

Рамановская микроскопия графенов и других углеродных структур

С. Н. Шашков

SOL instruments, пр. Независимости, 58-10,
Минск 220005, а/я 235, Республика Беларусь

sales@solinstruments.com

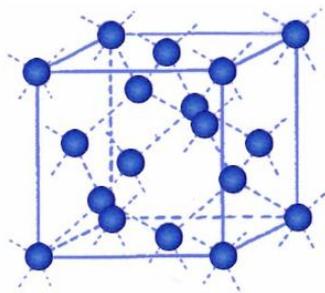
Углеродные материалы

Вследствие различных типов гибридизации (sp^3 , sp^2 , sp) существует большое число аллотропных модификаций углерода: графит (sp^2), алмаз (sp^3), фуллерен (sp^2), углеродные нанотрубки (sp^2), графены (sp^2) и т.п.

Могут существовать и другие аллотропы углерода!

Возможно синтезировать структуры, содержащие, например, комбинации sp^2 и sp или sp^3 и sp углероды.

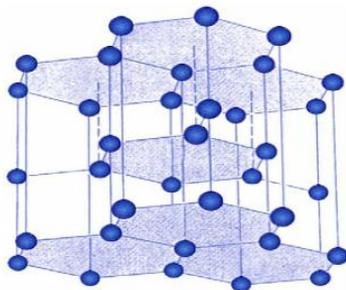
Алмаз



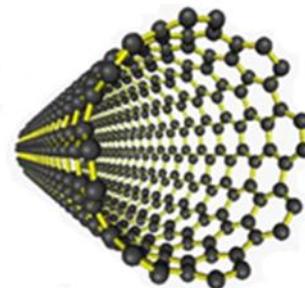
Фуллерен



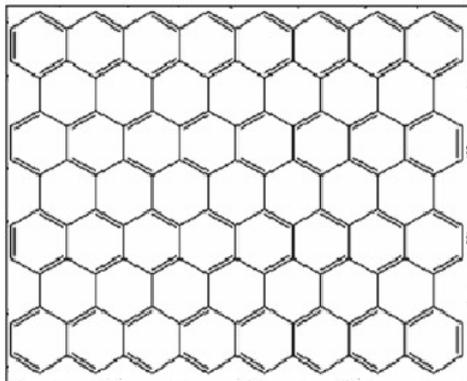
Графит



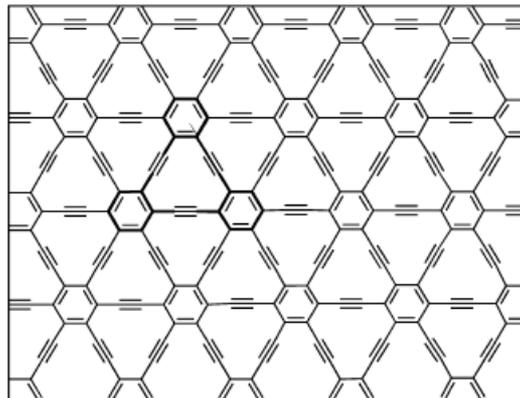
Углеродные нанотрубки



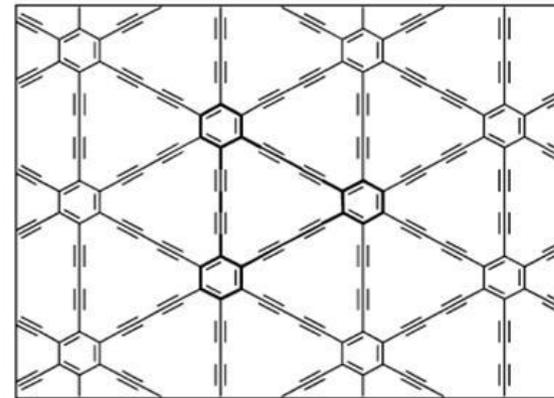
Графен (Graphene)



Графин (GRAPHYNE)

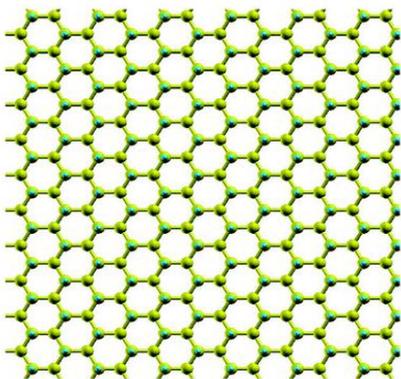


Графдин (GRAPHDIYNE)



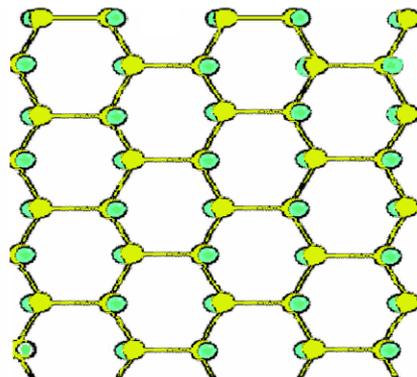
Графон (GRAPHONE)

Графон - частично гидрогенизированный графен



Графан (GRAPHANE)

Графан – полностью гидрогенизированный графен



●: Carbon, ○: Hydrogen

Чем интересны углеродные материалы?

Углеродные материалы перспективны для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах нового поколения, находят широкое применение в различных областях техники.

Почему рамановская спектроскопия? Преимущества рамановской спектроскопии

- Образцы небольшого размера
- Простота пробоподготовки
- Большой объем получаемой информации
- Неразрушающий и неконтактный анализ
- Измерение разнообразных образцов (жидкости, твердые образцы, порошки и т. д.)
- Экспресс-метод
- Исследование образцов при высоких давлениях, низких температурах и т. д.
- Анализ по глубине образца

Информация, получаемая из рамановских спектров

Рамановская спектроскопия	Информация
Позиция пика	Стресс Напряжение Фазовый переход
Поляризация пика	Ориентация кристалла Ориентация полимера Симметрия
Ширина пика	Качество кристалла Степень кристалличности
Интенсивность	Содержание материала Концентрация
Характеристические частоты	Распознавание материала Химический анализ

Рамановская спектроскопия. История.

Рамановский эффект (рамановское рассеяние) - явление неупругого рассеяния света. Открыто Раманом в 1928.

Рамановская спектроскопия базируется на эффекте Рамана. В 1960-е годы подверглась революционным изменениям после внедрения лазеров.

Во второй половине 1970-х рамановская спектроскопия в комбинации с оптическим микроскопом стала использоваться для микроанализа.

В 1990-х продемонстрирован первый рамановский конфокальный микроскоп.

В 1998 SOLAR TII (SOL Instruments), Tokyo Instruments (TII) и NT-MDT совместно разработали 3D сканирующий рамановский конфокальный микроскоп (Nanofinder).

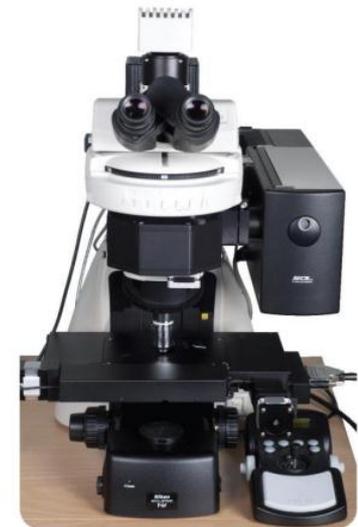
Confotec family



Confotec MR150



Confotec MR350



Confotec MR520

Confotec NR500



Confotec CARS

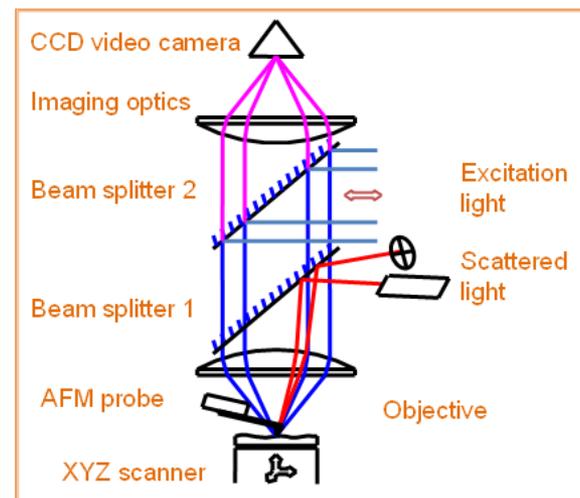


3D рамановский конфокальный микроскоп Confotec™



3D рамановский конфокальный микроскоп позволяет проводить анализ с высокой чувствительностью.

Рамановская система с NT-MDT ACM

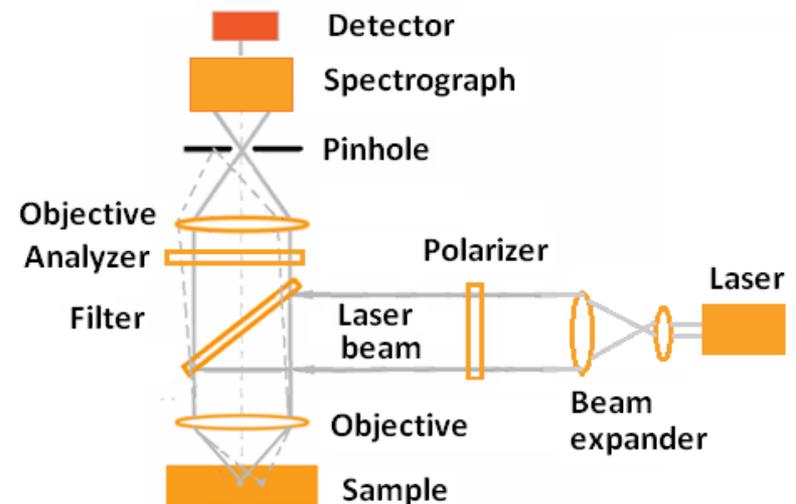


<http://www.ntmdt.ru/afm-raman/ntegra-spectra>

Рамановская конфокальная микроскопия. Принцип.

Апертурная диафрагма (пинхол) отсекает рассеянный свет, идущий от внефокальных точек.

Подходящий источник света и эффективная система регистрации необходимы для рамановских измерений.



Пространственное разрешение

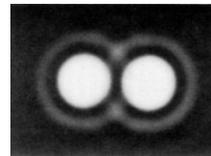
Конфокальный сигнал собирается только с дифракционно-ограниченного объема:

Laser beam waist



Диаметр сфокусированного пятна $d \sim 0.61 \lambda / NA$
 Глубина фокуса (Depth of focus) $DOF \sim 4 \lambda / NA^2$

Разрешение в плоскости
 XY (критерий Рэля)



$$R_{Lateral} = \frac{0.61 \cdot \lambda}{NA}$$

$$R_{Axial} = \frac{0.88 \cdot \lambda}{n - \sqrt{n^2 - (NA)^2}}$$

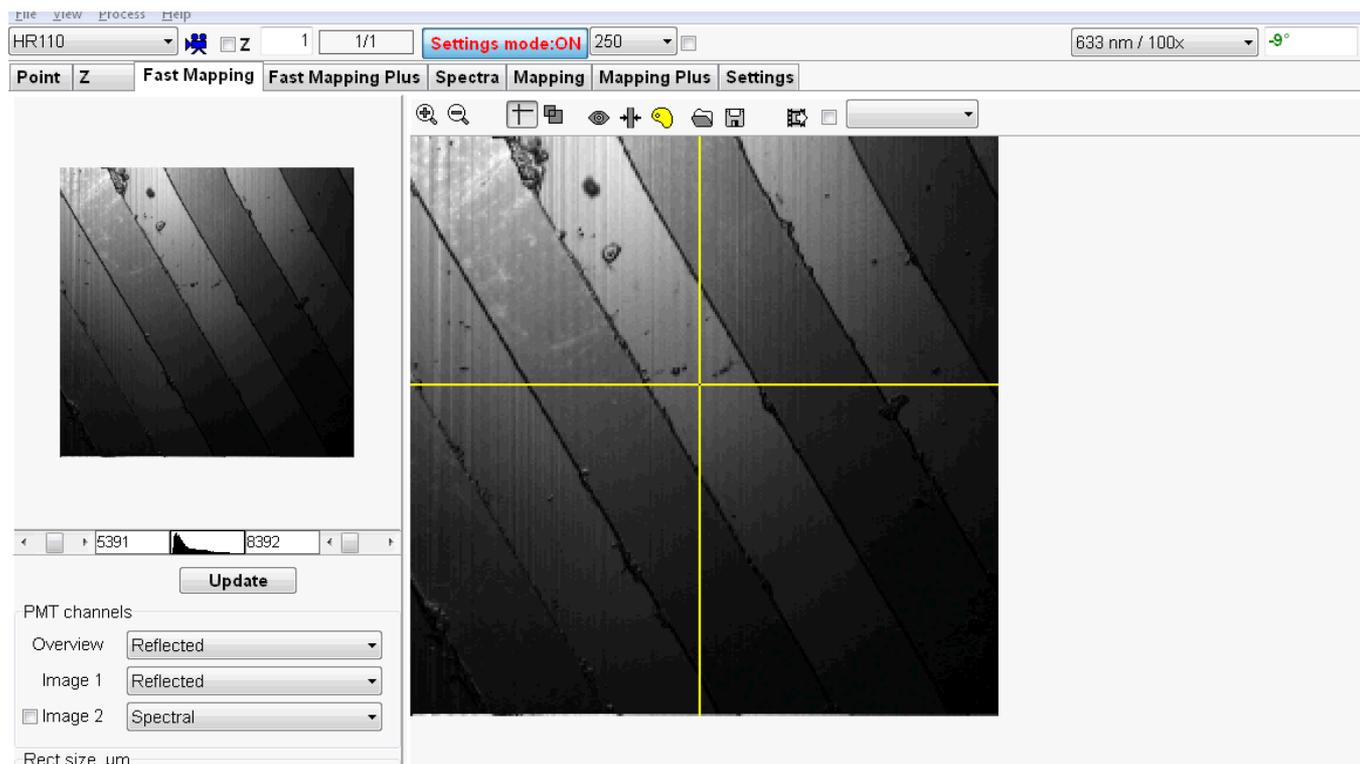
Аксиальное разрешение (Z)

(n – показатель преломления среды)

Пространственное разрешение определяется длиной волны света (λ), средой (n) и числовой апертурой объектива (NA).

Высокоскоростное получение рамановских изображений образца

Видео:



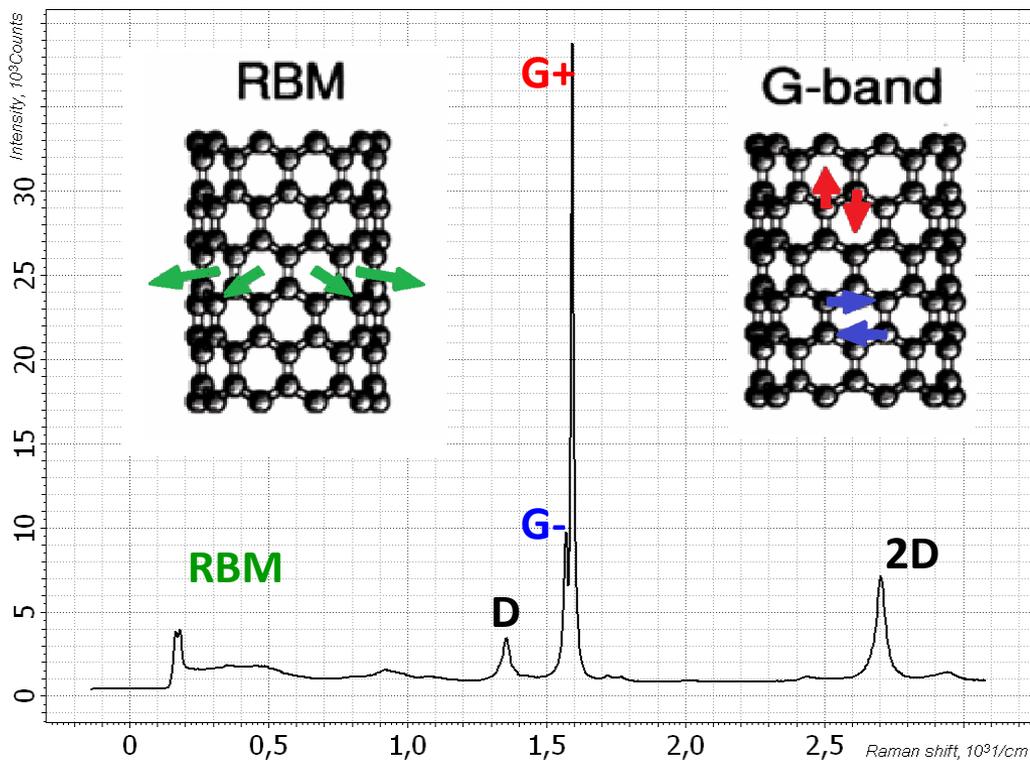
Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки привлекают большое внимание из-за уникальных структурных, механических, термических и электрических свойств.

Применение:

- Микроэлектроника (нанопровода и т. д.)
- СТМ/АСМ иголки
- Миниатюрные датчики для обнаружения молекул
- Добавки в батареи
- Полимерные композиты

Одностенные углеродные трубки. Рамановские спектры.

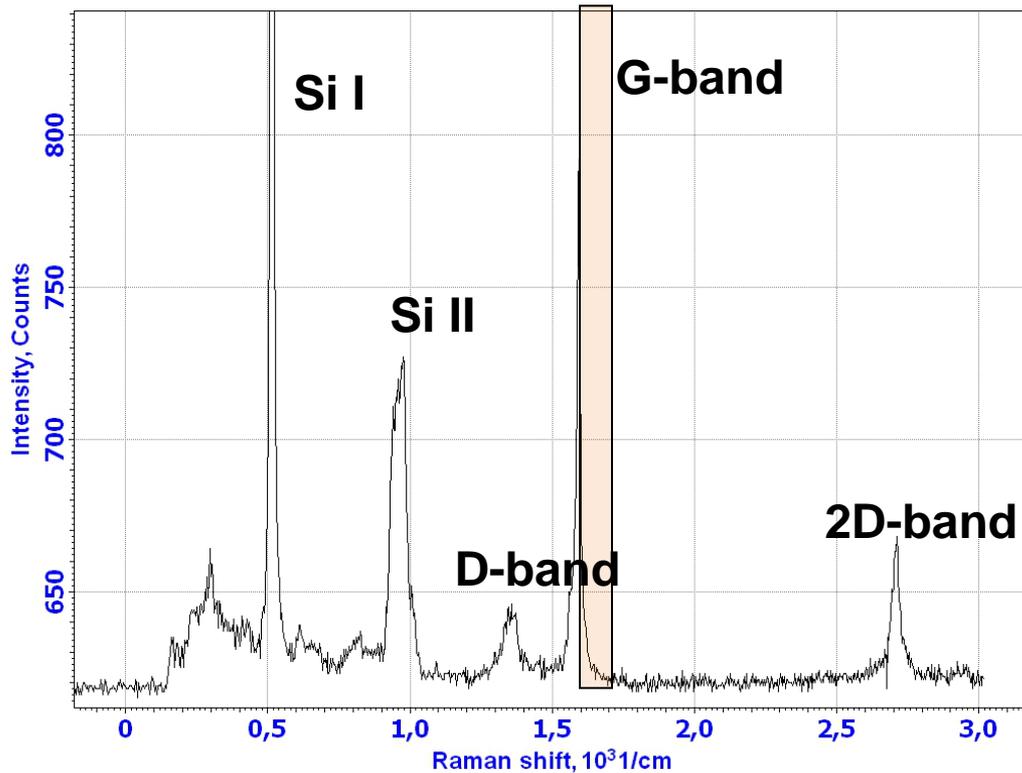


D-пик ассоциируется с дефектами в структуре нанотрубки. Больше дефектов в структуре – более интенсивный пик.

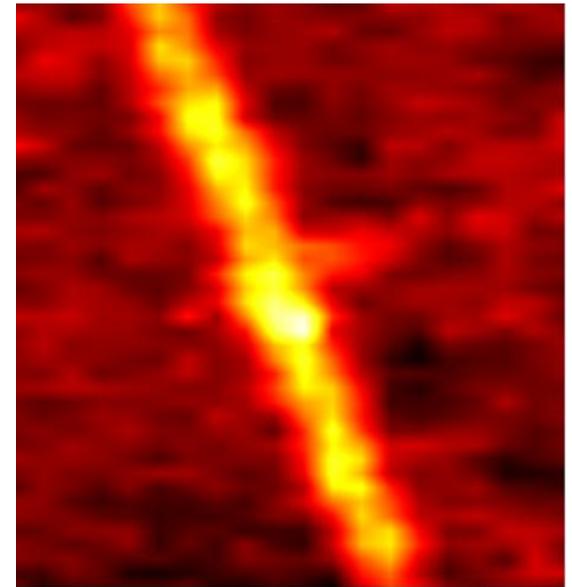
Пик $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ (**G-band**) относится к тангенциальным С-С валентным колебаниям.

RBM пик соответствует радиальным колебаниям (radial breathing mode).

Одностенные углеродные нанотрубки (SWCN) на кремниевой подложке



Рамановское изображение
(532 нм лазер, 100 x NA0.95,
шаг сканирования 40 нм)

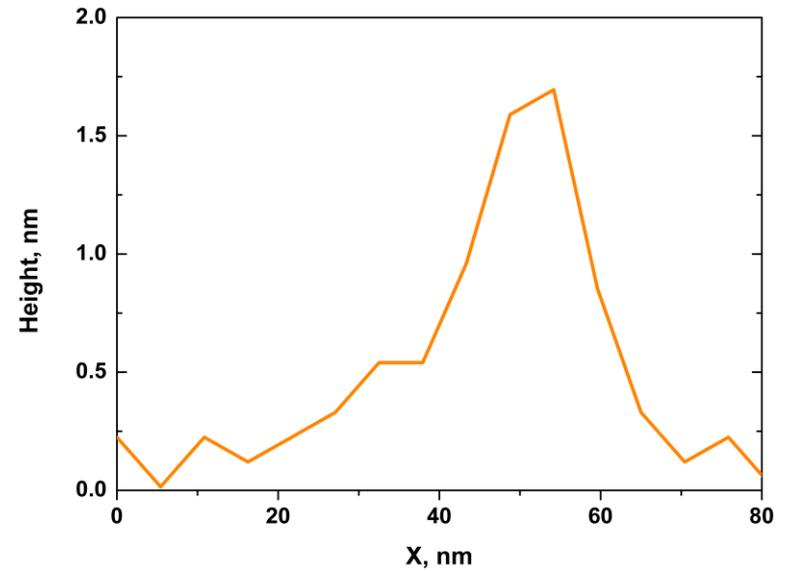
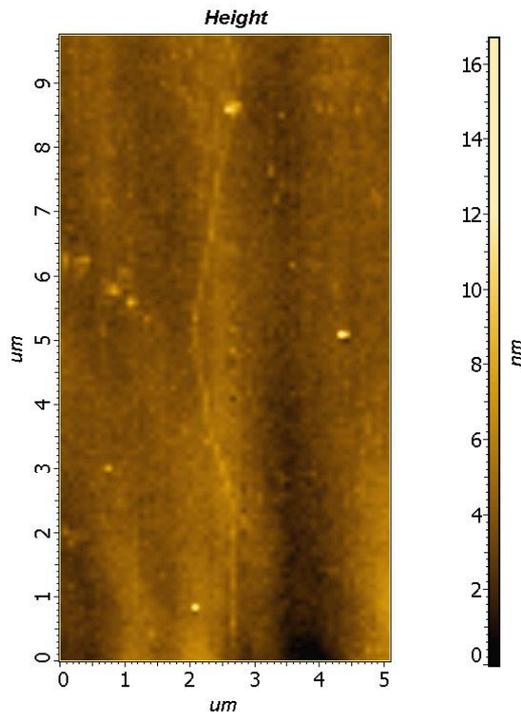


Углеродные нанотрубки в изогнутом состоянии

АСМ топография
(NT-MDT NTEGRA Prima)

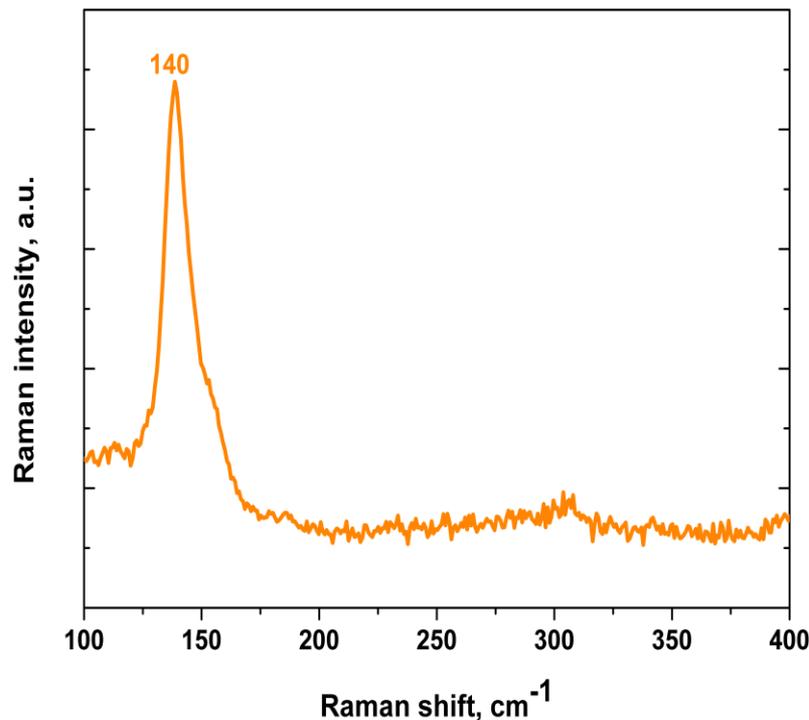
Диаметр нанотрубки:

Диаметр ~ 1.7 нм



Рамановская спектроскопия изогнутой нанотрубки (RBM колебание)

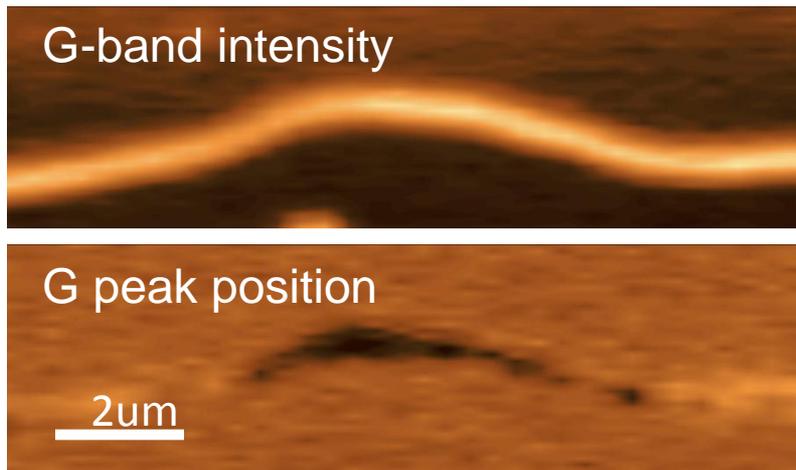
RBM мода чувствительна к диаметру углеродной нанотрубки.



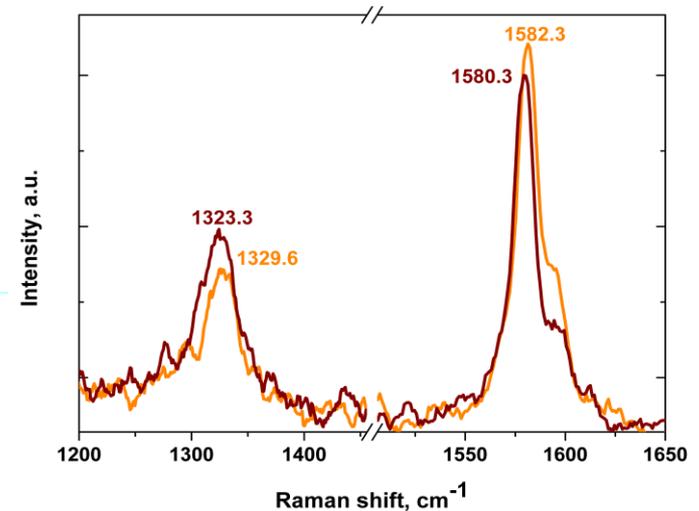
$$\nu_{RBM} (\text{cm}^{-1}) = \frac{223.5}{d_t (\text{nm})} + 12.5$$

Диаметр нанотрубки ~1.75 nm

Рамановская спектроскопия изогнутой углеродной трубки (G и D моды)



(Светлые тона соответствуют более высокой частоте)



G-пик чувствителен к напряжениям в локальной структуре углеродных трубок. Напряжения могут появиться вследствие изгиба.

В местах наибольшей кривизны наблюдается уменьшение частоты колебаний G-моды. Такой сдвиг частоты соответствует деформациям растяжения.

Дополнительно в месте наибольшей кривизны трубки наблюдается увеличение интенсивности D-пика.

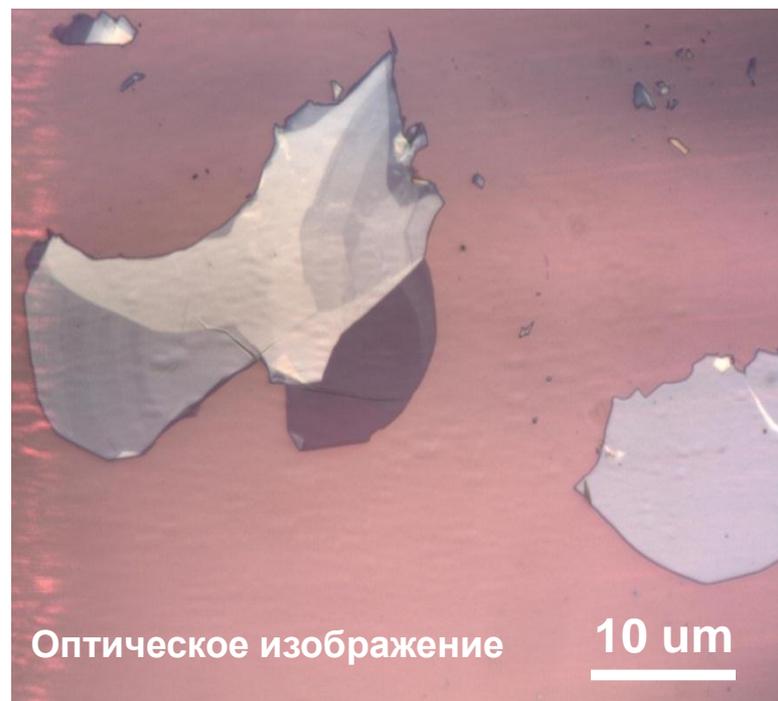
Графен

Свойства графена:

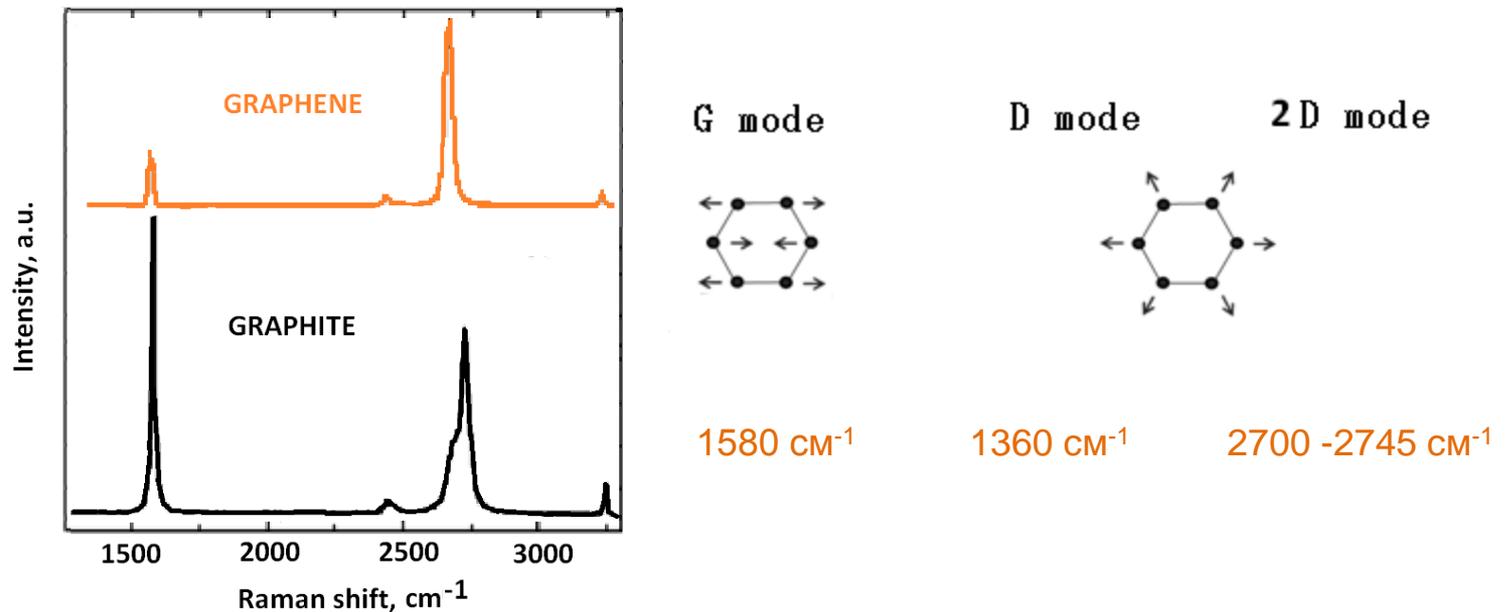
- Твердость
- Существенная теплопроводность
- Существенная электропроводность
- Оптическая прозрачность
- Химическая стабильность
- Т. п.

Получение графена

Графеновые образцы получены расслоением графита.



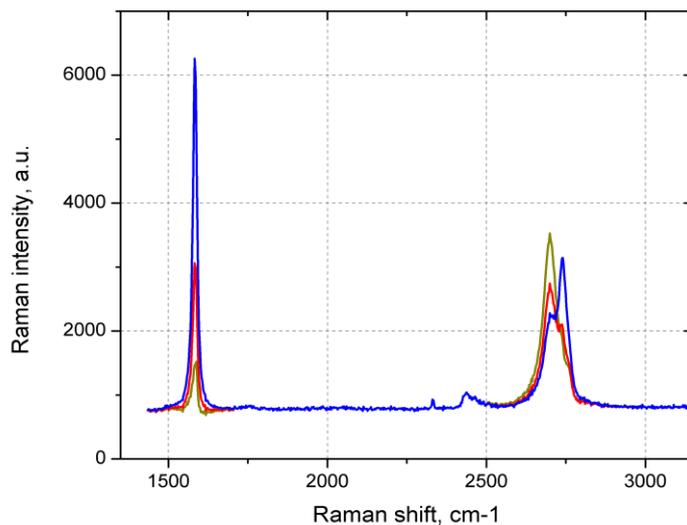
Рамановская спектроскопия графена



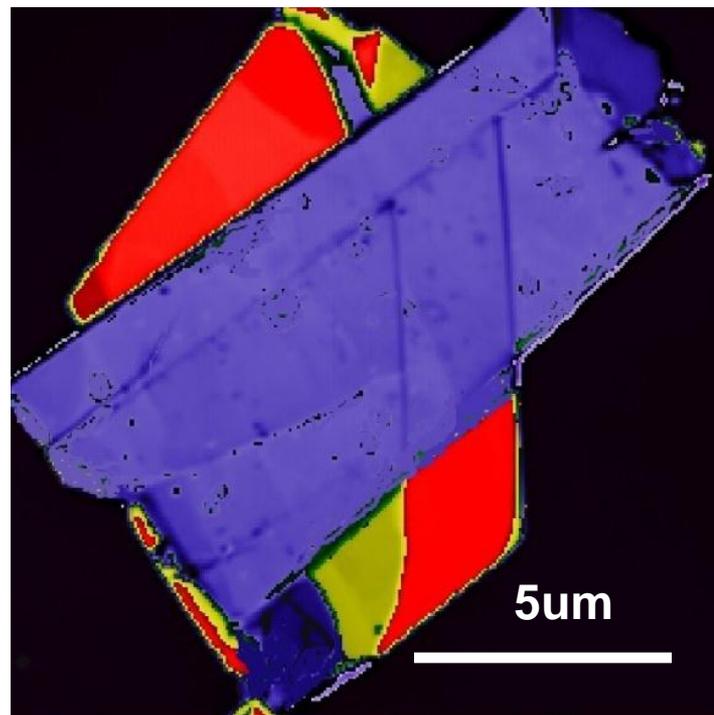
Относительная интенсивность G пика увеличивается с ростом числа слоев. Идентификация одослойного, двухслойного или многослойного графенов проводится по 2D-моду.

Рамановская спектроскопия графеновых слоев

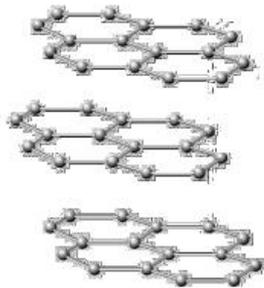
Рамановское изображение
(интенсивность G-пика)



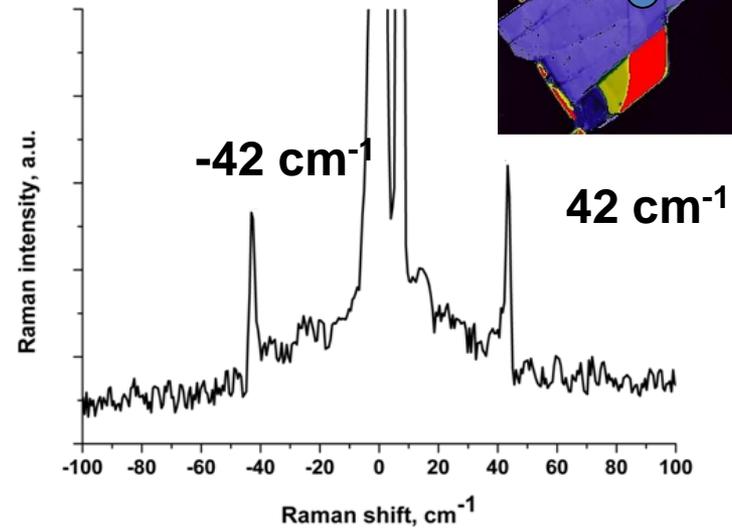
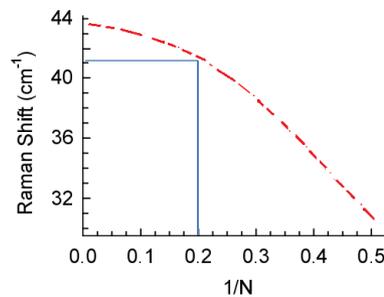
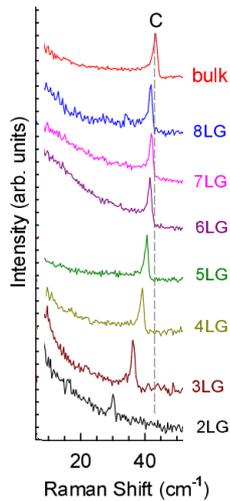
Одинрный слой
2 слоя
3 слоя и более



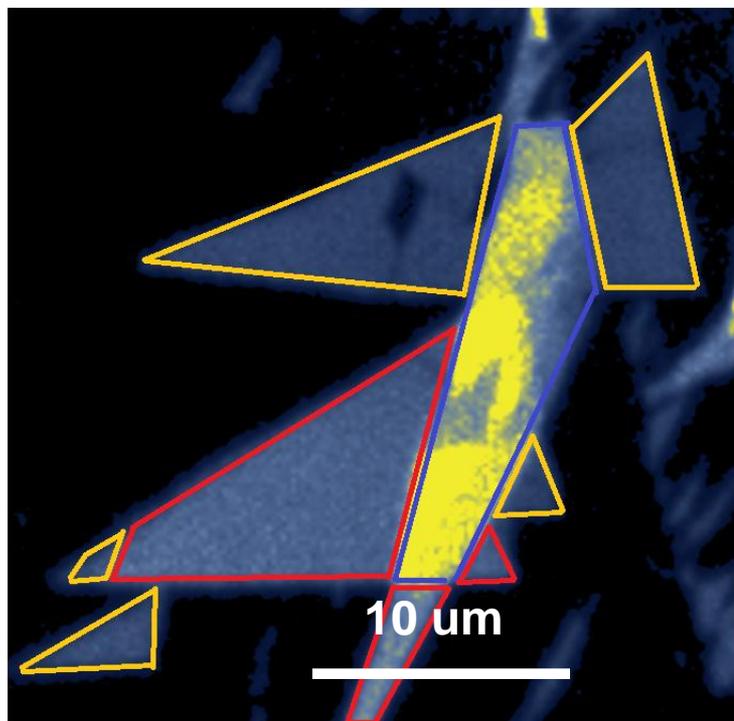
C-band



Рамановское колебание, соответствующее сдвигам слоев друг относительно друга (C-band), наблюдается между 44 cm^{-1} (в объемном графене) и 32 cm^{-1} (в двухслойном графене).



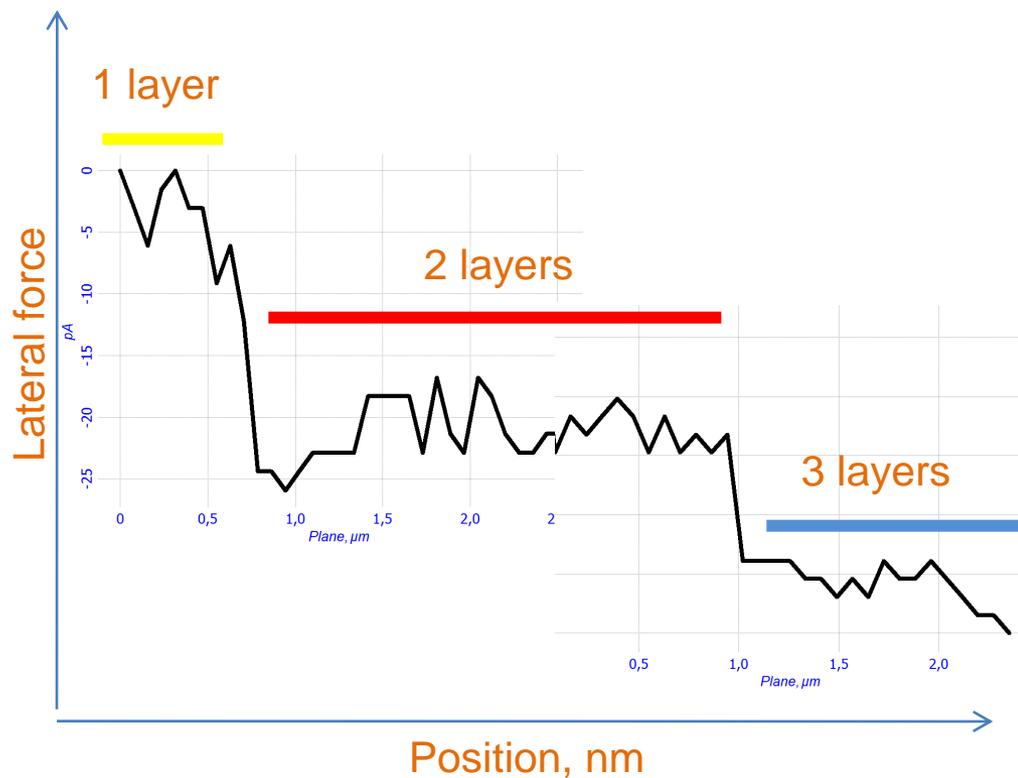
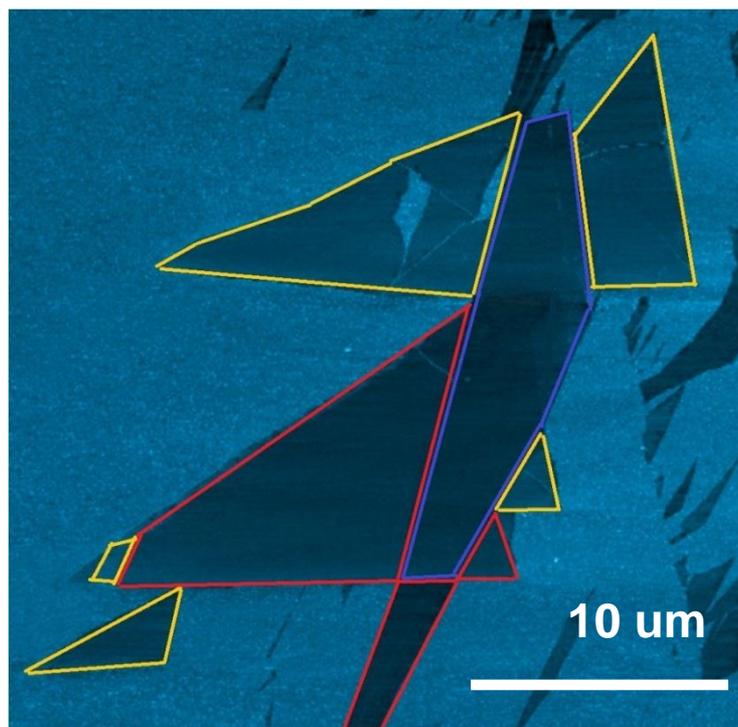
Рамановское изображение графена (позиция 2D пика)



Одинарный слой
2 слоя
3 слоя и более

Е. Кузнецов, С. Тимофеев, П. Дорожкин NT-MDT

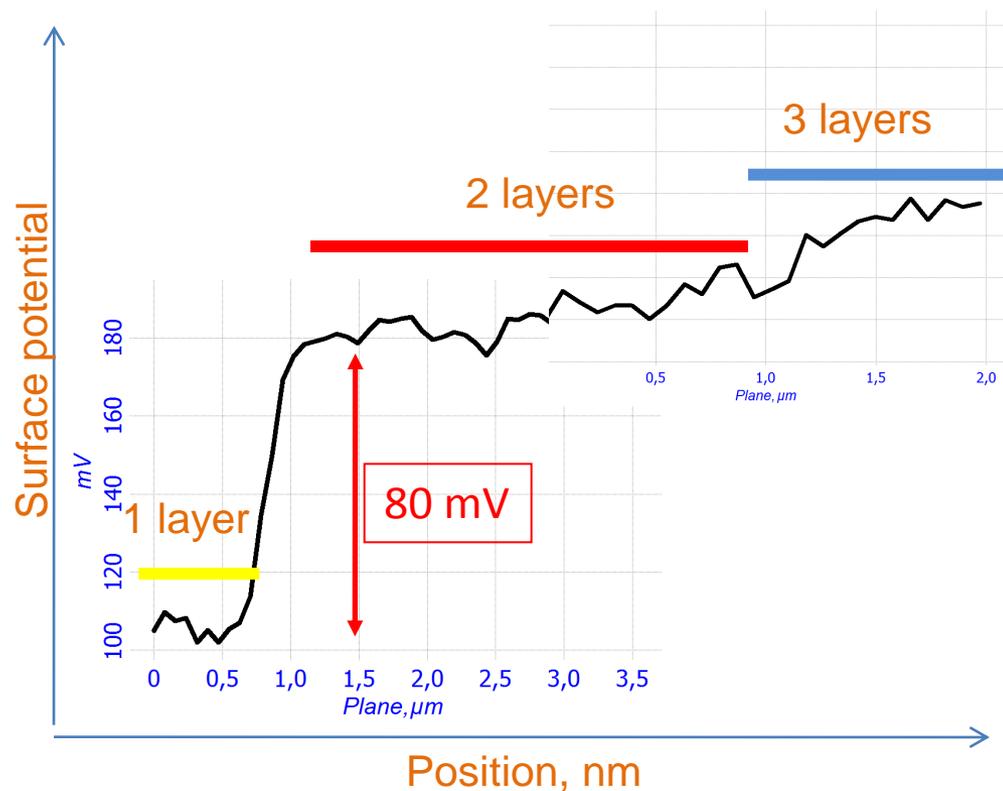
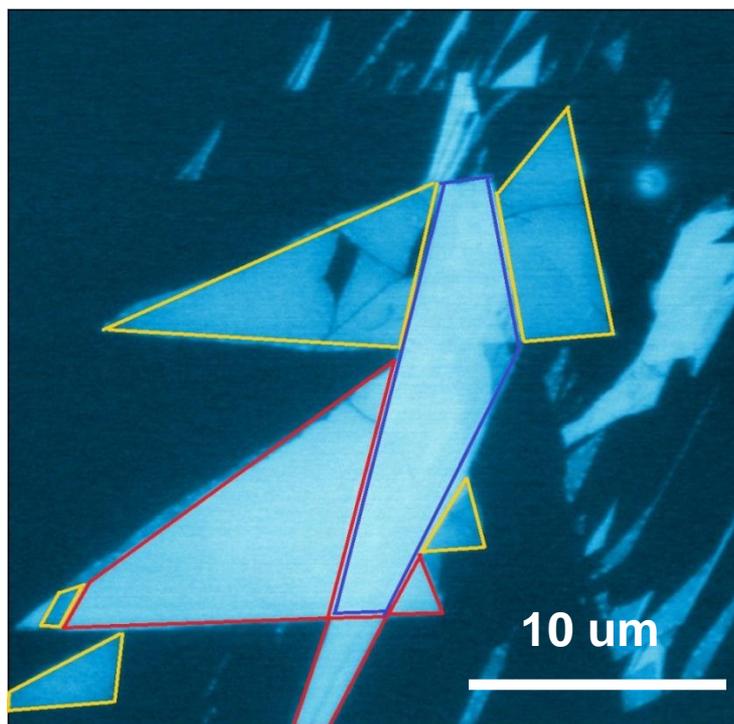
Метод Латеральных Сил



Е. Кузнецов, С. Тимофеев, П. Дорожкин NT-MDT

Сила трения на графене меньше, чем на золоте.
Сила трение уменьшается с ростом числа слоев.

Кельвин-Зондовая Силовая Микроскопия: Поверхностный потенциал

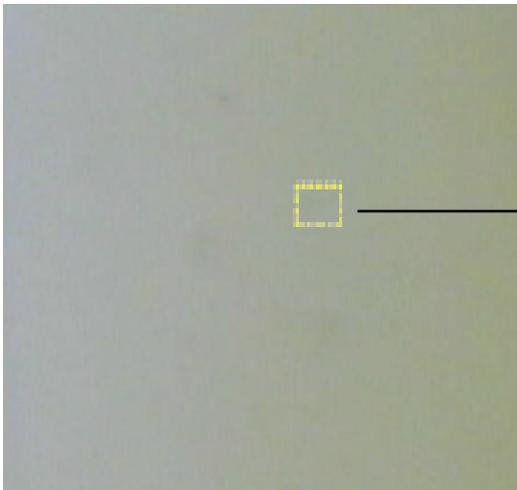


Е. Кузнецов, С. Тимофеев, П. Дорожкин NT-MDT

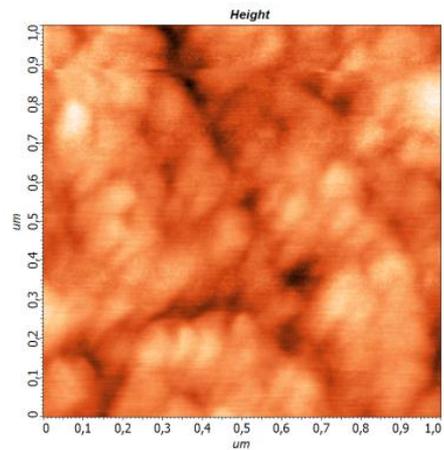
Поверхностный потенциал возрастает с ростом числа слоев графена. Разность поверхностных потенциалов между одинарным и двойным слоями составляет 80 mV, между двойным и тройным - 20 mV.

Микрокристаллический (аморфный) графит

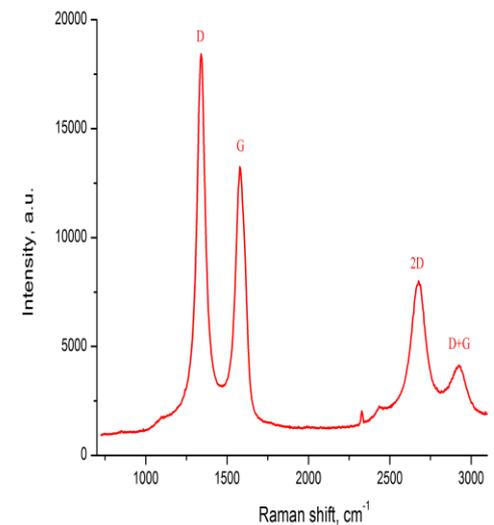
Оптическое изображение



АСМ топография



Рамановский спектр



Углеродные волокна

Углеродные (графитовые) волокна имеют диаметр 5–10 мкм
И состоят в основном из углеродных атомов.

Углеродные волокна производят преимущественно из
полиакрилонитрила (Polyacrylonitrile, PAN).

Свойства углеродных волокон (высокая прочность, высокая
растяжимость, низкий вес, высокая химическая устойчивость,
высокая температурная устойчивость, низкое температурное
расширение) делают их востребованными.

Углеродные волокна обычно комбинируют с другими
материалами, формируя композиты.

Применение

1. Композитные материалы

Композитные материалы с углеродными волокнами начинают замещать алюминий в аэрокосмической промышленности.

2. Текстильные изделия

Изготавливаются нити и ткани.

3. Микроэлектроды

Используются для изготовления микроэлектродов.

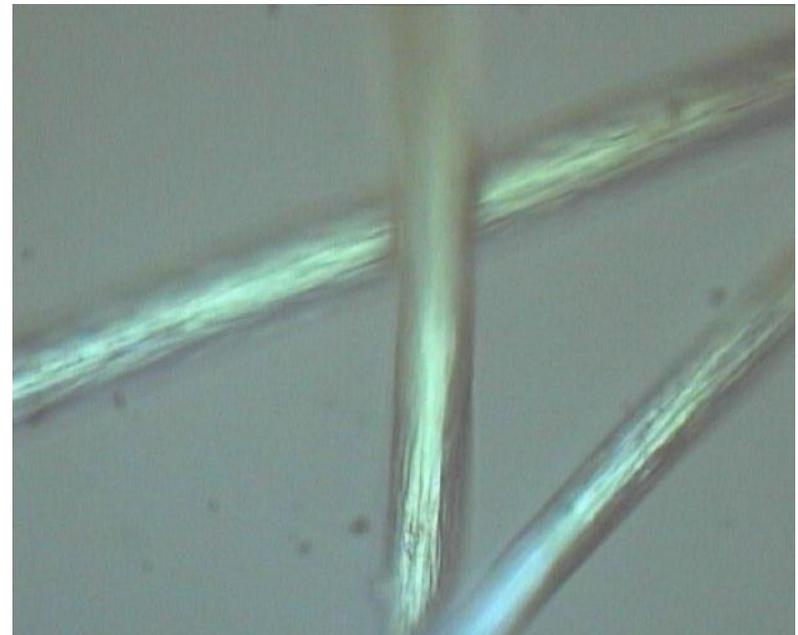
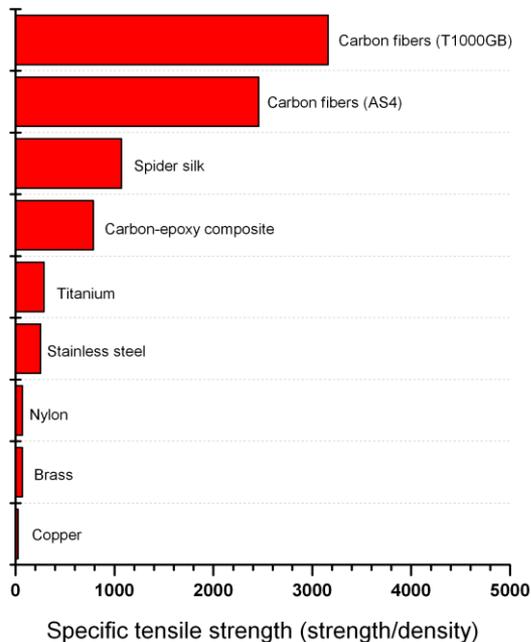
4. Катализ

Нановолокна выступают в качестве катализаторов на первых стадиях изготовления синтетического газа.

Углеродные волокна

Удельная прочность – предел прочности материала, отнесенный к его плотности (отношение предела прочности к массе). Показывает, насколько прочной будет конструкция при заданной массе.

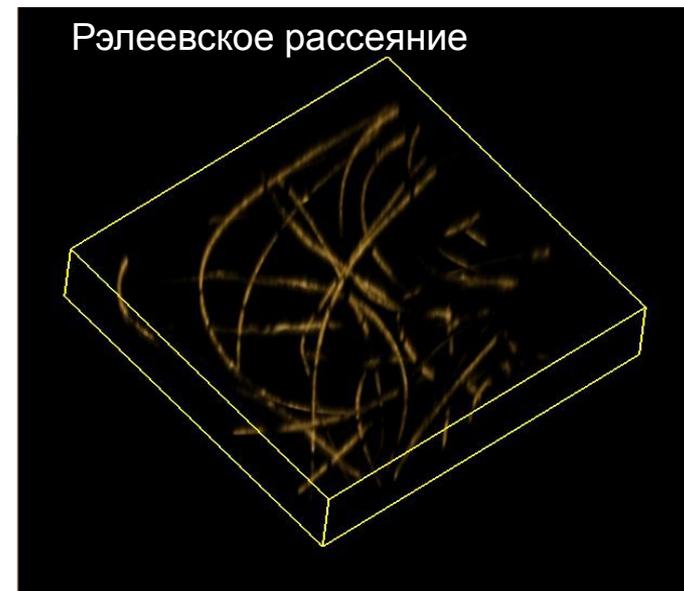
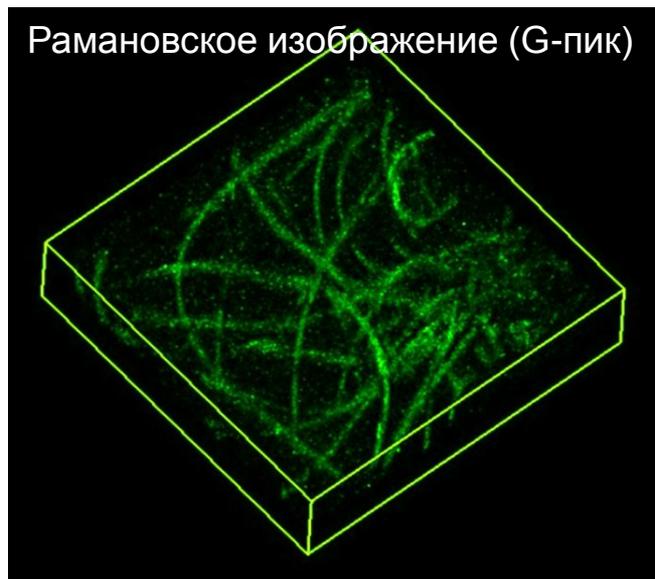
Сравнение свойств инженерных материалов



Углеродные волокна. Рамановская микроскопия

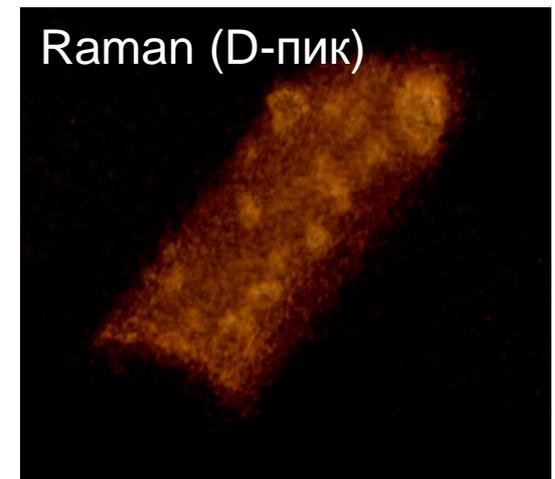
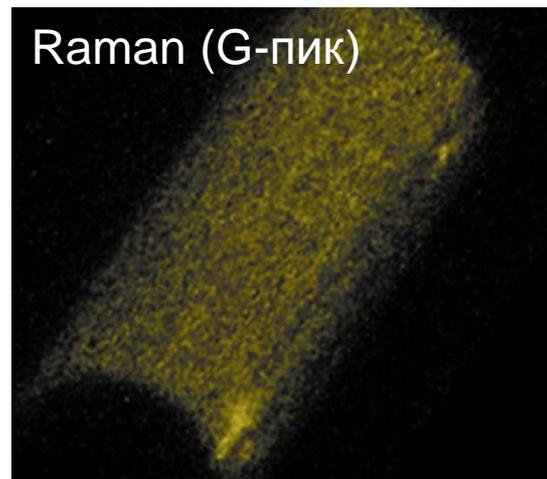
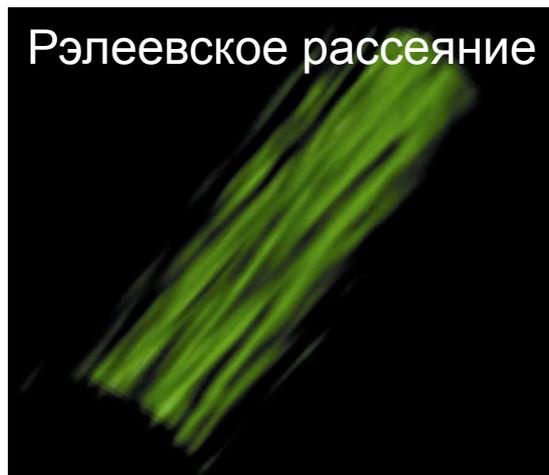
G-пик (1580 см^{-1}): Графитовая структура

D-пик (1380 см^{-1}): Нарушение порядка (Disorder)



680 x 680 x 30 мкм (250 x 250 x 70 пикселей)

Углеродное волокно. Рамановская микроскопия



21 x 21 x 7 мкм (250 x 250 x 70 пикселей)

Рамановское изображение (интенсивность G моды) углеродных волокон можно использовать для исследования степени их графитизации.

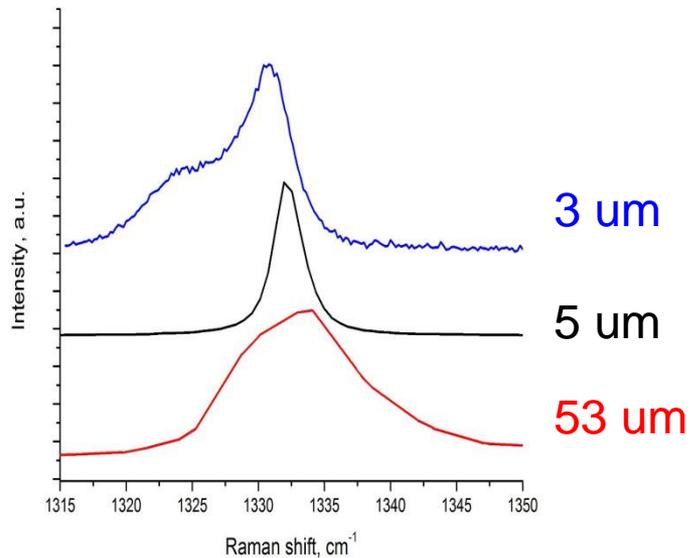
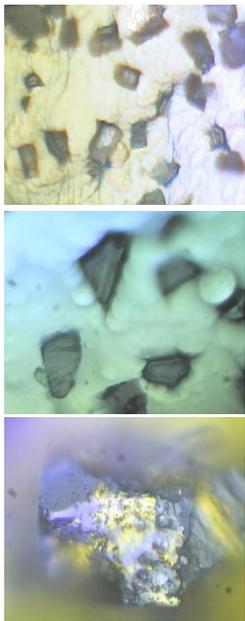
Алмаз

Свойства алмаза:

- Твердость
- Устойчивость к давлению
- Значительная термическая проводимость
- Значительная электрическая проводимость
- Оптическая прозрачность
- Химическая устойчивость

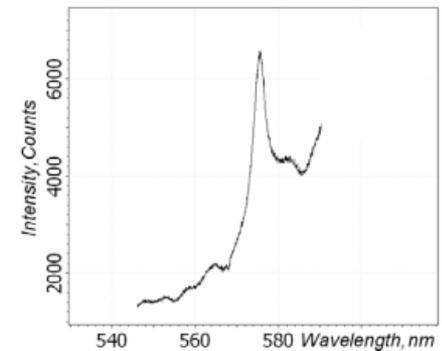
Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры синтетических алмазов

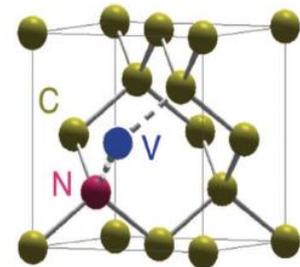


Рамановские спектры (позиция пика и его ширина) чувствительны к качеству микрокристаллов алмаза.

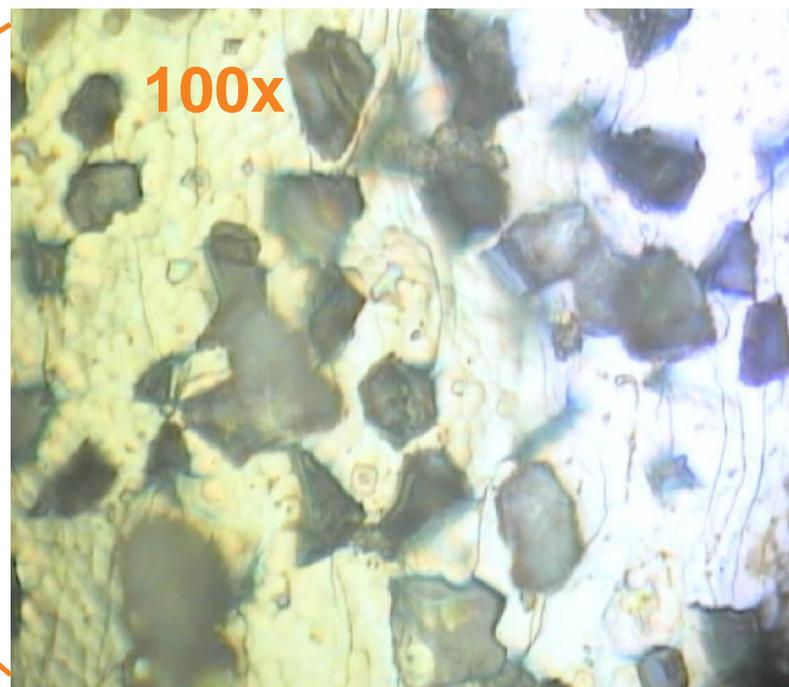
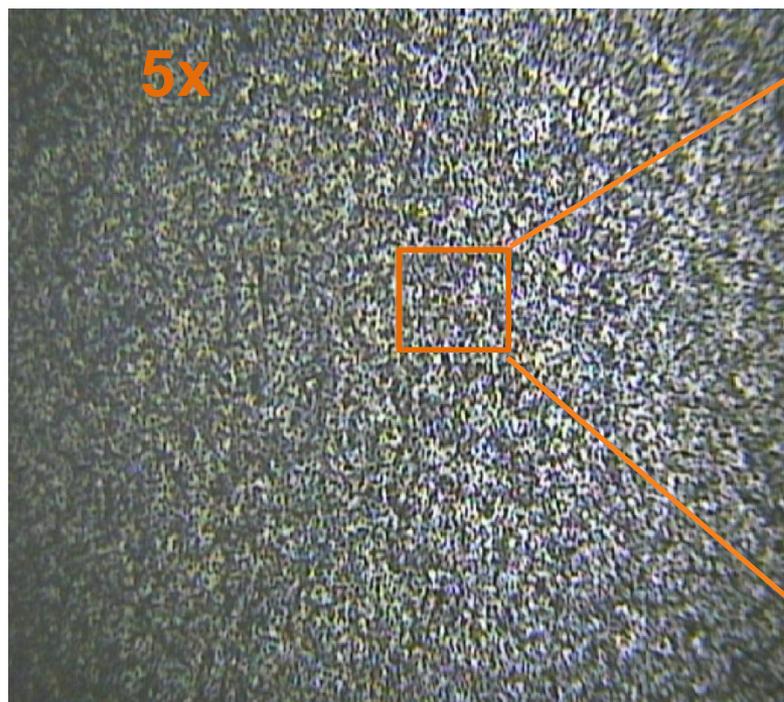
Люминесценция (NV центры, 575 nm)



Структура NV центра

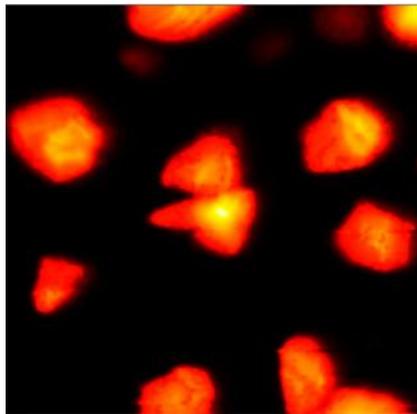


Инструмент с алмазным покрытием.
Оптическое изображение

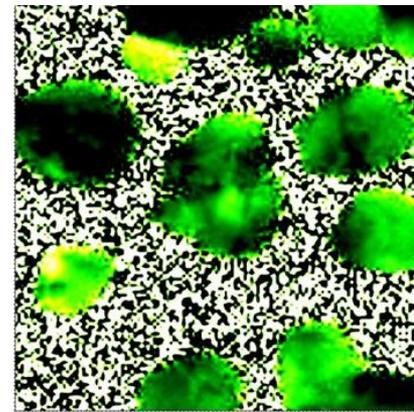


Инструмент с алмазным покрытием. Рамановская микроскопия

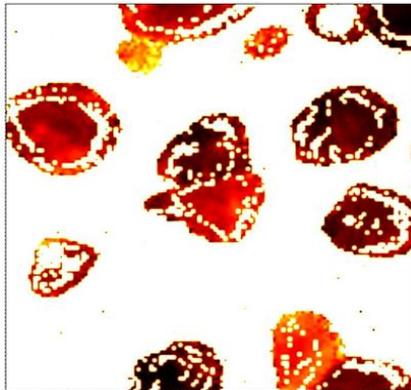
Интенсивность пика



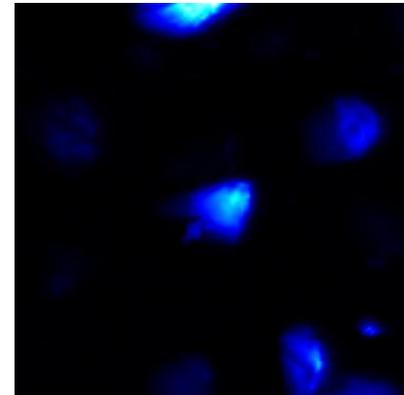
Позиция пика



FWHM



Люминесценция



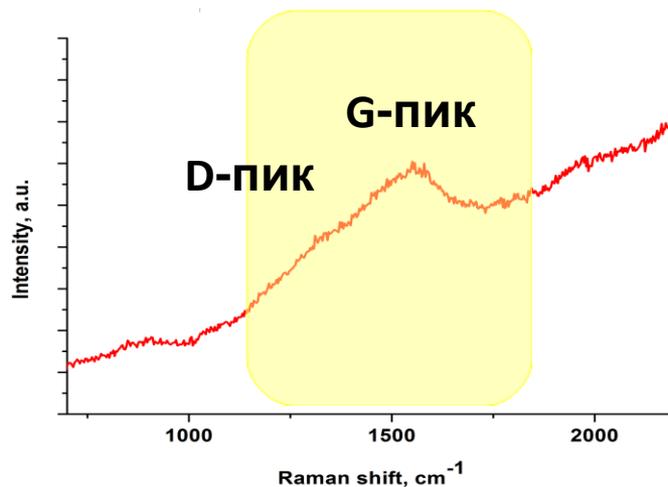
Алмазоподобные покрытия (DLC)

Diamond-like carbon (DLC) – класс **аморфного углеродного** материала, который состоит из атомов углерода, как с алмазными, так и с графитоподобными связями.

DLC обычно используется в качестве покрытий для других материалов.

Рамановская спектроскопия

Рамановский спектр покрытия HDD



лазер 633 nm
объектив 100x / NA 0.7

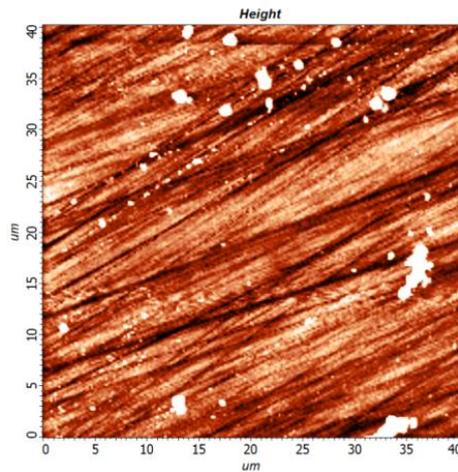
D-пик (связан с углеродами на границе графитовых кристаллитов) появляется вблизи 1350 см⁻¹

G-пик (связан с плоскостными колебаниями графита) располагается вблизи 1570 см⁻¹

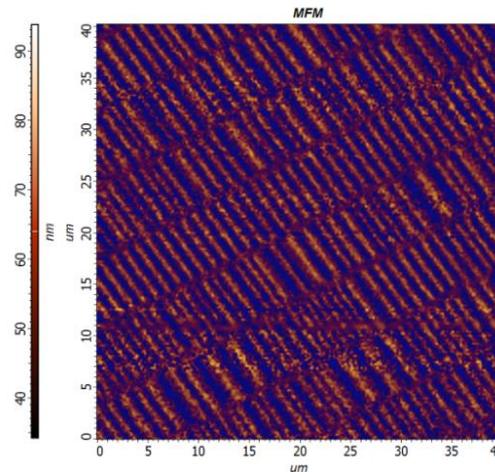
Оба пика находятся на люминесцентном фоне.

Пластина HDD

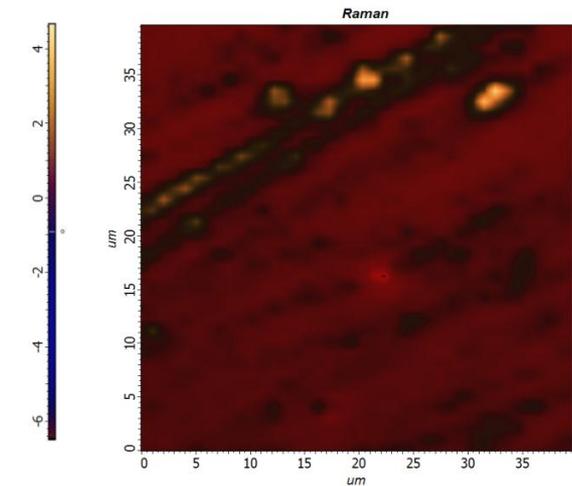
АСМ топография.
Размер дефектов коррозии
~ 1-2 мкм



Магнитная структура
пластины HDD (MFM измерения)



Рамановская микроскопия
(Отношение I_D/I_G)



Отношение I_D/I_G
стремится к нулю
для sp^3 гибридизации

Заключение

Рамановская спектроскопия/микроскопия позволяет:

- Проводить неразрушающие исследования материалов
- Исследовать объекты с высоким пространственным разрешением
- Детектировать изменения в структуре карбоновых материалов
- Изучать физические свойства материалов на субмикронном уровне



Спасибо за внимание!