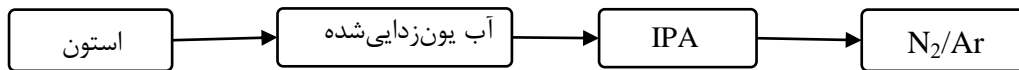
(آگاهی دهنده)

پروتکل‌های بیشتر برای آماده‌سازی نمونه تکمیلی - سیلیکون دی‌اکسید در تهیه و تمیز کردن ویفر سیلیکونی

الف- یک بخش کوچک به اندازه موردنیاز، به‌عنوان مثال $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ، از یک ویفر سیلیکونی با ضخامت اکسید 90 nm یا 300 nm با استفاده از یک قلم الماس، برش دهید.

توصیه می‌شود این ضخامت اکسید به‌دلیل شرایط نوری مطلوبی که در ساخت آسان گرافن به راحتی قابل مشاهده است، استفاده شود.

ب- زیرلایه را در استون به مدت ۵ دقیقه فراصوت قرار دهید و سپس یک مرحله در آب یون‌زدایی شده به مدت ۵ دقیقه و در نهایت در ایزوپروپیل الکل (IPA) به مدت ۵ دقیقه بدون خشک کردن زیرلایه بین حلال‌ها همان‌گونه که در شکل ج-۱ نشان داده شده است، انجام دهید.



شکل ج-۱- توالی تمیز کردن ویفر سیلیکون برای اندازه‌گیری های SEM/AFM

پ- زیرلایه را با استفاده از منبع تحت فشار نیتروژن یا گاز آرگون خشک کنید.

ت- با استفاده از میکروسکوپی نوری زیرلایه را بررسی کنید تا مشخص شود که آیا ذره‌ای ($\leq 500 \text{ nm}$) یا باقیمانده حلال (به‌عنوان رنگی متفاوت از زیرلایه مشاهده می‌شود) وجود دارد یا خیر.

در صورت وجود آلودگی، فرایند تمیز کردن را از مرحله ب تکرار کنید.

کتاب‌نامه

- [۱] استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱، تعیین مساحت سطح ویژه جامدات توسط جذب سطحی گاز-روش BET
- [2] ISO 19749, Nanotechnologies - Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy4)
- [۳] استاندارد ملی ایران شماره ۲۲۸۹۳: سال ۱۳۹۹، فناوری نانو- اندازه‌گیری توزیع‌های اندازه و شکل ذرات به‌وسیله میکروسکوپی الکترونی عبوری
- [4] ISO/TS 22107, Dispersibility of solid particles into a liquid5)
- [5] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications. 2007, 143 (1-2), p. 47-57
- [6] E J. Legge, M. Ahmad, C.T. G. Smith, B. Brennan, C.A. Mills, V. Stolojan, A.J. Pollard, S.R.P. Silva. Physicochemical characterisation of reduced graphene oxide for conductive thin films. RSC Adv. 2018, 8, p. 37540-37549
- [7] P. Blake, K. S. Novoselov, A.H. Castro Neto, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, A.K. Geim, E.W. Hill. Making graphene visible. Appl. Phys. Lett. 2007, 91, p. 063124(3)
- [8] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Phys. Rev. Lett. 2006, 97, p. 187401(4)
- [9] P.A. Webb and C. Orr. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corp, 1997