INSO

19758-2-1

1st.Edition

2015

جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران
Iranian National Standardization Organization

استاندارد ملی ایران

۱۹۷۵۸-۲-۱

چاپ اول

۱۳۹۴

فناوری نانو- نانوساخت- مشخصات کنترلی کلیدی- قسمت ۲-۱ : مواد نانولوله کربنی- مقاومت الکتریکی فیلم

Nanotechnology – Nanomanufacturing- Key control characteristics –Part 2-1: Carbon nanotube materials – Film resistance

ICS: 07.030

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک مادهٔ ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد. نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان ، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود وکوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانهٔ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود . پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذینفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتهٔ ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند درکمیتهٔ ملی طرح و بررسی و درصورت تصویب ، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود . بدین ترتیب ، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)[1] ،کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)[2] و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)[3] است و به عنوان تنها رابط[4] کمیسیون کدکس غذایی (CAC)[5] در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور ، از آخرین پیشرفت های علمی ، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود .

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون ، برای حمایت از مصرف کنندگان ، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی ، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی ، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/ یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور ، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینهٔ مشاوره ، آموزش ، بازرسی ، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی ، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش ، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم ، گواهینامهٔ 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 گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization
2 - International Electrotechnical Commission
3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)
4 - Contact point
5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" فناوری نانو- نانوساخت- مشخصات کنترلی کلیدی- قسمت ۲-۱ : مواد نانولوله کربنی- مقاومت الکتریکی فیلم"

رئیس:	**سمت و/ یا نمایندگی**
میرزایی کجانی، مریم (دکترای فیزیک)	عضو هیئت علمی پژوهشگاه استاندارد
دبیر:	
آل‌علی، هدی (دکترای فیزیک)	عضو هیئت علمی پژوهشگاه استاندارد
اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)	
اسلامی پور، الهه (کارشناسی ارشد زیست شناسی)	کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
افضل القوم، عالیه (کارشناسی ارشد مواد)	کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
سرخوش، لیلا (دکترای فیزیک)	عضو هیئت علمی سازمان انرژی اتمی ایران
سیفی، مهوش (کارشناس ارشد مدیریت دولتی)	کارشناس استاندارد
شهابی زاده، میثم (کارشناسی ارشد فیزیک هسته ای)	کارشناس شرکت تولید و توسعه انرژی اتمی
مختاری، بنفشه (دکترای شیمی)	کارشناس پژوهشگاه استاندارد
ناظمی، محراب (کارشناسی مهندسی برق- کارشناسی ارشد MBA)	کارشناس پژوهشگاه استاندارد

نجم الدین، نجمه
(دکترای مهندسی مواد)
کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

هاشمی شاد، الهام
(کارشناسی ارشد مهندسی برق)
کارشناس پژوهشگاه استاندارد

فهرست مندرجات

عنوان		صفحه
آشنایی با سازمان ملی استاندارد		ب
کمیسیون فنی تدوین استاندارد		ج
پیش گفتار		ز
مقدمه		ح
۱	هدف و دامنه کاربرد	۱
۲	اصطلاحات، تعاریف، اختصارات و سرواژه‌ها	۱
۱-۲	اصطلاحات و تعاریف	۱
۲-۲	اختصارات و سرواژه‌ها	۴
۳	روش‌های آماده‌سازی نمونه	۴
۱-۳	کلیات	۴
۲-۳	واکنشگرها	۴
۱-۲-۳	نانولوله‌های کربنی	۴
۲-۲-۳	پخش‌کننده‌ها	۴
۳-۳	آماده‌سازی فیلم‌های SWCNT یا MWCNT	۶
۴-۳	آماده‌سازی نوارهای SWCNT یا MWCNT	۶
۴	اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای فیلم‌های MWCNT یا SWCNT	۶
۱-۴	اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای	۶
۱-۱-۴	محدودیت روش	۶
۲-۱-۴	روش‌های تجربی و شرایط اندازه‌گیری	۶
۲-۴	اندازه‌گیری چهار سیمی	۸
۱-۲-۴	محدودیت روش	۸
۲-۲-۴	روش‌های تجربی و شرایط اندازه‌گیری	۸
۵	آنالیز داده‌ها/ تفسیر نتایج	۸

۱-۵ مقاومت صفحه‌ای SWCNT یا MWCNT با استفاده از اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای ۸
۲-۵ مقاومت صفحه‌ای SWCNT یا MWCNT با استفاده از اندازه‌گیری چهار سیمی ۹
پیوست الف (اطلاعاتی) مطالعه موردی ۱۰
پیوست ب (اطلاعاتی) کتاب‌نامه ۱۵

پیش‌گفتار

استاندارد " فناوری نانو- نانوساخت- مشخصات کنترلی کلیدی- قسمت ۲-۱ : مواد نانولوله کربنی- مقاومت الکتریکی فیلم" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی ایران تهیه و تدوین شده و در بیست و دومین اجلاس کمیتهٔ ملی فناوری نانو مورخ ۱۳۹۴/۰۵/۲۸ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک مادهٔ ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینهٔ صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر 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 تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و ماخذی که برای تهیهٔ این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است :

IEC/TS 62607-2-1: 2012 Nanomanufacturing – Key control characteristics – Part 2-1: Carbon nanotube materials – Film resistance.

مقدمه

در ساخت مواد جدید حاوی نانولوله‌های کربن برای نسل بعدی کاربردهای صنعتی، دو هدف عمده دنبال می-شود:

الف- ساخت ترکیبات رسانا برای استفاده در نمایش‌گرهای گسیل میدان (FED)[1]، نمایشگرهای انعطاف‌پذیر یا الکترونیک چاپی،

ب- ساخت نانوسازه‌ها با توجه به داشتن خواصی از قبیل مدول یانگ بالا، رفتار الاستیکی و قدرت کششی بالا برای کاربردهای مکانیکی.

این استاندارد به طور مشخص مربوط به هدف بیان شده در بند الف یعنی کاربرد ترکیبات رسانا است. با افزایش استفاده از ترکیبات رسانای حاوی CNT[2] در صنعت الکترونیک، ضروری است که یک روش استاندارد برای ارزیابی خواص الکتریکی آنها استقرار یابد.

مشخصه‌یابی خواص الکتریکی CNTs استفاده شده در ترکیبات رسانا برای ذی‌نفعان مهم است. این استاندارد، روش ساده‌ای را برای مشخصه‌یابی خواص الکتریکی مواد CNT که در ترکیبات رسانا استفاده می‌شود، توصیف می‌کند.

1- Field-emission display
2- Carbon nanotube

فناوری نانو- نانوساخت- مشخصات کنترلی کلیدی- قسمت ۲-۱ : مواد نانولوله کربنی- مقاومت الکتریکی فیلم

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روشی برای دسته‌بندی گروهی از CNT های تجاری بر حسب خواص الکتریکی آنها است تا کاربر بتواند ماده CNT مناسبی برای کاربرد مورد نظر انتخاب کند. این روش برای ارزیابی اینکه آیا مواد تحویل گرفته شده از بهرهای[1] تولیدشده مختلف با یک فرآیند تولید یکسان از نظر خواص الکتریکی مربوط به رسانایی الکتریکی محصول نهایی قابل مقایسه هستند، کاربرد دارد.

لازم است ارتباط بین پارامترهای اندازه‌گیری شده با روش پیشنهادی و پارامتر عملکرد محصول مربوطه برای هر کاربردی تعیین شود. این استاندارد شامل موارد زیر است:

الف- تعاریف واژه‌های استفاده شده در این استاندارد

ب- توصیه‌هایی برای آماده‌سازی نمونه

پ- طرح کلی روش‌های تجربی برای اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای CNT در فیلم‌های نازک

ت- روش‌های تفسیر نتایج و بحث در مورد آنالیز داده‌ها

ث- مطالعات موردی

ج- مراجع

۲ اصطلاحات، تعاریف، اختصارات و سرواژه‌ها

برای این مدرک، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌روند.

۲-۱ اصطلاحات و تعاریف

۲-۱-۱ نانولوله کربنی تک جداره

SWCNT[2]

نانولوله کربنی که از یک تک‌لایه استوانه‌ای گرافنی تشکیل شده است.

1- Batch
2- Single-wall carbon nanotube

یادآوری- این ساختار را می‌توان به شکل یک ورقه گرافنی با ساختار لانه زنبوری که به صورت یک استوانه لوله شده است، مجسم کرد.

[استاندارد ملی شماره ۳-۱۸۳۹۲: سال ۱۳۹۴، تعریف ۴-۴]

۲-۱-۲

نانولوله کربنی چند جداره

MWCNT[1]

نانولوله کربنی از ورقه‌های گرافنی هم محور یا تقریبا هم محور تودرتو با فواصل بین لایه‌ای مشابه گرافیت تشکیل شده است.

یادآوری- ساختار آن را می‌توان به صورت تعداد زیادی نانولوله کربنی تک‌جداره که درون هم قرار گرفته‌اند در نظر گرفت. این ساختار برای قطرهای کوچک، استوانه‌ای شکل است اما با افزایش قطر سطح مقطعی چندگوشه خواهد داشت.

[استاندارد ملی شماره ۳-۱۸۳۹۲: سال ۱۳۹۴، تعریف ۴-۶]

۳-۱-۲

فیلم CNT

فیلمی از SWCNT و/ یا MWCNT که با روش‌های غیرمخرب مانند فیلتراسیون روی یک زیر پایه تشکیل شده است. به شکل ۱- پ مراجعه شود.

۴-۱-۲

مقاومت صفحه‌ای

R_s

اندازهٔ مقاومت فیلم‌های نازکی است که از لحاظ ظاهری ضخامت یکنواختی دارند.

یادآوری ۱- مقاومت صفحه‌ای دو بعدی (x-y) را می‌توان برای فیلم‌های نازک که از لحاظ الکتریکی یکنواخت هستند، تعیین کرد. در هندسه راست‌گوشه‌ای، رابطه $R_S = R/(L/w)$ برقرار است که در آن R مقاومت اندازه‌گیری شده، است. $R = V/I$ می‌باشد که در آن L فاصله بین الکترودهای موازی، V افت ولتاژ اندازه‌گیری شده بین آنها و w طول این الکترودها می‌باشد. جریان الکتریکی (I) باید در امتداد صفحه و نه عمود بر آن وجود داشته باشد (به شکل ۴ مراجعه کنید). نسبت L/w بیانگر تعداد

1- Multiwall carbon nanotube

مربع‌های نمونه فیلم می‌باشد. یکای مقاومت صفحه‌ای بر حسب اهم (Ω) بیان می‌شود. ولی برای این استاندارد، Ω باید یکای $\frac{\text{اهم}}{\text{مربع}}$ ($\frac{\Omega}{sq}$) را نشان دهد.

یادآوری ۲- به مراجع [۱-۴] مراجعه شود.

۲-۱-۵

مشخصه I-V

این مشخصه رابطه بین جریان الکتریکی و ولتاژ متناظر با آن یا اختلاف پتانسیل را نشان می‌دهد که به صورت نمودار نمایش داده می‌شود.

۲-۱-۶

اندازه‌گیری چهار پروبی

روشی برای اندازه‌گیری مقاومت یک ماده به گونه‌ای که مقدار اندازه‌گیری شده مستقل از مقاومت پروب باشد.

یادآوری- در این روش، چهار پروب با چیدمان خطی به نمونه متصل می‌شود. افت ولتاژ بین دو پروب میانی اندازه‌گیری و جریان الکتریکی مورد نیاز از طریق پروب‌های بیرونی تامین می‌شود. مقاومت نمونه بر اساس قانون اهم محاسبه می‌گردد. علاوه بر این مقاومت ویژه نمونه با در نظر گرفتن مشخصات هندسی آن به‌دست می‌آید. به مراجع ۳ و ۴ مراجعه شود.

۲-۱-۷

اندازه‌گیری چهار سیمی

نوعی از روش اندازه‌گیری چهار پروبی توضیح داده شده در بخش ۲-۱-۶ است با این تفاوت که به جای پروب از سیم استفاده می‌شود.

۲-۱-۸

اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای

نوعی از روش اندازه‌گیری چهار پروبی توضیح داده شده در بخش ۲-۱-۶ است با این تفاوت که یک سوزن الکتریکی نوک‌تیز به عنوان پروب استفاده می‌شود.

یادآوری ۱- روش چهار نقطه‌ای معمولا برای اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای یک نمونه فیلم نازک با پهنای نسبتا زیاد در مقایسه با فضای بین پروب‌ها استفاده می‌شود.

۲-۲ اختصارات و سرواژه‌ها

DMF[1] دی متیل فرمامید

THF[2] تتراهیدروفوران

DCE[3] دی‌کلرواتان

PVDF[4] پلی وینیلیدن فلوراید

۳ روش‌های آماده‌سازی نمونه

۳-۱ کلیات

برای اندازه‌گیری چهار پروبی توصیه می‌شود که محصول CNT پودری با مهارت در یک پلت[5] یا نمونه فیلم به‌کار برده شود [۵-۶]. از آن‌جایی‌که احتمال تغییر شکل و تغییر خواص ذاتی CNT در نمونه پلت به دلیل فشار زیاد وجود دارد، استفاده از نمونه فیلم نسبت به نمونه پلت در ارجحیت است. در این استاندارد، ساختن یک فیلم یکنواخت با مساحتی بزرگ برای اجتناب از هرگونه نیروی خارجی که باعث تغییر قابل توجه در اندازه‌گیری شود ضروری است. در آماده‌سازی فیلم‌های CNT یکنواخت برای اندازه‌گیری چهار پروبی دو مورد مهم را باید در نظر داشت:

الف- انتخاب یک پخش‌کننده[6] مناسب

ب- تعیین مقدار CNT مورد استفاده برای تشکیل فیلم نازک.

درصورتی که تهیه فیلم‌های یکنواخت CNT با مشخصات هندسی مناسب برای اندازه‌گیری‌های الکتریکی دشوار باشد، فیلم به شکل نوار ساخته شود.

۳-۲ واکنشگرها

۳-۲-۱ نانولوله‌های کربنی

در این آزمون، SWCNTs و MWCNTs باید با همان شرایط دریافت‌شده[7] و بدون اعمال هیچ تغییر اضافه‌ای استفاده شوند.

1- N,N-dimethylformamide
2- Tetrahydrofuran
3- Dichloroethane
4- Polyvinylidene fluoride
5- Pellet
6- Dispersant
7- As-received

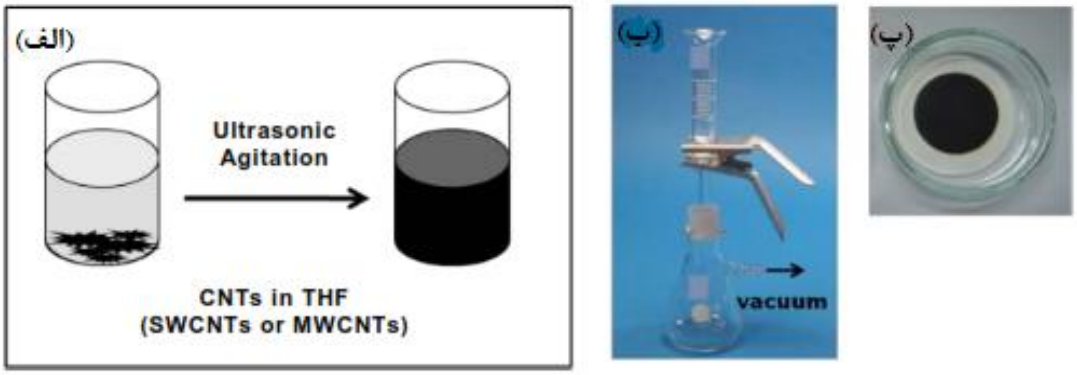
۳-۲-۲ پخش‌کننده‌ها

در مقایسه با سایر پخش‌کننده‌های آلی مانند DMF، اتانول و ۱،۲- دی‌کلرواتان که معمولا برای پخش‌کردن CNT استفاده می‌شوند، THF به عنوان پخش‌کننده استاندارد توصیه می‌شود [۷-۸]. در میان پخش‌کننده‌های نام‌برده، THF با ساختن سوسپانسیونی که در آن CNT به طور همگن پخش شده، به کاهش آسیب سطح CNT در مرحله ارتعاش با امواج صوتی کمک می‌کند و پس از تشکیل فیلم به صورت موثر از آن جدا می‌گردد. برای به حداقل رساندن آلودگی CNT درجه طیف‌سنجی نوری بیشتر از ۹۹/۸ درصد توصیه می‌شود. مقایسه نتایج به‌دست آمده از پخش‌کننده‌ها در پیوست الف، جدول الف-۱ به طور خلاصه آورده شده است.

۳-۳ آماده‌سازی فیلم‌های SWCNT یا MWCNT

۲ میلی‌گرم از SWCNT یا MWCNT را در ۲۰ میلی‌لیتر THF با روش فراصوتی[1] (نوع حمام‌دار، فرکانس ۴۰kHz) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ °C پخش کنید.

سوسپانسیون به‌دست آمده را تحت خلا و با استفاده از غشاء PVDF با روزنه‌های ۲۲۰ nm (قطر دیسک: ۲۵ mm) صاف کنید تا فیلمی نازک تشکیل شود، سپس آن را به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰°C خشک کنید (به شکل۱مراجعه شود). ضخامت فیلم‌های CNT به‌دست آمده ۱±۵۰ µm و قطر آن ۱۸ mm می‌باشد (به بندهای الف-۲ و الف-۳ مراجعه شود).



الف) فرآیند پخش CNT در THF

ب) دستگاه فیلتراسیون

پ) فیلم CNT به‌دست آمده بعد از فیلتراسیون از طریق غشای PVDF با قطر ۲۵ mm و اندازه روزنه ۲۲۰ nm

شکل ۱- آماده‌سازی فیلم‌های SWCNT و MWCNT

1- Ultrasonic

۳-۴ آماده‌سازی نوارهای SWCNT یا MWCNT

نمونه‌های نواری در اندازه مناسب با برش فیلم‌های MWCNT یا SWCNT توسط برش‌دهنده ضد الکتریسیته ساکن[1] برای اندازه‌گیری چهار سیمی تهیه می‌شود. اندازه پیشنهادی عرض mm ۲-۱ و طول تقریبا mm ۱۰ می‌باشد.

۴ اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای فیلم‌های MWCNT یا SWCNT

۴-۱ اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای

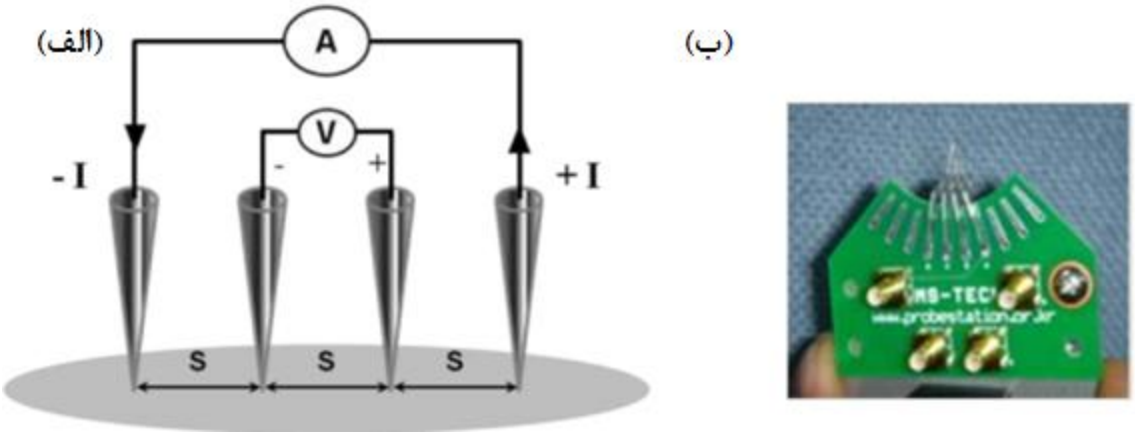
۴-۱-۱ محدودیت روش

این روش برای اندازه‌گیری مقاومت صفحه های فیلم‌های SWCNT و MWCNT کاربرد دارد که یکنواختی وتخت بودنشان در طول آماده‌سازی نمونه و اندازه‌گیری حس می شود.

۴-۱-۲ روش‌های تجربی و شرایط اندازه‌گیری

نمایی از پیکربندی پروب چهار نقطه‌ای و تصویری از یک کارت پروب در شکل ۲ نشان داده شده است. تجهیز چهارنقطه‌ای، از ۴ سوزن فلزی پلاتینی با شعاع یکنواخت که در فواصل مساوی از هم قرار داده شده‌اند، تشکیل شده است. فاصله معمول بین پروب‌ها mm ۱ است. منبع جریان (A)، جریان را از طریق دو پروب بیرونی تامین می‌کند و یک ولت‌سنج (V) اختلاف پتانسیل بین دو پروب میانی را جهت تعیین مقاومت نمونه اندازه می‌گیرد (به شکل ۲- الف مراجعه شود). ولت‌سنج باید دارای مقاومت ظاهری[2] ورودی بالایی باشد، در غیر اینصورت معادله‌های ۱ و ۲ اشاره شده در بند ۶ قابل استفاده نخواهند بود.

1- Antistatic
2- Impedance

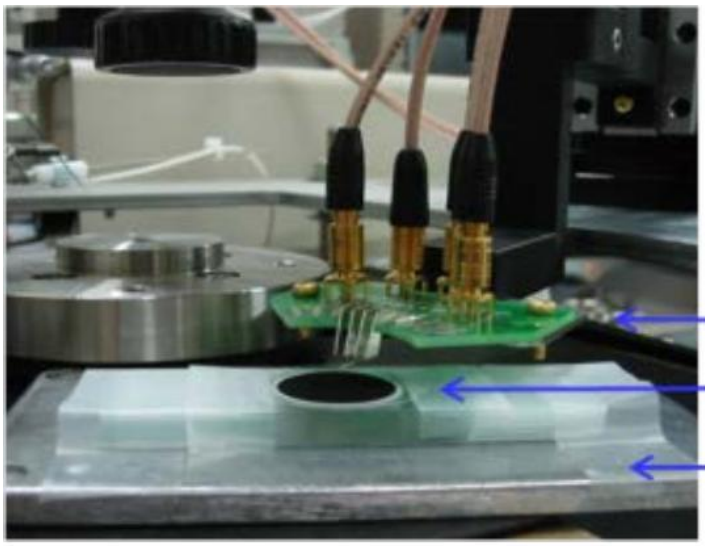


الف) نمای پیکربندی پروب چهار نقطه‌ای ، s نشان‌دهنده فاصله بین پروب‌ها است.

ب) تصویر کارت پروب چهار نقطه‌ای

شکل ۲- پروب چهار نقطه‌ای

می‌توان از پروب تجاری در دسترس برای این اندازه‌گیری استفاده نمود (به شکل ۳ مراجعه شود). فیلم MWCNT یا SWCNT را روی پایه‌ای با قابلیت تنظیم ارتفاع قرار دهید. با تنظیم ارتفاع پایه، بین فیلم‌های SWCNT یا MWCNT و سوزن‌های پروب اتصال برقرار کنید. با استفاده از یک میکروسکوپ نوری از اتصال فیزیکی سطح نمونه و پروب نقطه‌ای اطمینان حاصل کنید. فاصله بین هر دو پروب مجاور هم (s) مساوی mm ۱ است. برای جلوگیری از آسیب نمونه در طول اندازه‌گیری، جریان ضعیفی (حداکثر μA ۱) را به آن اعمال کنید.



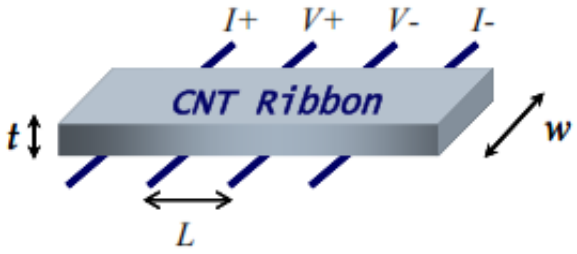
شکل ۳- تصویری از دستگاه اندازه-گیری چهار پروبی

۴-۲ اندازه‌گیری چهار سیمی

۴-۲-۱ محدودیت روش

این روش برای نوارهای SWCNT و MWCNT کاربرد دارد.

۴-۲-۲ روش‌های تجربی و شرایط اندازه‌گیری



راهنما:

L = فاصله‌ی بین پروب‌های مجاور

t = ضخامت نوار CNT

w = پهنای نوار CNT

شکل ۴- طرحی از دستگاه اندازه‌گیری چهار سیمی

ساختاری متداول و مناسب برای اندازه‌گیری مقاومت در شکل ۴ نمایش داده شده است.

۴ عدد سیم Pt (پلاتینی) به قطر ۰/۱ mm را به طور عمود و با فاصله ۳ mm از یکدیگر (L= 3 mm) روی یک زیرپایه عایق نصب کنید. جهت برقراری اتصال الکتریکی نمونه را بگونه‌ای که آسیب نبیند، روی الکترودها قرار دهید. برای جلوگیری از آسیب نمونه در طول اندازه‌گیری، جریان ضعیفی (حداکثر ۱ μA) را به آن اعمال کنید.

۵ آنالیز داده‌ها/ تفسیر نتایج

۵-۱ مقاومت صفحه‌ای SWCNT یا MWCNT با استفاده از اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای

مقاومت صفحه‌ای را با استفاده از روش اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای به شرح زیر محاسبه کنید:

$$R_s = F \times \frac{V}{I}$$

که در آن:

R_s : مقاومت صفحه‌ای

V : ولتاژ اندازه‌گیری شده

I : جریان اعمال شده

V/I : شیب نمودار V بر حسب I

F : ضریب تصحیح هندسی [۹- ۱۰]

هنگامی که اندازه نمونه خیلی بزرگتر از فاصله بین الکترودها (s) باشد (به شکل ۲ مراجعه کنید)، $F = (\pi/Ln2) = 4.53236$ است. برای دیگر موارد خاص به شکل ۱ و جدول ۱ در [۹] مراجعه کنید. برای مثال با اندازه‌گیری در مرکز یک دایره با قطر بزرگتر از s ۴۰ نتایجی با درستی بیشتر از ۹۹ ٪ و همچنین با اندازه‌گیری در مرکز یک دایره با قطر بزرگتر از s ۱۰۰ نتایجی با خطای کمتر از ۱ ٪ به دست می‌آید.

۲-۵ مقاومت صفحه‌ای SWCNT یا MWCNT با استفاده از اندازه‌گیری چهارسیمی

مقاومت صفحه‌ای را با استفاده از روش اندازه‌گیری چهار سیمی به شرح زیر محاسبه کنید:

$$R_s = \left(\frac{w}{L}\right)\left(\frac{V}{I}\right)$$

که در آن:

R_s : مقاومت صفحه‌ای

V : ولتاژ اندازه‌گیری شده

I : جریان اعمال شده

V/I : شیب نمودار V بر حسب I

w : پهنای نمونه اندازه‌گیری شده با استفاده از میکروسکوپ نوری کالیبره،

L : فاصله بین سیم‌ها.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

مطالعه موردی

الف- ۱ آماده سازی نمونه

الف -۱-۱ نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره (SWCNT و MWCNT)

نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و نانولوله‌های کربنی چندجداره به ترتیب از دو و سه سازنده مختلف تهیه شده‌اند. برای تمامی مراحل آزمون، CNTs با همان شرایط دریافت‌شده استفاده شده‌اند.

الف- ۱-۲ انتخاب پخش‌کننده

برای پخش CNT از پخش کننده‌های آلی DMF ، THF و 1,2- DCE استفاده شده است. در بین این پخش کننده‌ها، THF با در نظر گرفتن عملکرد و قابلیت پخش‌کنندگی مناسب به عنوان بهترین پخش کننده انتخاب شده است. THF سوسپانسیونی یکنواخت از CNT را فراهم می‌کند، آسیب سطحی CNT را در مرحله ارتعاش با امواج صوتی به حداقل می‌رساند و در طی ایجاد یک فیلم نازک به سرعت خشک می‌شود.

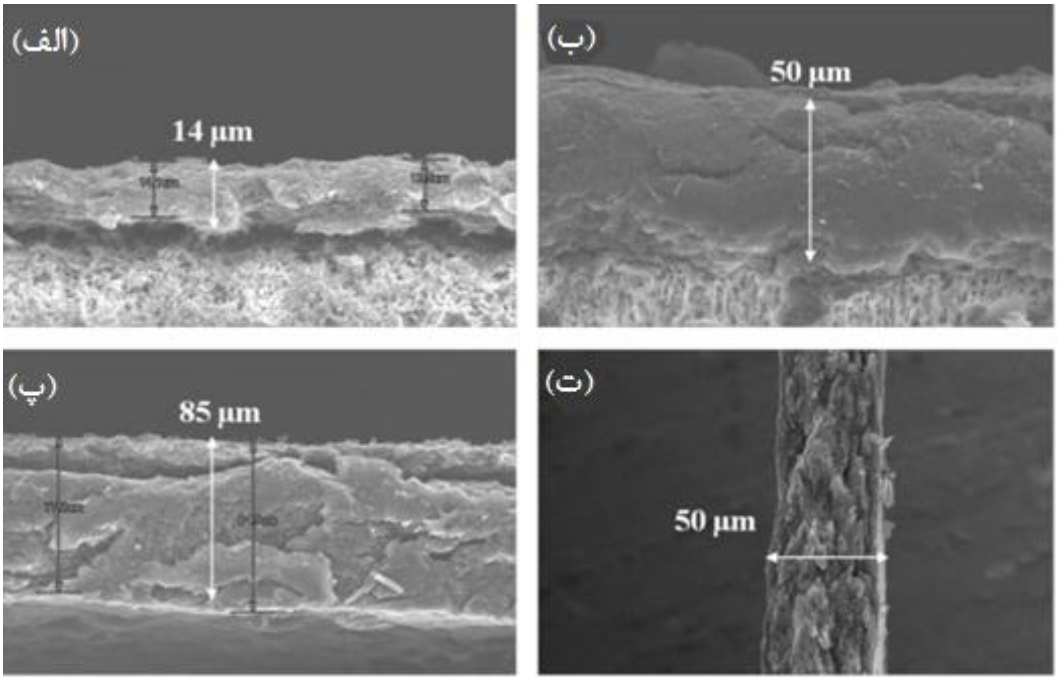
خصوصیات لحاظ شده در انتخاب بهترین پخش‌کننده جهت پخش CNT و تهیه فیلم‌های نازک در جدول الف-۱ بصورت خلاصه آورده شده است.

جدول الف-۱- خصوصیات پخش‌کننده‌های مورد استفاده در تهیه نمونه‌های فیلم نازک

	THF	DMF	1,2- DCE
پخش‌شدگی CNT	خوب	متغیر بسته به نوع CNT	خوب
تاثیر بر ساختار الکترونیکی CNT طی عملیات فراصوتی در پخش کننده	بی تاثیر[۷]	تاثیرگذار (شکستن شیمیایی قوی پیوندهای π نانولوله‌ها) [۱۱]	تاثیرگذار (با اضافه‌کردن Cl_2 or HCl) [۱۲]
سرعت تبخیر	سریع	خیلی کند	سریع

الف -۲ تعیین مقدار SWCNT یا/ و MWCNT

برای تعیین مقدار بهینه CNT جهت تولید فیلمی با ضخامت یکنواخت از CNT، آزمون به این صورت انجام شد که مقدار ۱، ۵ و ۲ میلی گرم از آن در حجم معینی از پخش کننده به طور جداگانه پخش گردید. هنگامی‌که ۱ میلی گرم SWCNT یا MWCNT استفاده شد، ضخامت فیلم در گستره بین ۱۰ µm و ۵۰ µm تغییر کرد. هنگام استفاده از ۵ میلی گرم SWCNT یا MWCNT ، ضخامت فیلم به دست آمده در بازه ۵±۹۰ µm بطور نسبتا خوبی کنترل شد ولی فیلم به دست آمده، به خصوص در هنگام اعمال نیروی مکانیکی برای ساختن شکل نواری، شکننده بود. با استفاده از ۲ میلی گرم SWCNT یا MWCNT یکنواخت‌ترین فیلم (به ضخامت ۱±۵۰ µm) به صورت کلافی همگن تولید شد که در حالت نواری شکل برای اندازه‌گیری چهار پروبی بسیار مستحکم بود. مطابق نتایج بدست آمده، استفاده از ۲ میلی گرم SWCNT یا MWCNT مقداری مناسب برای تولید فیلم‌هایی با ضخامت یکنواخت است. اندازه ضخامت نوارهای SWCNT یا MWCNT که به وسیله FE-SEM[1] مشخص شده، در شکل الف-۱ نشان داده شده است.



نوارهای CNT تهیه‌شده روی غشا با مقادیر الف) mg ۱، ب) و ت) mg ۲ پ) mg ۵ از CNT در ml ۲۰ THF ت) نمای جانبی از یک نوار CNT با ضخامت یکنواخت.

شکل الف-۱ - تصاویر FE-SEM از نوارهای CNT

1- Field emission scanning electron microscopy

الف -۳ آماده سازی نوارها و فیلم‌های CNT

۲ mg از SWCNT یا MWCNT را در ۲۰ ml THF با عملیات فراصوتی (نوع حمام‌دار، فرکانس ۴۰ kHz) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵°C پخش گردید. سوسپانسیون SWCNT یا MWCNT تحت شرایط خلا و توسط غشای PVDF با روزنه‌های ۲۲۰ nm (قطر دیسک ۲۵ mm) جهت تشکیل فیلم نازک، فیلتر و سپس در دمای ۸۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. قطر فیلم CNT بدست آمده ۱۸ mm بود.

این روش فیلتراسیون و پخش، برای آماده‌سازی فیلم‌های CNT با ضخامت فیلم یکنواخت و سطحی وسیع، (قسمت الف از شکل الف-۲ را ببینید) برای اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای مناسب است. تولید فیلم‌های CNT یکنواخت با ابعاد هندسی مناسب برای اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای در برخی موارد به سختی انجام می‌شود. نمونه‌ای از این حالت با لبه‌های تو رفته در قسمت ب از شکل الف-۲ نمایش داده شده است. در این‌گونه موارد فیلم‌ها را به شکل نوارهایی (همانند قسمت پ از شکل الف-۲) در می‌آورند، سپس با اندازه‌گیری چهار سیمی مقاومت صفحه‌ای استخراج می‌گردد.

الف) فیلم CNT با ضخامت فیلم یکنواخت مناسب برای اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای،

ب) فیلم CNT با لبه‌های تو رفته نامناسب برای اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای،

پ) نوارهای CNT تولید شده از نمونه (ب) برای اندازه‌گیری چهار سیمی.

شکل الف-۲ تصاویری از نمونه‌های CNT ساخته شده

الف- ۴ نتایج مقاومت صفحه‌ای (R_s) نانو لوله‌های کربنی

جدول الف-۲ مقادیر اندازه‌گیری شده R_s نوارهای SWCNT و MWCNT تهیه شده از ۵ فروشنده مختلف را با استفاده از اندازه‌گیری چهار سیمی نشان می‌دهد. مقاومت صفحه‌ای هر ماده CNT با ۵ نمونه نواری تهیه شده از ۵ فیلم مختلف اندازه‌گیری شد. نتیجه برای هر نمونه CNT نسبتا مشابه بود. نتایج نشان می‌دهد که نوارهای CNT همگن می‌توانند از طریق روش آزمون شرح داده شده در این استاندارد ساخته شوند.

جدول الف-۲- مقاومت و مقاومت صفحه‌ای نوارهای SWCNT و MWCNT

CNT	یکا	۱	۴	۳	۲	۵	عدم قطعیت نسبی مرکب $No \pm n\ (\%)^{الف}$
MWCNT (A)	R(Ω)	۱۹/۰۳	۲۷/۲۷	۲۷/۰۴	۲۰/۸۳	۲۰/۳۸	
	$R_s(\Omega/sq.)$	۵/۴۵	۵/۴۵	۵/۴۱	۵/۴۲	۵/۴۳	٪ ۰/۳۷ ± ۵/۴۳
MWCNT (B)	R(Ω)	۲ ۰۸۰	۱ ۹۲۰	۱ ۸۶۰	۱ ۶۸۰	۱ ۳۱۰	
	$R_s(\Omega/sq.)$	۶۹۳/۳	۶۷۲/۰	۶۲۰/۰	۶۱۶/۰	۶۷۹/۵	٪ ۵/۴۴ ± ۶۵۶/۱۷
MWCNT (C)	R(Ω)	۲۲۶/۸	۱۸۵/۶	۲۱۰/۳	۲۲۵/۴	۲۰۲/۶	
	$R_s(\Omega/sq.)$	۸۳/۹۲	۸۹/۰۹	۹۲/۵۳	۷۸/۸۹	۸۳/۰۷	٪ ۶/۲۶ ± ۸۵/۵۰
SWCNT (D)	R(Ω)	۹/۵۵	۷/۰	۷/۴	۷/۶	۶/۴	
	$R_s(\Omega/sq.)$	۱/۴۳	۱/۴۰	۱/۵۳	۱/۵۲	۱/۷۹	٪ ۹/۸۰ ± ۱/۵۳
SWCNT (E)	R(Ω)	۳۸/۹	۳۶/۰	۵۲/۱	۳۸/۲	۳۶/۱	
	$R_s(\Omega/sq.)$	۱۴/۰۰	۱۲/۶۰	۱۸/۲۴	۱۶/۴۳	۱۴/۴۴	٪ ۱۴/۶۴ ± ۱۵/۱۰

الف) n(%) همه عدم قطعیت‌های نسبی را پوشش می‌دهد، $n = \frac{\text{انحراف معیار استاندارد}}{\text{میانگین}} \times 100$ است.

جدول الف-۳ مقایسه بین نتایج اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای فیلم‌های CNT و اندازه‌گیری چهار سیمی نوارهای CNT که از یک فروشنده تهیه شده است را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای، مقاومت مرکز و لبه فیلم اندازه‌گیری شدند. نتایج اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای و چهار سیمی تقریبا مشابه بود که نشان می‌دهد مقاومت صفحه‌ای اندازه‌گیری شده هنگامی‌که شرایط آماده‌سازی نمونه یکسان است تحت تاثیر روش اندازه‌گیری قرار نمی‌گیرد.

جدول الف-۳- نتایج اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای فیلم‌های CNT و اندازه‌گیری چهار سیمی نوارهای CNT با شرایط آماده سازی یکسان

روش	مقاومت صفحه‌ای، $R_s(\frac{\Omega}{sq})$
چهار نقطه‌ای	(مرکز) ۵/۴۵، (لبه) ۵/۴۵
چهار سیمی	(میانگین) ۰/۰۲ ± ۵/۴۳

- **شرایط پارامترهای نمونه**

برای اندازه‌گیری ۴ نقطه‌ای: قطر نمونه (L) ۱۸ mm و فاصله پروب (s) ۱/۰ mm بود.

برای اندازه‌گیری ۴ سیمی: فاصله بین پروب های مجاور ۳ mm و پهنای (w) نمونه‌های CNT در بازه ۰/۶ mm تا ۰/۸ mm بود.

پیوست ب

(اطلاعاتی)

کتاب‌نامه

[1] CZICHOS, H., SAITO, T., SMITH, L., Eds. Springer handbook of metrology and testing. Springer (2011) , Chapter 9.

[2] WEBSTER, J. G. The measurement, instrumentation, and sensors handbook. CRC Press (1999).

[3] SCHRODER, D. K. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, New York (1998).

[4] SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four point probe. Bell Syst. Tech. J. 1958, 37, 711-718.

[5] KUPHALDT, T. R. "Kelvin (4-wire) resistance measurement"., All about circuits: Volume IDC (2003)

[6] HART, A. J. and SLOCUM, A. H. Force output, control of film structure, and microscale shape transfer by carbon nanotube growth under mechanical pressure. Nano Lett. 2006, 6(6), 1254-1260.

[7] KIM, J.-S., CHOI, K., KIM, J.-J., NOH, D.-Y., PARK, S.-K., LEE, H.-J. and LEE, H. Charge-transfer interaction in single-walled carbon nanotubes with tetrathiafulvalene and their applications. J. Nanosci. Nanotech., 2007, 7(11), 4116-4119.

[8] FORNEY, M. W. and POLER J. C. Sonochemical formation of methyl hydroperoxide in polar aprotic solvents and its effect on single-walled carbon nanotube dispersion stability. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132(2), 791-797.

[9] SEMI MF374-0307 Test method for sheet resistance of silicon epitaxial, diffused, polysilicon, and ion-implanted layers using an in-line four-point probe with the single configuration procedure, SEMI, USA (2007).

[10] SWARTZENDRUBER, L. J. Correction Factor Tables for Four-Point Probe Resistivity Measurements on Thin, Circular Semiconducting Samples. NBS, Technical Note 199, April 15 (1964).

[11] AUSMAN, K. D., RICHARD, P., LOURIE, O., RUOFF, R. S. and KOROBOV, M. Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: toward solutions of pristine nanotubes, J. Phys. Chem. B 2000, 104(38), 8911-8915.

[12] MOONOOSAWMY, K. R. and KRUSE, P. To dope or not to dope: The effect of sonicating single-wall carbon nanotubes in common laboratory solvents on their electronic structure. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130(40), 13417-13424.

[13] IEC 62624:2009, Test methods for measurement of electrical properties of carbon nanotubes.

[14] ISO/TS 80004-3, Nanotechnologies – Vocabulary – Part 3: Carbon nano-objects.

[۱۵] استاندارد ملی ایران شماره ۳-۱۸۳۹۲: سال ۱۳۹۴، فناوری نانو- واژه‌نامه، قسمت ۳: نانواشیای کربنی