



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۸۰۸۵

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

18085

1st. Edition

2014

فناوری نانو – تعیین مشخصات نانولوله‌های
کربنی تک جداره
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری
(TEM)

**Nanotechnologies – Characterization of
Single – wall carbon nanotubes using
transmission electron microscopy**

ICS:07:030

به نام خدا آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بندیک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین ومقررات سازمان ملی استاندارد ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنهامر جمع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین ونشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران رابه عهده دارد. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان*، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی واقتصادی آگاه ومرتب انجام می شود و کوششی همگام بامصالح ملی وباتوجه به شرایط تولیدی، فناوری وتجاری است که از مشارکت آگاهانه ومنصفانه صاحبان حقونفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان واردکنندگان، مراکز علمی وتخصصی، نهادها، سازمان های دولتی وغیردولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع واعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرهاو پیشنهادهادر کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح ودر صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ ومنتشر می شود.

پیش نویس استانداردهای که مؤسسات وسازمان های علاقه مندو ذیصلاح نیز بارعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح وبررسی ودر صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ ومنتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهای ملی تلقی می شود که براساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵-تدوین ودر کمیته ملی استاندارد مربوط که مؤسسه استاندارد تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران ازاعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱ کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ وسازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است وبه عنوان تنهاریابط کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۴ درکشور فعالیت می کند. درتدوین استانداردهای ملی ایران ضمن به شرایط کلی ونیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی وصنعتی جهان واستانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند بارعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت وایمنی فردی وعمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات وملاحظات زیست محیطی واقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران رابرای محصولات تولیدی داخل کشور و / یا اقلام وارداتی، باتصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. مؤسسه می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرا یا استانداردها کالاهای صادراتی و درجه بندی آنرا اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان هاومؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت ومدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه هاو مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان استاندارد اینگونه سازمان ومؤسسات رابراساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند ودر صورت احراز شرایط لازم، گواهی نامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گران بها وانجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

ملی ایران استاندارد * سازمان

1- International Organization for Standardization

2- International Electro technical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrology Legal)

4 - Contact Point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
"فناوری نانو – تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)"

رئیس:

خانلری، محمدرضا
(دکترای فیزیک)

سمت و / یا نمایندگی
عضو هیئت علمی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
(ره) قزوین

دبیر:

نوری خراسانی، سعید
(دکترای مواد پلیمری)

عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان –
دانشکده مهندسی شیمی

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی پور، الهه
(کارشناس ارشد زیست شناسی)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

پوی پوی، حسن
(کارشناس ارشد شیمی)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

چوخاچی زاده مقدم، امین
(کارشناس ارشد مواد)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

سیفی، مهوش
(کارشناس ارشد مدیریت دولتی)

کارشناس استاندارد

مسروری، حسن
(دکترای شیمی)

عضو هیئت علمی پژوهشگاه استاندارد

قرایلو، داوود
(کارشناس ارشد شیمی)

مدیر بخش میکروسکوپی شرکت کفا

پیش‌گفتار

استاندارد " فناوری نانو – تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۱ " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط ستاد ویژه توسعه فناوری نانو تهیه و تدوین شده است و در یازدهمین اجلاس هیئت کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۹۳/۲/۳۰ مورد تصویب قرار گرفته است. اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر گونه پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد. منبع و مآخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO/TS 10797: 2012, Nanotechnologies – Characterization of single – wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy

1-Transmission electron microscopy

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ت	پیش‌گفتار
چ	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۵	۴ اصول کلی
۵	۴-۱ تصویربرداری و آنالیزهای TEM
۶	۴-۲ آنالیزهای EDS
۶	۴-۳ دیگر روش‌های تعیین مشخصات
۶	۴-۴ قابل اجرا بودن آنالیزها برای نانولوله‌های کربنی چند جداره
۷	۵ آماده‌سازی نمونه
۷	۵-۱ اصول کلی
۹	۵-۲ انتخاب نوع توری TEM
۱۰	۵-۳ نمونه‌های پودری و فیلمی
۱۲	۵-۴ نمونه معلق در مایع
۱۳	۵-۵ نمونه کامپوزیت
۱۴	۶ دستورالعمل اندازه‌گیری
۱۴	۶-۱ بررسی یک نمونه SWCNT با استفاده از TEM

ادامه فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
۱۶	۶-۲ آنالیزهای یک نمونه SWCNT با استفاده از EDS
۱۸	۷ آنالیز داده‌ها، تفسیر و گزارش نتایج
۱۸	۷-۱ اصول کلی
۱۹	۷-۲ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج TEM
۲۷	۷-۳ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج EDS
۲۹	پیوست الف (اطلاعاتی) مطالعات موردی
۳۸	پیوست ب (اطلاعاتی) اطلاعات بیشتری در مورد دستورالعمل آماده‌سازی نمونه و دستورالعمل آزمایشگاهی
	پیوست پ (اطلاعاتی) اطلاعات بیشتر در مورد مشاهده SWCNTs
۵۲	پیوست ت (اطلاعاتی) اطلاعات بیشتر در مورد عوامل موثر در مشاهده SWCNTs
۵۸	پیوست ث (اطلاعاتی) کتاب‌نامه
۶۵	

نانولوله‌های کربنی^۱ (CNTs) نانو موادی متشکل از لایه‌های هم مرکز صفحات گرافن هستند که به شکل لوله‌های استوانه‌ای در محور طولی لیف آرایش یافته‌اند.

نانولوله‌های کربنی تک جداره^۲ (SWCNTs) استوانه‌های بدون درزی هستند که از شبکه لانه زنبوری تشکیل شده‌اند. این شبکه لانه زنبوری نشان دهنده تنها یک لایه اتمی از صفحه گرافن است. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و بخصوص نوع با قدرت تفکیک بالا^۳ (HRTEM) اولین دستگاه‌هایی بودند که مشخصه‌های تصویری منحصر بفرد نانولوله‌های کربنی را نشان دادند.

میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا نقش اساسی در تحقیق و توسعه مواد نانولوله‌های کربنی داشته‌اند. مزیت این روش "مستقیم بودن" آن است که از اعمال فرضیات فیزیکی و ریاضی اجتناب می‌کند. همچنین در این روش بدست آوردن تنوعی از نتایج آزمایشگاهی و تصاویری غنی از اطلاعات در مورد گستره‌ای از نمونه‌ها ممکن می‌شود. علاوه بر تصویربرداری، TEM و دیگر روش‌های بیان شده در این استاندارد می‌تواند در مورد ارزیابی کیفی خلوص نمونه‌های SWCNT اطلاعاتی را ارائه نماید. همچنین، جزئیات ساختاری و ریخت‌شناسی نانولوله‌های کربنی مانند ساختار دیواره گرافن، نقص‌ها، قطر، طول، اندازه دسته‌ها، جهت‌گیری و حضور مواد و نانوذرات در مجاورت SWCNTs ارائه نماید [۸].

در دیگر حالت‌های عملیاتی دستگاه، امکان مطالعه مشخصه‌های دستوارگی، گرمایی و مکانیکی نانولوله‌های منفرد نیز وجود دارد. در استفاده از TEM باید دستورالعملی نظام مند وجود داشته باشد که اطلاعاتی قابل اطمینان و جامع درباره نمونه حاوی SWCNTs را بدست آورد.

اساس و اصول کلی میکروسکوپ الکترونی عبوری مانند میکروسکوپ نوری است که در آن الکترون‌ها جایگزین پرتوهای نور شده است. باریکه‌ای از الکترون‌ها بر روی نمونه نازک (که الکترون را از خود عبور می‌دهد) متمرکز شده است و باعث ظهور تصویر بر روی صفحه فلوروسنت بزرگ، لایه‌ای از فیلم عکس‌برداری، یا یک آشکارساز آرایه‌ای^۴ که حساس به الکترون‌هاست می‌شود. دستگاه‌های جدید متصل به رایانه‌ای مجهز به سیستم تصویربرداری دیجیتال است که تصاویر زنده را ثبت می‌کند.

میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا ساختار بلور را توسط تصویربرداری تمایز فاز بررسی می‌کند. در نتیجه تفاوت زمان عبور الکترون در فازهای تشکیل‌دهنده در نمونه نازک، تصاویر تشکیل می‌شود.

قدرت تفکیک TEM به وسیله انحراف‌های - رنگی^۵ و کروی محدود شده است اما نسل جدید دستگاه‌ها با داشتن ستون‌های نوری - الکترونی پیشرفته بطور قابل توجهی این انحراف‌ها را کاهش داده است.

1 - Carbon nanotubes

2 - Single Wall Carbon Nanotubes

3 - High resolution transmission electron microscopy

4 - Array detector

5 - Chromatic

تصاویر معناداری با قدرت تمایز بالا در بزرگنمایی چند میلیونی با استفاده از نرم افزارهای اصلاح کننده انحراف‌های کروی حاصل می‌شود. میکروسکوپ الکترونی با قدرت تفکیک بالا می‌تواند برای مطالعه ساختار های بلوری استفاده شود که این کار با تصویربرداری تمایز فازی انجام می‌شود. تفاوت فاز امواج الکترونی پراش یافته در حین عبور از نمونه نازک موجب تشکیل تصویر می‌شود. دستگاه HRTEM توانایی تعیین موقعیت‌های اتم‌ها در ماده را دارد که این توانمندی برای تحقیق و توسعه در فناوری نانو بسیار ضروری است.

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

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارایه روش‌هایی برای تعیین مشخصات ریخت‌شناسی^۱ SWCNT با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌باشد. همچنین این استاندارد برای شناسایی عناصر موجود و آنالیز شیمیایی در SWCNTs از طیف سنجی پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

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

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 22493, Microbeam analysis – Scanning electron microscopy – Vocabulary

2-2 ISO 29301, Microbeam analysis – Analytical transmission electron microscopy – Methods for calibrating image magnification by using reference materials having periodic structures

2-3 ISO / TS 80004-3, Nanotechnologies – Vocabulary – Part 3: Carbon nano – objects

2-4 ISO / IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

۳ اصطلاحات و تعاریف

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

۱-۳

انبوه نانو لوله‌ها

ذره‌ای که متشکل از ذرات تکی نانولوله‌ها و یا دسته‌های نانولوله است که به‌طور قوی بهم پیوند یا جوش خورده‌اند.

یادآوری ۱- نوع تازه تولیدی SWCNT اغلب بصورت انبوه می‌باشد. نیروهایی که یکپارچگی انبوه را حفظ می‌کنند نیروهایی قوی هستند بطور مثال پیوندهای کووالانسی، یا نیروهایی که در نتیجه زینتر نمودن^۲ یا گره‌خوردگی فیزیکی پیچیده ایجاد می‌شود.

یادآوری ۲- انبوه اصطلاحاً "ذرات ثانویه" و ذرات منشاء اصلی "ذرات اولیه" است.

یادآوری ۳- بند ۳-۳، برگرفته از استاندارد ISO / TS 27687:2008 است.

1-Morphology

2-Sintering

دسته نانولوله‌ها

رشته تکی از دو یا بیش از دو نانولوله که توسط نیروهای واندروالس به یکدیگر نگاه داشته شده‌اند.

حالت میدان روشن در میکروسکوپ الکترونی

در روش TEM الکترون درخشان شده و تصویر برداری انجام می‌شود. در این روش پرتو الکترون مستقیم از میان نمونه عبور می‌کند و تصویر فقط به وسیله موج عبوری با انتخاب موج با استفاده از روزنه شیئی در پشت صفحه کانونی تشکیل می‌شود.

یادآوری ۱- بطور کلی، قسمت‌هایی از نمونه که ضخیم تر یا دارای عدد اتمی بیشتر (Z) هستند در پس زمینه روشن‌تر، تیره تر ظاهر می‌شود. در این حالت، وضوح در اثر گیرافتادن و جذب الکترون در نمونه ایجاد می‌شود. مناطق با ضخامت بیشتر در نمونه یا مناطقی با عدد اتمی بیشتر تیره دیده می‌شود. ضمن اینکه مناطقی از نمونه که در معرض عبور پرتو قرار نگرفته روشن ظاهر شده، و به آن اصطلاح "میدان روشن" اطلاق می‌شود.

حالت میدان تاریک در میکروسکوپ الکترونی

در روش TEM الکترون درخشان شده و تصویر برداری انجام می‌شود. در این روش پرتو الکترون مستقیم از میان نمونه عبور کرده و تصویر فقط بوسیله امواج پراش یافته تشکیل می‌شود. این امواج با استفاده از روزنه شیئی انتخاب شده و تصویر در پشت صفحه کانونی تشکیل می‌شود.

یادآوری ۱- قسمت‌های بلورین نمونه، الکترون‌های پرتو مستقیم را در بخش‌هایی مجزا در پشت صفحه کانونی پراکنده می‌کند، بعبارت دیگر، با قرار دادن روزنه شیئی در پشت صفحه کانونی می‌توان بخش‌های دلخواه از پرتوهای انعکاس یافته را انتخاب کرد در نتیجه فقط قسمت‌هایی از نمونه که باعث پخش الکترون می‌شود را می‌توان انتخاب و تصویر برداری نمود. اگر بازتاب انتخابی شامل پرتو پخش نشده باشد، در این صورت تصویر بصورت تاریک ظاهر می‌شود. هر جایی که هیچ پراشی^۱ از نمونه در اثر قله انتخابی نبود - بنابراین به آن اصطلاح "میدان تاریک" اطلاق می‌شود.

یادآوری ۲- دستگاه‌های پیشرفته TEM اغلب مجهز به نگهدارنده نمونه است که این امکان را به کاربر می‌دهد تا نمونه را برای بدست آوردن شرایط پراش ویژه در جهت‌های مختلف حرکت دهد. موجی که باعث پخش و بازتاب (بطور مثال بازتاب برگ^۲) در نمونه ای بلورین می‌شود موجب تشکیل یک تصویر میدان تاریک می‌شود. این تصویر از طریق انتخاب یک موج پراش یافته ویژه از میان یک روزنه شیئی در پشت صفحه کانونی عدسی شیئی انتخاب می‌شود.

یادآوری ۳- تصویر برداری میدان تاریک حلقوی زاویه زیاد^۳ (HAADF) بسیار حساس به تغییرات عدد اتمی نمونه بوده که موجب تشکیل تصاویر وضوح^۴ Z می‌شود. این تصاویر اطلاعات مفیدی در مورد حضور فلزات در نانولوله‌ها و باقیمانده‌های کاتالیست. حتی وقتی که ذرات کوچک کاتالیست در کربن آمورف یا پایه کاتالیست باشد، می‌دهد. اگر از این روش تصویر برداری استفاده نشود در حالت تصویر برداری میدان روشن ذرات کوچک کاتالیست غیر قابل رویت است.

1 - Scattering

2 - Bragg reflection

3 - High - angle annular dark - field imaging

4 - Z- Contrast image

۵-۳

طیف اتلاف انرژی الکترون^۱

EELS

الکترون‌های هم انرژی پس از برهم‌کنش غیرکشسان با نمونه تغییر انرژی داده و طیفی از انرژی‌ها را بدست می‌آورند که اغلب بدلیل فرآیند از دست دادن انرژی قله‌هایی ظاهر می‌شود.

یادآوری- طیف اتلاف انرژی الکترون با استفاده از پرتو الکترون برخوردی به نمونه بدست می‌آید. این طیف تابعی از انرژی پرتو، زاویه برخورد پرتو، زاویه گسیل و خواص الکترونی نمونه می‌باشد.

۶-۳

طیف سنج پرتو ایکس بر اساس پخش انرژی

EDS

دستگاهی برای تعیین تغییرات شدت پرتو ایکس به صورت تابعی از انرژی تابش است.
[تعریف ۶-۳ از استاندارد ISO 23833:2006]

۷-۳

خلوص نمونه SWCNT

شاخصی از مقدار ماده موجود بجز SWCNTs در نمونه‌های SWCNT است.

یادآوری- خلوص بالا نشانگر مقدار کم از کاتالیست (فلزی) باقیمانده و دیگر محصولات جانبی، مانند نانولوله‌های کربنی چند جداره، فولرن، کربن آمورف و پیازهای گرافیت است که توسط TEM قابل تشخیص دادن است.

۸-۳

میکروسکوپ الکترونی عبوری

TEM

دستگاهی است که الگوهای پراش یافته یا تصاویر بزرگ‌نمایی شده از نمونه را با استفاده از پرتو الکترونی عبوری یا برهم‌کنش داده با نمونه تولید می‌کند.

یادآوری- این تعریف از استاندارد ISO 29301:2010 definition 3.37 گرفته شده است.

۹-۳

پراش الکترونی سطح انتخابی^۲

SAED

روشی در میکروسکوپ الکترونی است که در آن ساختار بلورین سطح انتخاب شده از یک نمونه بوسیله یک روزنه مورد آزمایش قرار می‌گیرد.

1-Electron energy loss spectrum

2-Selected area electron diffraction

یادآوری - این تعریف از استاندارد ISO 13794:1999, definition 2.38 گرفته شده است.

۱۰-۳

میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی^۱

STEM

دستگاهی است که الگوهای پراش یافته یا تصاویر بزرگ نمایی شده از نمونه را با استفاده از پرتو الکترونی عبوری و روبشی یا برهم کنش داده با نمونه تولید می‌کند.

۴ اصول کلی

۱-۴ تصویربرداری و آنالیزهای TEM

دستگاه TEM در تصویربرداری با قدرت تفکیک بالا و همینطور در آنالیز تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی، شکل‌های دیگر کربن و دیگر ناخالصی‌ها در نمونه‌های SWCNT دستگاهی بسیار ارزشمند است. قطر SWCNTs عموماً در محدوده کمتر از یک نانومتر تا بیش از پنج نانومتر است. طول SWCNTs می‌تواند بطور قابل ملاحظه‌ای متغیر باشد و می‌تواند بیش از ۱۰ میلی‌متر باشد. بعلاوه نیروهای جذب کننده بین لوله‌ها، نمونه‌های SWCNT در هم گیر افتاده‌اند، به عبارت دیگر، تعداد زیادی از نانولوله‌های منفرد باعث تشکیل "دسته‌ها"^۲ یا "طناب‌ها"^۳ می‌شوند. قطر و طول این دسته‌ها بطور قابل توجهی بسیار بزرگتر از قطر و طول لوله‌های منفرد می‌باشد.

از دستگاه TEM برای اندازه‌گیری ساختارهای ریز مانند قطر لوله، تعداد جداره‌ها، دستوارگی و نقص‌ها، جهت‌گیری، ریخت‌شناسی، فشردگی و جزئیات ساختار دسته‌ها می‌توان استفاده نمود.

۲-۴ آنالیزهای EDS

از دیگر نقاط قوت دستگاه TEM این است که همراه با آنالیزهای EDS، از آن می‌توان در تعیین عناصر تشکیل‌دهنده غیر کربنی در مقیاس نانومتری در نمونه‌های CNT استفاده نمود. تمام سامانه‌های به روز TEM/EDS می‌توانند کربن و دیگر ناخالصی‌ها را با حساسیت خوب ردیابی کنند، همچنین توانایی شناسایی اجزای تشکیل‌دهنده متفاوت را دارد و آنالیزهای نیمه کمی که در مورد نمونه SWCNT قابل اجراء است را بطور مقایسه‌ای انجام دهد.

مشخصه حجم بر هم کنش پرتو - نمونه در نمونه‌های TEM کوچک تر هستند و نسبت قله به پس زمینه TEM/EDS بطور قابل ملاحظه‌ای بهتر از نمونه‌های رایج SEM یا مورد EDS می‌باشد.

این توانایی‌ها امکان تمایز بهتر نمونه و نقطه نیمه کمی مقایسه‌ای، خط و آنالیز عنصری سطح را می‌دهد.

۳-۴ دیگر روش‌های تعیین مشخصات

علاوه بر تصویربرداری معمول TEM و آنالیز TEM/EDS، روش‌های تصویربرداری و تحلیلی دیگری بر پایه TEM نیز وجود دارد که می‌تواند در پیدا کردن و تعیین مشخصات اجزای تشکیل‌دهنده متفاوت در نمونه‌های SWCNT مورد استفاده قرار گیرد. این روش‌های تصویربرداری و تحلیلی اطلاعاتی در مورد

1- Scanning transmission electron microscopy
2- Bundles
3 - Ropes

اجزای تشکیل‌دهنده عنصری، ساختار بلور، پیوند شیمیایی و تقویت کردن^۱، حالت الکترونی و مواد متفاوتی که در نانولوله‌های کربنی وجود دارد ارایه می‌کند.

روش‌های دیگر شامل SAED^۲ و EELS^۳ می‌باشد. انتظار می‌رود که استفاده از چنین روش‌هایی گسترش پیدا کند و موارد کاربرد نانولوله‌های کربنی در آینده افزایش یابد.

۴-۴ قابل اجرا بودن آنالیزها برای نانولوله‌های کربنی چند جداره

روش‌های توصیف شده در این استانداردها برای آنالیز SWCNT را می‌توان در مورد MWCNTs تعمیم داد. نانولوله‌های کربنی چندجداره متشکل از دو یا بیش از دو لوله هم‌مرکز گرافیتی است. فاصله بین لایه‌ای در MWCNTs تقریباً مساوی فاصله بین لایه‌های گرافن در گرافیت، تقریباً ۰/۳۴nm، می‌باشد.

بسته به تعداد لایه‌های گرافن در جداره آن‌ها، MWCNTs دارای قطر خارجی به مراتب بیشتری نسبت به SWCNTs می‌باشند. نانولوله‌های کربنی دوجداره اهمیت ویژه‌ای دارند چون ریخت‌شناسی و خواص آن‌ها مشابه SWCNTs می‌باشد اما مقاومت آن‌ها به مواد شیمیایی بمراتب بهتر است که در مواردی که عامل‌دار نمودن لازم باشد مهم است (این به معنای جوانه‌زنی^۴ عامل‌های شیمیایی در سطح نانولوله‌ها است) که خواص جدیدی به CNT اضافه شود.

آماده‌سازی نمونه و روش‌های پخش‌نمودن آن مشابه روش اعمالی برای SWCNTs می‌باشد و تمامی روش‌های تصویربرداری، تعیین مشخصات و آنالیز SWCNTs شامل MWCNTs نیز می‌شود.

یادآوری- اطلاعات بیشتر در مورد تعیین مشخصات MWCNT در استاندارد ISO/TR 10929 ارایه شده است.

۵ آماده‌سازی نمونه

۱-۵ اصول کلی

نانولوله‌های کربنی ممکن است برای سلامتی مضر باشد، بنابراین رعایت دستورالعمل‌های مربوط به ایمنی مناسب برای کارکردن، آماده‌سازی، استفاده، معدوم کردن مواد SWCNT و نمونه‌ها بسیار مهم است. توصیه شده است فقط کارکنان علمی آموزش دیده با مواد نانولوله کربنی کار کنند. کارکنان علمی آموزش دیده باید از تجهیزات حفاظت شخصی شامل دستکش‌های یکبارمصرف، عینک‌های ایمنی، روپوش آزمایشگاهی، ماسک‌های فیلتردار و غیره استفاده نمایند. آماده‌سازی نمونه باید زیر هود مکشی منفذدار یا هودی با جعبه دستکش دار^۵ مجهز به فیلترهای هوای مناسب برای جلوگیری از تنفس ماده SWCNT انجام شود.. در تعیین مشخصات و اندازه‌گیری نمونه‌های SWCNT استفاده از روش‌های قابل اعتماد و تکرارپذیر در اندازه‌گیری مقایسه‌ای اصلی ضروری است.

روش‌های ساخت، عمل‌آوری و آماده‌سازی نمونه ممکن است بطور قابل توجهی خواص فیزیکی

1 - Dopping
2-Selected Area Electron Diffraction (SAED)
3-Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)
4-Grafting
5-Gloved box

SWCNT را تحت تاثیر قرار دهد.

بنابراین (در مواردی که ممکن باشد) باید از روش‌های آماده‌سازی که حداقل تغییر برخواص نمونه را دارد استفاده نمود. اندازه‌گیری‌های TEM محدود به نمونه‌های نازک می‌باشد. عمق نفوذ کم الکترون در جامدات، کاربر را ملزم به استفاده از نمونه‌های نازک، بخصوص در حالت عملیاتی قدرت تفکیک بالا و با انرژی‌های الکترونی اولیه کم، نموده است. بسته به ماهیت ماده و قدرت تفکیک موردنظر، ضخامت بهینه نمونه از ۱۰ nm تا ۱۵۰ nm متغیر است.

نمونه‌های SWCNT که بطور تجاری در دسترس می‌باشند معمولاً به صورت پودر خشک یا سوسپانسیون‌های مایع می‌باشند.

نانولوله‌های کربنی تک جداره چالش‌های مخصوص بخود را در آماده‌سازی نمونه‌های TEM دارد. نانولوله‌ها معمولاً به صورت دسته‌ها هستند، که پخش آن‌ها بصورت نانولوله‌های منفرد می‌باشد. آماده‌سازی با استفاده از روش فراصوتی می‌تواند نانولوله‌ها را از یکدیگر جدا کند، اما می‌تواند به ساختار آن‌ها آسیب برساند، حتی می‌تواند طول لوله را کوتاه، و ریخت‌شناسی ماکروسکوپی آن‌ها را تغییر دهد. بنابراین معمولاً توصیه می‌شود که آماده‌سازی مکانیکی نمونه به حداقل رسانده شود یا در آماده‌سازی نمونه‌های نازک نانولوله کربنی مورد استفاده قرار نگیرد.

روش‌هایی مانند خردایش یونی^۱، الکترو پولیش نمودن، آسیاب کردن، تکثیر^۲ / استخراج^۳ و حکاکی شیمیایی ترجیحی^۴ برای ایجاد لایه ای نازک (فیلم‌های شفاف در برابر الکترون) معمولاً برای آماده‌سازی نمونه‌های SWCNT توصیه نمی‌شود.

حداقل سه نمونه از ماده SWCNT را باید آماده‌سازی نمود. تعداد نمونه‌هایی که باید آماده‌سازی شود بستگی به کیفیت ماده SWCNT و میزان موفقیت در آماده‌سازی نمونه دارد. میزان موفقیت در آماده‌سازی نمونه را می‌توان از آزمایش سه نمونه آماده‌سازی شده بررسی کرد. اگر سه نمونه آماده‌سازی شده مشابه نباشند، نمونه‌های بیشتری باید آماده‌سازی و اندازه‌گیری شود. اطمینان از داشتن نتایج قابل قبول لازم است. نمونه‌برداری به میزان کافی و اجتناب از نمونه‌برداری غیر ضروری همچنین لازم است.

دستورالعمل آماده‌سازی نمونه، شامل شرایط آماده‌سازی فراصوتی با زمان (یا مشاهده چشمی نقطه پایانی)، و همچنین هر آماده‌سازی یا شستشو اولیه نمونه‌های SWCNT، باید با ذکر جزئیات گزارش شود.

یادآوری روش‌های مختلف برای آماده‌سازی نمونه‌های نانولوله کربنی برای آنالیز TEM در گزارش‌های مربوطه ارائه شده است.

۲-۵ انتخاب نوع توری TEM^۵

انتخاب نوع توری TEM در آماده‌سازی نمونه، تصویربرداری و اندازه‌گیری‌ها، مهم است چون نوع و مناسب بودن توری بستگی به نمونه SWCNT و هدف از آزمون دارد. توری منظم مسی با قطر ۳/۰۵ میلی‌متر با

1 - Ion milling

2 - Replication

3 - Extraction

4 - Preferential Chemical etching

5 - Grid

اندازه مش ۲۰۰ برای آنالیز خلوص نانولوله‌های کربنی توصیه می‌شود. این نوع توری دارای پنجره‌های بسیاری با ابعاد $97\mu\text{m} \times 97\mu\text{m}$ می‌باشد. آماده‌سازی مناسب نمونه امکان اندازه‌گیری‌های متعددی را فراهم می‌کند. انواع دیگر توری می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد اما اجزای تشکیل‌دهنده عنصری آن نباید با آنالیز عنصری ناخالصی‌های ماده SWCNT تداخل داشته باشد.

اگر آماده‌سازی خاصی مانند حرارت‌دهی لازم باشد، در اینصورت توری‌های از جنس مولیبدن، یا توری‌های با پنجره‌های حاوی غشا کاربیدسیلکون مناسب هستند چون این نوع توری‌ها توانایی تحمل دمای بالا را دارند.

یادآوری ۱- هر خط توری مشخصات فنی خاص خود را دارد، که امکان مشاهده آسان موقعیت‌های قابل شناسایی و اندازه‌گیری کمی یا آزمایش‌های چندگانه‌ای با شرایط یکسان، حتی بوسیله کاربران متفاوت را فراهم می‌کند.

یادآوری ۲- بعضی از مواد بدون استفاده از فیلم نگهدارنده اضافی بر روی توری TEM قرار می‌گیرند. برای مطالعه ریخت شناسی پیچیده میکروسکوپی نانولوله‌های کربنی معمولاً نیاز به برشی نازک می‌باشد که تمایز و تفکیک مطلوبی بدست آید. استفاده از فیلم نگهدارنده اضافی بر روی توری بدون انجام فرآیندهای خاص، تمایز و تفکیک را مشکل می‌نماید. کربن و فیلم کربنی (لیسی^۱ و هولی^۲) برای نگهداری نانولوله‌های کربنی مناسب می‌باشند (فیلم‌های هرچه نازک تر ترجیح داده می‌شوند). برای اطلاعات بیشتر به بند ب ۱-۱ مراجعه شود.

۳-۵ نمونه‌های پودری و فیلمی

۱-۳-۵ نمونه پودری خشک

در این مورد در آماده‌سازی نمونه مستقیماً از SWCNTs خشک استفاده شده است.

الف- توری TEM را درون نگهدارنده مناسب قرار دهید.

ب- توری را زیر هود مکشی یا جعبه دستکش‌دار قرار دهید، جایی که آماده‌سازی نمونه انجام خواهد شد.

پ- ماده نمونه SWCNT را انتخاب و آن را به داخل هود مکشی یا جعبه دستکش‌دار منتقل کنید، سپس درب ظرف حاوی نمونه را باز کنید.

ت- مقدار بسیار کمی (تقریباً 0.1 mg) از ماده SWCNT را با استفاده از سوزنی تیز یا انبرکی بر روی سطح توری TEM قرارداده و با اعمال فشاری اندک بچسبانید.

ث- ماده نمونه که بر روی توری TEM نچسبیده را با ضربه زدن نگاهدارنده به سطحی سخت بردارید. از جریان آرام و تمیز گاز نیتروژن، به مدت کوتاه، نیز می‌توان برای برداشتن SWCNT نچسبیده به توری استفاده نمود.

ج- روش دیگر این است که، از قطره‌ای از حلال آلی مانند ۲- پروپانول (ایزوپروپیل الکل) یا ۲- بوتانول بر روی توری که نمونه بر روی آن قرار دارد ریخته شود و زمان کافی داده شود تا حلال تبخیر شود. با تبخیر حلال SWCNTs خشک کاملاً بر سطح توری می‌چسبند.

چ- توری حاوی نمونه را مستقیماً به دستگاه TEM، یا درون محفظ نگهدارنده برای کار در زمان آینده منتقل کنید.

1-Lacey

2-Holley

یادآوری ۱- مزیت این روش در حفظ ریخت شناسی ماکروسکوپی اولیه می‌باشد، اما بعضی اوقات همچنین باعث مشکلاتی می‌شود که نمونه بسیار ضخیم شده و امکان عبور الکترون‌ها میسر نمی‌شود.

یادآوری ۲- بعلت چسبندگی ضعیف، SWCNT که محکم به توری نچسبیده، مقدار اضافی SWCNT براحتی می‌تواند از سطح توری خلال پمپاژ برداشته شود. ماده برداشته شده می‌تواند به قطعات قویاً آهنربایی دستگاه بچسبد و این به نوبه خود باعث اثرات مخرب می‌شود که بنابراین باید از آن اجتناب نمود.

۵-۳-۲ نمونه فیلمی خشک

در این مورد آماده‌سازی نمونه، ابتدا SWCNTs خشک در حلالی معلق شده و سپس تبدیل به فیلمی نازک یا لایه ای می‌شود که سپس بر روی توری TEM لایه نشانی می‌شود.

استفاده از فیلمی خشک می‌تواند چسبندگی SWCNTs به توری TEM را بهبود بخشد چون بسیاری از نانولوله‌ها در مکان خود "قفل" می‌شوند.

الف- توری TEM را درون نگهدارنده مناسب قرار دهید.

ب- توری را زیر هود مکشی یا جعبه دستکش دار قرار دهید، جایی که آماده‌سازی نمونه انجام خواهد شد.

پ- ماده نمونه SWCNT را انتخاب و آن را به داخل هود مکشی یا جعبه دستکش دار منتقل کنید، سپس درب ظرف حاوی نمونه را باز کنید.

ت- مقدار بسیار کمی (تقریباً 0.1 mg) از ماده SWCNT را با استفاده از سوزنی تیز یا انبرکی در ظرفی 20 ml قرار دهید و 10 ml آب تمیز یا 2 - پروپانول به ظرف حاوی نمونه اضافه کنید.

ث- وقتی که ماده SWCNT کاملاً خیسانده شد، با استفاده قطره‌چکان قطره‌ای از نمونه بر روی فیلتری با اندازه حفرات $0.2 \mu\text{m}$ تا $0.5 \mu\text{m}$ بچکانید تا لایه‌ای تشکیل شود جنس غشاء از پلی پروپیلن آب دوست یا پلی کربنات است.

ج- بخشی کوچک از لایه خشک شده را از روی فیلتر جدا کنید و بر روی توری تمیز TEM فشار دهید (بدون استفاده از فیلم).

چ- توری حاوی نمونه را مستقیماً به دستگاه TEM، یا درون محفظه نگهدارنده عاری از ذرات آزاد برای کار در زمان آینده منتقل کنید.

یادآوری ۱- بسیاری از قسمت‌های لایه آماده‌سازی شده بدین روش برای کار با TEM بسیار ضخیم بوده و یا حاوی SWCNTs بسیاری است که این امر اجتناب ناپذیر است.

یادآوری ۲- پس از خشک شدن نمونه معلق SWCNTs، تفاوت‌هایی در توزیع فضایی نانولوله‌های کربنی و ناخالصی‌ها ایجاد می‌شود، عبارت دیگر، توزیع اولیه اجزای تشکیل‌دهنده متفاوت در ماده SWCNT تغییر می‌کند. علاوه بر آن استفاده از حلالی نامناسب می‌تواند بعضی انواع ناخالصی‌ها را حذف کند که در نتیجه محاسبه خلوص ماده، دقیق نخواهد بود.

۵-۴ نمونه معلق در مایع

در این مورد در آماده‌سازی نمونه از SWCNTs معلق در مایع یا انبوهه کوچک SWCNTs که ابتدا در حلالی معلق شده استفاده می‌شود. جدا سازی SWCNTs به وسیله آماده‌سازی فراصوتی در دمای اطاق قبل از لایه‌گذاری بر روی توری TEM استفاده می‌شود.

الف- توری TEM را درون نگاهدارنده مناسب قرار دهید.

ب- توری را زیر هود مکشی یا جعبه دستکش دار قرار دهید، جایی که آماده‌سازی نمونه انجام خواهد شد.
پ- ماده نمونه SWCNT را انتخاب و آن را به داخل هود مکشی یا جعبه دستکش دار منتقل کنید، سپس درب ظرف حاوی نمونه را باز کنید.

ت- مقدار بسیار کمی (تقریباً 0.1 mg) از ماده SWCNT را با استفاده از سوزنی تیز یا انبرکی در ظرفی 20 ml قرار دهید و 10 ml از ۲- پروپانول (یا کلروفرم، نکات ایمنی ضروری رعایت شود) به ظرف حاوی نمونه اضافه شود.

ث- ظرف را به حمام فراصوت منتقل و عملیات فراصوت تا زمانی که جداسازی کافی SWCNTs انجام شود. استفاده از دستگاه فراصوت آزمایشگاهی اندازه کوچک، بمدت ۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه کفایت می‌کند.

ج- قطره‌ای از مایع حاوی ماده SWCNT را بر روی توری TEM قرار دهید.
چ- نمونه باید در معرض هوا کاملاً خشک شود.

ح- ماده نمونه که بر روی توری نچسبیده را توسط ضربه زدن نگاهدارنده به سطحی سخت برداشته شود. اثر جریان آرام و تمیز گاز نیتروژن، بمدت کوتاه، نیز می‌توان برای برداشتن SWCNT نچسبیده به توری استفاده نمود.

خ- توری حاوی نمونه را مستقیماً به دستگاه TEM، یا درون محفظه‌ای عاری از ذرات برای تصویربرداری در زمان آینده منتقل کنید.

یادآوری ۱- آماده‌سازی فراصوتی باید در کوتاه‌ترین زمان ممکن انجام شود. در صورتی که زمان آماده‌سازی فراصوتی بسیار طولانی یا انرژی اعمالی بسیار زیاد باشد خواص نمونه بطور قابل ملاحظه‌ای تغییر خواهد یافت. شرایط صحیح آماده‌سازی فراصوتی بستگی به نمونه و نوع دستگاه فراصوت دارد و دستیابی به شرایط صحیح آماده‌سازی بصورت تجربی با آزمون بدست می‌آید که از زمان‌های کوتاه آماده‌سازی و انرژی کم آغاز می‌شود. آماده‌سازی فراصوتی در حمام آب‌یخ باعث به حداقل رساندن آسیب‌های حرارتی به SWCNTs می‌شود.

یادآوری ۲- با خشک شدن قطره، نمونه معلق SWCNT خشک شده، تفاوت‌هایی در توزیع فضایی نانولوله‌های کربنی و ناخالصی‌ها ایجاد می‌شود، بعبارت دیگر، توزیع اولیه اجزای تشکیل‌دهنده متفاوت در ماده SWCNT تغییر می‌کند. پخش توسط آماده‌سازی فراصوتی همچنین اثر مشابهی دارد. علاوه بر آن، استفاده از حلالی نامناسب می‌تواند باعث حذف بعضی از انواع ناخالصی‌ها بشود، که در نتیجه محاسبه خلوص ماده دقیق نخواهد بود.

۵-۵ نمونه کامپوزیت

در این مورد، آماده‌سازی نمونه SWCNT با قرار دادن نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمری از جنس اپوکسی انجام می‌شود. پس از سخت شدن اپوکسی لایه‌ای نازک از نمونه کامپوزیت با استفاده از الترامیکروتوم تهیه می‌گردد. این روش آماده‌سازی به SWCNTs آسیب رسانده و بعضی از آن‌ها را حذف می‌کند اما بعضی مشخصات مهم SWCNT را هنوز می‌توان بررسی نمود.

الف- توری TEM را درون نگهدارنده مناسب قرار دهید.

ب- توری را زیر هود مکشی یا جعبه دستکش دار قرار دهید، جایی که آماده‌سازی نمونه انجام خواهد شد.
پ- ماده نمونه SWCNT را انتخاب و آن را به زیر هود مکشی یا جعبه دستکش دار منتقل کنید، سپس درب ظرف حاوی نمونه را باز کنید.

ت- با استفاده از انبرکی ۰/۱ میلی‌گرم از ماده SWCNT را به ۱۰ گرم اپوکسی حاوی عامل پخت اضافه کنید و با دقت آن را مخلوط کنید.

ث- تا پخت کامل زمان کافی دهید تا ماده کامپوزیت در دمای اطاق سخت بشود.

ج- از قطعه ماده کامپوزیت نمونه‌ای میله‌ای شکل به قطر ۳۰ میلی‌متر تهیه و آن را در دستگاه الترا میکرونوم قرار دهید.

چ- برش‌های نازک به ضخامت ۲۰nm تا ۹۰ nm از نمونه کامپوزیت (نانولوله - اپوکسی) تهیه کنید (ضخامت نمونه باید طوری باشد که نور از لایه برش داده عبور کند). لایه‌های برش داده شده را از داخل حمام آب جمع‌آوری کنید.

ح- لایه برش داده شده را مستقیماً بر روی توری TEM با اعمال اندک فشاری قرار دهید.

خ- توری را مستقیماً به TEM یا درون محفظه نگهداری عاری از ذرات منتقل کنید.

یادآوری- اهمیت این روش در مربوط بودن روش آماده‌سازی نمونه با روش استفاده از نمونه است. تعداد خواصی که از CNTs قرار داده شده (در اپوکسی) می‌توان بدست آورد از نظر تعدادی محدودتر از خواصی است که می‌توان از CNTs آزاد می‌توان بدست آورد.

۶ دستورالعمل اندازه‌گیری

۱-۶ بررسی یک نمونه SWCNT با استفاده از TEM

۱-۱-۶ بررسی میدان دیده بزرگ (بزرگ تر از ۱μm)

پس از اینکه پارامترهای صحیح برای تنظیم دستگاه انتخاب و اجرا شد و شرایط بهینه پرتو برای تفکیک بالا حاصل شد، مهم است که بررسی نمونه SWCNT را با بزرگ‌نمایی‌هایی کم، بعبارت دیگر میدان دید بزرگ، آغاز نمود. بزرگ‌ترین میدان دید (حداقل بزرگ‌نمایی) بستگی به توانایی‌های دستگاه TEM و نمونه دارد. ارزیابی سریع نمونه می‌تواند قابل قبول بودن کیفیت آماده‌سازی نمونه و اینکه از حداقل سه نمونه اطلاعات کافی حاصل می‌شود یا خیر را تعیین نمود.

در صورت لزوم، از تصویربرداری میدان تاریک نیز برای نشان دادن حضور ذرات کاتالیست یا دیگر ناخالصی‌ها در ماده SWCNT، استفاده کنید.

ناخالصی‌های بزرگ و کوچک، مانند کاتالیست و ذرات فلزی، الیاف کربنی بزرگ، MWCNTs و دیگر مواد کربنی در تصویرهایی از میدان دید متفاوت قابل رویت هستند. بنابراین می‌توان بهترین میدان دید و قدرت تفکیک پیک سلی مبتنی بر مشخصات SWCNT و TEM تعیین نمود. هدف بدست آوردن تصاویری با بهترین قدرت تفکیک در میدان دید است که بتواند اطلاعات مربوط را ارائه کند.

جدول (۱) خلاصه‌ای از تنظیمات دستگاه برای تصویربرداری میدان‌های دید بزرگ و آنالیزهای EDS توصیه شده را ارائه می‌کند.

۲-۱-۶ بررسی میدان دید کوچک (کمتر از ۱μm)

ریزترین جزئیات نمونه‌های SWCNT، شامل SWCNT منفرد و بسیار کوچک، ناخالصی‌های در مقیاس نانومتری، اجزای تشکیل‌دهنده عنصری، ساختار جداره، نقص‌ها، اطلاعات شبکه ای^۱ و غیره را تنها در تصاویر میدان دید کوچک می‌توان بررسی و اندازه‌گیری نمود. دستگاه TEM در میدان دید بسیار کوچک اطلاعاتی را ارائه می‌کند که از هیچ دستگاه دیگر نمی‌توان بدست آورد. تصاویر میدان دید کوچکتر از ۱۰۰nm، جزئیات ریزی از SWCNTs را ارائه می‌کند. در صورت لزوم، از تصویربرداری میدان تاریک نیز برای نشان دادن حضور ذرات کاتالیست یا دیگر ناخالصی‌ها در ماده SWCNT، استفاده کنید.

بزرگنمایی تصویر TEM در هر دو جهت X و Y باید با استفاده از دستورالعمل مقرر شده در استاندارد ISO 29301 و یک ماده مرجع تأیید شده^۲ (CRM) کالیبره شود. در صورت در دسترس بودن، دستورالعمل مقرر شده ممکن است با آموزش‌های لازم برای کالیبره نمودن مناسب همراه باشد.

راه دیگر این است که، نمونه‌های مرجع با پارامترهای شناخته شده (بطور مثال پارامترهای شبکه کریستال) استفاده شود. تشخیص بزرگنمایی، و بنابراین مقیاس کالیبراسیون، وابسته به جایابی نمونه در ستون میکروسکوپ بوده و مهم است. بنابراین، قرار دادن نمونه در مکانی یکسان برای به حداقل رساندن این مشکل اساسی است، بطور مثال با قرار دادن نمونه در آنچه "ارتفاع -خارج از مرکز"^۳ نامیده می‌شود. این مکان نمونه قابل تکرار است و بنابراین به حفظ مکانی پیوسته برای مکان و مقیاس کالیبراسیون کمک می‌کند. جدول (۱) خلاصه‌ای از تنظیمات دستگاه برای تصویربرداری میدان‌های دید بزرگ و کوچک و آنالیزهای EDS توصیه شده را ارائه می‌کند.

کیفیت تصاویر TEM، بخصوص در میدان دید کوچک، بعلت باردارشدن نمونه، آلودگی با منشاء پرتو الکترون و دیگر اثرات مضر، بطور قابل ملاحظه ای می‌تواند تغییر کند. پیوست ب، اطلاعات اساسی درمورد عناصر کلیدی در تعیین مشخصات SWCNT با استفاده از TEM را ارائه می‌کند. اطلاعات بیشتر در پیوست‌های پ و ت ارائه شده است.

۲-۶ آنالیزهای یک نمونه SWCNT با استفاده از EDS

آنالیزهای EDS بر پایه TEM و SEM قادر به ارائه اطلاعات در میدان‌های دید بسیار کوچک بوده و می‌تواند اجزای تشکیل‌دهنده و عنصری ذرات حتی در مقیاس نانو را شناسایی کند. دیگر مزیت آنالیز EDS بر پایه TEM در قله‌های مربوط به اجزای نمونه در پس زمینه پیوسته کوچک است. بنابراین، نواحی بیشتری که درون توری TEM قرار می‌گیرد را می‌توان با حساسیت بیشتری تشخیص داد. جریان پرتو بهینه، ولتاژ شتاب دهنده، زمان داده‌گیری^۴ و طیف انرژی بستگی به اجزای تشکیل‌دهنده عنصری نمونه SWCNT دارد (برای اطلاعات بیشتر به استاندارد ISO22309 مراجعه شود). بهینه‌سازی این پارامترها به آشکار شدن مواد دیگری بجز SWCNT در تصویربرداری TEM می‌شود. برای آنالیزهای EDS، شامل داده‌گیری نقشه عنصری، ولتاژ شتاب دهنده آغازین توصیه شده معمولاً در کمترین توانایی‌های دستگاه‌های TEM یا STEM می‌باشد.

1 -Lattice

2 -Certified reference material(CRM)

3 -Eucentric

4- Acquisition time

داده‌گیری نقشه و طیف بستگی به قله‌های مشخصه نمونه SWCNT بستگی دارد، اگرچه حدبالایی ۲۰ KeV معمولاً کافی است. اگر عناصری غیر معمول آشکار شود، برای آنالیزهای EDS بهینه یک ولتاژ شتاب‌دهنده و طیف انرژی متفاوت لازم است. آنالیزهای EDS باید بر روی ناحیه‌ای مناسب انجام شود تا ترکیب‌های میانگین بدست آید. آنالیزهای نقطه‌ای اجزای تشکیل‌دهنده عنصری ذرات کاتالیست یا ناخالصی‌ها را (اگر وجود داشته باشد) را می‌تواند تعیین کند. برای تصحیح رانده شدن^۱ در طول داده‌گیری نقشه یا طیف، از یک دستگاه کنترل روبش^۲ مجهز به نرم افزار بالاخص برای زمان‌های داده‌گیری طولانی، توصیه می‌شود. یک طیف EDS از هر یک از سه میدان دید در سه موقعیت مشخص شده در جدول (۱) باید ثبت شود. این یک طیف برای نمونه‌های SWCNT خالص کافی است.

تعداد اندازه‌گیری EDS لازم بستگی به نتایج حاصل از آنالیزهای اولیه دارد. اگر آنالیزهای EDS اولیه تفاوت‌های قابل توجهی در شدت نسبی قله‌ها در نقاط مختلف نمونه نشان دهد، در اینصورت مناطق بسیاری باید بررسی شود تا وقتی که جزئیات لازم برای بدست آوردن نتایج مربوط و قابل تکرار بدست آید. برای آنالیز نیمه کمی لازم است که میانگین نتایج از سه مکان متفاوت اولیه گرفته شود. میانگین و انحراف از معیار را محاسبه و گزارش کنید. داده‌ها را اگر انحراف از معیار استاندارد نسبی کمتر از ۲۰٪ باشد گزارش کنید. انحراف از معیار نسبی، نسبت انحراف از معیار به میانگین می‌باشد و بر حسب درصد بیان می‌شود. اگر انحراف بیش از ۲۰ درصد باشد، سه میدان دید با اندازه مشابه را آنالیز کنید و اگر لازم بود سه میدان مشاهده دیگر را بررسی کنید تا اطمینان آماری رضایت بخش از نتایج اندازه‌گیری حاصل شود. اگر هنوز مقادیری یکنواخت نتواند حاصل شود، در این صورت تنها نتایج کیفی را گزارش کنید (بعبارت دیگر، عناصر آشکارسازی شده).

سامانه EDS باید مرتباً با استفاده از یک ماده مرجع تأیید شده یا مواد مرجع طبق دستورالعمل تولید کننده و استانداردهای مربوط کالیبره شود (استاندارد ISO14595 ملاحظه شود).

جدول ۱- تنظیمات توصیه شده برای آنالیزهای TEM و EDS

آنالیزهای EDS	آنالیزهای TEM میدان دید کوچک	آنالیزهای TEM میدان دید بزرگ
۵۰ μm	۵۰۰ nm	۰/۵mm
۱۰ μm	۱۰۰ nm	۱۰۰ μm
۱ μm	۵۰ nm	۵۰ μm
۱۰۰ nm	۲۰ nm	۱۰ μm
آنالیزهای نقطه		۵ μm
		۱ μm

1- Drift

2- Scan – control unit

یادآوری ۱- بسته به توانایی دستگاه TEM، نوع توری، اندازه پنجره‌های توری و نوع آزمون، انحراف‌های کوچک از مقادیر ذکر شده در جدول میدان‌های دید مجاز است. هدف حصول یکنواختی و گردآوری اطلاعات مربوط به مقدار مناسب می‌باشد.

یادآوری ۲- در حضور ناخالصی‌های بسیار بزرگ، در صورت لزوم میدان دید را افزایش دهید، تا اطلاعات کامل و مربوط را بتوان ضبط کرد. برای بدست آوردن تصاویر میدان دید بزرگ با کیفیت مناسب، چسباندن تصاویر کنار یک دیگر مجاز است.

یادآوری ۳- برای آنالیزهای میدان دید بزرگ با استفاده از TEM مجهز به سامانه تصویربرداری دیجیتال، تصاویری با بالاترین قدرت تفکیک پیکسلی لازم است. برای آنالیزهای میدان دید کوچک، تفکیک پیکسل تصاویر دیجیتالی باید معیارهای نمونه‌برداری نی کوئیست^۱ را با حاشیه‌ای بیشتر ۵۰ درصدی تامین کند. در هسیتوگرام سطح خاکستری باید استفاده از حداقل ۸۰ درصد سطح ممکن (اطمینان حاصل نمود). بدون پیکسل‌هایی که در سطوح خاکستری در بیشینه یا کمینه ممکن باشد. سامانه‌هایی که داده‌گیری تصویر آن آنالوگ می‌باشد، تصاویر را ثبت و دیجیتالی شود بطوری که این شرایط در خاتمه فرآیند تصویربرداری تامین شود.

یادآوری ۴- برای آنالیزهای EDS، نواحی را در نمونه SWCNT انتخاب کنید که در پنجره‌های توری TEM نگهدارنده باشد.

۷ آنالیز داده‌ها، تفسیر و گزارش نتایج

۱-۷ اصول کلی

تصاویر SEM و TEM اطلاعاتی درباره قطر نانولوله، طول و نقص‌ها، و در تعیین مشخصات ناخالصی‌ها و جسم‌های خارجی بر روی نانولوله اطلاعاتی را می‌تواند ارائه کند. عرض یا قطر نانولوله‌ها را می‌توان با دقت بالا محاسبه کرد، در صورتی که مقیاس ارائه شده برای میکروگراف بطور مناسبی کالیبره شده باشد. آنالیز چشمی می‌تواند تخمین کیفی از خلوص نمونه را بدهد اما بسیار مشکل است که این آنالیز چشمی بتواند هیچ داده کمی معناداری را ارائه کند چون TEM روشی تحلیلی نیست. نتایج بسیار وابسته به تعداد دفعات نمونه‌برداری و آزمون‌گیری دارد.

اندازه‌گیری طول نانولوله‌ها می‌تواند مشکل باشد، بخصوص با SWCNTs بسیار بلند، چون ممکن است داده‌گیری و چسباندن تصاویر بسیاری لازم باشد.

گزارشی که شامل تمام تصاویر مربوط و اندازه‌گیری نتایج از نمونه‌های SWCNT باشد باید با استفاده از دستورالعمل استاندارد بین‌المللی بصورت دیجیتالی سرهم شود. گزارش نتایج باید مطابق با استاندارد ISO17025 باشد. ارزیابی داده‌های اندازه‌گیری شده و محاسبه عدم قطعیت باید مطابق با استاندارد ISO29301 باشد. تصاویر قرار داده شده در گزارش باید قدرت تفکیک تصاویر اولیه را حفظ کند و تمام جزئیات اولیه را آشکار کند.

اگر لازم بود، پرونده گزارشی با اندازه کوچکتر (بقدر لازم) علاوه بر گزارش فوق را می‌توان ایجاد کرد.

۲-۷ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج TEM

۱-۲-۷ کلیات

سه تصویر مربوط به هر میدان دید را در گزارش قرار دهید. جهت تصویر افقی^۲ باشد. تصاویر دیگری که داده‌گیری آن برای بدست آوردن اطلاعات کافی لازم است را نیز در گزارش قرار دهید.

1 -Nyquist

2-Landscape

بررسی این تصاویر، مشاهده واضح از مشخصه‌هایی که در نانولوله‌های کربنی و احتمالاً دیگر مواد نمونه SWCNT پایدار هستند را باید ممکن سازد.

در صورت لزوم، تصاویر میدان تاریک که حضور ذرات کاتالیست یا دیگر ناخالصی‌ها در ماده SWCNT را نشان می‌دهد را نیز گزارش کنید.

برای مقایسه بهتر شرایط تصویربرداری، میدان دید و دیگر اطلاعات مربوط باید بطور واضح برای هر الکترون میکروگراف گزارش شود.

۲-۲-۷ ارزیابی خلوص SWCNTs

ناخالصی‌های حاضر در نمونه SWCNTs متشکل از کربن آمورف، گونه‌های گرافیتی، شامل تمام مواد کربنی که حاشیه‌های^۱ شبکه ای گرافیتی دارند، فلزات، اکسیدهای فلزی و دیگر عناصر احتمالی مانند گوگرد، کلر و غیره می‌شود. مقدار این مواد در نمونه‌هایی با خلوص بالا، نسبتاً کم، و در مقیاس نانومتری واقعی می‌باشند بنابراین برای ارزیابی خلوص، تصویربرداری میدان دید بزرگ و کوچک باید انجام شود. شکل الف-۱ و الف-۲ مشخصه‌های ناخالصی با اندازه‌ها و مواد متفاوت را نشان می‌دهد.

یافته‌های خود را با مستند سازی مناسب مشخصه‌های خلوص نمونه SWCNT و حضور و ریخت‌شناسی دیگر اجزای تشکیل‌دهنده در SWCNTs، گزارش کنید.

مکان‌های تمام ویژگی‌های اساسی در تصاویر مربوط را شناسایی کنید. موقعیت ذرات یا دیگر آلودگی‌هایی که حین آماده‌سازی یا نگهداری بطور تصادفی بر روی نمونه قرار گرفته‌اند را توصیف کنید.

۳-۲-۷ ارزیابی ناخالصی‌ها: فلزات، MWCNTs، کربن آمورف و دیگر مواد در نمونه SWCNT

در اکثر موارد، آنالیزهای چشمی می‌تواند نتایج کیفی از ناخالصی‌های کربنی را ارائه کند. حضور ناخالصی‌های غیر کربنی مانند فلزات، مواد کاتالیست و دیگر مواد در تصویربرداری میدان تاریک باید قابل مشاهده باشد و براحتی توسط روش‌های EDS یا مجموعه‌ای از روش‌های EDS و EELS قابل شناسایی باشد. در مواردی که ممکن باشد، اطلاعات بلورشناسی^۲ باید جمع‌آوری شود تا مشخصه‌یابی دیگر اجزای تشکیل‌دهنده نمونه SWCNT انجام شود، شکل الف-۱ و الف-۲ مشخصه‌های ناخالصی‌ها با اندازه‌ها و مواد متفاوت را نشان می‌دهد.

مشاهدات خود را با مستندسازی مناسب در مورد حضور، ریخت‌شناسی و جزئیات مشخصه‌های ناخالصی‌های نمونه SWCNT، و اجزای تشکیل‌دهنده نمونه بجز SWCNTs، گزارش کنید.

مکان‌های تمام ویژگی‌های اساسی در تصاویر مربوط را شناسایی کنید. موقعیت ذرات یا دیگر آلودگی‌هایی که حین آماده‌سازی یا نگهداری بر روی نمونه قرار گرفته‌اند را بیان کنید.

۴-۲-۷ بررسی دسته‌بندی، جهت‌دارشدن و ریخت‌شناسی فشرده‌گی

نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به طور نوعی بصورت دسته‌ای هستند. دسته‌ای از SWCNTs بصورت خطوط موازی تیره با فاصله بین خطوط بیشتر از فاصله خطوط در گرافن، یعنی 0.334 nm می‌تواند باشد. وقتی که حضور SWCNTs در دسته تائید شد، اندازه‌گیری ضخامت دسته امکان‌پذیر می‌شود. چگالی نانولوله را بسته

1-Fringes

2-Crystallography

به جهت گیری دسته نانولوله و ریخت شناسی فشردگی می توان بدست آورد، مخصوصاً وقتی که بسته نانولوله عمود بر صفحه میکروسکوپ قرار داده شود. (شکل الف -۴ بعنوان نمونه ملاحظه شود).

در نمونه هایی با ضخامت زیاد بسته، تصویربرداری STEM در میدان های مشاهده بزرگ، نتایج سریعتری را می دهد. با مستندسازی مناسب یافته ها از دسته بندی، جهت گیری و ریخت شناسی فشردگی، دسته SWCNTs را گزارش کنید. موقعیت همه جنبه های ضروری تصاویر مربوط را مشخص و توصیف کنید.

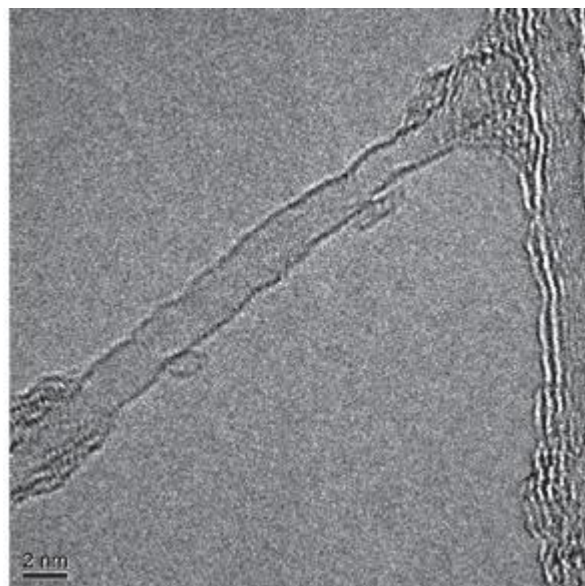
۵-۲-۷ بررسی کیفیت SWCNTs

به طور مطلوب، SWCNTs متشکل از یک صفحه گرافن منفرد با ریخت شناسی استوانه ای بدون درز می باشد. در واقعیت، نقص های نقطه ای در SWCNTs وجود دارد.

این نقص های نقطه ای زمانی که در رشد نانولوله اختلالی بعلت تداخل در شرایط رشد ایجاد شود، بوجود می آید. در بزرگنمایی زیاد، شاخص های^۱ ساختاری یک نمونه نانولوله را می توان بررسی کرد. جائیکه نقص وجود دارد بعنوان ناپیوستگی دیوارهای گرافیت در امتداد محور الیاف توصیف می شود.

این ناپیوستگی می تواند بصورت یک "گره خوردگی" باشد، جایی که جداره های جانبی دیگر از آن به بعد در یک راستا نیستند (اگر غیر از این باشد عاری از نقص توصیف می شود)، یا قسمتی از نانولوله کربنی وجود نداشته باشند نشان دهنده یک "حفره" در جداره است.

گره خوردگی بعنوان نقطه ای که دستوارگی اندازه گیری شده نانولوله تغییر می کند تعریف شده است.



یادآوری - میدان نمایش ۲۷nm می باشد

شکل ۱- یک SWCNT در مرکز تصویر با ساختاری دارای نقایص زیاد

بررسی مشخصه ساختاری نانولوله نقص دار بسیار مشکل است مگر اینکه یک نانولوله از دسته نانولوله جدا شود یا یک نانولوله منفرد در نمونه وجود داشته باشد. شکل ۱ یک نانولوله کربنی که نقایص زیادی دارد را نشان می‌دهد. در این تصویر منظم TEM نقص‌ها قابل مشاهده هستند.

جداره‌ها ناموازی هستند، ناپیوستگی در چندین مکان وجود دارد و مواد اضافی حداقل در دو نقطه به لوله چسبیده است (ماده‌ی اضافی به شکل بیضی در سمت چپ در مرکز عکس و یک ماده اضافی روی جداره پایین تر، روی SWCNT قرار دارد). بطور واضح قابل مشاهده نیست، اما احتمالاً دستاوردگی لوله چند دفعه تغییر کرده است به عبارتی دیگر چندین گره در طول لوله وجود دارد.

این احتمال نیز وجود دارد که ناپیوستگی‌ها بعلت حفره‌هایی که وجود دارد باشد، بطور مثال، اتم‌های کربن در چندین مکان حذف شده است. در صورتیکه جداره لوله کیفیت خوبی داشته باشد قسمت‌هایی در جداره وجود دارد که موازی بنظر می‌رسد و تمایز خوبی را نشان می‌دهد.

با استفاده از HRTEM که انحراف کروی آن تصحیح شده، این امکان وجود دارد که اتم‌های کربن در SWCNT را تصویربرداری نمود و مشاهده نقایص سطح در مقیاس اتمی ساده تر قابل مشاهده است. مستندسازی کامل یافته‌ها از دسته بندی، جهت دار شدن و مشخصه ریخت‌شناسی فشرده‌گی از تمام انواع SWCNTs را گزارش کنید. مکان‌های تمامی ویژگی‌های اساسی را در تصاویر مربوط به خود شناسایی و توصیف کنید.

۶-۲-۷ اندازه گیری توزیع قطر SWCNTs

توزیع قطر SWCNTs بعنوان رابط بین قطرهای نانولوله اندازه گیری شده و تعداد نانولوله‌هایی که چنین قطرهایی دارند تعریف شده است.

یک نمودار نوعی توزیع قطر نانولوله نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است، مقدار این توزیع به مقدار توزیع نرمال نزدیک است. در این نمودار شاخصه‌هایی وجود دارد که می‌تواند بعنوان نتیجه (توزیع قطر) تفسیر شود.

"مد" اندازه ی بیشینه نمودار توزیع است.

"میان" اندازه‌ای است که در آن به تعداد مساوی از نانولوله‌های کوچکتر و بزرگتر وجود دارد. قطر متوسط معمولاً به صورت قطر میانگین واقعی برای یک نمونه در نظر گرفته می‌شود .

$$d_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (1)$$

که در آن:

d_m قطر متوسط بر حسب نانومتر

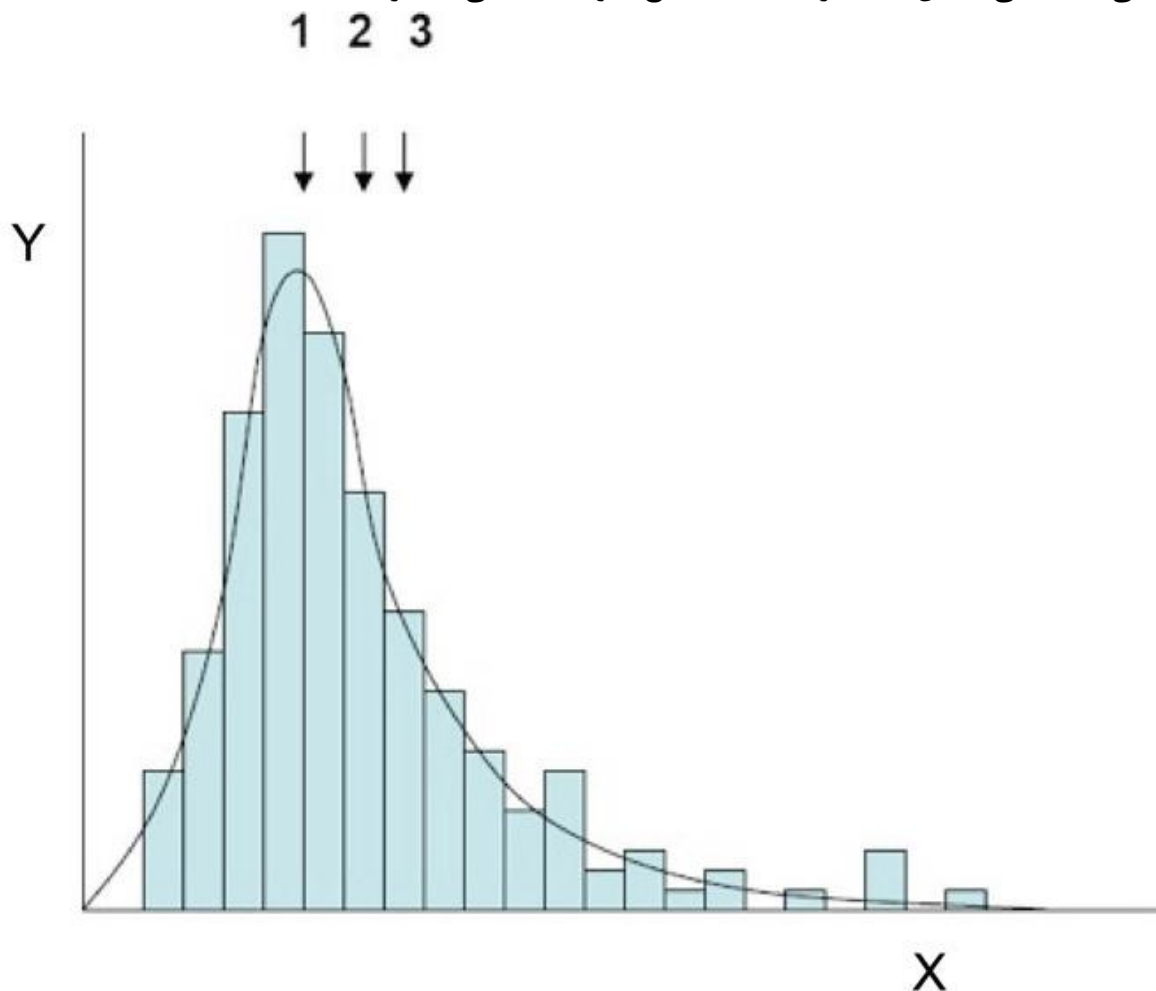
n تعداد

d_i قطر اندازه گیری شده SWCNTs منفرد، بر حسب نانومتر

میانگین قطر با استفاده از TEM، STEM یا SEM توسط آنالیز چشمی مقدار متوسط حسابی است.

نتایج حاصل از اندازه گیری قطر میانگین بستگی به روش اندازه گیری دارد.

در صورتی که روش‌های دیگری اعمال شود، قطر میانگین ممکن است مساحت یا وزن حجمی شده باشد، که در مواردی نتایج بسیار متفاوت حاصل می‌شود. زمانی که این داده‌ها با نتایج بدست آمده از روش TEM یا SEM مقایسه شود، اگر توزیع قطر نانولوله وسیع باشد، کاربر باید بداند که نتایج مساحت یا میانگین وزن حجمی یا سطحی ممکن است در مقایسه با نتایج متوسط حسابی بیشتر باشد.



راهنما:

X قطر

Y کثرت وقوع

۱ مد

۲ میانه

۳ متوسط

شکل ۲- توزیع قطر نانولوله

تاشدن و پیچش بطور معمول در دسته‌های SWCNT اتفاق می‌افتد. اگر مقدار پیچش بسیار شدید نباشد، پارامتر شبکه را می‌توان از دوره تناوب نوارها¹، زمانی که جهت مشاهده دانسته شد، کم نمود. با این وجود، وقتی که دسته بدور محورهای خود پیچیده شده، این باعث تغییرات پیوسته در جهت مشاهده می‌شود و بنابراین یک تناوب فاصله نوارها را می‌توان مشاهده کرد که بتوان تناوبی که به خوبی تعریف شده مانند I_1 و I_2 را دنبال کرد. پارامتر شبکه a از شبکه ای که توسط دسته‌ای از لوله‌ها تشکیل شده را می‌توان با اندازه‌گیری فضای بین نوارهای متفاوت تعیین نمود. از این اندازه‌گیری‌های توان میانگین قطر نانولوله در دسته را تعیین نمود، در صورتی که فاصله داخل لوله ای را داشته باشیم.

اندازه‌گیری انتهای نانولوله کربنی که در جهت موازی با پرتو الکترون قرار گرفته، قابل اطمینان ترین روش اندازه‌گیری قطر SWCNT می‌باشد. شکل الف-۴ میکروگراف تعدادی نانولوله را نشان می‌دهد. متأسفانه، در اکثر موارد، لوله‌ها دسته را تشکیل داده و بر روی سطح توری TEM قرار می‌گیرند.

وقتی که دسته SWCNT در جهت موازی با پرتو الکترون قرار می‌گیرد، تصویر TEM آرایش تناوبی از دایره‌های تیره‌ای که دارای نقاط سفید در مرکز هر کدام هستند را نشان می‌دهند.

این تصویر بطور مستقیم ترتیب قرارگرفتن نانولوله‌های شش وجهی را که به طور نزدیک به یکدیگر فشرده شده‌اند را نشان می‌دهد. هر دایره تیره تصویر یک لایه از لبه SWCNT می‌باشد، تعداد SWCNTs و تناوب آرایش آن‌ها را در دسته، براحتی می‌توان مشاهده کرد. ارتباط ابعادی و قطر هر دایره تیره لوله‌ها وقتی معتبر است که کانون نزدیک به آنچه مقدار شرر^۲ نامیده میشود باشد. وقتی که کانون از مقدار شرر منحرف شود، تصویر بصورت آرایه‌ای از نقاط سفید که در مرکزهای SWCNTs قرار گرفته ظاهر می‌شود. تعیین قطر نانولوله‌ها از این تصاویر، در صورتی که کانون دقیق نامعلوم باشد، مشکل است.

برای بدست آوردن نتایج مربوط و نمونه، توصیه شده است قطر یا عرض لوله در تعدادی از تصاویر اندازه‌گیری شود. این اندازه‌گیری بر روی تعدادی از SWCNTs که بطور تصادفی انتخاب شده‌اند، انجام گردد و در اینصورت عدم قطعیت در اندازه‌گیری دیگر وجود ندارد.

میانگین و انحراف از معیار نتایج را محاسبه کنید، و به ارزیابی قطر نانولوله‌های بیشتری ادامه دهید، تا زمانی که انحراف از معیار نسبی کمتر از ۱۰ درصد بشود. انحراف از معیار نسبی نسبت انحراف از معیار به میانگین و بر حسب درصد می‌باشد.

تعداد اندازه‌گیری‌های لازم مستقل بعنوان تعداد لازم برای تامین ملاک‌های این انحراف از معیار باید تعیین شود. توصیه می‌شود که چند قاب تصویر از سطح‌های مختلف نمونه تهیه شود تا از مشکلات ناشی از تعداد نمونه‌برداری ناکافی اجتناب شود.

استفاده از روش‌های تحلیلی مناسب تصویر در دستیابی به نتایج قابل اطمینان کمک می‌کند (استاندارد ISO 13322-1 ملاحظه شود).

1-Fringes

2-Scherzer value

نتایج اندازه‌گیری قطر یا عرض SWCNT را با تخمین عدم قطعیت آن‌ها گزارش کنید و بطور صحیح، دسته بندی، جهت‌گیری و مشخصه ریخت‌شناسی فشرده‌گی از تمام انواع آرایه شده SWCNTs را مستندسازی نمائید.

موقعیت مکانی تمامی نانولوله‌های مورد استفاده در محاسبات در تصاویر مربوط به خود را شناسایی و توصیف کنید.

۷-۲-۷ بررسی دستوارگی هر نانولوله با استفاده از HRTEM و SAED

دستوارگی هر SWCNTs را می‌توان از میکروگراف‌های الکترون بدست آمده از انحراف کروی تصحیح شده TEM^۱ با تفکیک بالا و پراش الکترون در سطح انتخابی اندازه‌گیری نمود. یک دستگاه HRTEM می‌تواند آرایش اتم C در SWCNTs را به کمک شبیه‌سازی کامپیوتری تصویرنگاری کند. بهر صورت، تصویربرداری نانولوله‌ها در دسته یا در لوله که دارای پوشش کربن آمورف باشند معمولاً مشکل است.

وقتی که SWCNTs بصورت فشرده‌ای نزدیک بهم بصورت شش ضلعی آرایش یافته‌اند، حتی اگر قطر آن‌ها یکسان باشد، دلیل بر این نیست که دستوارگی تمام لوله‌ها یکسان باشد.

بنظر می‌رسد بسیاری بحث‌های تئوری و آنالیزهای هندسی مورد فوق را تأیید کند.

روش دیگر برای دستیابی به داده‌های دستوارگی، روش پراش الکترون در سطح انتخابی می‌باشد. معمول است که داده‌های قابل اطمینان را می‌توان از لوله‌های منفرد و مستقیم بدست آورد. دسته بندی و داشتن سطح انحنا می‌تواند باعث همپوشانی الگوهای پراش در یک تصویر تکی شده و ایجاد مشکل در تشخیص الگوهای حاصل از هر لوله تکی می‌شود.

در آینده دستگاه‌های TEM پیشرفته، بخصوص آن‌هایی که آنالیزها به کمک کامپیوتر انجام می‌شود می‌تواند در فائق شدن بر این مشکلات کمک کند.

اگر تنها یکی از روش‌های ذکر شده در فوق در دسترس باشد، نتایج حاصل از اندازه‌گیری دستوارگی تمامی انواع SWCNTs را گزارش کنید.

موقعیت مکانی تمامی نانولوله‌های مورد استفاده در محاسبات در تصاویر مربوط به خود را شناسایی و توصیف کنید.

۷-۳ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج EDS

طیف مشخصه EDS از ۰ KeV تا ۲۰ KeV را از سطحی که بررسی شده گزارش کنید (جدول ۱ ملاحظه شود). فهرستی از تمام عناصر شناسایی شده علاوه بر کربن تهیه شود. هر سیگنالی که ممکن است منشاء آن از ماده زیرپایه باشد را شناسایی کنید. در صورت امکان گزارش شامل، جدولی که به طور مختصر بطور نیمه کمی آنالیز داده‌های EDS و کسرهای جرمی و مقدار کسری ماده (آروماتیک) را بر حسب درصد عناصر شناسایی شده با مقدار انحراف از معیار آن‌ها و مقدار انحراف از معیار نسبی را آرایه می‌کند، باشد.

در صورت امکان، نقشه‌های پرتو ایکس عنصری همراه با تصاویر STEM مربوط را گزارش کنید. مکان‌های عناصر متفاوت حاضر در تصاویر و نقشه‌های پرتو ایکس را شناسایی و توصیف کنید.

1-Spherical aberration – corrected TEM

یادآوری - اطلاعات بیشتر در مورد آنالیز SWCNTs توسط EDS در استاندارد ملی ایران به شماره ۱۴۰۹۵ ارایه شده است.

پیوست الف
(اطلاعاتی)
مطالعات موردی

الف- ۱ ارزیابی خلوص

یک نمونه خام SWCNT که حدود 0.1 mg وزن دارد را درون ظرفی شیشه‌ای قرار دهید. ۱۰ میلی‌لیتر از ۲- پروپانول به نمونه اضافه کنید. ظرف شیشه‌ای حاوی نمونه در حمام تمیز مافوق صوت بمدت ۳۰ ثانیه عمل‌آوری شود.

در اثر این عمل‌آوری محلول خاکستری رنگ تشکیل می‌شود، سپس قطره‌ای از این محلول بر روی توری با علامت انحصاری هولی (مش ۲۰۰) قرار دهید و اجازه دهید تا قطره در دمای اطاق خشک شود.

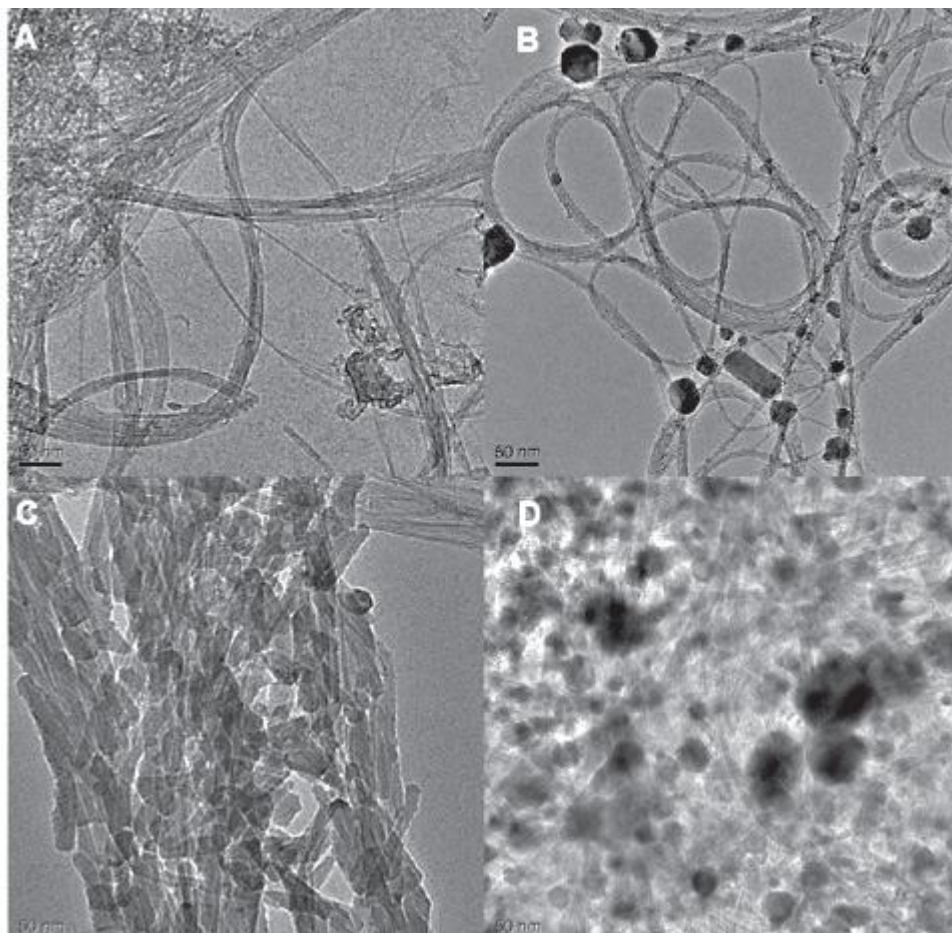
از دستگاه TEM مجهز به منبع الکترون گسیل میدانی^۱ استفاده شده است. در این مورد، ولتاژ شتاب دهنده 200 KV انتخاب شد و تنظیمات همراستایی پرتو الکترون در شرایط بهینه باشد (توجه داشته باشید که در بسیاری از اوقات استفاده از 80 KV یا 60 KV ، یا حتی ولتاژ شتاب دهنده نتایج عالی ارائه می‌کند).

نمونه سپس در ایستگاه پیش پمپ کردن وارد می‌شود پیش از اینکه بطور کامل درون دستگاه قرار گیرد. سطوح مورد توجه ابتدا در تصاویر میدان دید بزرگ مشخص می‌گردد، سپس بزرگنمایی در $100000\times$ تا $150000\times$ برابر برای بررسی با قدرت تفکیک بالا تنظیم می‌گردد.

تصاویر دیجیتالی متفاوتی همانند شکل الف-۱ ثبت می‌شود. همانطوریکه در این تصاویر دیده می‌شود اجسامی لیف مانند که بصورت خطوط موازی خوابانیده شده‌اند نمایانگر دسته‌های SWCNT نوعی را نشان می‌دهد. علاوه بر این مشخصه‌های عملکردی SWCNTs، اجسامی دیگر نیز مشاهده شده است.

در تصاویر الف تا ت در شکل الف-۱ سطوحی بزرگ از ماده آمورف، که می‌تواند باقیمانده پایه کاتالیست یا ماده کربن آمورف باشد مشاهده شده است که بر روی تصاویر دسته‌های نانولوله کربنی همپوشانی شده قرار گرفته است. ذرات فلزی بزرگ به شکل شش گوش منظم در بسیاری از تصاویر بر روی دسته‌های نانولوله یا بصورت همپوشانی یا دسته‌های نانولوله‌ها و ماده آمورف قابل مشاهده شده است. (شکل الف.۱ تصویر پ ملاحظه شود). ماده مانند نانو میله گونه بر پایه گرافیت در بعضی از مناطق نیز مشاهده شده است همانطوریکه در شکل الف-۱ تصویر پ نشان داده شده است.

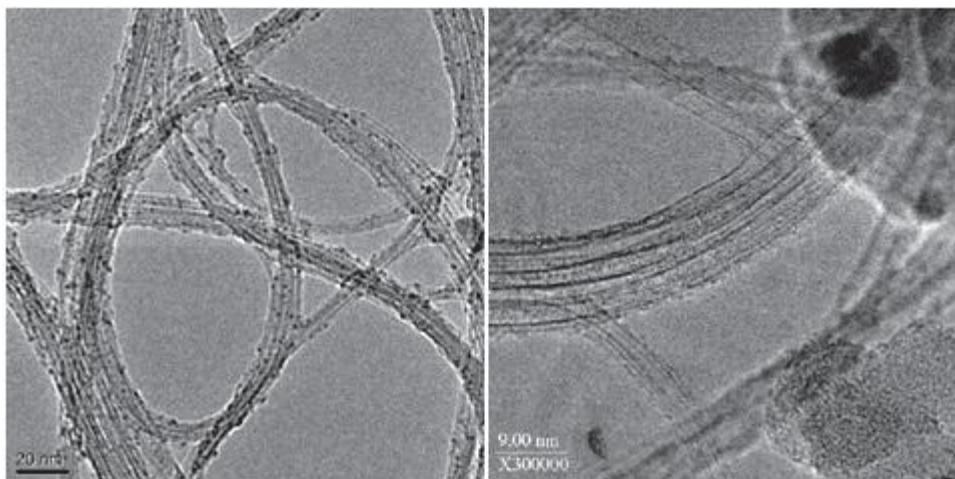
معمولاً ضخامت دسته در محدوده 5 nm تا 40 nm می‌باشد. نانو لوله‌های منفرد در کسر کمتری در مقایسه با نوع دسته‌ای در شکل قابل مشاهده است.



یادآوری- میدان دید در تمام تصاویر ۵۴۲nm می باشد.

شکل الف-۱ میکروگرافهای میدان دید بزرگ برای ارزیابی خلوص

در تصاویر میدان دید کوچک در شکل الف-۲، دسته‌های لیف مانند وجود دارد که تأیید شده SWCNTs می باشد و قطر اندازه گیری شده آن ها در محدود ۱nm تا ۲nm باشد. علاوه براین، برروی سطوح این دسته‌ها، ذرات بسیار ریزی احتمالاً از جنس فلز یا کاربید فلزی وجود دارد. این ذرات در بزرگ نمایی‌های پایین تر قابل مشاهده نیستند. این نمونه به طور کلی حاوی SWCNTs می باشد که بیشتر آن بصورت دسته‌ای می باشد. ناخالصی‌هایی مانند ذرات فلزی، درشت و ریز (احتمالاً کاربیدها)، ماده آمورف و ماده گرافیتی میله‌ای مانند نیز مشاهده شده است. آزمون EDS از مناطق مختلف دلالت بر حضور احتمالی آهن، مولیبدنیم، منیزیم و مس دارد که می تواند مربوط به ماده توری TEM باشد.



یادآوری- میدان دید برای تصویر سمت چپ ۱۷۷nm و برای تصویر سمت راست ۶۰nm می‌باشد.
 شکل الف-۲ میکروگراف میدان دید کوچک برای ارزیابی خلوص

الف-۲ اندازه گیری قطر

از TEM اغلب برای اندازه‌گیری قطرهای نانولوله استفاده می‌شود. هرچند، نانولوله‌ها تقریباً منحصرأ بصورت دسته‌ها هستند. این امر تمایز جداره‌های هر نانولوله در دسته‌ای که بصورت صاف بر روی فیلم نگهدارنده قرار گرفته بمنظور اندازه‌گیری قطر هر نانولوله، را تقریباً غیر ممکن سازد. علاوه بر آن اگر شبکه سه ضلعی یک دسته بسیار منظم در جهتی مشخص نسبت به پرتو الکترون قرار داده شود، خط فاصله گذار (شکل پ-ملاحظه شود)، l مشاهده شده در تصویر TEM نشان دهنده l_1 یا l_2 بشرح زیر تعریف شده است:

$$l_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (d_t + d_i) \quad (2)$$

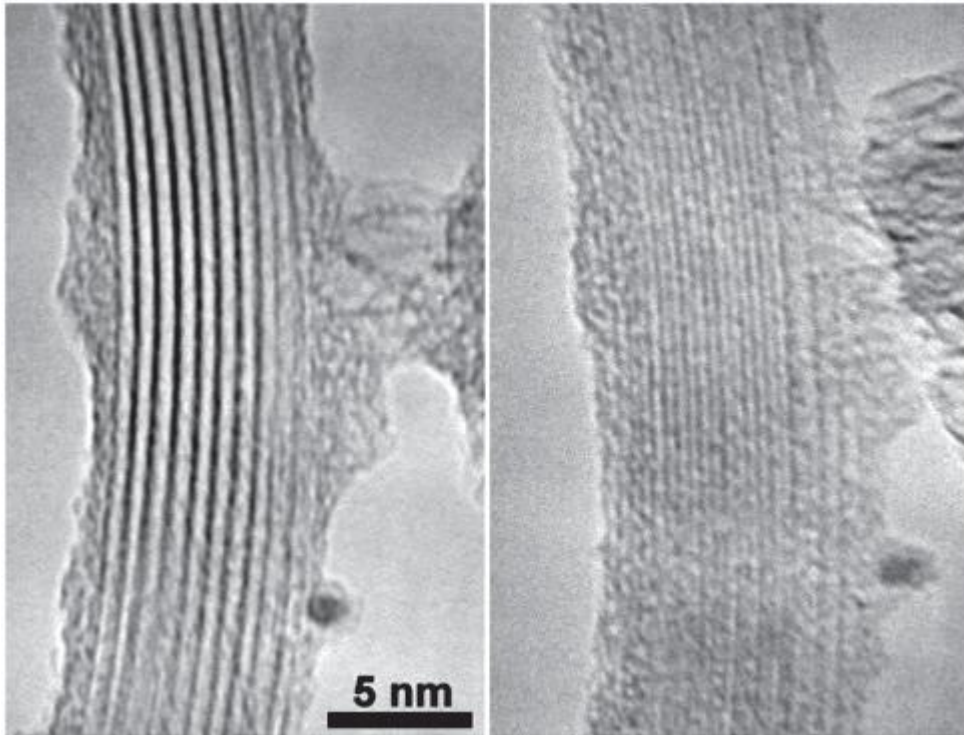
یا

$$l_2 = \frac{1}{2} (d_t + d_i) \quad (3)$$

که در آن:

d_t قطر نانو لوله بر حسب نانومتر

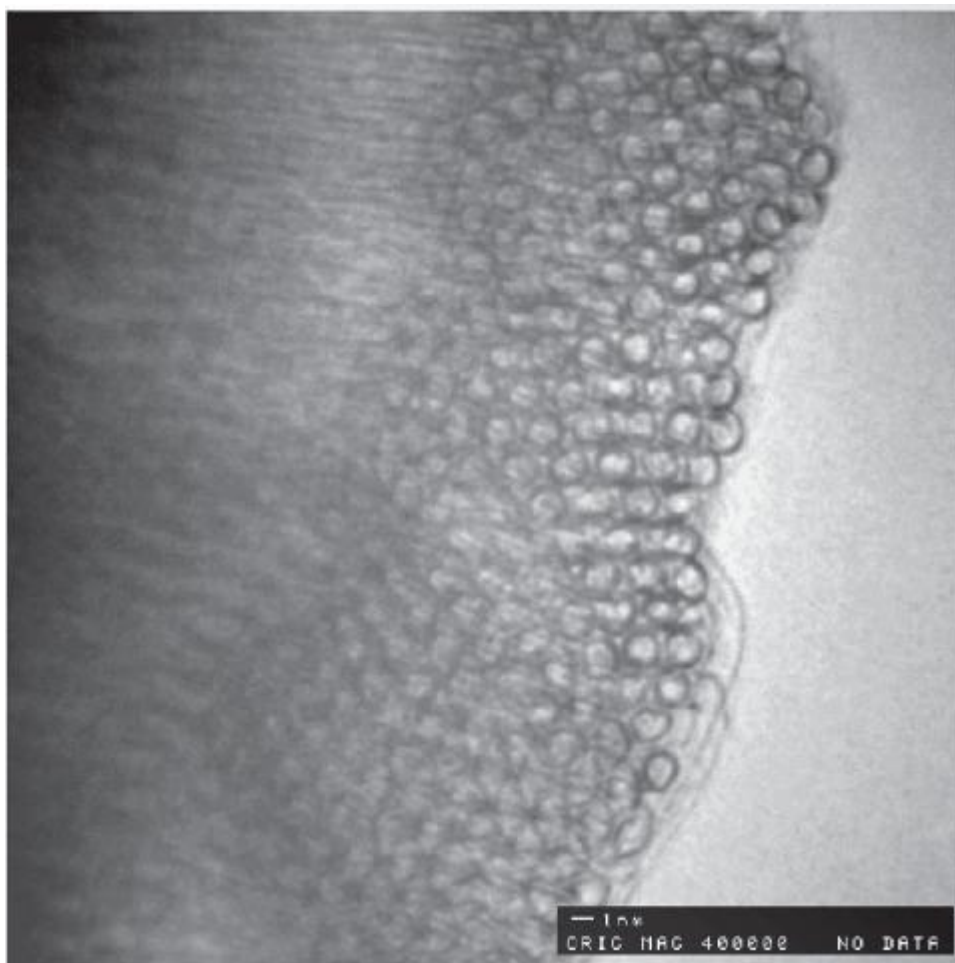
d_i فاصله بین دیواره واندروالس، بر حسب نانومتر است.



یادآوری - میدان دید در هر دو تصویر ۱۶nm می باشد.

شکل الف-۳ اندازه گیری قطر در دسته های SWCNT

شکل الف-۳ همان دسته از نانولوله ها را که بدور محور خود 0° و 30° چرخیده نشان می دهد. فاصله بین خطی از معادله فوق الذکر پیروی می کند. بنابراین تنها مگر اینکه نمونه، حاوی تعداد زیادی نانولوله های منفرد به خوبی جدا از یکدیگر باشد، اندازه گیری قطر پیچیده شده و نتایج در معرض خطا می باشد، چون جداره های نانولوله ها بوضوح قابل مشاهده نیست.



یادآوری- میدان دید ۴۲nm می باشد.

شکل الف-۴ میکروگراف از سطح مقطع یک دسته SWCNT برای اندازه گیری قطر

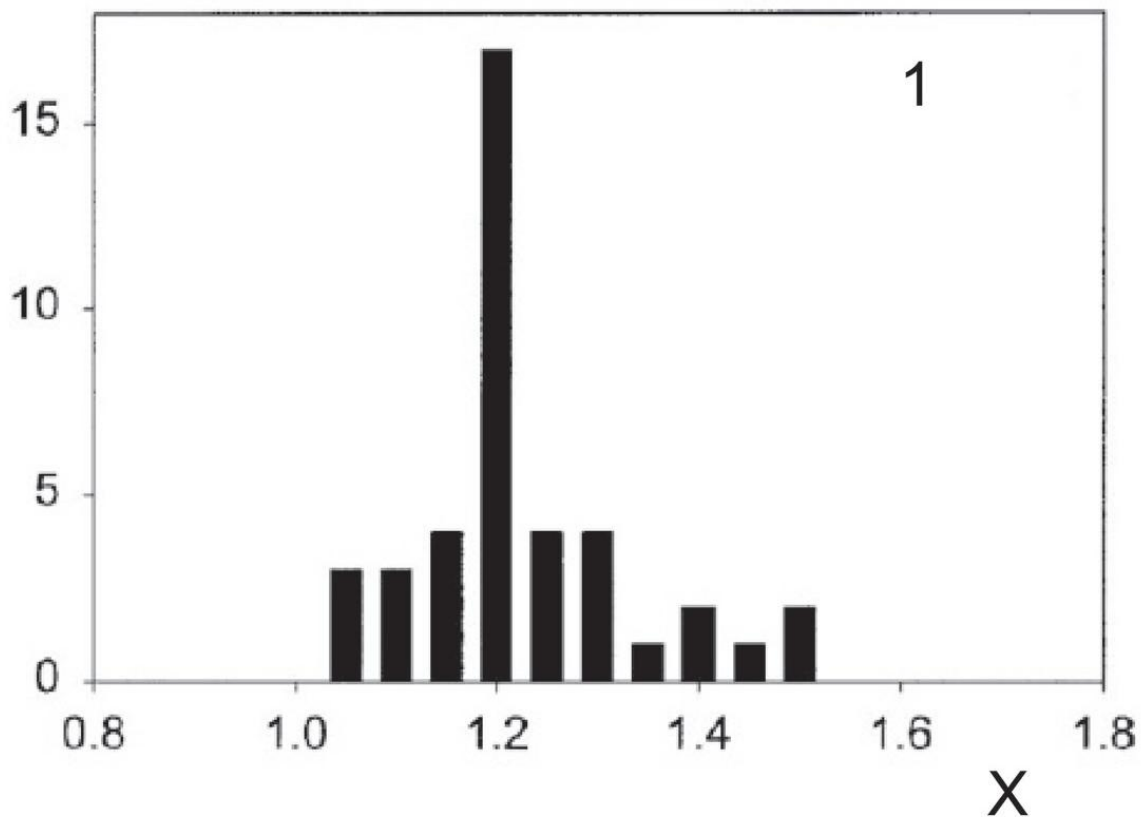
اگر یک دسته از میان صفحه کانونی TEM حلقه شود بطوری که نانولوله‌ها موازی پرتو الکترون باشند، امکان تصویربرداری سطح مقطع دسته وجود دارد در این حالت بسیاری از نانولوله‌ها بصورت دایره‌هایی دیده می‌شوند (شکل الف-۴ ملاحظه شود) [۱۶].

در این حالت تمایز بین نانولوله‌ها بسیار آسان‌تر است و براحتی می‌توان قطر تعداد زیادی از نانولوله‌ها را اندازه‌گیری کرد. برای افزایش تعداد چنین مواردی، نمونه را می‌توان به روش زیر آماده‌سازی نمود. از یک انبوه خشک از نانولوله‌های کربنی "تازه تولیدی" چندین ذره بسیار کوچک جدا شود. ذرات جدا شده را بر روی توری هولی کربنی TEM که توسط لایه ای از کاغذ قرار دارد قرار دهید و آن را با قطره‌ای از متانول تر کنید تا به توری بچسبند. وقتی بدین روش آماده‌سازی شود، ذرات نانولوله توسط نیروی موئینه‌ای بر اثر خم شدن ذرات بر روی خود فشرده شده و حلقه‌ای را بوجود می‌آورند. اکثر این ذرات خم شده در یک سطح یا بازوبه‌ای با پرتو الکترون قراردارند.

1 -As grown

کسری از این ذرات نانولوله خم شده، به هر صورت، معمولاً موازی با پرتو الکترون می‌شوند که در این مورد تصاویر سطح مقطع‌ها مانند آنچه در بالا ذکر شده را ایجاد می‌کنند. در غیر این صورت، نمونه را می‌توان اندکی منحرف نمود تا بهترین نتایج را بدست آورد. تکمیل اندازه‌گیری قطر، پس از دنبال نمودن روش آماده‌سازی نمونه بروش فوق‌الذکر، توسط برهنه‌ی^۱ یک دایره بر روی تصویر سطح مقطع نانولوله تا وقتی که بهترین تناسب ظاهری قابل مشاهده حاصل شود. چند نرم افزار نیز برای این کار وجود دارد. کاربردهای موفق این روش در اندازه‌گیری قطر در چندین مقاله مستند سازی و چاپ شده است [۱۹-۱۵].

مثالی برای اندازه‌گیری توزیع قطر نانولوله با استفاده فرآیند تبخیر لیزری پالسی^۲ (PLV) در شکل الف-۵ نشان داده شده است [۱۵].



راهنما:

X قطر، بر حسب نانومتر

1 ۱۰ سانتی متر از ماده

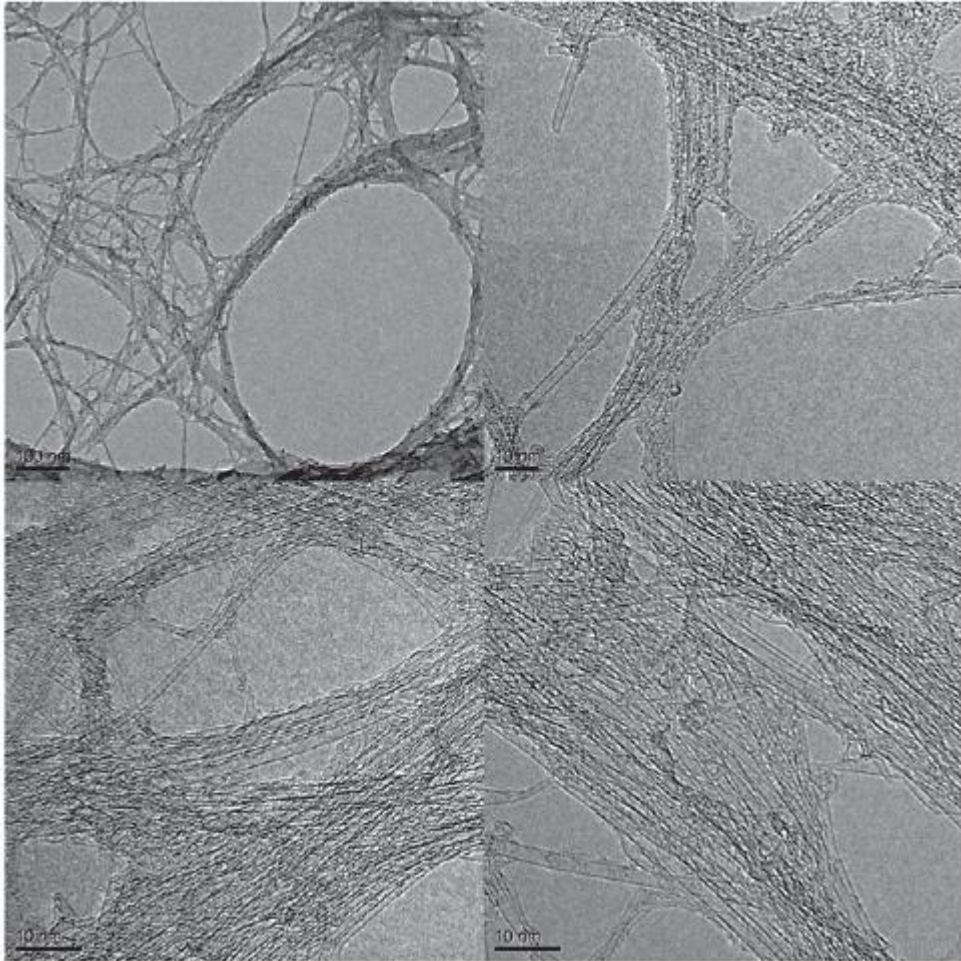
شکل الف-۵ توزیع قطر یک نمونه SWCNT با استفاده از فرآیند PLVA

در مورد بالا توزیع نسبتاً یکنواخت قطر SWCNTs به روش فرآیند VLD مشاهده شد، ضمن اینکه SWCNTs که به روش رسوب شیمیایی از فاز بخار^۱ (CVD) ساخته شده توزیع قطر متفاوتی دارند.

1 - Superimposing

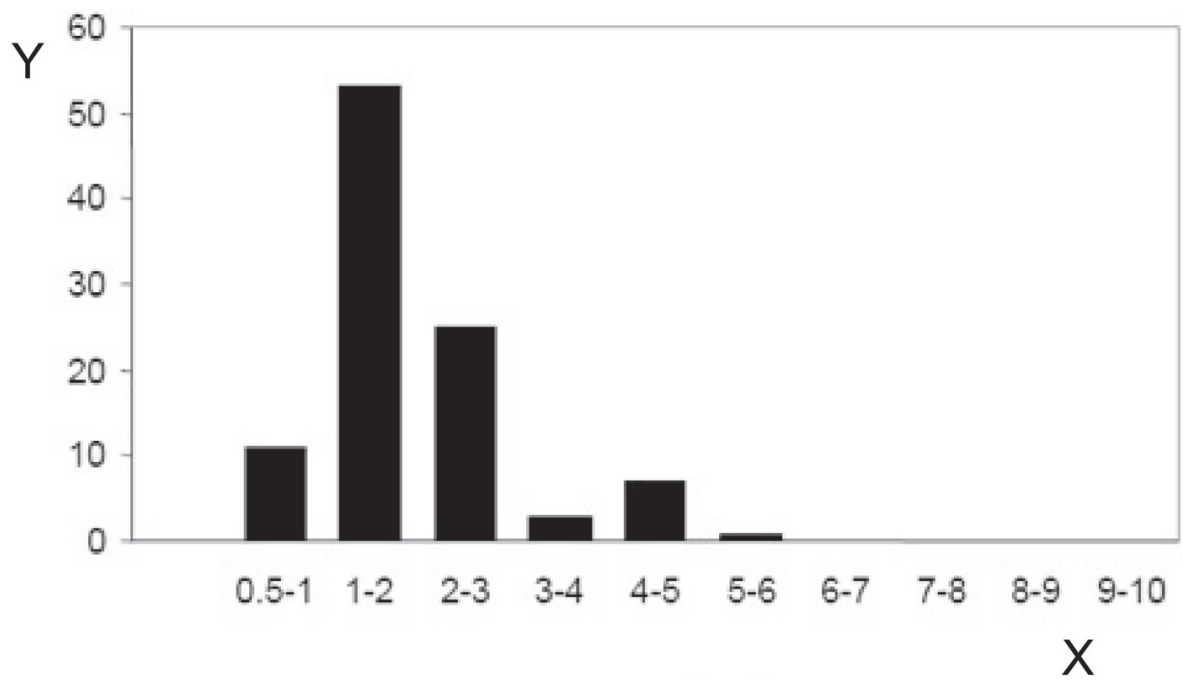
2 - Pulsed Laser Vaporation

در چنین مواردی، نانولوله‌ها غالباً بصورت لوله‌های منفرد یا دسته‌های کوچک بجای دسته‌های بزرگ (ضخیم) می‌باشند همانطوریکه در شکل الف-۶ نشان داده شده است. علت این پدیده می‌تواند توزیع وسیع قطر نانولوله و تفاوت در دستوارگی آن‌ها باشد. از آنجایی که اکثر نانولوله‌ها تکی هستند، مشکلات مربوط به همپوشانی یا پیچش درون یک دسته به حداقل می‌رسد. توزیع قطر چنین نمونه‌ای اندازه‌گیری شده و در شکل الف-۷ نشان داده شده است.



یادآوری - میدان دید در تصویر بالا چپ $1/8 \mu\text{m}$ ، در تصویر بالا راست 10.9 nm و در هر تصویر پایین 145 nm می‌باشد.

شکل الف-۶ میکروگراف‌های اندازه‌گیری‌های قطر SWCNTs که توسط فرآیند CVD ساخته شده است



راهنما:

X قطر، بر حسب نانومتر

Y نانولوله‌ها، بر حسب درصد

شکل الف- ۷ توزیع قطر بر حسب درصد SWCNTs ساخته شده توسط فرآیند CVD

پیوست ب

(اطلاعاتی)

اطلاعات بیشتری در مورد آماده‌سازی نمونه و دستورالعمل‌های آزمایشگاهی

ب-۱ آماده‌سازی نمونه

ب-۱-۱ مواد نگهدارنده روی یک توری TEM

انتخاب توری TEM در آماده‌سازی نمونه، تصویربرداری و اندازه‌گیری‌ها مهم است. نوع و مناسب بودن توری بستگی به نمونه SWCNT و مورد استفاده آن دارد. مزیت استفاده از فیلم کربنی آمورف کمک به تراز کردن میکروسکوپ، مخصوصاً کمک در نگاه‌داشتن نمونه‌های پودری و اصلاح انحراف آستیگماتیسم^۱ مربوط به عدسی‌های شیئی است.

هولی در فیلم کربنی شبکه دار یا سوراخ دار، سطوحی "تمیز" را ارایه می‌کند که نمونه را می‌توان بدون هیچ تداخلی مشاهده کرده متاسفانه حرکت^۲ سیستم تصویربرداری هیچگاه صفر نیست.

علاوه بر این، فیلم کربنی شکننده است، و توری‌های لیسی و هولی شکنندگی بیشتری دارند. برای اغلب کاربران، به‌صرفه‌تر، نرخ حرکت بحد کافی کم است که از قدرت تفکیک تصاویر حاصل بطور زیادی کاسته نمی‌شود و نتایج برای آن‌ها قابل قبول است. علاوه بر این، قرار گرفتن قسمت‌هایی از نمونه بر روی سطح کربن آمورف اجتناب ناپذیر است، بنابراین تمایز فاز از پس‌زمینه را کاهش می‌دهد. اعمال بعضی فیلم‌های معدنی می‌تواند تمایز فاز در تصویربرداری با قدرت تفکیک بالا را بهبود دهد.

ب-۱-۲ نمونه کامپوزیت^۳

یکی از کاربردهای عملی مهم نانولوله‌های کربنی در تشکیل مواد کامپوزیت است که دارای خواص پر مزیتی است. ارزیابی خواص متفاوت CNTs وارد شده در ماتریکس محدودتر از خواص CNT آزاد^۴ است اما بعضی مشخصات مهم آن را هنوز می‌توان بررسی کرد.

مشکل اصلی در مورد CNTs هایی که در ماتریکس بمنظور آماده‌سازی نمونه خوابانیده شده‌اند این است که در این روش ساختار لوله‌ها تا اندازه‌ای تغییر می‌کند. بنابراین این روش اغلب در مواردی که اطلاعات در مورد ساختار اولیه مهم نیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. آماده‌سازی نمونه‌های کامپوزیت SWCNT شامل بریدن یا تغییر شکل دادن نانولوله‌های کربنی است که واضح نمودن تصویر از حالت انبوهه اولیه و توزیع طول اولیه را بسیار مشکل می‌سازد.

برای به حداقل رساندن اثرات ناخواسته آماده‌سازی نمونه، یک الترا میکروتوم مجهز به چاقوی الماسی معمولاً لازم است.

1 - Astigmatism

2 - Drift

3 - Composite

4 - Freestanding

ب-۲ ملاحظات نظری و دستگاهی

ب-۲-۱ منبع الکترون

در دستگاه‌های TEM و STEM منبع الکترون مورد استفاده گرمایونی و گسیل میدانی (FE) می‌باشد. "تفنگ"^۱ الکترونی رشته‌ای حرارت داده شده برای که منبع گرمایونی است در صورتیکه منبع گسیل میدانی الکترون‌ها را از طریق استخراج از یک میدان الکتریکی شدید تولید می‌کند. الکترون‌های ایجاد شده از طریق گسیل میدانی در مقایسه با گرمایونی بیشتر تک انرژی هستند. این نوع منبع الکترون مشخصه‌های پرتو الکترون را تعریف می‌کند.

پارامترهای قابل توجه شامل تابع کار، دمای عملیاتی، دانسیته جریان، اندازه عبور عرضی^۲، روشنایی، پخش انرژی، پایداری جریان گسیل، تجهیزات خلاء و طول عمر منبع می‌باشد.

رشته‌های تنگستن و کریستال‌های LaB₆ حرارت دیده و بخوبی شکل داده شده به عنوان منابع الکترون مورد استفاده در تولید الکترون گرمایونی در بسیاری از دستگاه‌های TEM می‌باشد. ارزیابی اولیه خلوص نانولوله‌های کربنی را می‌توان با استفاده از دستگاه TEM مجهز به این نوع منبع تولید الکترون انجام داد. تنگستن اقتصادی، بادوام و براحتی تعویض پذیر است و خلاء کمتری نسبت به LaB₆ نیاز دارد. یک دستگاه TEM مجهز به رشته تنگستن برای آنالیزهای معمولی TEM مجهز به رشته تنگستن برای آنالیزهای معمولی TEM بسیار عالی است. ارزیابی خلوص اولیه نانو لوله‌های کربنی می‌تواند با استفاده از یک دستگاه TEM مجهز به این نوع منبع الکترونی انجام شود. برای آنالیز خلوص نانولوله، LaB₆ بطور قابل ملاحظه ای دارای توانایی دانسیته جریان بیشتر، روشنایی، طول عمر گسیل کننده و تفکیک بیشتر و وسیله‌ای بسیار قوی‌تر می‌باشد.

منبع گسیل میدانی دارای دانسیته جریان زیاد، و پخش انرژی الکترون آن کم است. برای آنالیز متداول تعیین خلوص نانولوله‌های کربنی، منبع الکترون گسیل میدانی در تمامی موارد ایده‌آل نیست چون منبع جریان کوچکتر است به موجب آن نورانی نمودن سطوح نمونه با دانسیته جریان کافی مشکل است. منابع الکترون FE قدرت تفکیک پذیری کافی در HRTEM و همینطور برای حالت‌های کارکردن تحلیلی، مانند STEM یا الکترون هولوگرافی را فراهم می‌کند. برای آنالیزهای طیف بینی ناخالصی‌ها توسط EELS، یک منبع گسیل میدانی دارای تفکیک فضایی و انرژی بمراتب بیشتر در مقایسه با منابع تنگستن یا LaB₆ دارد.

ب-۲-۲ عدسی‌های متراکم کننده

عملکرد سامانه عدسی متراکم کننده که بین تفنگ الکترون و صفحه ماده قرار گرفته، تنظیم پرتو الکترون خروجی از تفنگ الکترون به سوی نمونه است تا شرایط بهینه روشن شدن جهت مشاهده و ثبت تصویر فراهم شود. حین بیشترین عملیات معمول، عدسی‌های متراکم کننده طوری تنظیم شده‌اند که پرتو الکترون (که بر روی عبور از روی هم تنظیم نشده‌اند) را پخش کند تا از گرمایش اضافه جلوگیری شود.

1 - Gun

2 - Cross Over

ب-۲-۳ عدسی شیئی و نگهدارنده نمونه

سامانه بزرگنمایی نوری یک میکروسکوپ الکترونی شامل یک عدسی شیئی و یک یا بیش از یک عدسی‌های پخش‌کننده است. عدسی شیئی تفکیک و تمایز در تصویر را تعیین می‌کند. عدسی‌های بعدی تصویر نهایی را در بزرگنمایی مناسب برای مشاهده و ثبت حاضر می‌کنند.

عدسی شیئی، عدسی است که بیش از همه مهم‌تر است چون این عدسی است که تعیین‌کننده قدرت تفکیک دستگاه بوده و اولین مرحله تصویربرداری را انجام می‌دهد. انحراف در تصویر تشکیل شده توسط عدسی شیئی نیاز به بزرگنمایی بیشتر توسط سامانه‌های پخش‌کننده و عکس‌برداری دارد. عدسی‌های واسطه ای و پخش‌کننده تحت شرایطی استفاده می‌شوند که خطاها در این عدسی‌ها با تصویربرداری، مگر در بزرگنمایی کم تداخل نمی‌کند. علت این است که روزنه زاویه ای پرتو الکترون که داخل عدسی‌های پخش‌کننده می‌شود و بقدری کوچک است که انحراف کروی قابل صرف‌نظر است. توجه کنید، هرچند که در مورد تصویربرداری در بزرگنمایی کوچک ممکن است صادق نباشد (کمتر از ۱۰۰۰۰ مرتبه) جایی که سوزن گیر شبکه و اعوجاج‌های ناهمسان گردمی‌تواند اتفاق بیفتد. چون بخش زیادی از تصویر میانی تشکیل شده توسط عدسی شیئی در عدسی‌های پخش‌کننده داخل می‌شود.

عدسی شیئی در فاصله‌ای نسبتاً زیاد تصویری از یک جسم که نزدیک به نقطه کانونی جلو قرار گرفته را تشکیل می‌دهد. از آنجایی که جسم در عمل در اولین صفحه کانونی می‌باشد، پرتوهایی که همان نقطه را ترک می‌کنند تقریباً موازی با آن‌هایی است که عدسی را ترک می‌کنند (از انحراف کروی صرف‌نظر شده است) و در صفحه تصویر در فاصله‌ای نسبتاً زیاد پایین عدسی یکی می‌شوند.

در عدم حضور یک روزنه شیئی، الکترون‌های پخش شده از طریق زاویه‌های بسیار بزرگتر از روزنه موثر عدسی به سطح تصویر دورتر از نقطه تصویری مناسب می‌رسند بطوری که آن‌ها یک پس‌زمینه "مه آلود" را تشکیل می‌دهند. یک ناحیه در جسم با قدرت پراکندگی نسبتاً زیاد بنابراین بسیار تیره تر از اطراف خود در تصویر ظاهر می‌شود، اگر چه جذب قابل اغمازی وجود دارد. حذف پرتوهای ناخواسته توسط روزنه به بهبود تمایز تصاویر کمک می‌کند.

ب-۲-۴ عدسی پخش‌کننده

عدسی پخش‌کننده اغلب با تعدادی از عدسی‌های میانی استفاده می‌گردد. عدسی پخش‌کننده مسئول انتقال تصویر اولیه از عدسی شیئی بر روی یک صفحه مشاهده است. عدسی پخش‌کننده می‌تواند تصویر بزرگ شده اولیه از بخش روش شده نمونه را بزرگنمایی بیشتری نماید.

ب-۲-۵ دوربین و سیستم‌های دید

صفحه دید TEM معمولاً با ماده فسفرسانس^۱ مانند سولفیدروی (ZnS)، برای ایجاد تصویر با رنگ سبز که برای چشم انسان که در طول موج تقریباً ۵۵۰ nm حساس می‌باشد، پوشش داده می‌شود.

دستگاه TEM تصاویر را بصورت فیلم‌های نگاتیو عکاسی بصورت سیاه و سفید ثبت می‌کند (یک لایه فیلم عکس‌برداری یا صفحه تصویربرداری). دستگاه‌های پیشرفته مجهز به یک حسگر تصویر مانند یک دوربین بر

1- Phosphorescent

پایه CCD شده است که تصاویر دیجیتالی (داده) تولید می‌کند که تصویر را می‌توان بر روی صفحه کامپیوتر نمایش و بعنوان یک پرونده تصویری حفظ کرد.

ب-۲-۶ انحراف عدسی و دیگر خواص تصویربرداری غیر ایده آل

انواع عدسی‌های شیشه‌ای، مغناطیسی و الکترواستاتیک تمام تا حدودی تحت تاثیر پنج انحراف ناخواسته قرار گرفته اند. این پنج انحراف شامل انحراف کروی، اعوجاج، قوس میدان، استیگمات و کما می‌شود. بعلاوه اثر چرخش میدان‌های مغناطیسی بر روی الکترون‌ها، عدسی‌ها مغناطیسی نیز از اعوجاج، استیگمات و کما ناهمسان گردا می‌شوند.

اضافه بر این‌ها، فاکتورهای دیگری که می‌تواند باعث نقصان در تصویر شود شامل انحراف رنگی، انحراف رنگی چرخشی و انحراف بارفضایی شود.

انحراف کروی یکی از اصلی ترین فاکتورهای محدود کننده تفکیک در دستگاه TEM می‌باشد. علت این انحراف کروی این است که پرتوهای محیطی در نقاط کانونی جمع می‌شود که از نقاط کانونی از پرتوهایی که نزدیک تر به محور است متفاوت است. در نتیجه باعث می‌شود که پرتوهای الکترون از یک نقطه جسم از نقطه تصویر مربوط در یک فضای تصویری عبور نکند.

اعوجاج نوعی دیگر از انحراف کروی است. این انحراف به طور عمده عدسی‌های پخش کننده را تحت تاثیر قرار می‌دهد چون جسم آن‌ها تصویری بزرگنمایی شده است (تصویر میانی توسط عدسی شیئی تشکیل شده است). پرتوها از هر نقطه در "تصویر" در نقاط مربوط در صفحه تصویر یکی شده است، اما بزرگنمایی در تمام طول صفحه متفاوت است.

انحراف رنگی وقتی اتفاق می‌افتد که الکترون‌های طول موج‌های مختلف (سرعت) که نقطه ای را در فضای جسم ترک می‌کند به همان کانون در فضای تصویر آورده نشود. همانند انحراف کروی، انحراف رنگی تفکیک را محدود می‌کند، هر چند که، نمونه‌های نازک تر آسیب کمتری از انحراف رنگی می‌بیند.

در دستگاه TEM، برای نمونه‌هایی با ضخامت "نرمال" (کمتر از ۱۰۰ nm تا ۲۰۰ nm)، بخش جذب شده پرتو در حداقل است. وقتی که پرتو جذب شود، الکترون تمام انرژی خود را به نمونه می‌دهد. به الکترون‌هایی که بخشی از انرژی خود را از دست داده‌اند پراکندگی غیر کشسان هستند، در صورتی که الکترون‌هایی که انرژی خود را اصلاً هنگام پراکندگی از دست نداده‌اند پراکندگی غیر کشسان شده هستند.

میزان پراکندگی که در هر نقطه از نمونه خاصی اتفاق می‌افتد بستگی به وزن مخصوص و ضخامت کلی دارد و نسبتاً مستقل از عدد اتمی، اجزای شیمیایی تشکیل دهنده و دیگر خواص نمونه است. قدرت پراکندگی سطحی خاص از نمونه با ضخامت جرم خود بصورت جرم بر واحد سطح کاملاً متناسب است.

ضخامت جرم را می‌توان از حاصلضرب وزن مخصوص توده و ضخامت بدست آورد. با افزایش ضخامت جرم، احتمال پراکندگی افزایش می‌یابد. الکترونی که از نزدیکی هسته یک اتم عبور کند بطرف بار مثبت جذب می‌شود. الکترون مسیری هذلولی شکل نزدیک به هسته را طی می‌کند و سپس در مسیر خط مسقیم اما در

زاویه‌ای در مقایسه با مسیر اولیه ادامه می‌دهد. الکترونی که نزدیک تر به هسته عبور کند بطور بسیار قوی‌تری به بار مثبت جذب می‌شود و بنابراین به مقدار بزرگتری منحرف می‌شود.

اندازه حرکت الکترون‌های فرودی آنقدر هست که آن‌ها از گیرافتادن توسط هسته‌ها فرار کنند. پراکندگی کشسان باعث منحرف شدن الکترون‌های فرودی تا زاویه نه بیشتر از 10^{-2} رادیان می‌شود. نیروهای دافعه تعیین‌کننده انحراف الکترون نزدیک به الکترون‌های نمونه است. هرچه نزدیک‌تر باشد، انحراف از مسیر الکترون بیشتر خواهد بود. در صورت برخوردها و برهم کنش‌های الکترواستاتیک بین الکترون‌های فرودی و الکترون‌هایی که دور هسته‌های اتم هستند، الکترون‌های منحرف شده امکان دارد انرژی خود را از دست بدهند (یعنی، انتقال به طول موج‌های بلندتر و سرعت پایین‌تر).

همانطوریکه پیش‌تر ذکر شد، پراکندگی، که در آن الکترون‌های فرودی مقداری از انرژی خود را از دست می‌دهند پراکندگی غیرکشسان نامیده می‌شود. اتلاف انرژی برای نمونه‌های نازک (کمتر از 100nm) معمولاً 10eV تا 20eV می‌باشد (در مواردی که فقط یک رویداد پراکندگی حین عبور الکترون از نمونه اتفاق بیفتد).

باریکه الکترونی که در معرض اینگونه اتلاف انرژی هستند و مقدار کمی انحراف زاویه دارند (حدود 10^{-4} رادیان) و بنابراین باریکه الکترونی که بر اثر انحراف با زاویه خیلی کوچک این چنین تلف می‌شود تقریباً تمامی آن‌ها از میان روزه عدسی شیئی عبور می‌کنند. اتلاف انرژی نسبی بعلت برخوردهای غیرکشسان مربوط به تغییر در ولتاژ شتاب دهنده یک قسمت در 10^4 تا 10^5 دارد. بنابراین، تغییر در طول موج که در اثر پراکندگی یک الکترون تکی تولید می‌شود نسبتاً بی‌اهمیت است. با وجود این، پراکندگی چندگانه، که در نمونه‌های نسبتاً ضخیم می‌تواند اتفاق بیفتد، می‌تواند یک منبع جدی انحراف رنگی در تصویر باشد. همگن بودن مواد مغناطیسی و دقت در ماشین کاری این فلزات در تکه‌های قطب عدسی برای تولید مستقیم عدسی‌هایی قادر به نمایش با قدرت تفکیک تئوری که توسط حد انکسار انحراف ثابت شده کافی نیست. عدم تقارن، حاصل از فقدان تقارن محوری تصاویری را تولید می‌کند که در آن صفحه کانونی با جهت تغییر می‌کند. استیگماتور وسیله‌ای است که برای جبران میدان‌های غیر متقارن استفاده می‌شود.

ب-۲-۷ دامنه / تمایز فاز و کنترل آن‌ها

تمایز تصاویر توسط ماهیت و گستردگی برهم‌کنش‌های بین پرتو الکترون و نمونه تعیین می‌شود. خواص نمونه (تمایز ذاتی) و سامانه میکروسکوپ (تمایز دستگاهی) هر دو اهمیت دارند. تمایز بعنوان تفاوت نسبی شدت در نقطه تصویر و اطراف آن تعریف شده است.

تصویربرداری تمایز فاز اغلب بعنوان مترادفی با HRTEM در نظر گرفته شده است. در حقیقت، تمایز فاز در اکثر تصاویر TEM حتی در بزرگنمایی‌های نسبتاً کم ظاهر می‌شود.

تمایز فاز هر وقتی که بیش از یک پرتو در تشکیل تصویر مشارکت داشته باشد اتفاق می‌افتد. تصویر بطور مستقیم به تناوبی بودن ساختار نمونه بلوری ربط دارد.

یادآوری - تصویری که "کنتراست - فرنل" نامیده می‌شود توسط تمایز فاز ایجاد می‌شود. نوارهای تداخلی فرنی در نتیجه تمایز فاز است که این نوارها از تداخل الکترون‌های پراکنده شده با الکترون‌های پراکنده نشده ایجاد می‌شود.

تصویر معمولاً با تغییرات کوچک در ضخامت، جهت گیری یا فاکتور پراکندگی در یک نمونه، معلوم و تغییرات در کانون یا استیگماتیسیم عدسی‌های شیئی، تغییر می‌کند. بنابراین، هنگام کارکردن با قسمت‌های ضخیم یا سطحی که بطور کانونی تنظیم نشده، احتیاط بیشتری باید بعمل آید. بعلت همدوسی بیشتر، نوارهای فرنل در دستگاههای TEM با منبع الکترون گسیل میدانی در مقایسه با TEM منبع گرمایونی برجسته‌تر است.

ب-۳ حالت‌های کاری دیگر^۱

ب-۳-۱ میکروآنالیز پرتو ایکس بر اساس پخش انرژی

وقتی الکترون‌های با سرعت بالا با ماده برهم کنش داشته باشند، پرتو الکترومغناطیسی (بصورت پرتوهای ایکس و نور مرئی) نیز منتشر می‌شود.

دو منبع برای پرتو الکترومغناطیس با منشاء الکترون وجود دارد. اولین منبع اتلاف انرژی بعلت برخورد الکترون به الکترون‌های لایه خارجی اتم‌های نمونه می‌باشد از آنجایی که حرکت الکترون حین عبور از نمونه آهسته می‌شود. این اتلاف انرژی بصورت کوانتای پرتو دهی پرتوایکس کم انرژی ظاهر می‌شود. از آنجایی که فرایند آهسته‌شدن فرایندی پیوسته نه فرایندی مرحله‌ای (پله‌ای) است، طیف پرتو ایکس پیوسته یا "سفید" منتشر می‌شود. طول موج‌های پرتوهای ایکس منتشر شده بین ۱۰nm تا ۱۰۰nm می‌باشد.

با افزایش انرژی الکترون‌های برخوردی به بالاتر از ۱KeV، الکترون‌ها قادر به برهم کنش با پوسته داخلی‌ترین اتم‌های نمونه می‌باشد. این برهمکنش باعث می‌شود که یک الکترون مداری از یک سطح انرژی پایین‌تر پوسته به یک سطح انرژی بالاتر پوسته برود. وقتی که الکترون به حالت اولیه بازگردد، بسته انرژی به صورت پرتوایکس "پرانرژی" یا طول موج کوتاه منتشر می‌شود. انتقال‌های الکترون از یک پوسته به پوسته دیگر در برگیرنده بسته انرژی بسیار دقیق است، بنابراین پرتوایکس منتشر شده دارای انرژی یا طول موج بسیار دقیقی است.

چون انرژی‌های انتقال برای گونه‌های اتمی منفرد متفاوت است، طول موج‌های منتشر شده شاخصه اتم‌های تشکیل‌دهنده همان نمونه است.

با اندازه‌گیری طول موج یا انرژی پرتوهای ایکس منتشرشده با یک طیف سنجی پرتوایکس، آنالیز کیفی اتم‌های تشکیل‌دهنده نمونه امکان‌پذیر است.

اگر شدت نسبی پرتوایکس مربوط به یک اتم ویژه اندازه‌گیری شود، آنالیز کمی نمونه نیز ممکن است. طیف سنجی پرتوایکس بر اساس پخش انرژی می‌تواند در حالت آنالیز نقطه ای یا در حالت روبشی مورد استفاده قرارگیرد. در حالت آنالیز نقطه ای، طیف پرتو ایکس حجمی کوچک از یک نمونه را آنالیز می‌کند. در حالت روبشی، آشکارساز روی انرژی یا خط طیف پرتو ایکس مربوط به عنصر مورد نظر تنظیم می‌شود، و پرتوروی بخش مورد نظر از نمونه روبش می‌شود. نقشه‌ی عنصری نمونه توسط سامانه مجهز به رایانه بر روی صفحه نمایش همزمان ایجاد می‌شود و عکس‌های گرفته شده را ثبت می‌کند.

تفنگ الکترونی سپس در حالتی تنظیم می‌شود که پرتو پر قدرت با زاویه عریض ایجاد شود و تصویر TEM نهایی مورد نظر بر روی صفحه نمایش تنظیم شده و تصویربرداری بروش معمول انجام شود.

دو تصویر را می‌توان بر روی هم قرار داد تا توزیع عنصر موردنظر را ملاحظه نمود. محدودیت آشکارسازی برای عناصر آنالیز شونده طیفی از بریلیم تا اورانیوم از مناطق کوچکی به قطر 100 nm تا 200 nm می‌باشد، ضمن اینکه مقدار عناصر آشکارسازی شده می‌تواند به کوچکی 10^{-4} g تا 10^{-9} g باشد. انتظار می‌رود پرتو ایکس تنها از بخش کوچکی از نمونه ایجاد شود اما به دلیل پخش جانبی الکترون عبوری از نمونه، پرتو از بخش بزرگتری از نمونه ایجاد می‌شود. میکروسکوپ الکترونی روبشی یا میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی می‌تواند در حالت EDS مورد استفاده قرار گیرد.

ب-۳-۲ تصویربرداری TEM میدان تاریک

در میکروسکوپ الکترونی تصویر میدان روشن وقتی تشکیل می‌شود که الکترون‌های پراکنده نشده پرتو برخوردی با الکترون‌های پراکنده شده یکی شده و با عبور از روزنه عدسی شیئی اصلاح شود. سطوح تاریک در تصویر ناشی از مناطقی در نمونه است که الکترون‌ها را به طور گسترده‌ای پراکنده می‌کنند و سپس از روزنه عدسی شیئی عبور داده شوند. اگر الکترون‌های پراکنده نشده حذف شود، تصویری که تشکیل می‌شود فقط از الکترون‌های پراکنده شده است (یعنی، آن‌هایی که با نمونه برهم کنش داده شده اند) و تصویری میدان تاریک ایجاد می‌شود. این حالت تصویربرداری "میدان - تاریک" نامیده می‌شود، چون صفحه نمایشگر تاریک است مگر اینکه نمونه‌ای حضور داشته باشد که الکترون‌ها را پراکنده کند. تصاویر میدان - تاریک معمولاً دارای تمایز بیشتری در مقایسه تصاویر میدان - روشن می‌باشد، اگرچه شدت به مقدار بسیار زیادی کاهش یافته است، بنابراین زمان تابش بیشتری نیاز دارد.

مزیت تصویربرداری میدان - تاریک، که برای نمونه‌های بلورین انجام می‌شود آن است که، نقاط پراش یافته ویژه را در پشت فاصله کانونی عدسی‌های شیئی می‌توان انتخاب کرد تا با استفاده از آن تصویر میدان تاریک از صفحات بلورین انتخاب شده ایجاد گردد.

بنابراین، حالت میدان تاریک ابزاری قوی برای آشکارسازی ذرات بسیار ریزی است که در تصاویر میدان روشن قابل مشاهده نیست. به‌صورت تنظیم و اصلاح انحراف آستیگماتیسم بسیار مشکل است از آنجایی که تمایز فاز وجود ندارد.

روزنه شیئی فقط کسری کوچک از پرتو پراکنده شده را عبور می‌دهد؛ روشنایی تصویر بسیار کم است، که در این صورت زمان تابش بیشتری را باید اعمال کرد تا تصاویر قابل استفاده‌ای بدست آید. در نتیجه، نمونه‌ها در معرض آسیب پرتو دهی بیشتری هستند.

وقتی که از میدان تاریک حلقوی^۱ (ADF) یا میدان تاریک حلقوی زاویه بالا (HAADF) در حالت STEM استفاده می‌شود، تمایز تصویر بر اساس تفاوت‌های عدد اتمی می‌باشد. ذرات بسیار ریزی وجود دارند که جهت‌گیری آن‌ها به شکلی است که فقط در خارج از روزنه شیئی TEM میدان تاریک معمولی انعکاس ایجاد می‌کنند، این روش بدلیل کارایی پرتوگیری بالا برای شناسایی این ذرات مناسب است.

1-Dark - Field
2- Annular dark field

بنابراین، این روش می‌تواند اطلاعات بسیار مفیدی در مورد وجود ذرات بسیار ریز فلزی، که با تصویربرداری میدان روشن قابل مشاهده نبود را ارائه کند.

ب-۳-۳ پراش الکترون سطح انتخابی (SAED)

روش SAED امکان کالیبراسیون^۱ مقیاس TEM را با استفاده از الگوی پراش موادی که پارامترهای بلوری شناخته شده دارند را می‌دهد. بدین منظور، ثابت دوربین، $L\lambda$ ، محاسبه می‌شود (که در آن L طول دوربین بر حسب میلی‌متر و λ طول موج الکترون می‌باشد که بر حسب نانومتر بیان شده است). پارامتر دیگر، R می‌باشد که بر حسب میلی‌متر بیان شده است و به فاصله پرتوهای مستقیم و پراش یافته که از روی صفحه نمایش TEM یا تصویر اندازه‌گیری شده مربوط می‌شود. وقتی ثابت دوربین معلوم است با اندازه‌گیری R ، فاصله گذاری، d ، که بر حسب نانومتر بیان می‌شود، در بلور را می‌توان محاسبه کرد.

توجه داشته باشید که، با کاهش ولتاژ شتاب دهنده (λ افزایش می‌یابد)، مقیاس الگوی پراش افزایش می‌یابد.

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta = 2\theta \quad (4)$$

با استفاده از قانون برگ،

$$\frac{\lambda}{d} = 2 \sin \theta \approx 2\theta \quad (5)$$

$$Rd = \lambda L \quad (6)$$

بنابراین،

که در آن:

L طول دوربین، بر حسب میلی‌متر است،

R فاصله پرتو مستقیم و پراش شده که بر روی صفحه نمایش TEM اندازه‌گیری شده است و بر حسب میلی‌متر است.

λ طول موج الکترون، بر حسب نانومتر،

d فاصله بین صفحه‌ای، بر حسب نانومتر،

θ زاویه پراش، بر حسب درجه.

اگر هندسه سامانه و طول موج پرتو الکترون را دقیقاً بدانیم، ثابت دوربین را می‌توان بدست آورد و فاصله صفحات در نمونه را می‌توان از اندازه‌گیری‌های نقاط یا حلقه‌ها در الگوی پراش محاسبه کرد. تعیین دقیق طول موج بطور آزمایشگاهی مشکل است و طول موج با زمان تغییر کند. به طور کلی اندازه‌گیری ولتاژ بالا برای محاسبه طول موج با دقت کافی عملی نیست. روش عملی برای کالیبره کردن دستگاه استفاده از مواد پراش دهنده کننده با ساختار شناخته شده است.

از آنجایی که ثابت دستگاه بستگی به جریان‌های عدسی و موقعیت نمونه دارد بطور ایده آل الگوی کالیبراسیون باید همزمان مجهول فرض شود. این فرآیند با تبخیر ماده کالیبراسیون روی توری قبل و پس از قراردادی ماده ناشناخته انجام می‌شود.

کالیبراسیون با استفاده الگوی پراش از نمونه ای که مقدار d آن شناخته شده است انجام شود همچنین اندازه‌گیری فاصله‌های شعاعی نقاط تولید شده توسط پرتو پراش شده، بطور مثال، ۱۰۲ و ۳ برای مقادیر شناخته شده‌ای از d ، و آماده نمودن نمودار فاصله R بر حسب فاصله گذاری بین صفحه‌ای d ، انجام می‌شود. لایه‌های نازک طلا، اکسید منگنز و کلراید تالیم تبخیر شده موادی مناسب هستند که مقادیر d آن‌ها توسط پراش پرتو ایکس بطور دقیق تعیین شده است.

ب-۳-۴ طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون^۱ (EELS)

وقتی که پرتو الکترون در دستگاه TEM به نمونه ای برخورد کند، بر روی لایه K فوتون‌های پرتو ایکس ایجاد می‌شود که این فوتون‌ها الکترون‌هایی هستند که بخشی از انرژی خود را از دست داده‌اند. با اندازه‌گیری انرژی‌های اتلاف شده از منطقه محدود شده نمونه، شناسایی ترکیب شیمیایی نمونه امکان‌پذیر خواهد بود. طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون تکنیکی است که محدود به نمونه‌های نسبتاً نازک می‌شود و در مورد عناصر سبک (بطور مثال سدیم) بطور موفقی اعمال می‌شود.

"نازک" به معنای نازک به حد کافی برای الکترون‌هایی باشد که از برخورد غیر کشسان صدمه ببینند. از تصویربرداری EELS هم چنین می‌توان برای بررسی اتلاف لبه هسته در عناصر با Z بالا استفاده کرد. این روش که دقت بالایی دارد، قدرت تفکیک فضایی بسیار خوبی در حالت تصویربرداری انرژی فیلتر شده دارد. امروزه تعداد محدودی از میکروسکوپ‌ها مجهز به EELS می‌باشند.

آنالیزگر انرژی در قسمت تحتانی ستون دستگاه TEM زیر صفحه نمایشگر قرار دارد. آنالیزگر انرژی طیفی از توزیع انرژی در الکترون‌های عبور داده شده نسبت به انرژی پرتو اولیه را تولید می‌کند. اکثر الکترون‌ها در طیف در قله اتلاف صفر اولیه و قله‌های اتلاف مشاهده شده است که در برگیرنده برهمکنش‌های با الکترون‌های لایه هدایت یا ظرفیتی تا حدود ۵۰ eV می‌باشد. در مقادیر بیشتر از این، یک پس زمینه نزولی نرم بر روی لبه‌های یونیزه کننده اتم‌هایی که انرژی‌های جذب پرتو ایکس به آن‌ها رسیده اند قرار می‌گیرد. اینها قله‌هایی هستند که برای آنالیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

یادآوری - اطلاعات در مورد پیوندهای شیمیایی، ساختار مولکولی و ثابت دی الکتریک را می‌توان از مطالعات دقیق منحنی‌های اتلاف انرژی بدست آورد. تفکیک ساختار بسیار ریز بستگی به طراحی طیف‌سنج و پخش انرژی پرتو الکترون اولیه دارد. این مقدار ($۱/۵\text{ eV}$) از رشته تنگستنی گرما یونی از یک گسیل‌کننده میدان سرد مانند تفنگ گسیل میدانی ($۰/۳\text{ eV}$) وسیع تر است. تفکیک با استفاده از یک فیلتر انرژی برای بهبود پخش انرژی از پرتو الکترون اولیه بهبود بیشتری می‌یابد.

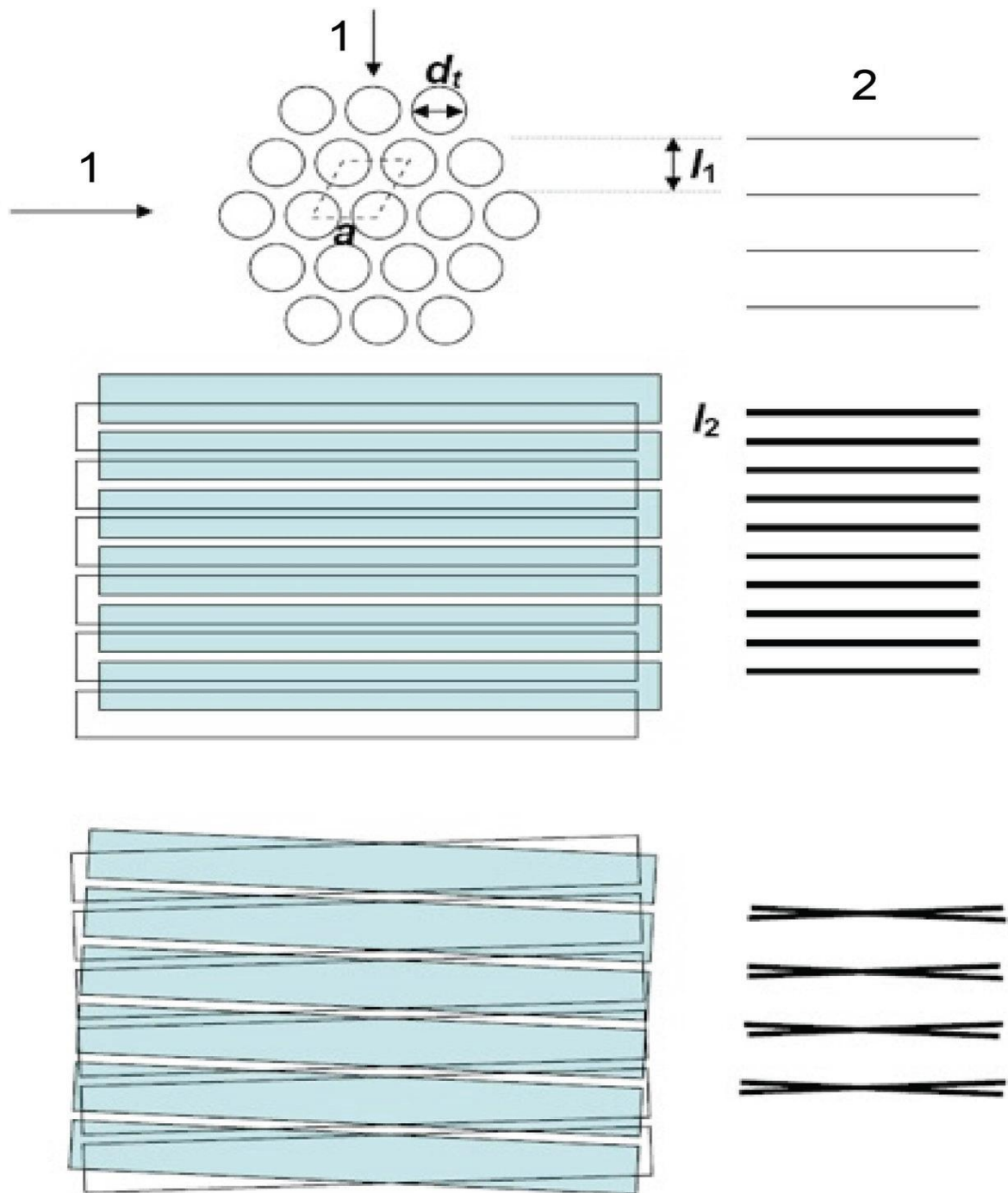
1-Electron energy loss spectroscopy (EELS)

پیوست پ
(اطلاعاتی)

اطلاعات بیشتر در مورد مشاهده SWCNTs

پ-۱ تصاویر با قدرت تفکیک بالا

تصاویر TEM با قدرت تفکیک بالا تصاویری با تمایز فاز از ساختار اتمی نانولوله می‌باشد که بر روی صفحه مشاهده عمود بر پرتو الکترون پخش شده است. اطلاعات مختلفی شامل ماهیت خود آرایی لوله‌ها، تعداد و قطر لوله‌ها را از این تصاویر می‌توان بدست آورد. مشخصه‌یابی براحتی و بطور عادی تعیین می‌شود و آزمایش نانولوله با دنبال کردن دستورالعمل معمول برای کارکردن با میکروسکوپ الکترون عبوری انجام می‌شود.



راهنما:

۱ پرتو الکترون

۲ تصویر پخش شده

شکل پ-۱ نمودار شماتیک از تصویرهای پخش شده از دسته‌های SWCNT با جهت گیری‌های متفاوت بر اثر تابش پرتو الکترون

تعداد کم اتم‌های کربن SWCNTs تمایز کمی ایجاد می‌کنند، مخصوصاً وقتی که بر روی فیلم کربنی نازک نگهدارنده قرار گرفته‌اند. اگر نمونه بر روی توری با فیلم کربنی لیسبی یا هولی آماده‌سازی شده باشد، سوراخ‌ها در فیلم کربن سطوحی هستند که تمایز در آن نقاط عالی است.

مشکل دیگر تصویر برداری از نانولوله‌هایی است در ماده آمورف مدفون یا همپوشانی شده است. ماده آمورف می‌تواند فیلم توری TEM، کاتالیست باقیمانده در فیلم نگهدارنده و یا کربن آمورف باشد. سیگنال ایجاد شده توسط SWCNTs غالباً در مقایسه با سیگنال‌هایی که از بقیه مواد ایجاد می‌شود بسیار ضعیف است.

وجود نوارهایی که بطور مساوی از یکدیگر فاصله دارند، براینکه SWCNTs در دسته‌ها بطور منظم فشرده شده اند و یک شبکه شش گوشه متناوب تشکیل داده اند قویاً دلالت دارد.

قطرهای نانولوله‌های منفرد نسبتاً نزدیک به یکدیگر می‌باشد. تمایز نوارها، به‌هرصورت، تغییر می‌کند و حتی بر روی تصویر ناپدید می‌شود. علت این امر خم شدن و پیچش کامل دسته مانند یک طناب واقعی است. تمام اینها در شکل پ-۱ نشان داده شده است، این خم شدن و پیچش احتمالاً همراه با انتقال نانولوله‌ها درون دسته می‌باشد، و باعث انحراف از تقارن شش ضلعی می‌شود.

انحراف از تقارن شش ضلعی می‌تواند همچنین باعث کم رنگ شدن نوارها بشود.

تصویربرداری SWCNTs با استفاده از TEM به مقدار زیادی بستگی به جهت‌گیری دسته‌ها یا لوله‌ها نسبت به پرتوالکترون فرودی دارد. در اکثر موارد، نانولوله‌ها یا دسته‌های آن‌ها در سطح خارجی و بنابراین عمود بر پرتو الکترون می‌باشد.

تحت شرایط مناسب، از تصویربرداری میدان روشن برای ارزیابی SWCNTs بصورت منفرد یا بصورت دسته‌ای می‌توان استفاده نمود.

یک دسته از نوارهای فرنل سفید یا سیاه، (نشان دهنده دو لبه) به یک SWCNT اشاره دارد. شبیه‌سازی تصویر این تفسیر را تأیید میکند.

فاصله، (d) بین نوار بستگی به قطر (d_t) دارد، اما اندازه‌گیری ممکن است دارای خطا باشد.

نهایتاً موقعیت نسبی و ضخامت نوارهای تاریک نسبت به لبه‌های لوله بسیار حساس به تنظیم نبودن و شرایط مشاهده است. درمورد یک دسته SWCNTs، مشاهده وقتی که پرتو الکترون عمود بر یا موازی با محور دسته باشد امکان‌پذیر است. وقتی که مشاهدات عمود بر محور دسته باشد، تصویر دسته‌ای از نوارهای منظم را نشان می‌دهد. شبیه‌سازی تصویر نشان می‌دهد که بسته به عدم تمرکز پرتو الکترونی، نوارهای تاریک می‌تواند یا در مرکز ردیف لوله‌ها باشد یا بین آن‌ها باشد (شکل پ-۱ ملاحظه شود).

ناخالصی‌هایی مانند باقیمانده‌ها را کاتالیست فلزی و پایه کاتالیست را می‌توان در حالت تصویربرداری میدان روشن آنالیز نمود. البته این بشرطی است که این گونه‌ها بتوانند تمایز بحد کافی در پس زمینه فیلم کربنی ایجاد کنند. در همین مبحث، ناخالصی‌های فلزی می‌تواند در باقیمانده کاتالیست مورد استفاده در رشد نانولوله باشد. این ناخالصی‌ها بیشتر بر روی سطح دسته‌های نانولوله کربنی یا خوابانده شده در پایه کاتالیست یا در انتهای نانولوله‌ها است. که در این مورد پیدا کردن آن‌ها بعلاوه اندازه آن‌ها و سطح مشاهده محدود تحت بزرگنمایی زیاد محدود است. وقتی که ذرات این فلزات به کوچکی ۱ تا ۲ نانومتر باشد، شناسایی آن‌ها تحت شرایط تصویربرداری میدان روشن در مواردی بسیار مشکل می‌شود.

در مقایسه، تصویربرداری تاریک راهی بهتر برای بررسی ذرات ریز فلز یا اکسید فلز، کاربرد و غیره است. کربن آمورف، معمولاً بعنوان ماده‌ای بدون نظم در نظر گرفته شده که باعث تولید تصاویری مشابه به تصاویر فیلم کربنی نگهدارنده یا دیواره‌های گرافن نانولوله‌های کربنی می‌شود. کربن آمورف معمولاً روی سطوح دسته‌های نانولوله کربن و کاتالیست باقیمانده یا پایه کاتالیست مشاهده می‌شود. علاوه بر آن، بسته به روش سنتز و خالص سازی، شکل‌های دیگر کربن ممکن است در نمونه وجود داشته باشد.

نانولوله‌های کربنی چند جداره، نانو الیاف کربن، پیازهای گرافیت و غیره معمولاً در نمونه یافت می‌شود. نانولوله‌های کربنی چند جداره، نانولوله‌هایی با لایه‌های موازی یکدیگر از صفحات گرافن به شکل لوله‌های استوانه‌ای شکل است که در جهت محور طولی الیاف قرار گرفته اند. آنالیز با استفاده از دستگاه HRTEM، خطوط سیاه موازی با فاصله ای حدود 0.334 نانومتر با خط دیگر معمولاً نشان دهنده سطح مقطع صفحات گرافن استوانه‌ای در MWCNTs است. نانوالیاف کربنی مواد کربنی هستند که صفحه گرافن عمود بر محور لیف در یک ساختار "استخوان ماهی" چیده شده اند. پیازهای گرافیت اتم‌های کربن به صورت حلقه‌های گرافیتی تک لایه یا چندلایه بسته هستند. آن‌ها اغلب به شکل پوشش بر روی سطح ذرات فلزی باقیمانده، یا در بعضی مواد بصورت ساختارهای کربنی به تنهایی مشاهده شده است.

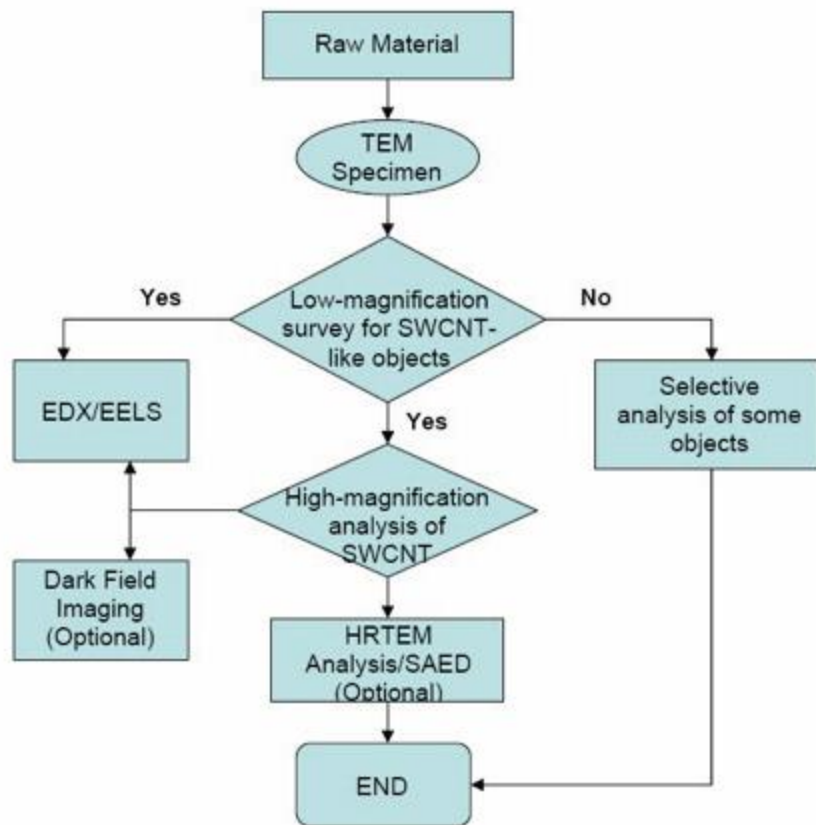
پ-۲ دستورالعمل‌های کلی برای آنالیز نمونه

دستورالعمل کلی، همانطوریکه در شکل پ-۲ نشان داده شده، برای ارزیابی نمونه SWCNT با بزرگنمایی پائین بطور مثال 5000 برابر آغاز می‌شود، سپس مرحله بزرگنمایی به 40000 برابر افزایش داده می‌شود. در بزرگنمایی‌های پایین، ناخالصی‌هایی مانند پایه کاتالیست و ذرات بزرگ فلز را باید آنالیز نمود، از آنجایی که صفحه نمایشگر برای این منظور بسیار بزرگ می‌باشد. در این مرحله از روش‌های EDS و EELS می‌توان استفاده نمود تا اطلاعات جامع و کمی بیشتری درباره ناخالصی‌های نمونه بدست آورد.

تحت بزرگنمایی بالا، SWCNTs و همچنین حضور کربن آمورف و دیگر ماده کربنی را می‌توان شناسایی نمود. نهایتاً پراش الکترون سطح انتخابی امکان مشخصه‌یابی بیشتر جسم مورد نظر را امکان‌پذیر می‌نماید. اگر مطالعات بر اساس تصویربرداری در بزرگنمایی پایین اجزای تشکیل‌دهنده دیگری بجز SWCNTs مشاهده شود در اینصورت آزمایش EDS و EELS باید انجام شود.

اگر همان اجزای تشکیل‌دهنده (بجز SWCNTs) با بزرگنمایی بالا نیز مشاهده شود، در اینصورت بجز EELS و EDS، تصویربرداری میدان تاریک می‌تواند به شناسایی و اندازه‌گیری تمام اجزای تشکیل‌دهنده کمک کند.

اگر در تصاویر فقط SWCNTs تمیز حضور داشته باشند در اینصورت آنالیز بر پایه تصویر بر روی تعدادی از نانولوله‌ها مربوطه به تنهایی برای مشخصه‌یابی کل نمونه SWCNTs کافی است.



شکل پ-۲ نمودار شماتیک دستورالعمل کلی برای آنالیز TEM نمونه‌های SWCNT

پیوست ت

(اطلاعاتی)

اطلاعات بیشتر در مورد عوامل موثر در مشاهده SWCNTs

ت-۱ اصول کلی

عوامل زیادی هستند که در ارزیابی نتایج TEM موثر هستند. بعضی از نمونه‌های SWCNT نیاز به آماده‌سازی زیادی دارد تا نمونه‌ای بحد کافی نازک (پخش شده) که در برابر الکترون شفاف باشد تهیه گردد. در اینصورت آنالیز TEM فرآیندی نسبتاً زمان بر بوده و مقدار نمونه خروجی کم است. ساختار نمونه می‌تواند حین فرآیند آماده‌سازی تغییر کند. برای مثال، باز شدن دسته از هم و کوتاه شدن حین آماده‌سازی فراصوتی می‌تواند اتفاق بیفتد. علاوه بر آن، میدان دید نسبتاً کوچک بوده که به نوبه خود امکان اینکه مشخصه‌های منطقه‌ای که مورد بررسی قرار می‌گیرد نماینده خوبی از تمام نمونه نباشد را افزایش می‌دهد. علاوه بر آن، پرتو الکترون می‌تواند به نانولوله‌های کربن آسیب برساند.

ت-۲ اختلال در عملکرد میکروسکوپ

تعدادی از اختلال‌ها قادر به اثرگذاری بر کیفیت سامانه تصویربرداری TEM می‌باشد که به حداقل رساندن این تداخل‌ها می‌تواند بطور قابل ملاحظه ای عملکرد دستگاهی و احتمال موفقیت و کاری با کیفیت بالا را بهبود می‌دهد.

ت-۳ آلودگی

آستیگاتیسم، و حرکت تمایز را کاهش می‌دهد و می‌تواند از آلودگی ستون نوری الکترون، روزنه‌ها و نمونه‌ای که هدایت الکتریکی پایین دارد، ناشی شود. اینگونه مواد تحت پرتو در اثر الکترون‌های پراکنده شده باردار می‌شوند و در نتیجه میدان الکترواستاتیکی را ایجاد می‌کند. استحکام میدان الکترواستاتیکی باعث باردار شدن و تخلیه شدن ماده آلوده‌کننده می‌تواند تغییر کند. منشاء آلودگی معمولاً از ماده فرار داخل دستگاه است. ماده (فرار) برحسب شرایط عملیاتی می‌تواند به آرامی از ستون نفوذ نموده و بر روی نمونه تحت مشاهده قرارگیرد. آلودگی را در عمل می‌توان حذف نمود اگر از یک ضد - آلوده کننده استفاده شود تا آلوده کننده‌های بالقوه را توسط پلاسما انرژی کم یا با تراکم محیطی برداشته شود.

ت-۴ ناپایداری مکانیکی

دستگاه TEM دستگاهی سنگین وزن است. ارتعاشات ساختاری ساختمان می‌تواند باعث ناپایداری در دستگاه شود که منجر به لرزش و مشکلاتی در تنظیم نمودن دستگاه می‌شود. انتخاب مکان مناسب و روش سوار کردن دستگاه برای حذف ارتعاشات ستون میکروسکوپ ضروری است. لازم است که میکروسکوپ در برابر ارتعاشات پمپ مکانیکی محافظت شود. استفاده از یک میز ضد ارتعاش (بالشتک) معمولاً راه حل مناسبی است.

ت-۵ ناپایداری الکتریکی و مغناطیسی

جریان‌های عدسی در سطح یک قسمت از 10^5 متغیر است. این تغییرات باعث ایجاد تغییراتی در استحکام عدسی‌ها می‌شود (طول کانونی). از آنجایی که این تغییرات سریع هستند، تصاویری با بزرگنمایی‌های متفاوت و چرخش‌ها روی آن قرار می‌گیرند.

استفاده از عدسی‌های ابررسانا، در مواردی که یک پالس تکی از ولتاژ باعث می‌شود که جریان برای مدت بی‌نهایتی جریان داشته باشد، چنین نوسانات جریانی را کاهش می‌دهد.

سطح جریانی که به این روش تولید می‌شود مستقل از تغییرات در سطح ولتاژ اعمالی می‌باشد.

ستون‌های TEM از موادی طراحی و ساخته شده که از پرتو الکترون در مقابل میدان‌های الکترومغناطیسی با منشا منبع خارجی محافظت کند. ناگفته نماند که، میدان‌های قوی سرگردان می‌توانند باعث بدتر شدن کیفیت تصویر بطور قابل توجهی بشود.

میکروسکوپ باید دور از خطوط برق، آهنرباهای جریان متغیر، مانند آن‌هایی که در تجهیزات میکروسکوپ رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) و غیره وجود دارد، نصب شود.

اثر میدان‌های الکترومغناطیسی خارجی در عرض میدان دید یکسان است و در همین رابطه از نظر شکل ظاهری مشابه اثر ارتعاشات مکانیکی می‌باشد. اگر منشا ایجاد اختلال یک میدان باشد، تیرگی در ولتاژهای شتاب‌دهنده بالاتر کاهش می‌یابد. در مقابل، اگر عامل تیرگی ارتعاشات مکانیکی باشد، مقدار تیرگی در ولتاژهای متفاوت بدون تغییر باقی می‌ماند.

ت-۶ باردار شدن نمونه

هدایت کم نمونه می‌تواند باعث پراکندگی قابل ملاحظه غیرکشسان پرتوالکترون بشود و در نتیجه گرم شدن و باردار شدن نمونه اتفاق بیفتد. چنین اثر گرمایی می‌تواند به فیلم نگهدارنده بر روی توری TEM آسیب برساند.

حرکت گرمایی نمونه بعلت انبساط یا کاهش حجم فیلم نگهدارنده، یا انبساط نامتقارن توری یا نگاهدارنده توری وقتی که در معرض پرتو قرار می‌گیرد، یکی از منابع معمول در تیرگی تصاویر می‌باشد. حرکت گرمایی وقتی که فیلم نگهدارنده بسیار نازک است، وقتی که ذرات جریان بر روی فیلم در سطح تابیده شده حضور دارد، یا وقتی که تماس ناکافی (کم) بین فیلم نگهدارنده و توری وجود داشته باشد، می‌تواند اتفاق بیفتد.

یک راه برای به حداقل رساندن حرکت گرمایی کاهش سطح نمونه در معرض پرتو می‌باشد، و بدینوسیله گرم شدن نمونه کاهش می‌یابد. فیلم‌های نگهدارنده سالم (کربنی) با پایداری بالا به حداقل رسیدن مشکلات کمک می‌کنند. همچنین شبکه‌های مسی‌هادی حرارتی خوبی هستند که در به حداقل رساندن حرکات (جابجایی) حرارتی نمونه کمک می‌کنند.

یک لایه‌هادی مانند طلا می‌تواند به هدایت بهتر در نمونه‌ای عایق کمک کند. بهر صورت، این مشکل مشاهده کردن برای SWCNTs معمولاً اتفاق نمی‌افتد که بعلت هدایت الکتریکی بالای SWCNTs است. در مورد نمونه‌ای کامپوزیت (که نمونه با استفاده میکروتوم تهیه شده است)، از روش ذکر شده در فوق می‌توان استفاده کرد.

ت-۷ جابجایی کانون پرتو^۱

وقتی که تغییرات کانونی کوچکی تنظیم در تصویر مشاهده شد، این تغییرات کوچک می‌تواند بعلت وجود آلودگی در تفنگ تا مشکلی در جریان الکتریکی باشد. هرگونه آلودگی، بدون توجه به اینکه چقدر کوچک

1-Focus drift

باشد، می‌تواند منجر به ریز تخلیه در تفنگ و بنابراین تغییری در ولتاژ شتاب دهنده شود، که در نهایت باعث جابجایی کانون پرتومی شود.

قسمت‌هایی از دستگاه که نیاز به تمیزکردن دوره‌ای دارند (معمولاً وقتی که رشته عوض می‌شود) شامل مجموعه رشته، آند و بدنه تفنگ می‌شود.

ت-۸ آماده‌سازی نمونه

با توجه به عمق نفوذ محدود الکترون‌ها، حتی وقتی که الکترون‌های با انرژی بالا که با ولتاژ شتاب دهنده بالا ایجاد شده، کاربر را ملزم به استفاده از نمونه‌های نازک نموده است. همانطوریکه در قسمت‌های قبلی بیان شده، راه‌های زیادی برای نشانیدن یک نمونه SWCNT بر روی توری TEM وجود دارد. به‌رصورت هر روش چند ایراد، با توجه به آسیب‌زدن یا تغییر نانولوله‌ها دارد. ضربه زدن^۱ به نگهدارنده نمونه خشک بر روی توری TEM می‌تواند باعث تهیه نمونه‌ای بسیار ضخیم در آزمون TEM شود که بعلت انبوه شدن و دسته‌ای شدن نانولوله‌ها می‌باشد. این روش آماده‌سازی نمونه می‌تواند همچنین باعث مدفون‌شدن ناخالصی‌ها شود. نانولوله‌های کربنی که بطور شل بر روی فیلم چسبیده‌اند نیز می‌توانند به محیط حجره TEM تحت خلاء بروند.

آماده‌سازی سوسپانسیون SWCNT مایع توسط آماده‌سازی فراصوتی می‌تواند باعث وارد شدن آلودگی از حلال بشود. جداسازی ناخالصی‌ها، مانند ذرات فلز، کربن آمورف و نانولوله‌ها، می‌تواند حین آماده‌سازی فراصوت انجام شود، بنابراین یک اثر مصنوعی ایجاد می‌شود. مشاهده شده است که عمل‌آوری بیش از حد با فراصوت می‌تواند باعث کوتاه شدن نانولوله‌ها شده و نقص ایجاد کند.

استفاده از میکروتومی با چاقوی از جنس الماس می‌تواند نانولوله‌های خوابانیده شده را بصورت نمونه‌های نازک مناسب ببرد. این فرآیند می‌تواند به ضرورت باعث تغییر طول، تمیزی سطح، ریخت‌شناسی و یکپارچگی ساختار SWCNTs بشود.

هدف این است که آماده‌سازی نمونه ساده و حداقل تغییرات در نمونه ایجاد شود.

این امر با نانولوله‌های کربنی بصورت انبوه و دسته اغلب مشکل است. آماده‌سازی نمونه‌های TEM با کیفیت بالا مستلزم این است که کاربر یا شخص آزمون‌کننده مراقبت‌های لازم را بعمل آورد و پشتکار لازم را داشته باشد.

ت-۹ برهمکنش پرتو الکترون - نمونه

پراکندگی کشسان الکترون‌ها توسط نمونه مسئول اثر پراش و تمایز تفکیک با قدرت بالای نهایی می‌باشد. به هر صورت، حادثه پراکندگی غیرکشسان همچنین اتفاق می‌افتد و بطور مثال منجر به تولید پرتوهای ایکس و الکترون‌های اوژه شده و باعث تغییراتی در ساختار نمونه می‌شود که عامل آن پرتو الکترون است

آزمون TEM بر روی نمونه‌هایی از نانولوله کربنی آماده‌سازی نشده^۲ ممکن است مشکلاتی را ایجاد کند چون برهمکنش بعضی از پس مانده‌های کاتالیست و پرتو الکترون انرژی بالا باعث مشکلات متفاوتی می‌شود. بطور مثال، نمونه‌های SWCNT که از کاتالیست‌های بر روی پایه‌ای قرار گرفته اند ساخته شده است می‌تواند

1-Tapping

2-As-received

موادی مانند SiO_2 یا Al_2O_3 داشته باشد که هر دو عایق الکتریکی و گرمایی هستند. این خاصیت به تنهایی SWCNT را ذاتاً برای آزمون TEM نامناسب می‌گرداند.

متمرکز کردن مستقیم پرتوالکترون بر روی بلورچه می‌تواند باعث ایجاد حرارت شدیدی شود. اگر اتلاف انرژی بحد کافی سزیه نباشد، ذرات فلزی مجاور، یا حتی کربن‌های گرافیتی کم، می‌تواند ذوب یا تبخیر شود. بلورینه‌شدن مجدد بعضی فلزات می‌تواند اتفاق بیفتد، اما این بلورینه‌شدن مجدد الزاماً در ارزیابی خلوص نانولوله‌های کربنی اثری نمی‌گذارد.

از نظر ساختاری SWCNTs ناپایدارتر از دیگر ساختارهای گرافیتی، مانند MWCNTs یا گرافیت پیرولیتیکی که بسیار جهت‌گیری شده (HOPG)، می‌باشد.

وقتی که SWCNTs در معرض تابش پرتوالکترون در میکروسکوپ الکترونی عبوری قرار گیرد، تخریب، تغییر شکل^۱ یا فروپاشی ساختارهای استوانه‌ای گرافیت اغلب اتفاق می‌افتد. در نتیجه، تغییر شکل به کربن آمورف یا ساختارهای گرافیتی پیاز مانند معمولاً اتفاق خواهد افتاد. در بعضی آرایش‌های خاص، جوش خوردگی یا اتصال چند لوله بهم با استفاده از تابش پرتو الکترون برای دستکاری نانولوله‌ها گزارش شده است. بهینه نمودن تنظیمات ستون نوری الکترون و شرایط عملیاتی برای اجتناب یا به حداقل رساندن آسیب به نمونه مهم است.

ت- ۱۰ اندازه نمونه و شمارش آماری

یکی از بزرگترین مشکلات در مطالعات TEM کم بودن مقدار ماده مورد آزمایش است. وقتی که مقدار کمی از نمونه برای مشخصه‌یابی TEM استفاده می‌شود مشکل تخمین درجه ای است که جمعیت مشاهده چقدر می‌تواند نمایانگر مشخصه کل نمونه نانولوله‌های کربنی باشد.

آماده‌سازی و بررسی چند نمونه باعث اطمینان از نتایج مربوط و آنالیز صحیح آماری می‌شود.

ت- ۱۱ اندازه‌گیری اندازه تصاویر پخش شده

مشاهده اشیاء سه بعدی در میکروسکوپ الکترونی عبوری مشکل ذاتی تفسیر تصویر مشاهده دوبعدی از اشیاء سه بعدی است. این مشکل در ارزیابی نانولوله‌های کربنی منفرد دوبعدی شدت کمتری دارد چون آن‌ها معمولاً به صورت اشیاء دو بعدی حضور دارند. درمورد دسته‌های نانولوله‌های کربنی، موضوع دیگری ممکن است مطرح باشد که مربوط به الگوی فشردگی و دانسیته است. در مواردی که نانولوله‌هایی با قطرهای کمتر، نانولوله‌های دیگر را همپوشانی کنند، در تصویر این مواد تداخل ایجاد می‌شود.

در مواردی که قطر نانولوله‌ها کمتر از 0.7nm بوده و از دو خط تیره موازی دیواره نانولوله برای تعیین قطر استفاده شود مراقبت بیشتری باید بعمل آید. برای نانولوله‌های کربنی کوچک فاصله بین دو خط سیاه و دیواره کمتر از قطر واقعی نانولوله است که این بستگی به پارامترهای تصویربرداری و جهت‌گیری نانولوله دارد.

وقتی قطر بسیار کوچک باشد، بزرگترین پتانسیل پخش شده (فاصله بین دو خط) ممکن است الزاماً برابر با فاصله اتم‌های دو دیواره نباشد.

فاصله مشاهده شده میان دو خط موازی در میکروگراف‌های توپانگرافی به سمت داخل جابجا شود.

ت-۱۲ تمایز و تفسیر تصویر

اثرات برهم‌کنش تمایزها یکی از فاکتورهای مهم است که بر کیفیت مشاهدات TEM از نانولوله‌های کربنی اثر می‌گذارد. عدم تمرکز پرتو (بیرون فاصله کانونی یا داخل فاصله کانونی) باعث می‌شود دیگر نانولوله‌ها مانند MWCNTs که دارای دو یا سه جداره هستند براحتی با SWCNTs اشتباه شوند. تمایز تصویر می‌تواند همچنین مشاهده مواد آمورف مانند پایه کاتالیست اکسیدی و کربن آمورف، و غیره را تحت تاثیر قرار دهد.

پیوست ت
(اطلاعاتی)
کتابنامه

- [1] ISO/TS 10798, Nanotechnologies- Characterization of single- wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis
- [2] ISO/TR 12885, Nanotechnologies- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies
- [3] ISO 13322-1, Particle size analysis- Image analysis methods- Part 1: Static image analysis methods
- [4] ISO 14595, Microbeam analysis- Electron probe microanalysis- Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs)
- [5] ISO 18115(all parts), Surface chemical analysis-Vocabulary
- [6] ISO 22309, Microbeam analysis- Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS)
- [7] ISO 23833:2006, Microbeam analysis- Electron probe microanalysis (EPMA)- Vocabulary
- [8] ISO/TS 27687:2008, Nanotechnologies- Terminology and definitions for nano-objects- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate
- [9] ISO/TR 10929, Nanotechnologies- Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples
- [10] A document about occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibres is available from the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) of the Centers for Disease Control and Prevention (CDC) of the United States of America
- [11] “Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials IV”, ANDERSON, R. M. and WALCK, S.D. eds. Materials Research Society, (1997)
- [12] MANSFIELD, E., GEISS, R. and FAGAN, J.A., “Methods for TEM analysis of NIST’s single-walled carbon nanotube Standard Reference Material” Proc. SPIE, Vol. 7405, 74050A, (2009)
- [13] DECKER, J.E., HEIGHT-WALKER, A.R., BOSNICK, K., CLIFORD, C.A., DAIL, L., FAGAN, J., HOOKER, S., JAKUBEK, Z.J., KINGSTON, C., MAKAR, J., MANSFIELD, E., POSTEK, M.T., SIMARD, B., STURGEON, R., WISE, S., VLADAR, A.E., YANG, L. AND ZEISLER, R., ”Sample Preparation Protocols for Realization of Reproducible Characterization of Single- Walled Carbon Nanotubes” Metrologia, 46(6), pp.682-692, (2009)
- [14] THESS, A. et al, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes” Science, 273, pp.483-487, (1996)
- [15] RINZLER, A. G. et al “Large-scale purification of SWCNTs: process, product, and characterization”. Applied Physics a- Materials Science & Processing, 67, pp. 29-37. (1998)
- [16] CARVER, R. L. et al, “A model for nucleation and growth of single wall carbon nanotubes via the HiPco process: A catalyst concentration study”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, pp.1035-1040.(2005)

- [17] FANG, S. L. et al. "Raman scattering study of coalesced single-walled carbon nanotubes", *Journal of Materials Research*, 13, pp.2405-2411, (1998)
- [18] NIKOLAEV, P. et al, "Gas –phase catalytic growth of single- walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*,313,pp,91-97,(1999)
- [19] NIKOLAEV, P. et al, "Diameter doubling of single-wall nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 266, pp.422-426, (1997)
- [20] ISO 13794:1999, Ambient air- Determination of asbestos fibres- Indirect- transfer transmission electron microscopy method