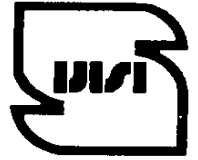




جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

Institute of Standards and Industrial Research of Iran



استاندارد ملی ایران

۱۳۷۳۱

چاپ اول

ISIRI

13731

1<sup>st</sup> . Edition

فناوری نانو- تعیین مشخصات نانولوله-  
های کربنی تک جداره با استفاده از طیف سنجی  
فتولومینسانس فروسرخ نزدیک

**Nanotechnologies- Characterization of single-  
wall carbon nanotubes using near infrared  
photoluminescence spectroscopy**

ICS:07.30

## به نام خدا

### آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

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

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

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

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

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

\* مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

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

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

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

فتولومینسانس فرسرخ نزدیک"

### رئیس:

خانلری، محمد رضا

(دکترای فیزیک)

### دبیر:

نوری خراسانی، سعید

(دکترای مواد پلیمری)

### اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسماعیل پور، سوسن

(کارشناسی شیمی)

پوی پوی، حسن

(کارشناسی ارشد شیمی)

سمیعی، لیلا

(دکترای مواد)

سیفی، مهوش

(کارشناس ارشد مدیریت دولتی)

صادق حسنی، صدیقه

(کارشناس ارشد شیمی)

میر کاظمی، سید محمد

(دکترای مهندسی مواد)

### سمت و/یا نمایندگی

عضو هیأت علمی، دانشگاه بین المللی امام

خمینی (ره)

عضو هیأت علمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

کارشناس آزمایشگاه معدنی

سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و

دبیر کمیته فنی متناظر فناوری نانو

پژوهشگاه صنعت نفت

نایب رئیس کمیته فنی متناظر

فناوری نانو

پژوهشگاه صنعت نفت

عضو هیأت علمی، دانشگاه علم و صنعت

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ج	پیش‌گفتار
ح	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول گاف نواری فتولومینسانس <b>SWCNTs</b>
۶	۵ دستگاه <b>NIR-PL</b>
۷	۶ روش آماده سازی نمونه
۹	۷ روش انجام آزمون
۱۰	۸ تجزیه و تحلیل داده‌ها و تفسیر نتایج
۱۲	۹ عدم قطعیت
۱۳	۱۰ گزارش آزمون
۱۴	پیوست الف (اطلاعاتی) مطالعات موردی
۲۲	پیوست ب (اطلاعاتی) کتابنامه

## پیش‌گفتار

استاندارد "فناوری نانو-تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره با استفاده از طیف‌سنجی فتولومینسانس فرسرخ نزدیک" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط ستاد ویژه توسعه فناوری نانو تهیه و تدوین شده و در هشتصد و هفدهمین اجلاس کمیته ملی شیمیایی و پلیمر مورخ ۱۳۹۰/۳/۸ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر گونه پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

منبع و مآخذی که برای تدوین این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO TS 10867:2010, Nanotechnologies - Characterization of single - wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy

پی بردن به گاف نواری فتولومینسانس<sup>۱</sup> (PL) در نانولوله های کربنی تک جداره<sup>۲</sup> (SWCNTs) راه جدیدی را در تعیین مشخصات خواص منحصر به فرد الکترونی آنها به واسطه ابعاد کوچک شان، ارائه نموده است. این روش می تواند شاخص های دستواره SWCNTs نیمه رسانا و شدت های جمع آوری شده نسبی PL را در یک نمونه ارائه نماید. با آگاهی از سطح مقطع های فتولومینسانس SWCNTs نیمه رسانا ، می توان غلظت های جرمی نسبی آنها را در نمونه تخمین زد.

---

1- Photoluminescence  
2- Single-wall carbon nanotubes

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

## فتولومینسانس فرسرخ نزدیک

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWCNTs) با استفاده از طیف سنجی فتولومینسانس (PL) فرسرخ نزدیک (NIR) می‌باشد. این استاندارد روشی را برای اندازه‌گیری شاخص‌های دستواره<sup>۱</sup> SWCNTs نیمه رسانا در نمونه ارائه نموده و شدت‌های جمع‌آوری شده نسبی PL را تعیین می‌نماید. این روش را می‌توان به برآورد غلظت‌های جرمی نسبی SWCNTs نیمه رسانا در نمونه‌ای که شدت‌های جمع‌آوری شده PL آن اندازه‌گیری شده و سطح مقطع PL آن شناخته شده است، بسط داد.

### ۲ مراجع الزامی

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

2-1 ISO/TS 80004-3, Nanotechnologies-Vocabulary-part 3: Carbon nano-objects

---

1- Chiral indices

### ۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، علاوه بر اصطلاحات و تعاریف تعیین شده در استاندارد ISO/TS8004-3، اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود:

۱-۳

بردار دستواره نانولوله کربنی تک جداره (Chiral Vector of SWCNT)

نماد برداری برای توصیف ساختار مارپیچی نانولوله کربنی تک جداره هستند.

۲-۳

شاخص های دستواره (Chiral indices)

دو عدد صحیح که مؤلفه‌های بردار دستواره نانولوله کربنی تک جداره هستند.

۳-۳

غلظت جرمی نسبی (Relative mass concentration)

نسبت غلظت جرمی گونه‌های نانولوله کربنی به غلظت جرمی متداول‌ترین گونه‌ها را غلظت جرمی نسبی می‌گویند.

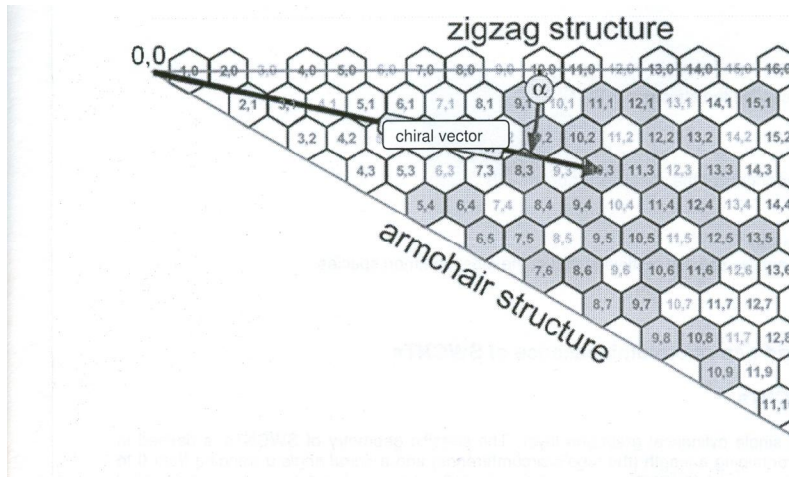
### ۴ اصول گاف نواری فتولومینسانس SWCNTs

۱-۴ ساختار SWCNTs

نانولوله‌های کربنی تک‌جداره که از یک لایه گرافنی استوانه‌ای تشکیل شده است. شکل هندسی خاص SWCNTs بر حسب بردار دستواره حاوی طول (محیط لوله) و زاویه دستواره  $\alpha$  (در محدوده  $0^\circ$  تا  $30^\circ$ ) تعریف شده‌ی، ساختار SWCNTs بطور واضح توسط دو عدد صحیح، شاخص های دستواره  $(n,m)$  تعریف می‌شود. شکل ۱ صفحه گرافن نمایه دار شده با بردار دستواره برای تعیین ساختار نانولوله را نشان می‌دهد، و این‌که چگونه برداری که از نقطه  $(0,0)$  شروع شده و تا نقطه  $(n,m)$  ادامه می‌یابد نوع نانولوله را تعیین می‌کند (به پیوست ب، مرجع شماره ۱ مراجعه شود).



زاویه دستواره، زاویه بین ساختار زیگزاگ ( $\alpha = 0^\circ$ ) و بردار دستواره است. وقتی که زاویه دستواره بین  $0^\circ$  تا  $30^\circ$  باشد، ساختار دستواره ایجاد می‌شود. نانولوله کربنی تک جداره که دارای زاویه دستواره حداکثر  $30^\circ$  باشد، SWCNTs با ساختار صندلی دسته دار<sup>۱</sup> نامیده می‌شود.



یادآوری - زاویه دستواره  $\alpha$  و بردار دستواره نشان داده شده است. بخش های خاکستری رنگ برای نانولوله هایی است که فتولومینسانس نیستند.

شکل ۱- صفحه گرافن نمایه دار شده با بردار دستواره برای تعیین ساختار نانولوله

طول بردار دستواره برابر با محیط لوله، یا حاصلضرب عدد  $\pi$  در قطر لوله  $d_t$  می‌باشد. قطر لوله  $d_t$  بر حسب  $(n,m)$  توسط معادله (۱) به دست می‌آید:

$$d_t = L / \pi = \frac{\sqrt{3} a_{c-c} \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (1)$$

که در آن:

$d_t$  قطر SWCNT بر حسب nm ؛

$L$  طول بردار دستواره بر حسب nm ؛

$a_{c-c}$  فاصله نزدیکترین اتم های کربن همسایه (0/144nm) ؛

$n$  و  $m$  شاخص های دستواره؛

زاویه دستواره  $\alpha$  بر حسب  $(n,m)$  طبق معادله (۲) تعریف شده است.

$$\alpha = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right] \quad (2)$$

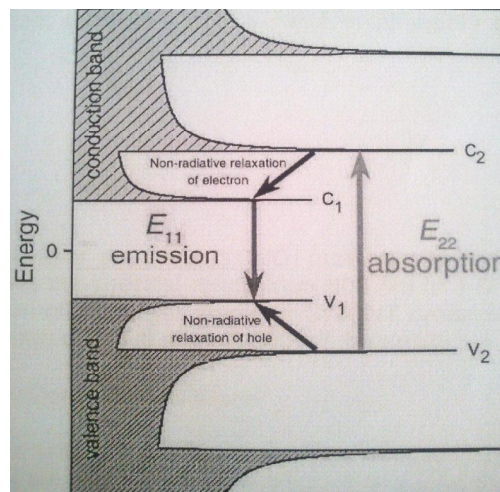
که در آن:

$\alpha$  زاویه دستواره؛

$n$  و  $m$  شاخص های دستواره؛

#### ۲-۴ ساختار نواری و قله های PL

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، SWCNTs شبه تک بعدی دارای چگالی حالت های الکترونی<sup>۱</sup> می باشد. در این شکل قله های تیز و ن هو<sup>۲</sup> مانند  $V_1$  و  $V_2$  (در نوار ظرفیت) و  $C_1$  و  $C_2$  (در نوار هدایت) می باشند.



Density of electronic state

شکل ۲- توصیف کیفی چگالی حالت های الکترونی برای SWCNTs

1-Electronic density states  
2- Van Hove

انرژی جذب  $E_{22}$  و انرژی نشر فلئوروسنت  $E_{11}$  همانند موقعیت‌های قله‌های ون هو نیز بستگی به ساختار (و بردار دستواره) SWCNTs مورد نظر دارد.

بنابراین موقعیت‌های قله‌های طیفی مربوط به  $E_{22}$  و  $E_{11}$  از مشخصه ساختار هر SWCNT است و می‌تواند به عنوان روش اندازه‌گیری برای تعیین جزء SWCNTs در ترکیبی ناشناخته استفاده شود. معادله (۳) طول موج قله را به انرژی گذار ربط می‌دهد.

$$E = hc / \lambda = hc\bar{\nu} \quad (۳)$$

که در آن:

$E$  انرژی گذار بر حسب erg ؛

$c$  سرعت نور بر حسب cm/s ؛

$h$  ثابت پلانک erg.s ؛

$\bar{\nu}$  موقعیت قله بر حسب واحد عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ ) ؛

$\lambda$  طول موج فوتون جذب یا نشر شده بر حسب cm .

ساختارهایی که تفاضل (n-m) مضربی از سه باشد [به طور مثال (۳ و ۰)، (۴ و ۱) یا (۶ و ۳)] و ساختارهایی که  $n=m$  باشد فلئوروسنت نمی‌شوند چون SWCNTs با  $(n - m)=a$  مساوی با ضریبی از سه، نیمه فلز هستند و گاف نواری در محدوده meV می‌باشد. وقتی که  $n=m$  باشد ساختار فلزی است (گاف نواری ندارد).

بقیه ساختارها، نیمه رسانا با گاف نواری حدود ۰/۵eV تا ۱eV هستند ( $1\text{eV} = 1.60217653(14) \times 10^{-19} \text{J}$ ) و در شرایط خاص آماده‌سازی نمونه می‌توانند فلئوروسنت شوند.

**یادآوری** - نمونه های SWCNTs "آماده شده" دارای ساختارهای مارپیچی راست‌گرد و چپ‌گرد هستند. موقعیت‌های قله‌های سیگنال‌های PL برای این آنانتی‌مورها<sup>۱</sup> اساساً یکسان می‌باشد.

#### ۳-۴ اثرهای اکسیتون

بهتر است که برانگیختگی جفت الکترون-حفره که منجر به PL می‌شود را با اکسیتون‌ها شرح داد. تولید اکسیتون حاصل برهمکنش کولونی است و برای SWCNTs بسیار مهم‌اند و بطور قابل ملاحظه‌ای بر طیف انرژی، به طور مثال با نوارهای جانبی فوتونی و چند تایی‌های اکسیتونی حالت‌های برانگیختگی، و همچنین در میزان شدت گذارهای اپتیکی اثر گذارند. انرژی پیوند اکسیتون برای SWCNTs با قطر  $0.8 \text{ nm}$ ، در یک ماتریس پلیمری و یک محلول سورفاکتانت  $0.42 \text{ eV}$  برآورد شده و این مقدار عملاً وابسته به محیط نانولوله است.

#### ۵ دستگاه NIR-PL

##### ۱-۵ طیف سنج NIR-PL

برای SWCNTs که به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی<sup>۱</sup> (CVD) تولید شده و توزیع قطر آنها نوعاً در محدوده  $0.6 \text{ nm}$  تا  $1.3 \text{ nm}$  باشد، یک آشکارساز NIR با گستره طیفی  $800 \text{ nm}$  تا  $1600 \text{ nm}$ ، برای آشکارسازی PL آنها کافی است. اما برای آشکار سازی سیگنال PL نانولوله کربنی تک جداره با قطر بیشتر که به روش تبخیر لیزری و قوس الکتریکی تولید شده اند، معمولاً محدوده طیف از  $1200 \text{ nm}$  تا  $2000 \text{ nm}$  لازم است.

یادآوری ۱- مثال هایی از مواد آشکار ساز InGaAs و InP/InGaAs می‌باشد.

یادآوری ۲- توان تفکیک که در تک فام سنج روبشی تابعی پیچیده از پهنای عبور تک فام سنج ها، افزایش پله‌ای و پهنای شکاف است و لازم است بطوری تنظیم شود که قله های مورد نظر SWCNT را در نمونه تفکیک کند. بطور کلی پهنای عبور

---

1- Chemical Vapor Deposition

بالغ بر ۱۰ nm برای اکثر سوسپانسیون های سورفاکتانت SWCNTs کافی است. در مورد سامانه های آشکار ساز NIR چند کاناله، توان تفکیک 5 nm توصیه شده است.

## ۲-۵ منبع نور

منابع برانگیختگی در دسترس مانند: لامپ های زنون یا تنگستن تک فام شده، لیزرهای پیوسته یا قوت سبز، تیتان یا لیزرهای دیودی با طول موج ثابت می باشد.

یادآوری- طول موج های مناسبی از لیزرهای دیودی متناسب با توزیع قطر نمونه SWCNT را می توان انتخاب کرد (به شکل الف-۲ و الف-۴ مراجعه شود).

## ۶ روش های آماده سازی نمونه

### ۱-۶ آماده سازی نمونه با استفاده از پخش یکنواخت در $D_2O$

برای آماده سازی نمونه با استفاده از پخش یکنواخت SWCNTs در مایع، باید از روش زیر استفاده شود:

الف- از  $D_2O$  به عنوان محیط پخش استفاده کنید. در نتیجه نور در طیف وسیعی از  $uv-vis$  تا  $1800\text{ nm}$  عبور داده می شود.

یادآوری- آب ماده مناسبی برای توزیع ذرات نیست زیرا آب نور با طول موج های  $1400\text{ nm}$  و بیشتر را به شدت جذب می کند.

ب- از سورفاکتانت های قابل حل در آب، ترجیحاً آنیونی مانند سدیم دودسیل سولفات<sup>۱</sup> (SDS) (خلوص بیشتر از ۹۵٪)، سدیم دودسیل بنزن سولفونات<sup>۱</sup> (SDBS) (خلوص بیشتر از ۹۵٪) یا سدیم شلات<sup>۲</sup> (SC) (خلوص بیشتر از ۹۸٪) برای پخش سازی استفاده کنید.

---

1- Sodium Dodecyl Sulfate

یادآوری- تحقیقات اخیر استفاده از سدیم دی اکسی شلات<sup>۳</sup> را نیز توصیه نموده است .

پ- محلول D<sub>2</sub>O از پخش کننده را در غلظت تقریباً ۱٪ کسر جرمی تهیه کنید.

ت- مقدار کمی (تقریباً 1mg) از نمونه‌ای که حاوی SWCNTs است را به محلول پخش کننده که تقریباً ۲۰ ml است اضافه کنید.

ث- جهت آسان کردن فرآیند و بدست آوردن پخش یکنواخت SWCNT، با استفاده از همگن ساز اولتراسونیک مخلوط سونیکیت شود.

یادآوری ۱- مثالی از شرایط سونیکیت نمودن در پیوست الف ارائه شده است.

یادآوری ۲- حتی پس از مرحله سونیکیت نمودن، ممکن است مقدار زیادی از دسته های SWCNTs در محلول مایسل باقی بماند.

ج- برای جداسازی دسته‌های SWCNTs و جدا کردن آن به SWCNTs جدا از هم، محلول حاوی SWCNTs پخش کننده را اولتراسانتریفوژ کنید. سپس از قسمت ماده شناور در سطح، نمونه برداری و برای اندازه‌گیری های PL از آن استفاده کنید.

یادآوری ۱- مثالی از شرایط اولتراسانتریفوژ نمودن در پیوست الف ارائه شده است.

یادآوری ۲- اگر سانتیفوژ نمودن کافی نباشد مقدار زیادی از دسته های SWCNTs بصورت دسته ای در نمونه باقی می‌ماند. از سوی دیگر، سانتیفوژ نمودن بیش از حد باعث کاهش شدید غلظت SWCNTs در محلول می‌شود.

---

2- Sodium Dodecyl Sulfonate  
3- Sodium Cholate  
3) Sodium Dioxy Cholate

چ- اگر چگالی نوری<sup>۱</sup> (O.D.) حجم کاوش شده<sup>۲</sup> پس از سونیکیت و سانتریفوژ نمودن بیش از ۰/۵ باشد، با استفاده از محلول سورفاکتانت آن را رقیق کنید تا چگالی نوری به کمتر از ۰/۵ برسد.

ح- pH محلول را در حدود ۸ با استفاده از مقدار مناسب از هیدروکسید سدیم تنظیم کنید ( به پیوست ب مرجع شماره ۵ مراجعه شود) .

#### ۶-۲ آماده سازی فیلم جامد حاوی SWCNTs پخش شده

وقتی که سیگنال های PL فراتر از 1800nm لازم باشد، بطور مثال در مورد SWCNTs که به روش قوس الکتریکی با قطر بیش از ۱/۴ nm آماده شده است، نمونه را به روش زیر آماده کنید:

الف- از آب به عنوان محیط پخش، پس از اجرای دستورالعملی که قبلاً بیان شده است (۶-۱)، شامل سونیکیت و اولتراسانتریفوژ نمودن استفاده می شود تا ماده شناور بدست آید.

ب- ماده شناور را با همان حجم از محلول آب ژلاتین (که از استخوان گاو که به طور قلیایی عمل آوری شده) با غلظت ۱۰٪ کسر جرمی مخلوط کنید. در اینجا از ژلاتین به عنوان عامل تشکیل دهنده فیلم جامد استفاده شده است.

پ- محلول مخلوط شده فوق را روی زیر پایه<sup>۳</sup> کوارتز بریزید و اجازه بدهید تا خشک شود (ده ساعت یا طولانی تر). در نتیجه فیلم جامدی با خواص نوری یکنواخت که در آن SWCNTs بطور همگن پخش شده اند تشکیل می شود.

#### ۷ روش انجام آزمون

طیف PL نانولوله های کربنی تک جداره باید به روش زیر اندازه گیری شود (شکل الف.۱ و الف.۳ ملاحظه شود):

---

<sup>۱</sup>) Optical Density  
<sup>۲</sup>) Probed Volume  
1- Substrate

الف- منبع نور، طیف سنج و آشکار ساز را روشن کرده و تا رسیدن به حالت پایداری صبر کنید.

ب- فاکتورهای دستگاهی و شدت‌های برانگیختگی وابسته به طول موج را کالیبره کنید. برای کالیبره کردن سامانه PL، منبع نوری با طول موج مناسب در سیستم واحدهای SI استفاده کنید. تا سیگنال آشکار ساز نشری تصحیح شود و برای تصحیح سیگنال آشکار ساز مرجع برانگیختگی، از یک آشکار ساز کالیبره استفاده کنید.

پ- نمونه SWCNT را در مکان مناسب در دستگاه قرار دهید برای اینکه این روش بخوبی عمل کند، آگاهی قبلی از محدوده قطر SWCNT لازم است. طول موج‌های برانگیختگی باید با نمونه مورد بررسی سازگار باشد.

یادآوری - سل<sup>۱</sup> نگاهداری نمونه باید نسبت به طول موج های برانگیختگی و نشر شفاف باشد.

ت- طیف PL را اندازه بگیرید. طول موج های برانگیختگی باید طوری انتخاب شود تا برانگیختگی انواع گونه‌های مورد بررسی در نمونه SWCNT صورت گیرد. مجموعه‌ای چگال از طول موج‌های برانگیختگی را می‌توان استفاده کرد تا نقشه دو بعدی برانگیختگی / نشر کامل ایجاد شده یا مجموعه‌ای با چگالی کمتر از طول موج های برانگیختگی برای ایجاد طیف نشر تولید شود.

با آگاهی از موقعیت قله‌های SWCNT، آنالیز می‌تواند صورت گیرد.

ث- برای اطمینان از خطی بودن، نمونه محلول با غلظت تقریباً  $\frac{1}{10}$  را نیز باید اندازه‌گیری کنید.

ج- برای بدست آوردن نقشه تصحیح شده برانگیختگی / نشر یا مجموعه تصحیح شده از طیف نشر همبسته با طول موج های برانگیختگی داده‌ها را گردآوری کنید.

## ۸ تجزیه و تحلیل داده ها و تفسیر نتایج



## ۱-۸ قواعد تجربی برای تعیین ساختار SWCNTs

برای تجزیه و تحلیل طیف برگرفته از تعداد زیادی از SWCNTs در محیط آبی سوسپانسیون SDS، قواعد تجربی زیر برای ربط دادن موقعیت قله به ساختار SWCNTs (n,m) از معادله (۴) استفاده کنید :

$$\bar{\nu}_{11} = \frac{1 \times 10^7}{157,5 + 1066,9d_t} + \frac{A_1 \cos 3\alpha}{d_t^2} \quad (۴)$$

که در آن:

$\bar{\nu}_{11}$  موقعیت قله نشر، بر حسب عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ )؛

$d_t$  قطر SWCNTs، بر حسب (nm)؛

$A_1$  برای  $(n-m) \bmod 3 = 1, 2$  به ترتیب  $710 \text{ cm}^{-1}$  و  $369 \text{ cm}^{-1}$ ؛

$\alpha$  زاویه دستواره ( $^\circ$ ) است.

و

$$\bar{\nu}_{22} = \frac{1 \times 10^7}{145,6 + 575,7d_t} + \frac{A_2 \cos 3\alpha}{d_t^2} \quad (۵)$$

که در آن:

$\bar{\nu}_{22}$  موقعیت قله جذب، بر حسب عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ )

$d_t$  قطر SWCNTs، بر حسب (nm)؛

$A_2$  برای  $(n-m) \bmod 3 = 1, 2$  به ترتیب  $1375 \text{ cm}^{-1}$  و  $-1475 \text{ cm}^{-1}$ ؛

$\alpha$  زاویه دستواره ( $^\circ$ ) است.

خطا در استفاده از این معادله ها کم و در تمامی موارد از  $65 \text{ cm}^{-1}$  کمتر است که این مقدار بسیار کمتر از عرض خط طیفی از  $150 \text{ cm}^{-1}$  تا  $200 \text{ cm}^{-1}$  است.

یادآوری ۱-  $A_1$  و  $A_2$  پارامترهایی برای پیش بینی مقادیر آزمایشگاهی براساس مدل نظری است. (به پیوست ب مرجع شماره ۲ مراجعه شود) این مقادیر به نوع SWCNTs بستگی دارد.

یادآوری ۲- موقعیت‌های قله طیفی بسیار شبیه به وقتی است که از SDBS به عنوان پخش کننده استفاده شده و در پخش کننده SC این قله‌ها کمی جابجا شده است. در تمامی موارد، تغییرات در روش آماده سازی نمونه ممکن است منجر به جابجایی های جزئی طیفی بشود.

#### ۲-۸ تعیین شاخص های دستواره SWCNTs نیمه رسانا در نمونه

دریافت سیگنال‌های PL از نانولوله‌های  $(n,m)$  با گرفتن طیف نشری که برای حساسیت سامانه آشکار سازی شروع می‌شود، وابسته به طول موج و شدت تصحیح شده برانگیختگی است. برای هر گونه‌ای، شدت نشر  $E_{11}$  در بیشینه برانگیختگی اش  $E_{22}$  در کل قله‌های طیف باید جمع شود. اگر همپوشانی نوارهای نشری وجود داشته باشد، مقدار هر یک از اجزای تشکیل دهنده باید بصورت مجموع قله‌ها بدست آید. هر یک از قله‌ها تابعی از ویت<sup>۱</sup> با پهنا و پارامترهای شکلی مناسب می باشد.

هر سیگنال PL از  $(n,m)$  آزمایشگاهی، که بر حسب مساحت در نقشه PL بیان می‌شود، حاصلضرب غلظت جرمی نسبی گونه‌های SWCNT  $(n,m)$  در سطح مقطع PL برای آن گونه  $(n,m)$  است. سطح مقطع PL حاصلضرب سطح مقطع جذب  $E_{22}$  در بازدهی کوانتومی PL می‌باشد. بنابراین می‌توان غلظت‌های جرمی نسبت گونه های  $(n,m)$  را از تقسیم سیگنال‌های آزمایشگاهی  $(n,m)$  بر سطح مقطع های PL متناظر آن بدست آورد. توزیع اندازه قطر از غلظت جرمی نسبی هر نمونه SWCNT  $(n,m)$  بدست می‌آید.

یادآوری - مقادیر صحیح سطح مقطع PL برای تمامی SWCNTs  $(n,m)$  هنوز تعیین نشده است. نتایج آزمایشگاهی و نظری برای بعضی SWCNTs در دسترس است.

#### ۹ عدم قطعیت

در حال حاضر، تعیین مشخصات SWCNTs با استفاده از NIR-PL امکان عدم قطعیتی که ناشی از عوامل زیر است را به همراه دارد:

الف- به اشتباه اختصاص دادن نوارهای جانبی به گونه های  $(n,m)$ ؛

ب- وجود دسته های SWCNTs در نمونه؛

پ- وجود نانولوله های کربنی دو جداره در نمونه؛

یادآوری- نشر از نانولوله های کربنی دو جداره در حال حاضر موضوعی بحث برانگیز است.

ت- جذب PL بوسیله محیط تعلیق کننده؛

ث- خود جذبی PL بوسیله SWCNTs؛

ج- شدت های PL می تواند تحت تاثیر سورفاکتانت و حلال تغییر کند؛

چ- ناخالصی هایی که فلوئوروسانت هستند؛

ح- رابطه بین کسر جرمی، طول، دانسیته نوری و شدت فتولومینسانس SWCNTs هنوز تحت بررسی است.

## ۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد (به پیوست الف مراجعه شود):

الف- تمامی اطلاعات لازم برای فرآیندهای سونیکیت و سانتریفوژ نمودن؛

ب- نوع دستگاه مورد استفاده؛

پ- موقعیت های هر قله نشر و جذب در هر نوع SWCNTs  $(n,m)$  نیمه رسانا در نمونه؛

ت- شدت های جمع آوری شده PL برای هر نوع SWCNTs  $(n,m)$  نیمه رسانا در نمونه؛

ث- بحث در مورد عدم قطعیت.

پیوست الف  
(اطلاعاتی)  
مطالعات موردی

الف-۱ کلیات

تعیین انواع SWCNTs (n,m) نیمه رسانا در چندین SWCNTs و شدت‌های جمع‌آوری شده نسبی PL آن‌ها براساس آنالیز PL بدست آمده است. نانولوله‌های کربنی تک جداره مورد بررسی به روش سنتز تفت کافت تزریق مستقیم<sup>۱</sup> (DIPS) که یکی از روش‌های رسوب گذاری بخار شیمیایی است [۱۴] و روش تبخیر لیزر تپی<sup>۲</sup> (PLV) [۱۵] تولید شده است. جزئیات روش انجام آزمایشگاهی برای هر روش تولید SWCNTs بیان شده است.

الف-۲ SWCNTs تولیدی به روش سنتز تفت کافت تزریق مستقیم (DIPS)

الف-۲-۱ آماده سازی نمونه

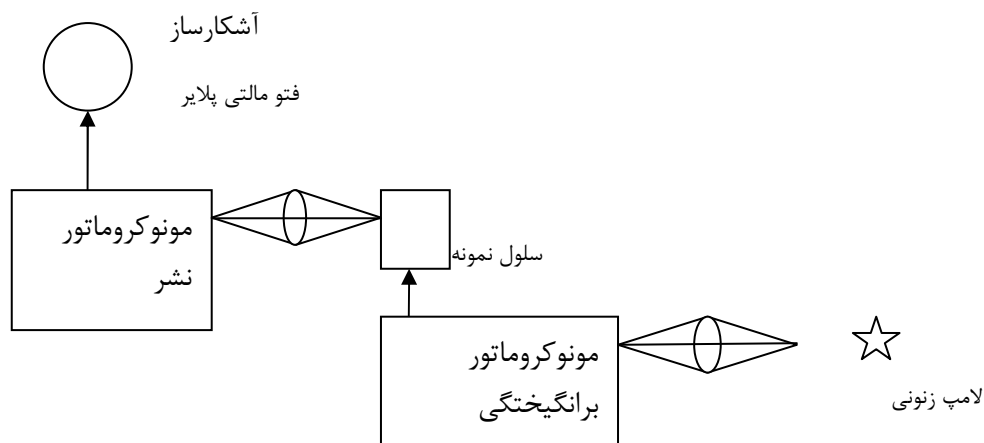
حدود 1mg از SWCNTs تولید شده به روش DIPS از نوع "آماده شده" را در 15ml از D<sub>2</sub>O حاوی ۱٪ (کسر جرمی) از SDBS با استفاده از یک همگن ساز اولتراسونیک که مجهز به نوعی از آلیاژ تیتانیوم است (قطر نوک ۱۳mm) پخش شود. همگن ساز اولتراسوند تپی (در حالت روش ۱ ثانیه، در حالت خاموش ۲ ثانیه) با قدرت ۲۰۰W برای ۳۰ دقیقه اعمال شود. از ظرفی به حجم ۲۰ml به عنوان ظرف نمونه استفاده شده است. سپس هر محلول در شتاب ۱۲۷۶۰۰g به مدت ۲/۵ ساعت با استفاده از همزن چرخشی سانتریفوژ شده و سپس از ماده شناور روی ظرف استفاده شده است.

الف-۲-۲ اندازه گیری های PL

---

1- Direct Injection Pyrolytic Synthesis  
2-Pulsed-Laser Vaporization

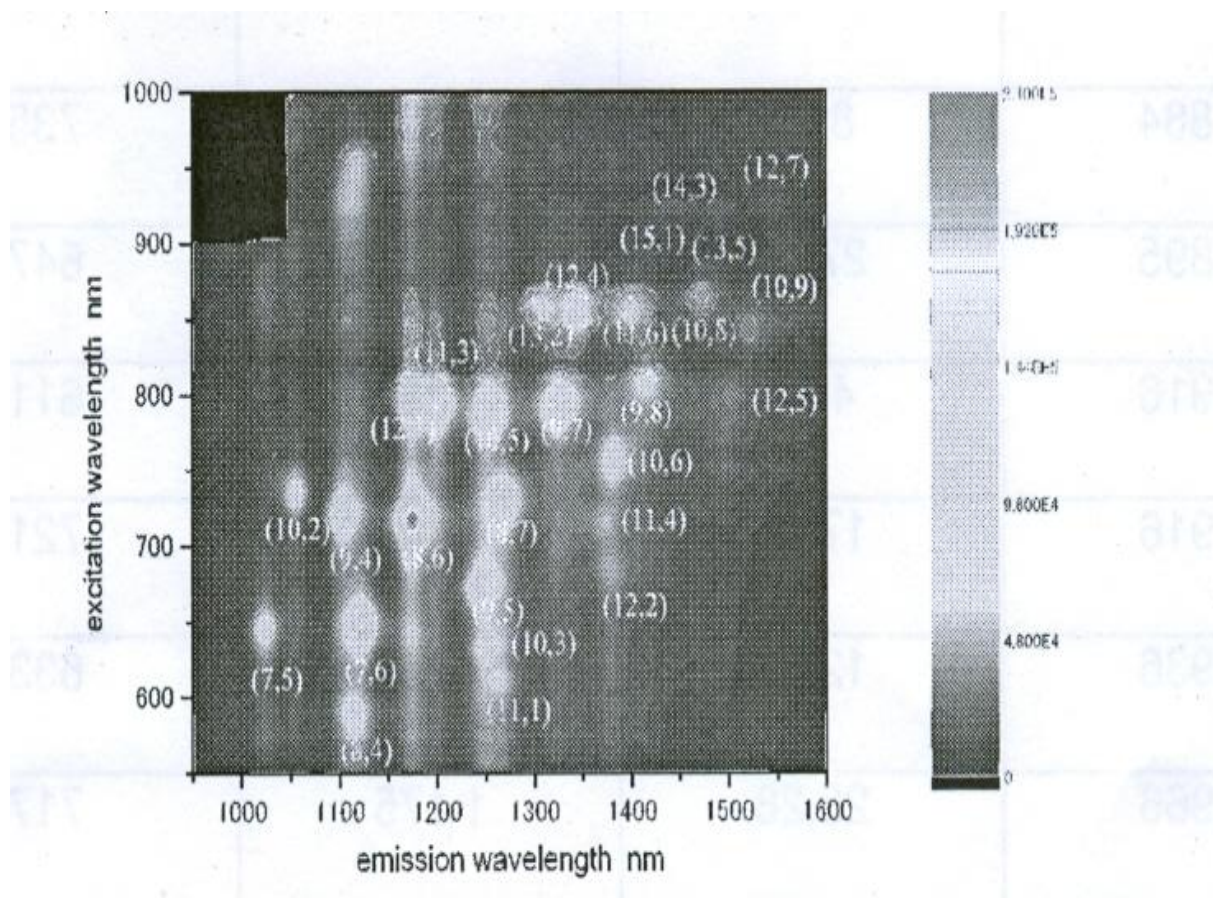
PL با استفاده از اسپکتروفلوئورومتر مجهز به یک لامپ زنونی و یک فتومالیتی پلایر فرسرخ نزدیک اندازه‌گیری می‌شود (به شکل الف-۱ مراجعه شود). پهنای عبور نور عبوری و ابعاد روبش در هر مرحله به ترتیب 5nm و 10nm می‌باشد. این پارامترها برای برانگیختگی و نشر اعمال می‌شود.



شکل الف-۱ نمایش شماتیک مجموعه دستگاه‌های آزمایشگاهی

هر قله PL در نقشه دو بعدی برانگیختگی/نشر را می‌توان به تک تک شاخص‌های دستواره  $(n,m)$  طبق معادله‌ای که در بند ۱-۸ ذکر شد، اختصاص داد. مثلاً شکل الف-۲ یک تصویر کنتور<sup>۱</sup> دو بعدی از نقشه‌های DIPs- SWCNTs/SDBS/D<sub>2</sub>O را نشان می‌دهد. موقعیت‌های قله PL که به طور آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده را با آن‌هایی که به طور تجربی تعیین شده مقایسه می‌شود تا به  $(n,m)$  معلوم تطابق داده شود. شناسایی  $(n,m)$  توسط قله PL وقتی امکان‌پذیر است که تفاوت بین موقعیت‌های قله آزمایشگاهی و قله تجربی کمتر از  $65 \text{ cm}^{-1}$  است. همان طور که در شکل الف-۲ نشان داده شده است.

یادآوری - داده‌های نشر و جذب قله‌ها برای ۲۲۰ (n,m) SWCNTs در محلول مایسل SDS در مرجع [۷] ارائه شده است.

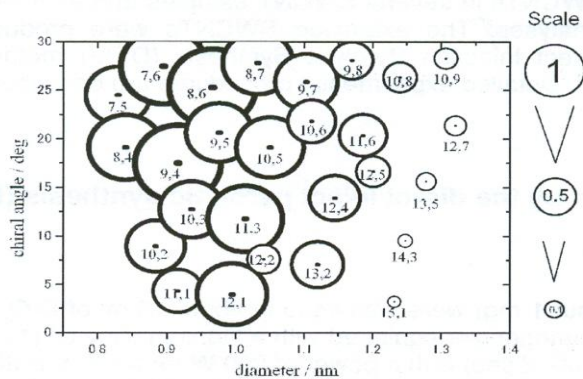


شکل الف- ۲ تصویر کنتور دو بعدی نمونه از نقشه های

### DIPS- SWCNTs/SDBS/D<sub>2</sub>O,NIR-PL

الف-۲-۳ شدت‌های جمع‌آوری شده PL هر نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m).

شکل الف-۳ شدت‌های جمع‌آوری شده PL هر نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m) در DIPS- SWCNTs (شکل الف-۲) را که بر حسب تابعی از قطر و زاویه دستواره لوله‌ها رسم شده نشان می‌دهد. اندازه هر دایره شدت جمع‌آوری شده نسبی PL را مشخص می‌کند. شدت‌های جمع‌آوری شده PL برای تمام انواع SWCNTs نیمه رسانا (n,m) بدست آمده و در جدول الف-۱ ارائه شده است.



یادآوری - مساحت دایره‌ها متناسب با شدت‌های جمع آوری شده نسبی PL از نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m) است.

شکل الف-۳ شدت‌های جمع آوری شده نسبی PL هر نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m)

### در DIPS- SWCNTs/SDBS/D<sub>2</sub>O

جدول الف-۱ شدت‌های جمع آوری شده نسبی PL, SWCNTs (n,m) نیمه رسانا در DIPS- SWCNTs

شدت‌های نسبی جمع آوری شده PL نسبت به متداول‌ترین گونه‌ها	موقعیت قله جذب (nm)	موقعیت قله نشر (nm)	زاویه دستواره (درجه)	قطر (nm)	(n,m)
0.55 ± 0.03	645	1024	24/50	0.829	(5 و 7)
0.71 ± 0.04	589	1114	19/11	0.840	(4 و 8)
0.46 ± 0.03	735	1055	8/95	0.884	(2 و 10)
0.96 ± 0.08	647	1121	27/46	0.895	(6 و 7)
0.32 ± 0.03	611	1264	4/31	0.916	(3 و 11)
0.98 ± 0.08	721	1104	17/48	0.916	(4 و 9)
0.54 ± 0.06	633	1251	12/73	0.936	(3 و 10)
1.00 ± 0.06	717	1175	25/28	0.966	(6 و 8)
0.58 ± 0.07	672	1246	20/63	0.976	(5 و 9)
0.66 ± 0.06	797	1173	3/96	0.955	(1 و 12)
0.75 ± 0.05	795	1199	11/74	0.1014	(3 و 11)
0.66 ± 0.05	728	1267	27/80	1/0.32	(7 و 8)
0.14 ± 0.02	687	1379	7/59	1/0.41	(2 و 12)
0.61 ± 0.03	787	1252	19/11	1/0.50	(5 و 10)
0.51 ± 0.03	791	1324	25/87	1/1.03	(7 و 9)
0.31 ± 0.02	756	1382	21/79	1/1.11	(6 و 10)
0.36 ± 0.05	857	1310	7/0.5	1/1.20	(2 و 13)

جدول الف ۱- (ادامه)

۰/۳۴ ± ۰/۰۴	۸۵۵	۱۳۴۳	۱۳/۹۰	۱/۱۴۵	(۴ و ۱۲)
۰/۲۴ ± ۰/۰۳	۸۰۶	۱۴۱۴	۲۸/۰۵	۱/۱۷۰	(۸ و ۹)
۰/۳۰ ± ۰/۰۲	۸۵۵	۱۳۹۹	۲۰/۳۶	۱/۱۸۶	(۶ و ۱۱)
۰/۱۵ ± ۰/۰۱	۷۹۷	۱۵۰۱	۱۶/۶۳	۱/۲۰۱	(۵ و ۱۲)
٪۲۲ ± ۰/۰۳	۹۲۳	۱۴۲۷	۳/۲۰	۱/۲۳۲	(۱ و ۱۵)
۰/۱۵ ± ۰/۰۱	۸۶۵	۱۴۷۴	۲۶/۳۳	۱/۲۴۰	(۸ و ۱۰)
۰/۲۶ ± ۰/۰۷	۹۲۳	۱۴۴۸	۹/۵۲	۱/۲۴۸	(۳ و ۱۴)
٪۵۲ ± ۰/۰۹	۹۲۳	۱۴۸۹	۱۵/۶۱	۱/۲۷۸	(۵ و ۱۳)
٪۷۲ ± ۰/۰۷	۸۸۶	۱۵۵۸	۲۸/۲۶	۱/۳۰۷	(۹ و ۱۰)
٪۶۴ ± ۰/۱۱	۹۲۷	۱۵۴۴	۲۱/۳۶	۱/۳۲۱	(۷ و ۱۲)

الف-۳ نانولوله های کربنی تک جداره تولید شده به روش لیزر تبخیری پی (PLV)

الف-۳-۱ آماده سازی نمونه

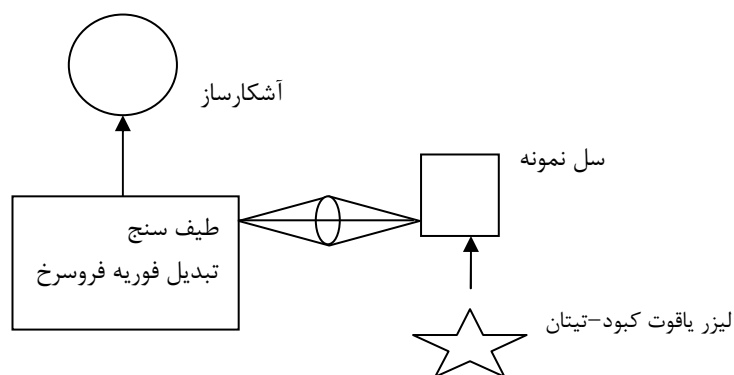
حدود یک میلی گرم SWCNTs رشد داده شده به روش PLV را در ۱۵ ml از D<sub>2</sub>O حاوی ۰.۱٪ (کسر حجمی) SDBS با استفاده یک همگن ساز اولتراسونیک که نوک آن از آلیاژ تیتانیوم است (قطر نوک ۱۳mm) پخش شود. همگن ساز اولتراسونیک پتی (حالت روشن: ۱ ثانیه، حالت خاموش: ۲ ثانیه) با قدرت ۲۰۰ W به مدت ۳۰ دقیقه اعمال شود. سپس هر محلول در شتاب ۱۲۷۶۰۰g به مدت ۲/۵ ساعت با استفاده از همزن چرخشی سانتریفوژ شده و سپس از آماده شناور روی ظرف نمونه استفاده شود.

الف-۳-۲ اندازه گیری های PL

PL با استفاده از سامانه اندازه گیری PL بر پایه طیف سنج FTIR با برانگیختگی لیزر تیتان-یاقوت کبود اندازه گیری شود (شکل الف-۴ ملاحظه شود).

این نکته را باید در نظر داشت که آشکار ساز InGaAs دارای طول موج قطع در حوالی 1650nm است و برای این نوع نمونه مناسب نیست. در این مورد باید از سامانه ای از نوع NIR-PL توسعه یافته استفاده شود.

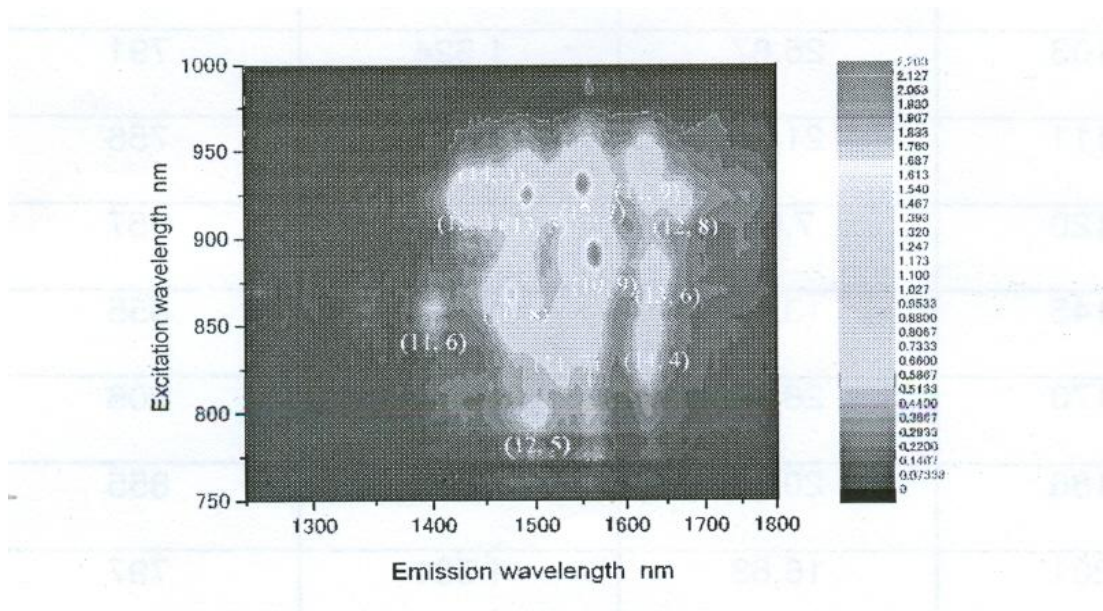




شکل الف-۴ نمایش شماتیک مجموعه دستگاه‌های آزمایشگاهی

هر قله PL در برانگیختگی نقشه دو بعدی برانگیختگی/نشر را می‌توان به تک تک شاخص‌های دستواره  $(n,m)$  طبق رابطه‌ای که در بند ۱-۸ ذکر شد اختصاص داد. بطور مثال شکل الف-۵ رسم کنتر دو بعدی نمونه از رویش PLV- SWCNTs/SDBS/D<sub>2</sub>O را با استفاده از NIR-PL را نشان می‌دهد. موقعیت‌های قله PL که به طور آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده را با آن‌هایی که به طور تجربی تعیین شده مقایسه می‌کند تا به  $(n,m)$  معلوم تطابق داد. شناسایی  $(n,m)$  توسط قله PL وقتی امکان پذیر است که تفاوت بین موقعیت‌های قله آزمایشگاهی و قله تجربی کمتر از  $65\text{ cm}^{-1}$  است همان طوریکه در شکل الف-۵ نشان داده شده است.

یادآوری - داده‌های نشر و جذب برای ۲۲۰ SWCNTs  $(n,m)$  در محلول مایسل SDS در مرجع [۷] ارائه شده است.



شکل الف-۵ تصویر کنتور دو بعدی از نقشه های NIR-PL، SWCNTs/SDBS/D<sub>2</sub>O، PLV

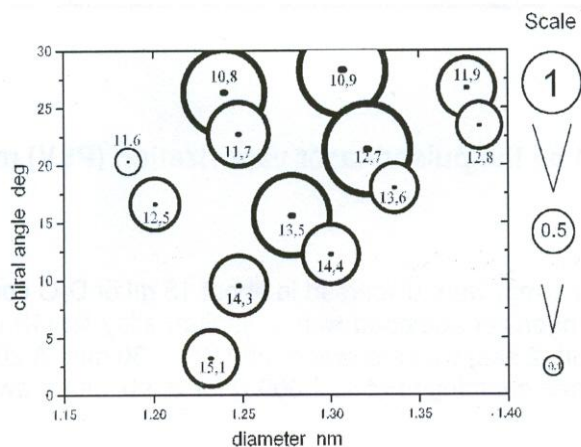
الف-۳-۳ شدت های جمع آوری شده PL هر نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m)

شکل الف-۶ شدت های جمع آوری شده PL هر نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m) در PL- SWCNTs

(شکل الف-۵) را که بر حسب تابعی از قطر و زاویه دستواره لوله ها رسم شده، نشان می دهد. اندازه هر دایره

شدت نسبی جمع آوری شده PL را مشخص می کند. شدت های نسبی جمع آوری شده PL برای تمام انواع

SWCNTs نیمه رسانا (n,m) بدست آمده و در جدول الف-۲ ارائه شده است.



یادآوری - مساحت دایره ها متناسب با شدت های جمع آوری شده نسبی PL از نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m) است.

شکل الف-۶ شدت های جمع آوری شده نسبی PL هر نوع SWCNTs نیمه رسانا (n,m)

### در PLV- SWCNTs/SDBS/D<sub>2</sub>O

جدول الف-۲ شدت های جمع آوری شده نسبی PL، SWCNTs (n,m) نیمه رسانا در PLV- SWCNTs

شدت های نسبی جمع آوری شده PL نسبت به متداول ترین گونه ها	موقعیت قله جذب (nm)	موقعیت قله نشر (nm)	زاویه دستواره (درجه)	قطر (nm)	n,m
0.087 ± 0.04	860	1401	20/36	1/186	(6 و 11)
0.32 ± 0.02	795	1501	16/63	1/201	(5 و 12)
0.38 ± 0.03	922	1431	3/20	1/232	(1 و 15)
0.88 ± 0.02	871	1477	26/33	1/240	(8 و 10)
0.42 ± 0.06	922	1453	9/52	1/248	(3 و 14)
0.49 ± 0.02	838	1519	22/69	1/248	(7 و 11)
0.78 ± 0.04	924	1493	15/61	1/278	(5 و 13)
0.42 ± 0.05	844	1627	12/22	1/300	(4 و 14)
1.0 ± 0.03	891	1563	28/26	1/307	(9 و 10)
0.99 ± 0.08	930	1551	21/36	1/321	(7 و 12)
0.30 ± 0.02	876	1639	17/99	1/336	(6 و 13)
0.43 ± 0.02	949	1624	26/70	1/377	(9 و 11)
0.27 ± 0.03	919	1664	23/41	1/384	(8 و 12)

پیوست ب  
(اطلاعاتی)  
کتابنامه

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes”, London : Imperial College Press, 1998. pp. 37-39. ISBN 1-86094-223-7.
- [2] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science 298 (2002) 2361.
- [3] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, Science 308 (2005) 838.
- [4] J. E. Decker, A. R. Hight Walker, K. Bosnick, C. A. Clifford, L. Dai, J. Fagan, S. Hooker, Z. J. Jakubek, C. Kingston, J. Makar, E. Mansfield, M. T. Postek, B. Simard, R. Sturgeon, S. Wise, A. E. Vladar, L. Yang, R. Zeisler, Metrologia 46 (2009) 682.
- [5] R. B. Weisman in Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices, S. V. Rotkin, S. Subramoney Eds. (Springer: Berlin, 2005), pp. 183-202.
- [6] K. Iakoubovskii, N. Minami, S. Kazaoui, T. Ueno, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, S. Ohshima, T. Saito, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 17420.
- [7] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, Nano Lett. 3 (2003) 1235.
- [8] D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cognet, R. B. Weisman, Nano Lett. 7 (2007) 3080.
- [9] T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima, Nano Lett. 5 (2005) 2618.
- [10] S. Reich, C. Thomsen, J. Robertson, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 077402.
- [11] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Carbon, 44 (2006) 873.
- [12] T. Okazaki, S. Bandow, G. Tamura, Y. Fujita, K. Iakoubovskii, S. Kazaoui, N. Minami, T. Saito, K. Suenaga, S. Iijima, Phys. Rev. B, 74 (2006) 153404.
- [13] J.A. Fagan, J.R. Simpson, B.J. Bauer, S.H. De Paoli, Lacerda, M.L. Becker, J. Chun, K.B. Migler, A.R. Hight Walker, E.K. Hobbie, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 10607.
- [14] T. Saito, S. Ohshima, W.-C. Xu, H. Ago, M. Yumura, S. Iijima, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 10647.
- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49.
- [16] T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 286.
- [17] T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, S.-K. Joung, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow, S. Iijima, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 4122.