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

Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Углеродные материалы

Вследствие различных типов гибридизации (*sp3*, *sp2*, *sp*) существует большое число аллотропных модификаций углерода: графит (*sp2*), алмаз (*sp3*), фуллерен (*sp2*), углеродные нанотрубки (*sp2*), графены (*sp2*) и т.п.

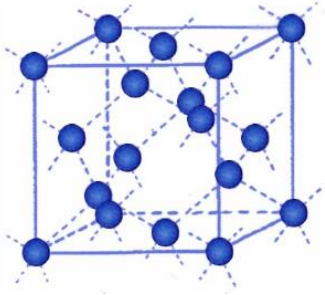
Могут существовать и другие аллотропы углерода!

Возможно синтезировать структуры, содержащие, например, комбинации *sp2* и *sp* или *sp3* и *sp* углероды.

Графдин (Graphdiyne) – новая углеродная структура (*sp2* и *sp* комбинация), предложенная несколько лет назад.

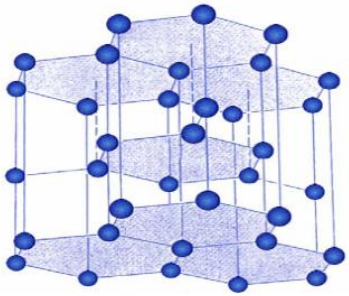
SOL instruments

Алмаз

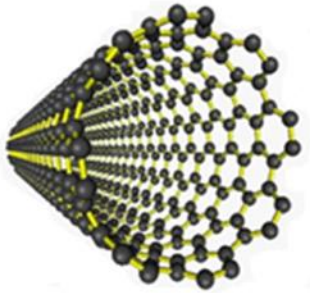


Фуллерен

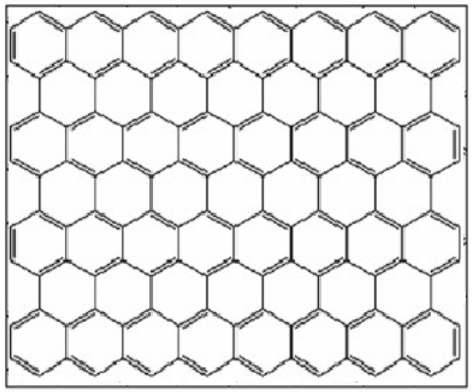
Графит



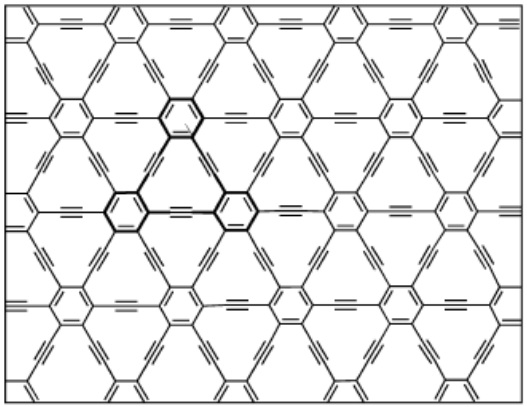
Углеродные нанотрубки



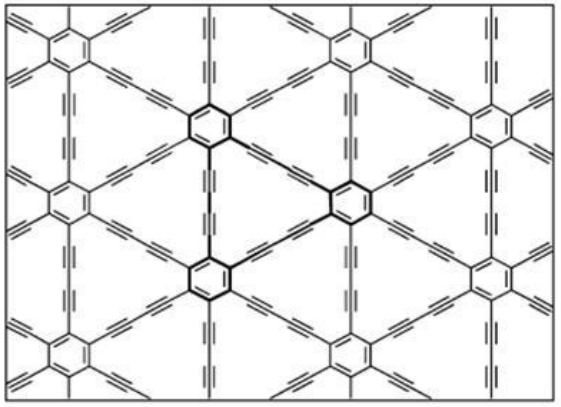
Графен (Graphene)



Графин (GRAPHYNE)

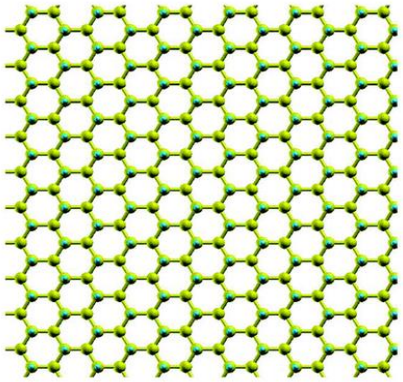


Графдин (GRAPHDIYNE)



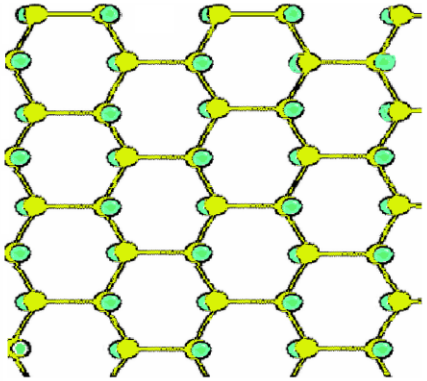
Графон (GRAPHONE)

Графон - частично гидрогенизированный графен



Графан (GRAPHANE)

Графан – полностью гидрогенизированный графен



Чем интересны углеродные материалы?

Графен - кандидат для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах нового поколения, так как он имеет специфические электрические, механические, оптические и химические свойства.

Фуллерен используется в катализе, в качестве добавок в минеральных смазках и т. п.

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

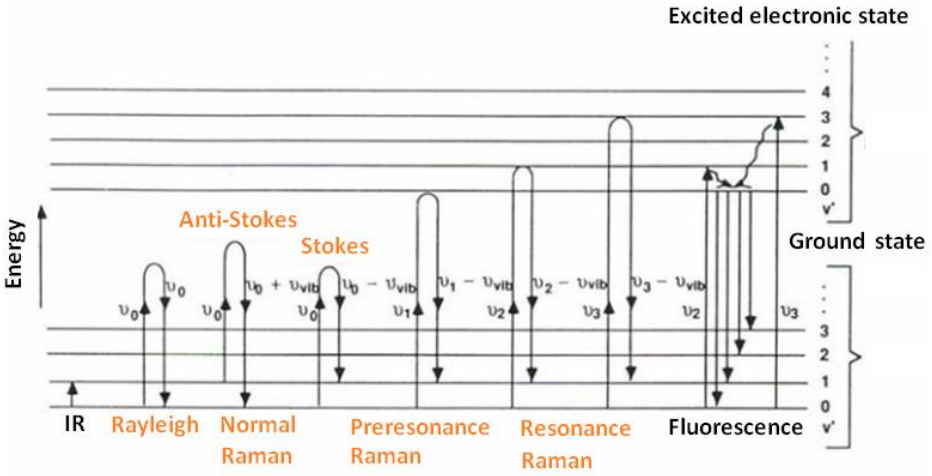
Рамановская спектроскопия	Информация
Позиция пика	Стресс Напряжение Фазовый переход
Поляризация пика	Ориентация кристалла Ориентация полимера Симметрия
Ширина пика	Качество кристалла Степень кристалличности
Интенсивность	Содержание материала Концентрация
Характеристические частоты	Распознавание материала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

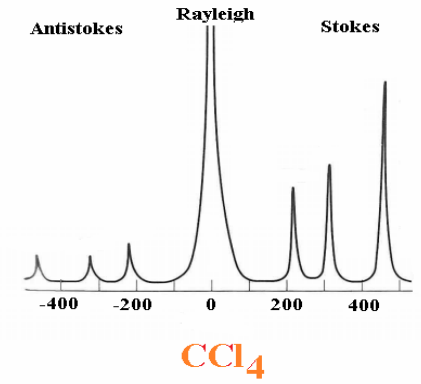
Рамановская спектроскопия. История.

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

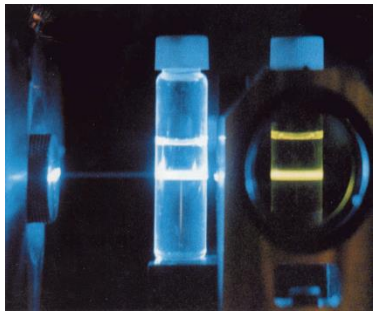
Рамановская спектроскопия базируется на эффекте Рамана.
В 1960-е годы подверглась революционным изменениям после внедрения лазеров.
Во второй половине 1970-х рамановская спектроскопия в комбинации с оптическим микроскопом стала использоваться для микроанализа.
В 1990-х продемонстрирован первый рамановский конфокальный микроскоп.
В 1998 SOLAR TII (SOL Instruments), Tokyo Instruments (TII) и NT-MDT совместно разработали 3D сканирующий рамановский конфокальный микроскоп (Nanofinder).

Взаимодействие фотонов и молекул





Рамановское рассеяние можно визуально наблюдать через фильтр, освещая кювету с циклогексаном аргоновым лазером (488.0 нм).

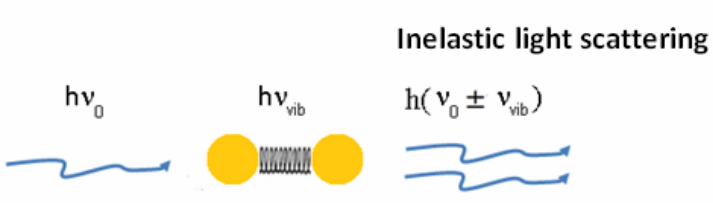


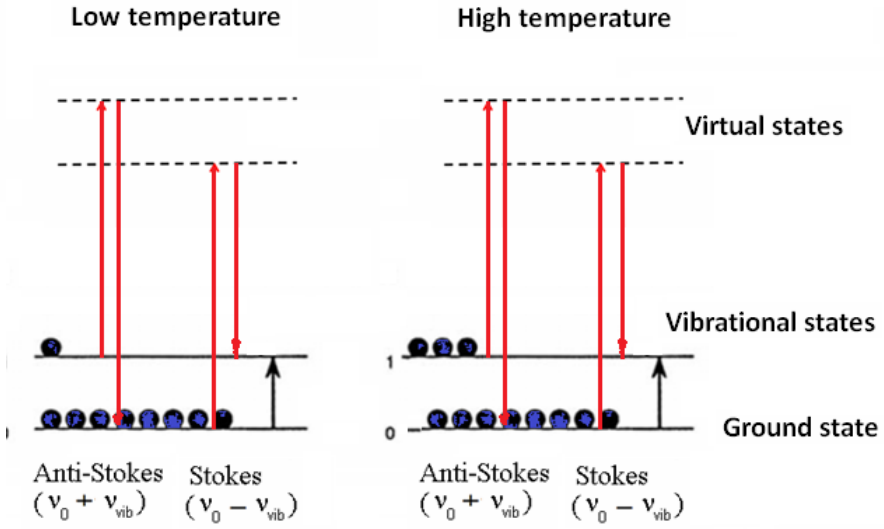
Рэлеевское рассеяние
Рассеянные и падающие фотоны имеют одинаковую энергию.

Стоксовое рассеяние
Рассеянные фотоны имеют меньшую энергию, чем падающие.

Анти-стоксовое рассеяние
Рассеянные фотоны имеет большую энергию, чем падающие.

Стоксовое и анти-стоксовое рассеяние. Соотношение интенсивностей





Рамановская интенсивность

$$I = K\,P\,\alpha^2(\nu_0 \pm \nu_{vib})^4$$

K – constant

P - laser power

α- polarizability

(1 из 10^8 фотонов!)

Рамановский сигнал пропорционален $1/\lambda^4$. Более короткие длины волн дают более сильные рамановские сигналы.

Вследствие больцмановского распределения молекул:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu_{vib}}{\nu_0 + \nu_{vib}}\right)^4 \exp\left[\frac{h\ \nu_{vib}}{kT}\right]$$

SOL instruments

Confotec family

Confotec MR150

Confotec MR350

Confotec MR520

Confotec NR500

Confotec CARS

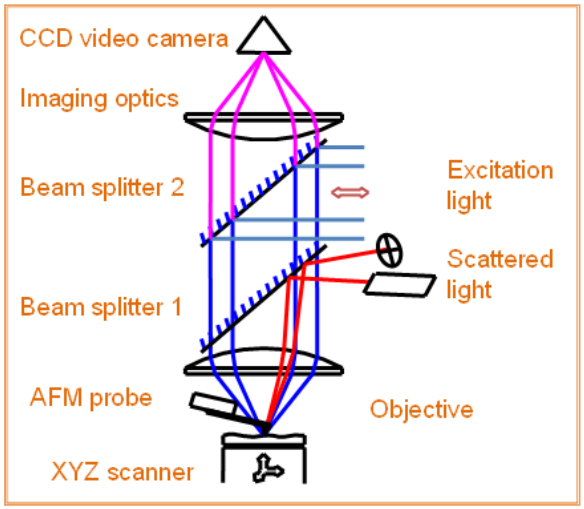
www.solinstruments.com

3D рамановский конфокальный микроскоп Confotec™

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

www.solinstruments.com

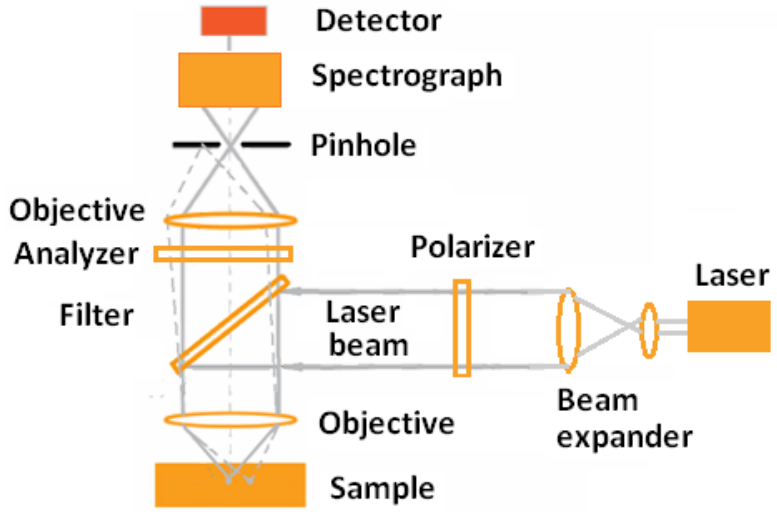
Рамановская система с NT-MDT ACM

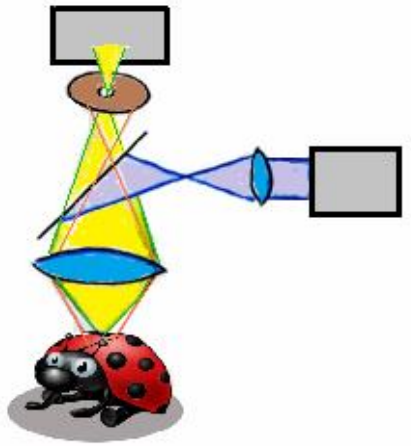


Рамановская конфокальная микроскопия. Принцип.

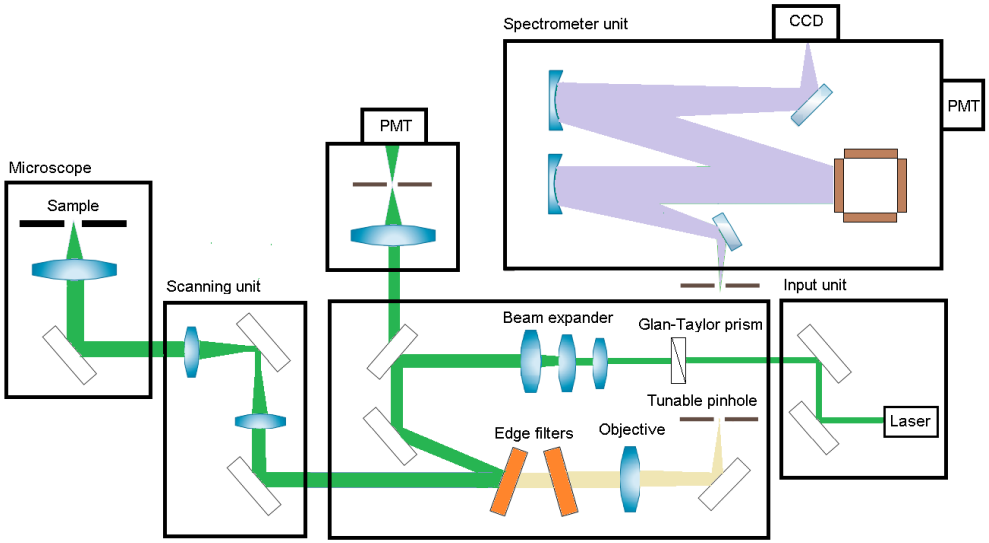
Апертурная диафрагма (пинхол) отсекает рассеянный свет, идущий от внефокальных точек.

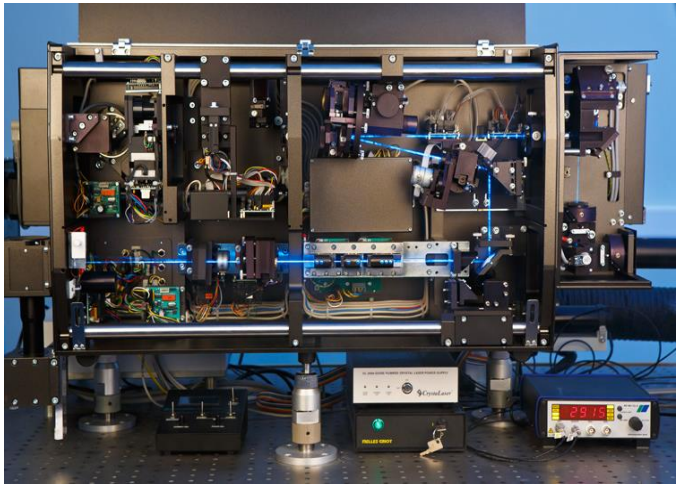
Подходящий источник света и эффективная система регистрации необходимы для рамановских измерений.





3D рамановский конфокальный микроскоп Confotec™



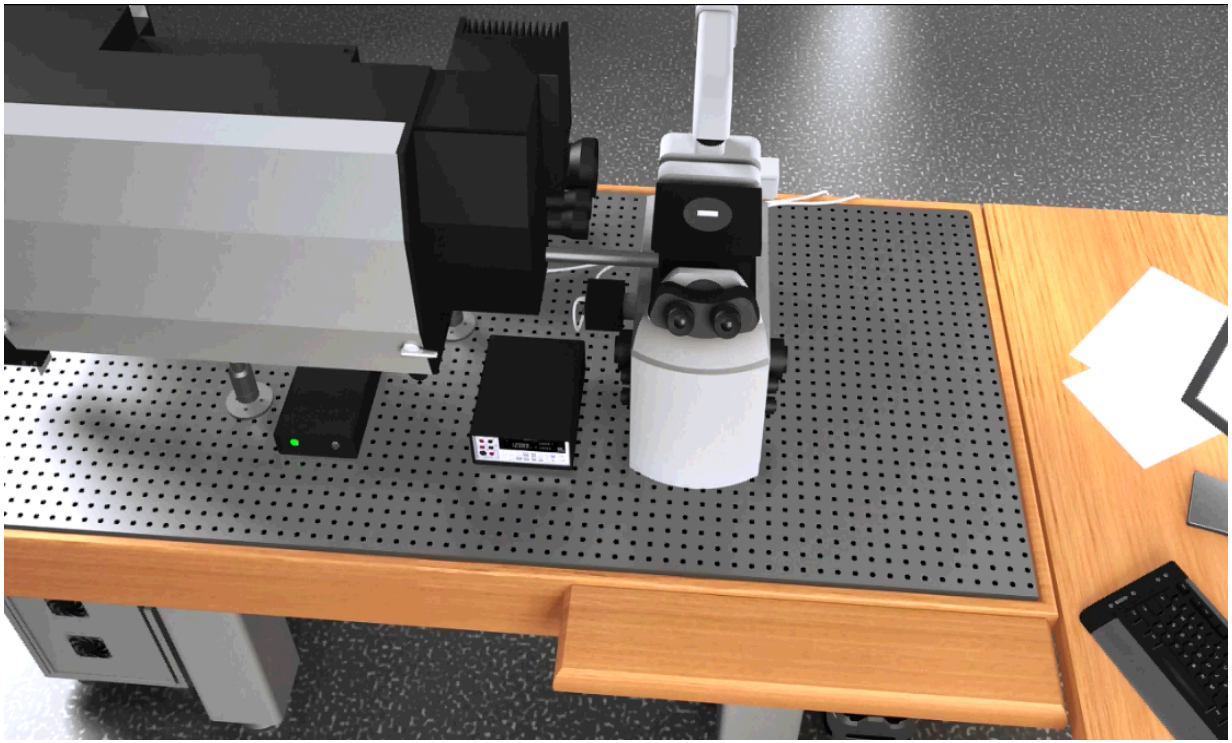


Упрощенная схема рамановской системы Confotec NR500 (SOL instruments)

www.solinstruments.com

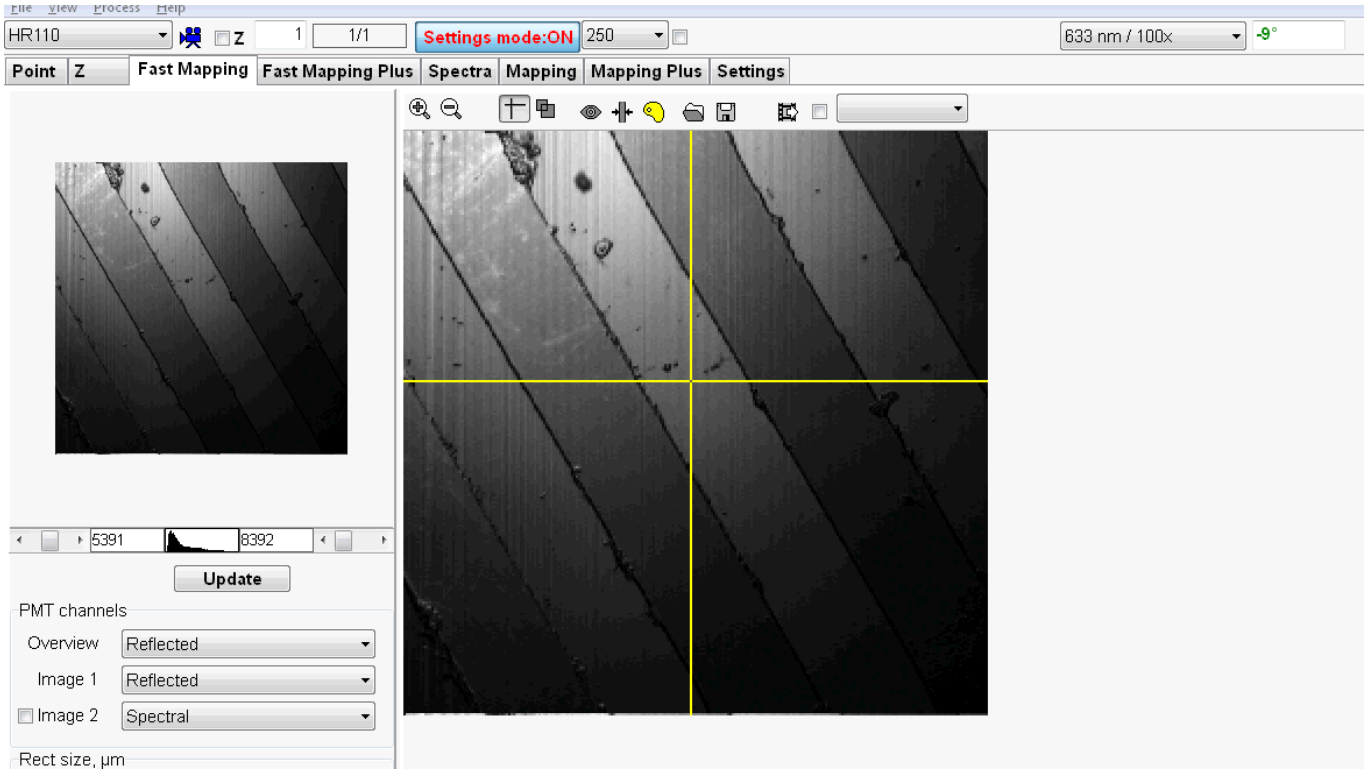
SOL instruments

3D рамановский конфокальный микроскоп Confotec™



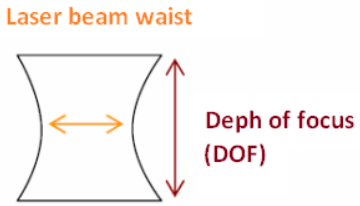
www.solinstruments.com

Высокоскорпостное получение рамановских изображений образца



Пространственное разрешение

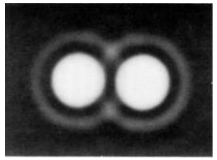
Конфокальный сигнал собирается только с дифракционно-ограниченного объема:



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 Рэлея)



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

Аксиальное разрешение (Z)

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

(n – показатель преломления среды)

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

Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

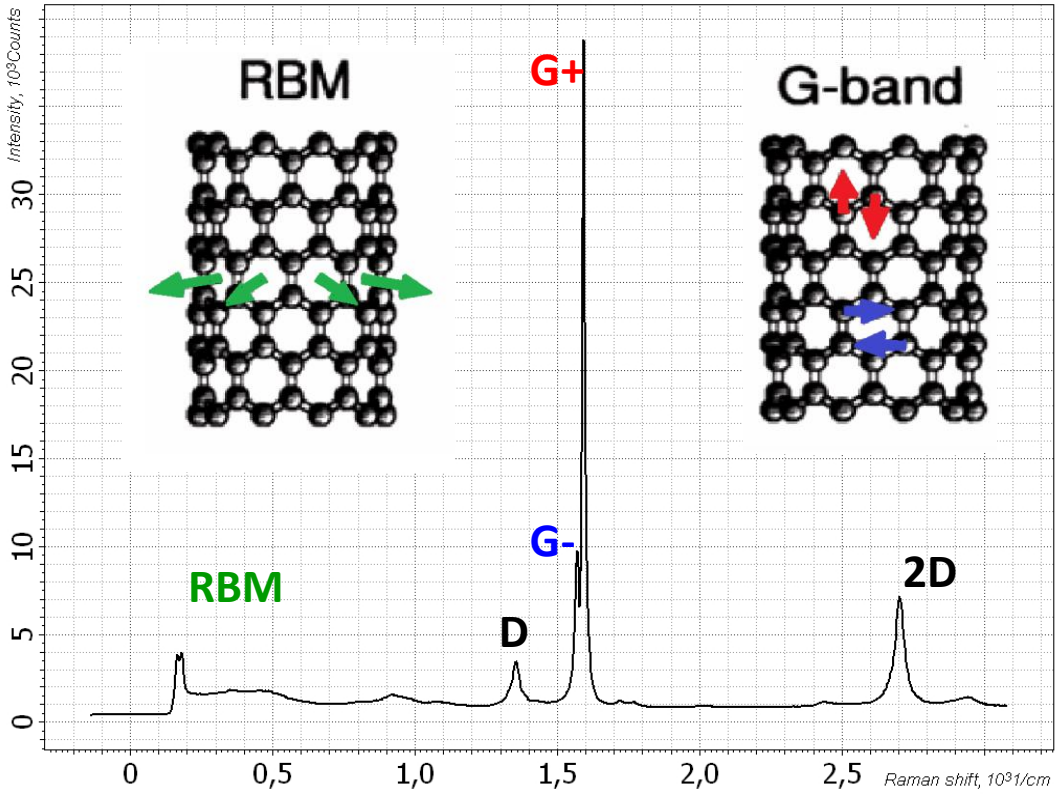
Углеродные нанотрубки

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.

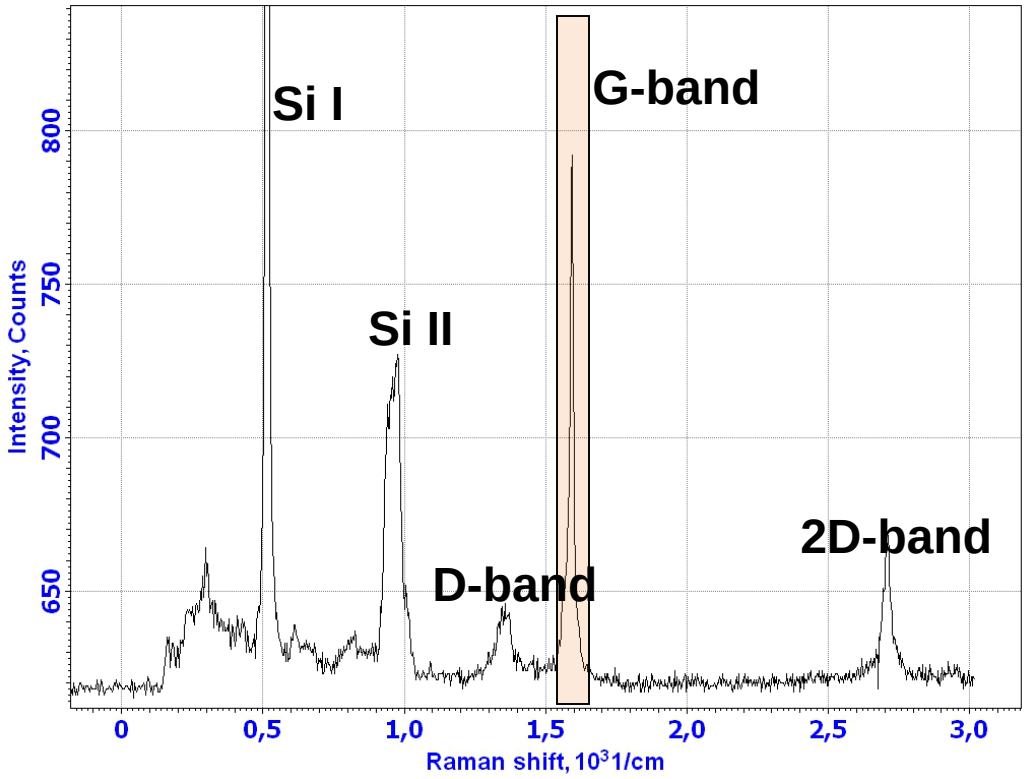


D-пик ассоциируется с дефектами в структуре нанотрубки.
Больше дефектов в структуре – более интенсивный пик.

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

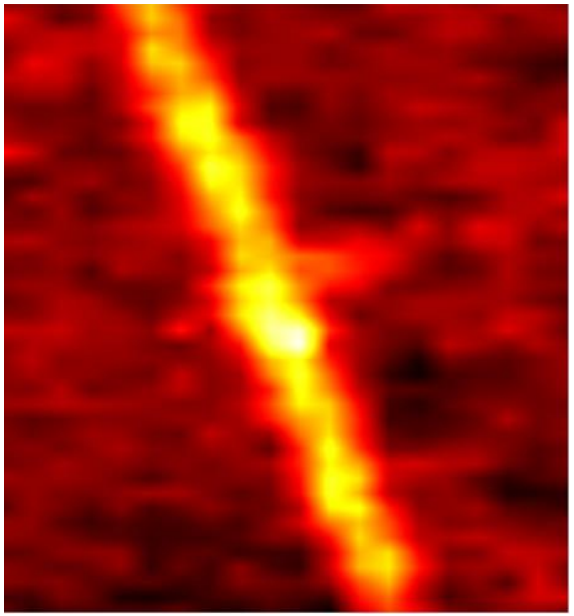
RBM пик соответствует радиальным колебаниям (radial breathing mode).

Одностенные углеродные нанотрубки (SWCN) на кремниевой подложке



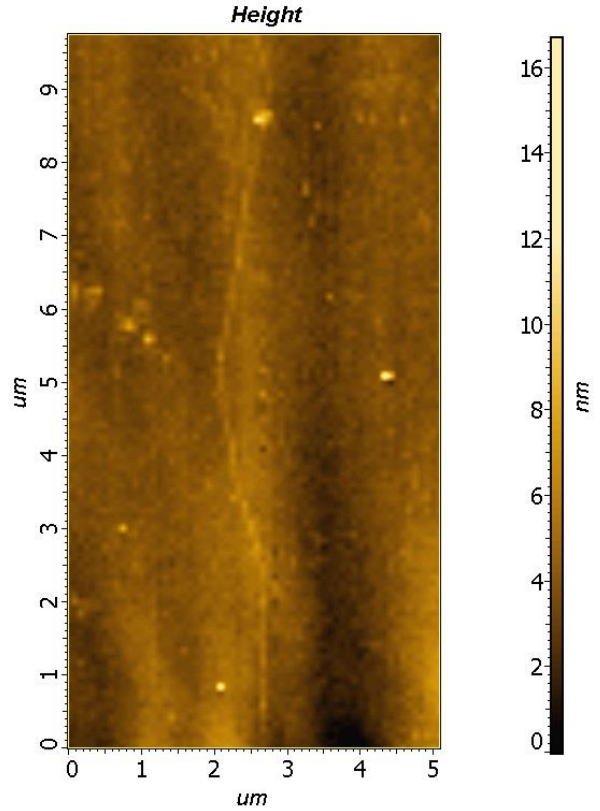
Рамановское изображение

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

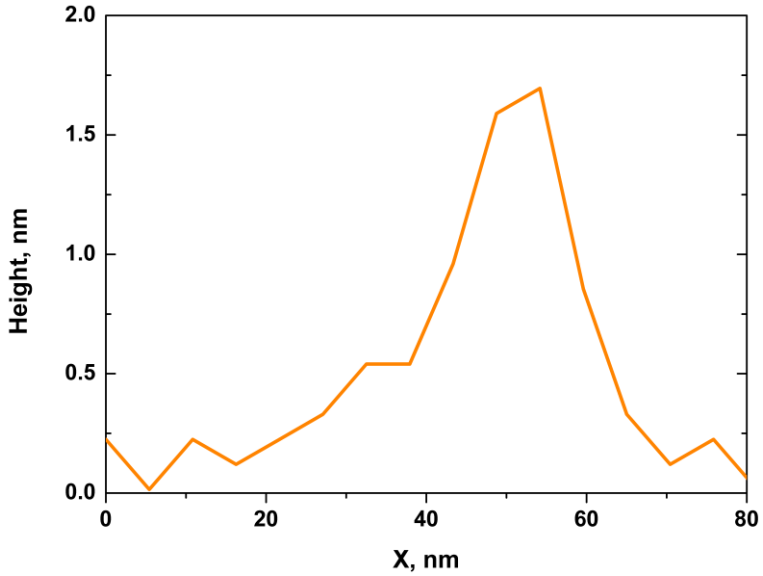


Углеродные нанотрубки в изогнутом состоянии

АСМ топография
(NT-MDT NTEGRA Prima)



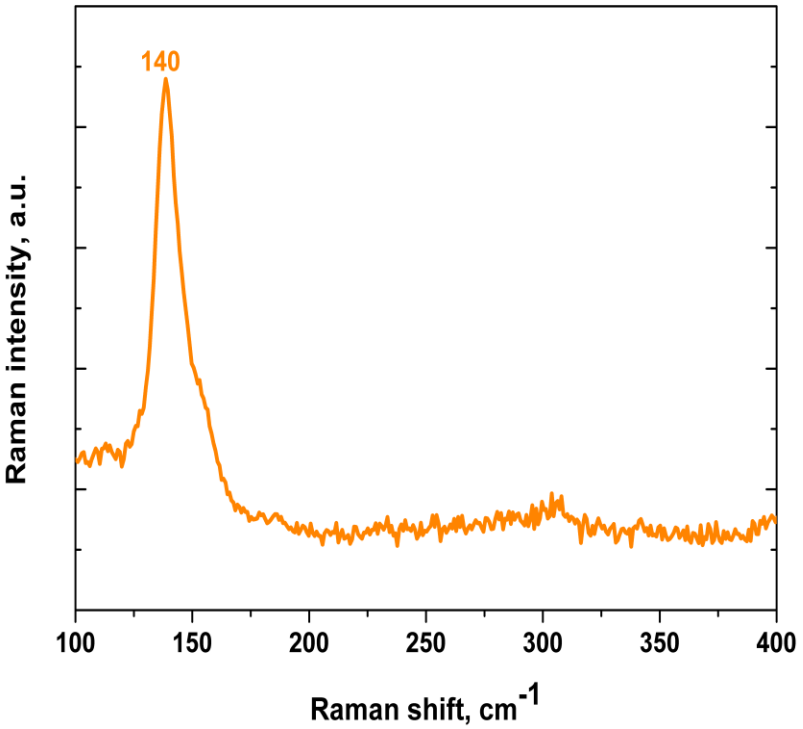
Диаметр нанотрубки:



Диаметр ~ 1.7 нм

Рамановская спектроскопия изогнутой нанотрубки (RBM колебание)

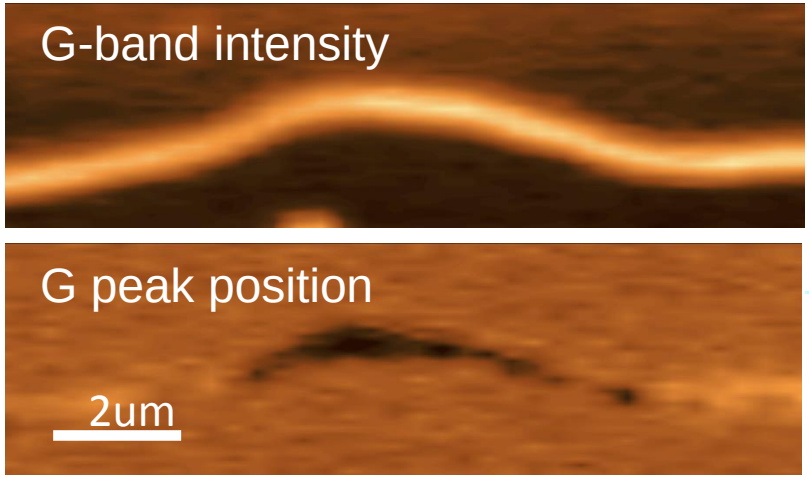
RBM мода чувствительна к диаметру углеродной нанотрубки.

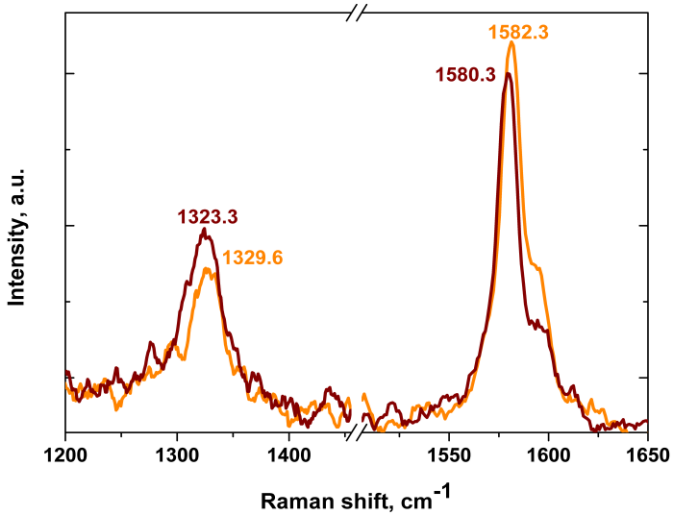


$$\nu_{RBM}\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{223.5}{d_t\,(\mathrm{nm})} + 12.5$$

Диаметр нанотрубки ~1.75 nm

Рамановская спектроскопия изогнутой углеродной трубки (G и D моды)





(Светлые тона соответствуют более высокой частоте)

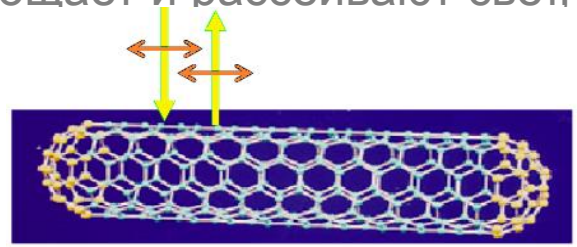
G-пик чувствителен к напряжениям в локальной структуре углеродных трубок. Напряжения могут появиться вследствие изгиба.

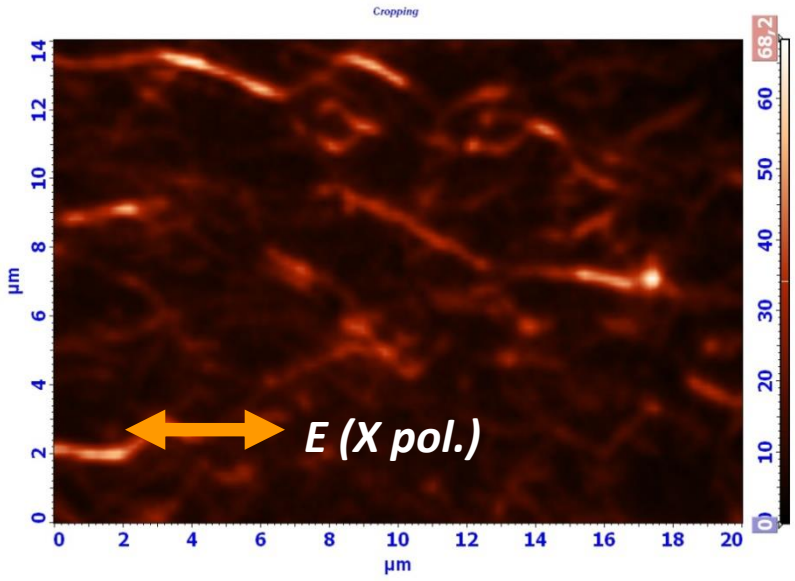
В местах наибольшей кривизны наблюдается уменьшение частоты колебаний G-моды. Такой сдвиг частоты соответствует деформациям растяжения.

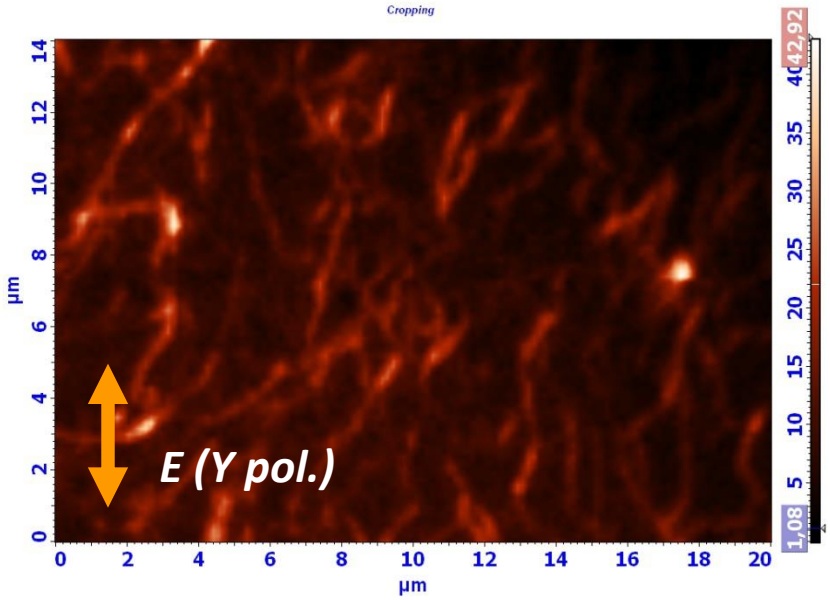
Дополнительно в месте наибольшей кривизны трубки наблюдается увеличение интенсивности D-пика.

Анализ поляризации G-пика в углеродных нанотрубках

Нанотрубки поглощает и рассеивают свет, поляризованный вдоль оси.







Содержание

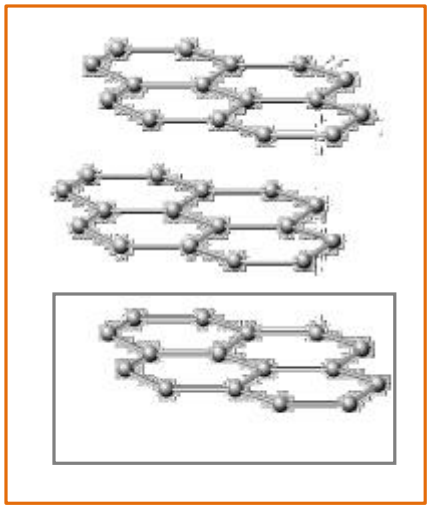
- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Свойства графена

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

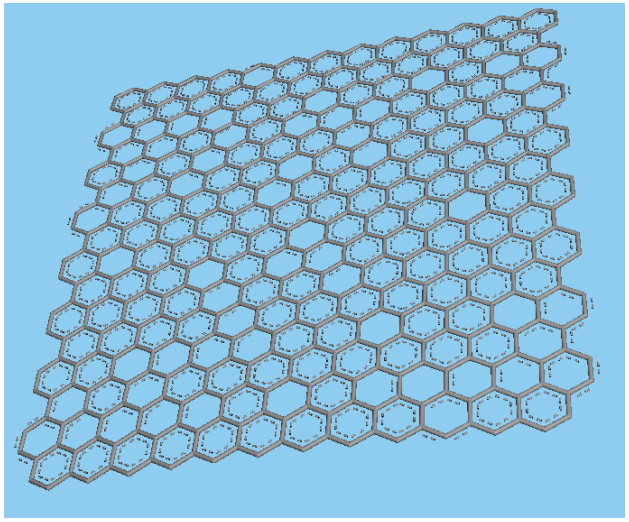
Получение графена

- Прочные связи в отдельных слоях
- Слабое связывание слоев (могут легко отделяться)



Графит

Графен

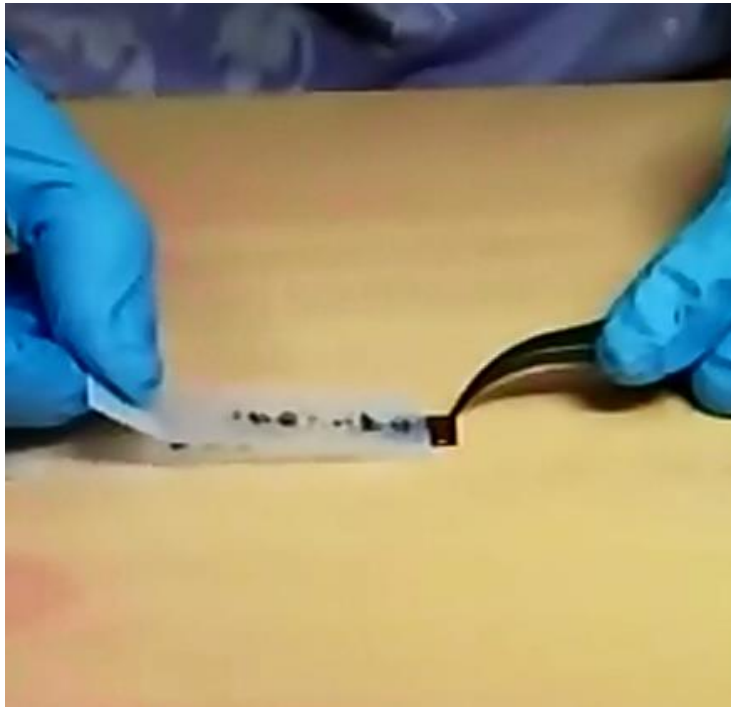


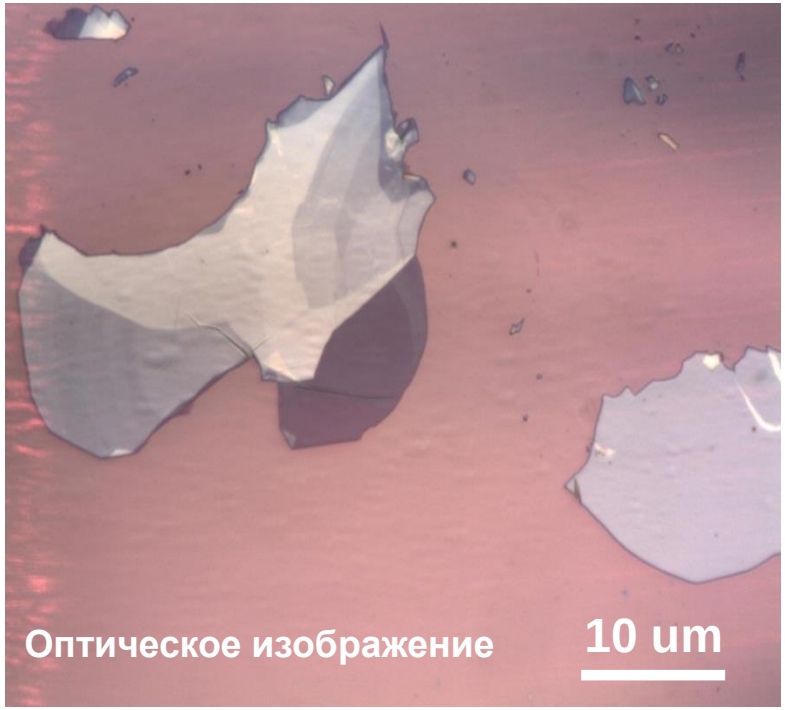
Очень тонкие графитовые слои являются графенами!

SOL instruments

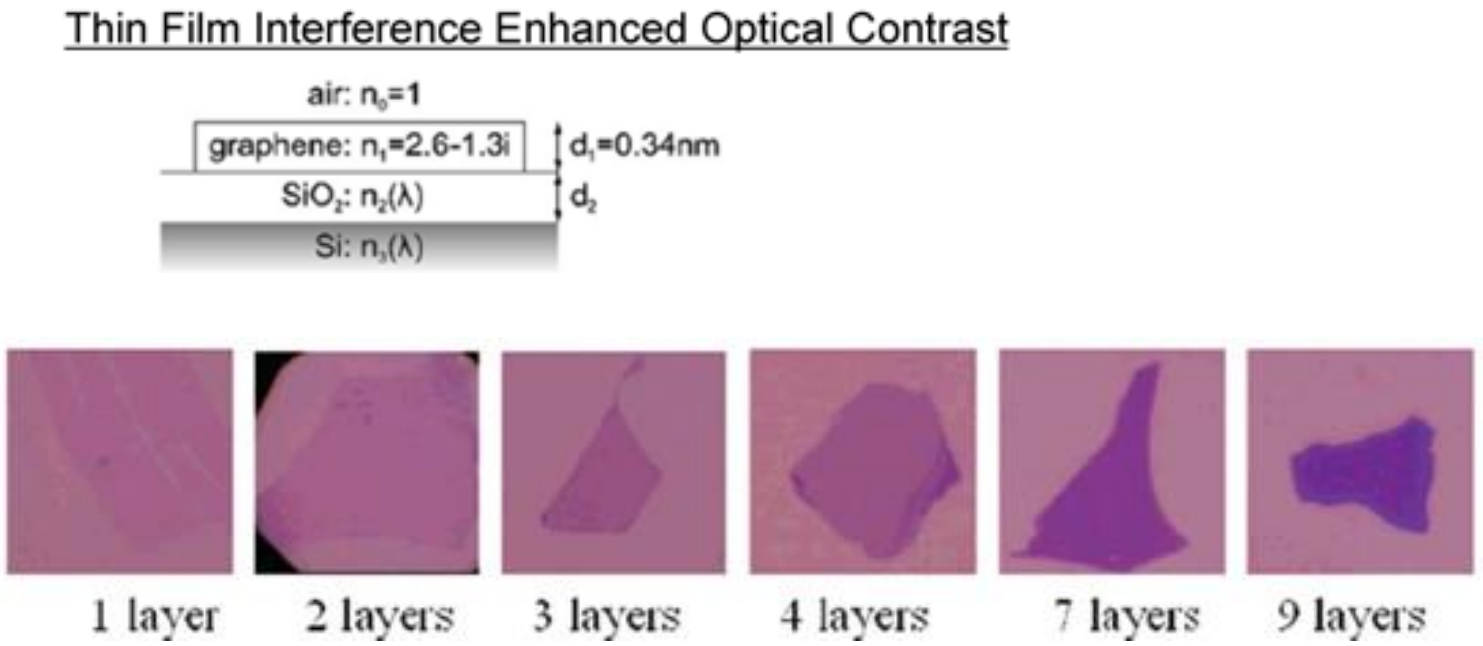
Получение графена

Графеновые образцы получены расслоением графита. Тонкие слои перенесены на подложку (Si/SiO_2 или золотую фольгу).



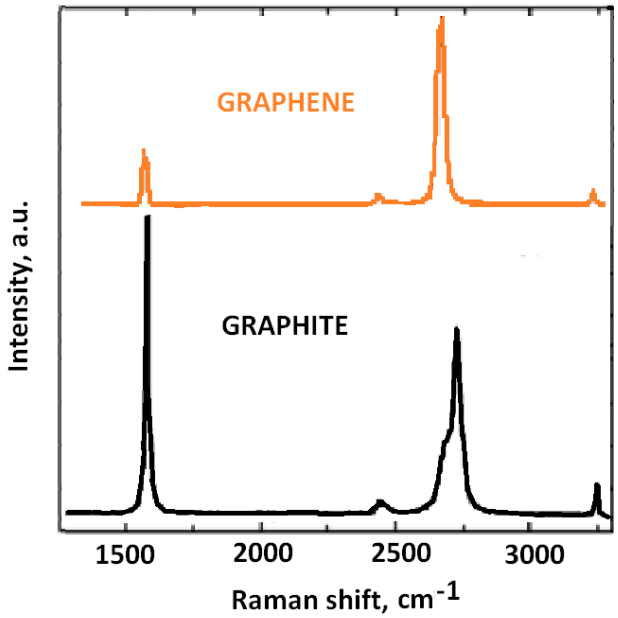


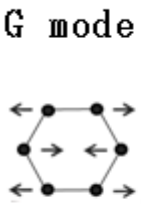
Графеновые чешуйки прозрачны и изменяют свой цвет в соответствии с толщиной.

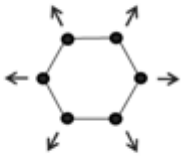


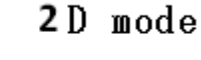
Z. H. Ni, Graphene Thickness Determination Using Reflection And Contrast Spectroscopy, Nano Letters, 2007, Vol. 7, No. 9.

Рамановская спектроскопия графена







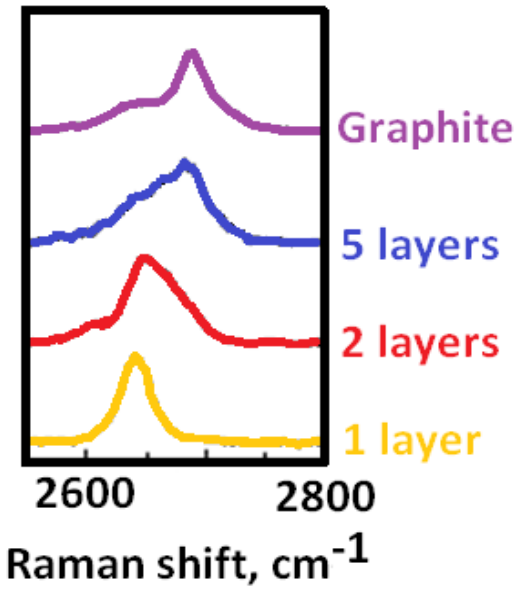


1580 см$^{-1}$ 1360 см$^{-1}$ 2700 -2745 см$^{-1}$

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

Рамановская спектроскопия графена (2D мода)

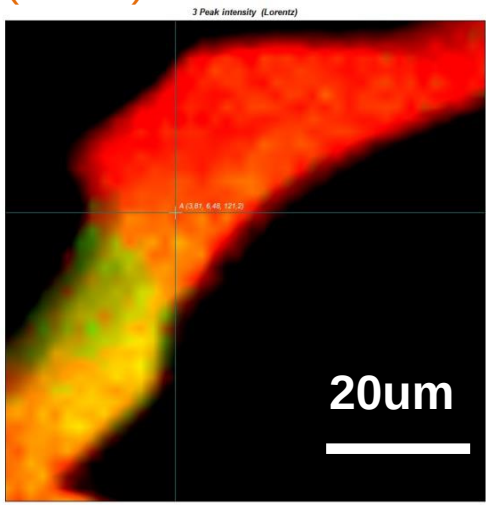
Изменение позиции 2D-пика и формы полосы при изменении числа графеновых слоев (λ=633 nm) :



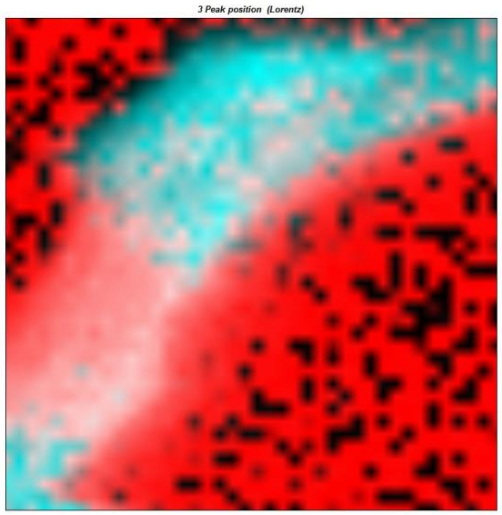
Контур линии и позиция 2D-пика чувствительны к числу слоев.

Графеновые слои

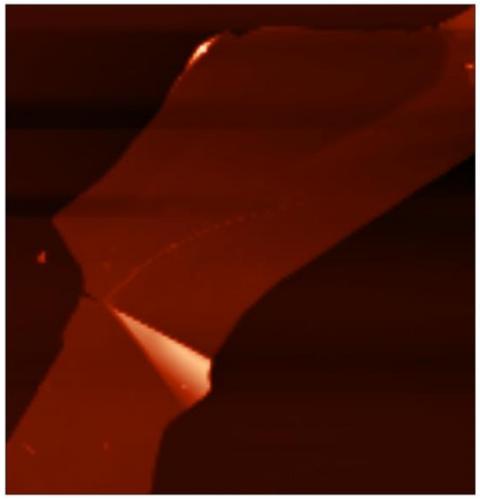
Рамановская интенсивность (G-пик)



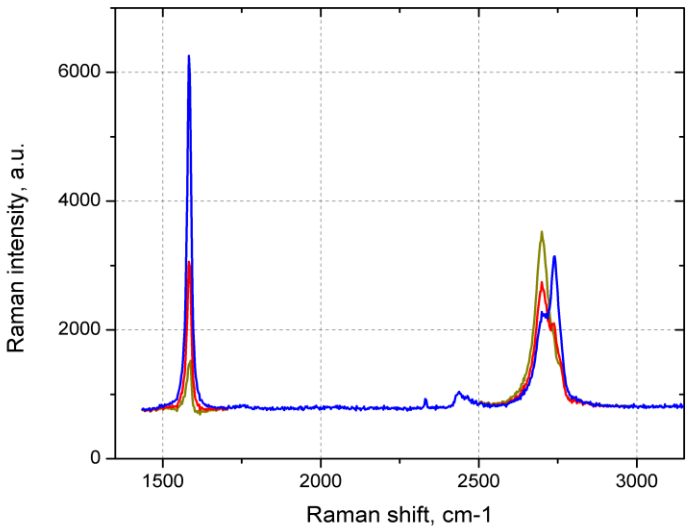
Позиция 2D пика



АСМ (топография)

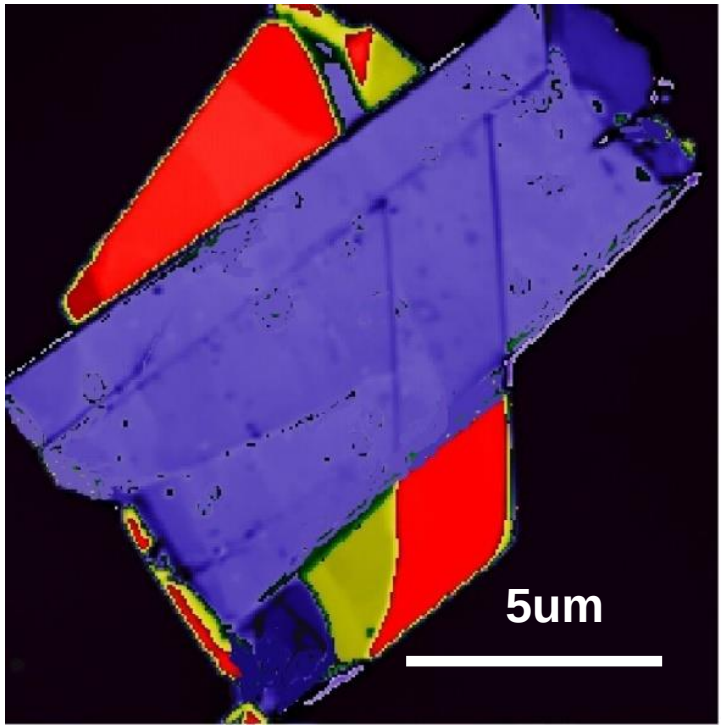


Рамановская спектроскопия графеновых слоев

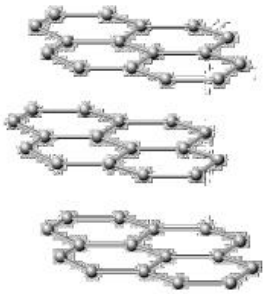


Одинарный слой
2 слоя
3 слоя и более

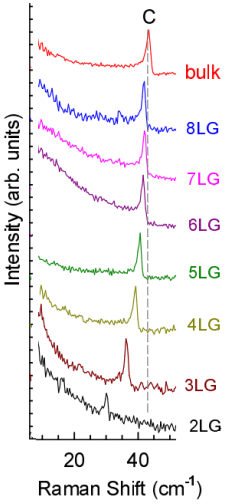
Рамановское изображение
(интенсивность G-пика)

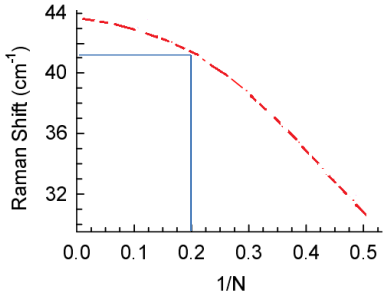


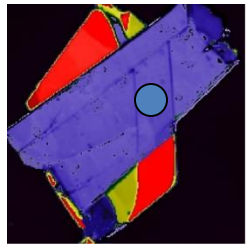
C-band

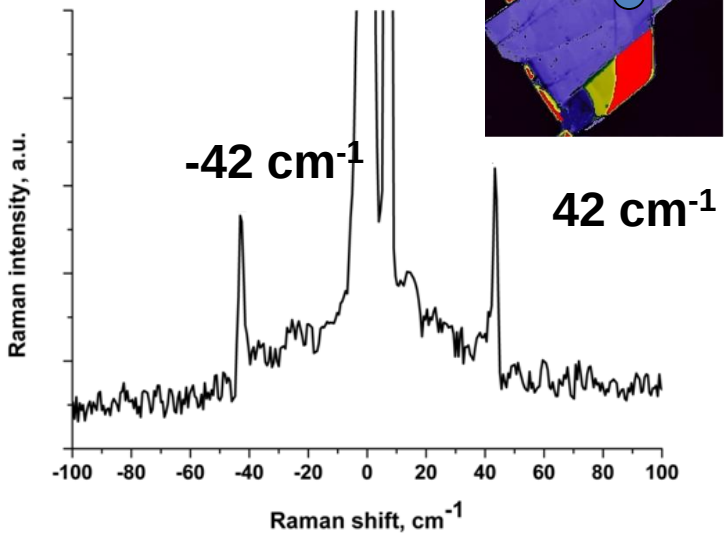


Рамановское колебание, соответствующее сдвигам слоев друг относительно друга (C-band), наблюдается между 44 cm^{-1} (в объемном графене) и 32 cm^{-1} (в двухслойном графене).



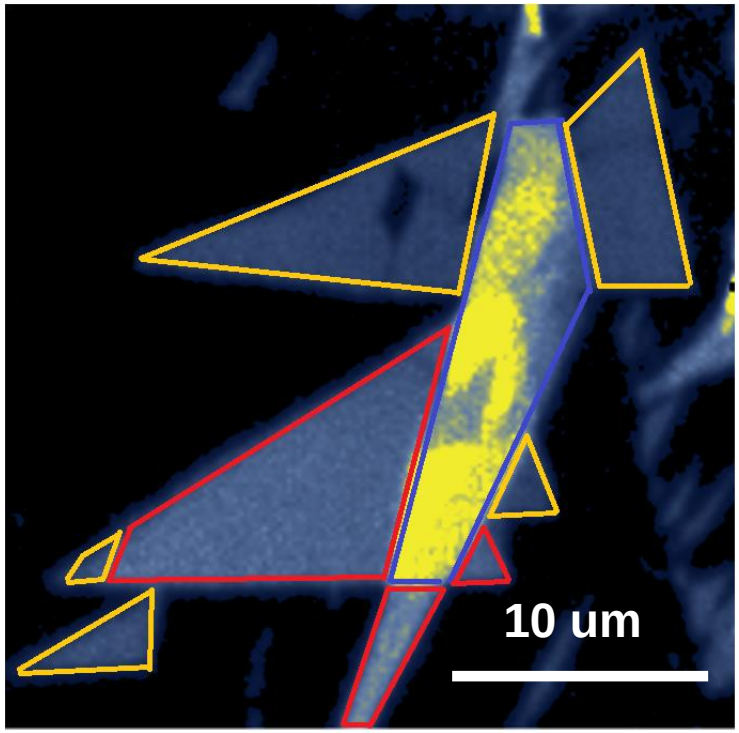


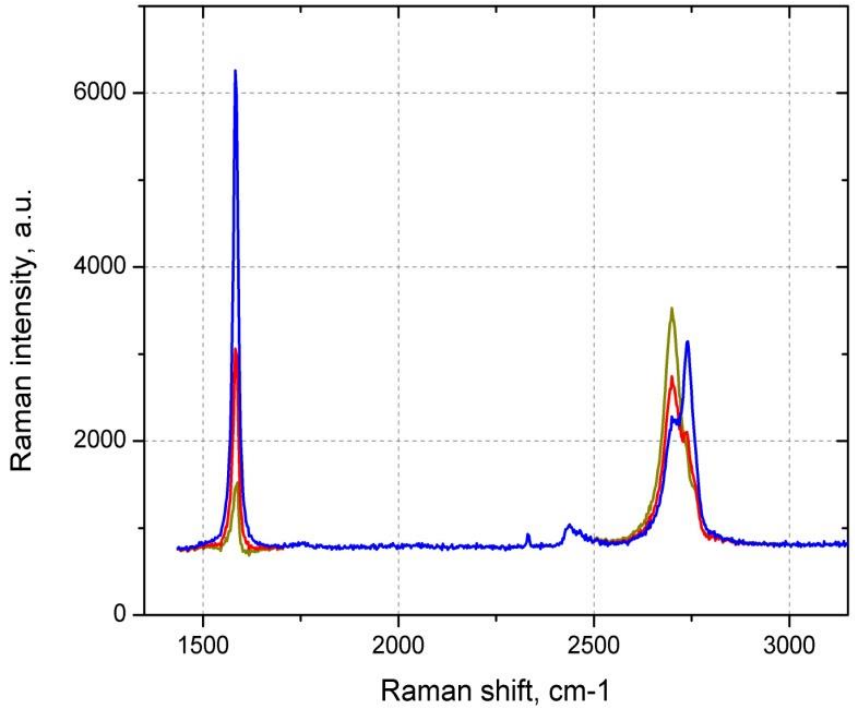




P.H. Tan, The shear mode of multi-layer graphene

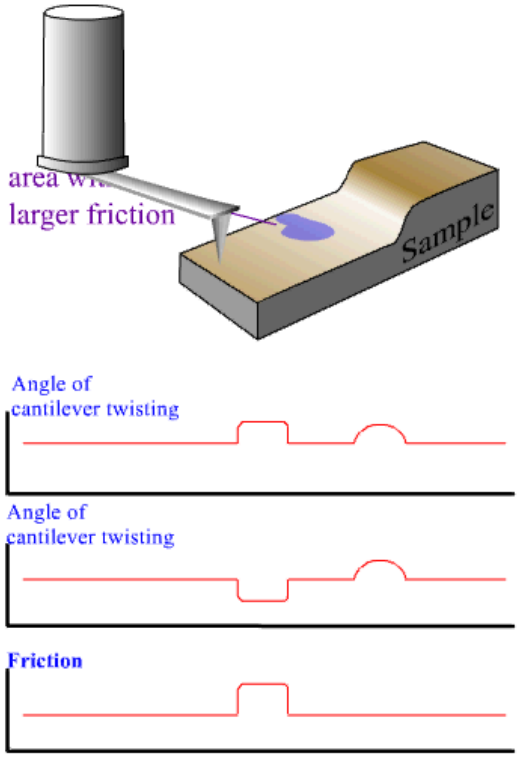
Рамановское изображение графена (позиция 2D пика)





Одинарный слой
2 слоя
3 слоя и более

Метод Латеральных Сил (Lateral Force Mode)

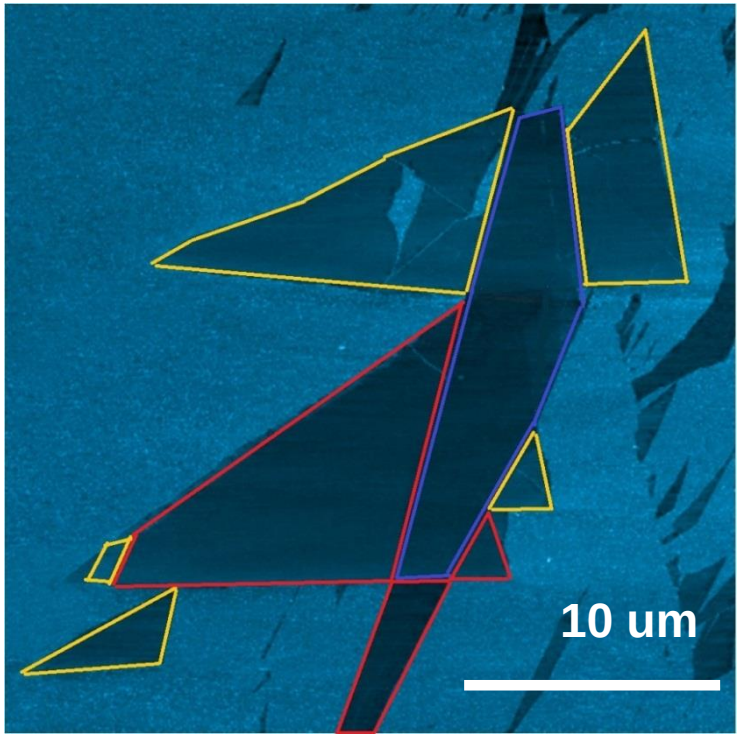


LFM mode позволяет различать области с различными фрикционными характеристиками.

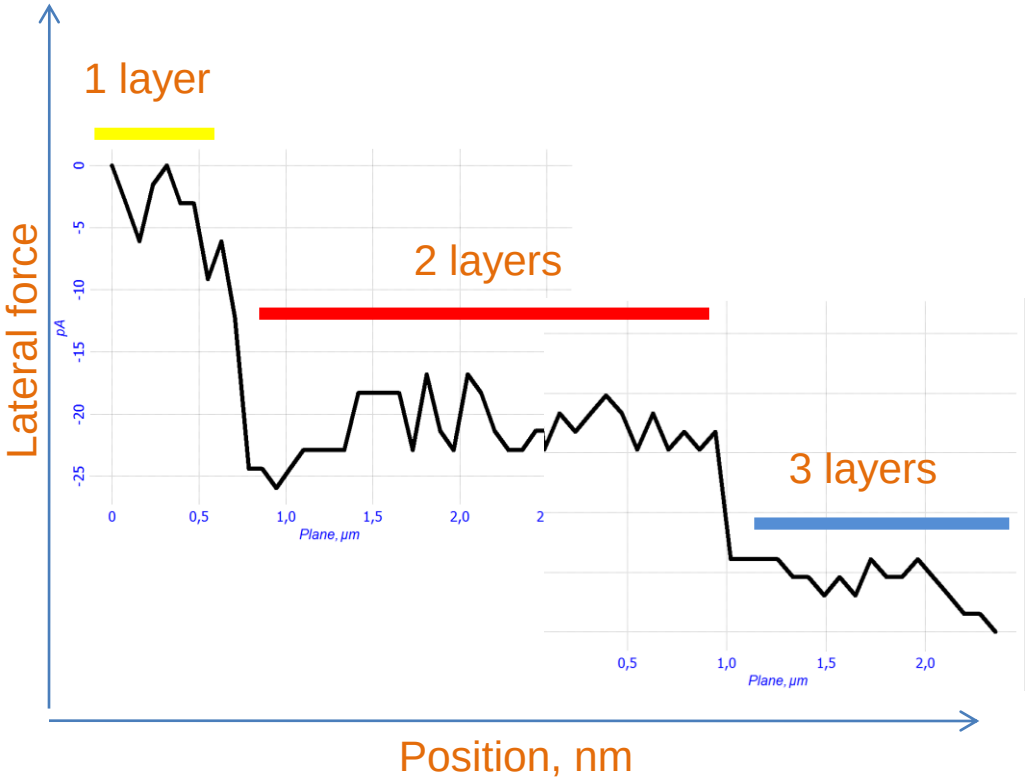
При сканировании в Constant Force mode появляется поперечный изгиб кантилевера ACM. Торсионный угол пропорционален боковой (поперечной) силы.

SOL instruments

Метод Латеральных Сил



(P. Dorozhkin, NT-MDT)



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

Кельвин-Зондовая Силовая Микроскопия (Kelvin Probe Microscopy, KPM)

KPM используется для измерений контактной разности потенциалов между зондом и образцом.

На первом проходе измеряется рельеф поверхности образца.

Во время второго прохода зонд поднимается на некоторое расстояние над поверхностью и на него подается электрическое напряжение $V_{tip}=V_{dc} + V_{ac} \sin(wt)$. Результирующая емкостная сила между зондом и поверхностью

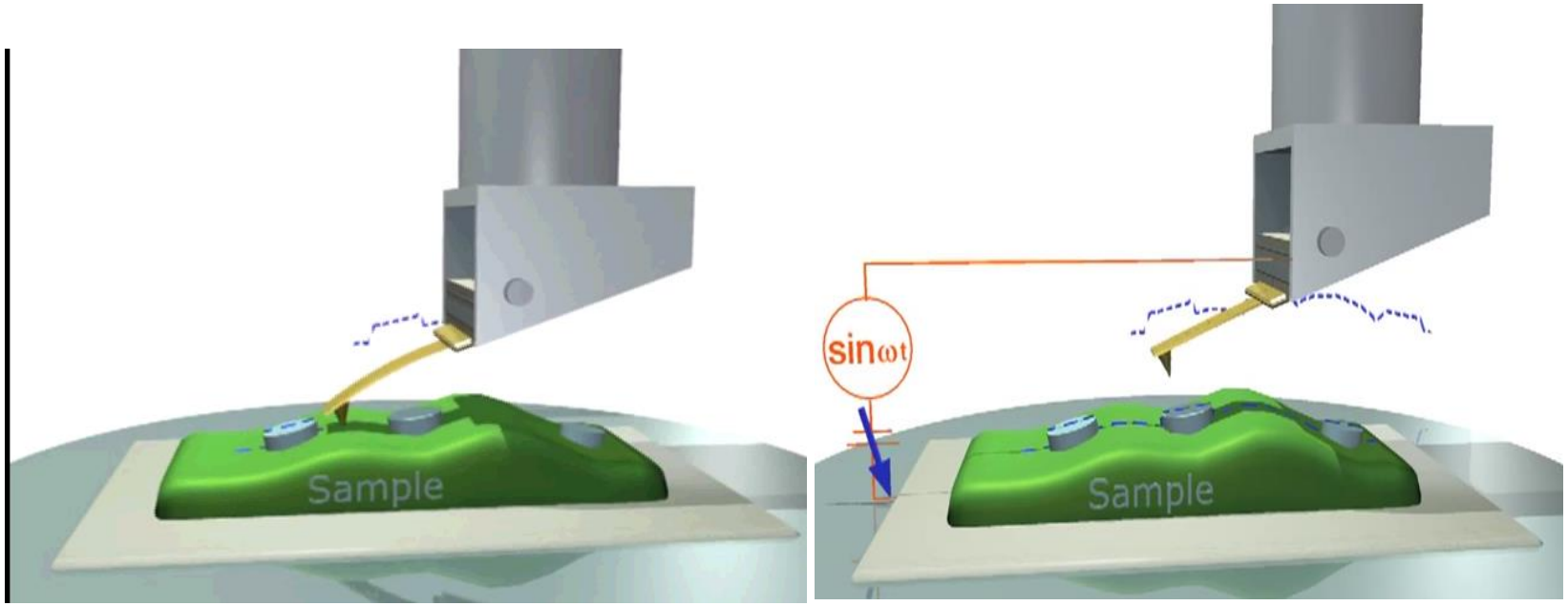
$$F_{cap} = (1/2)\,(V_{tip} - \Phi(x))^2 (dC/dz)$$

$$F_{cap\ w} = (dC/dz)\,(V_{dc} - \Phi(x))\,V_{ac} \sin(wt)$$

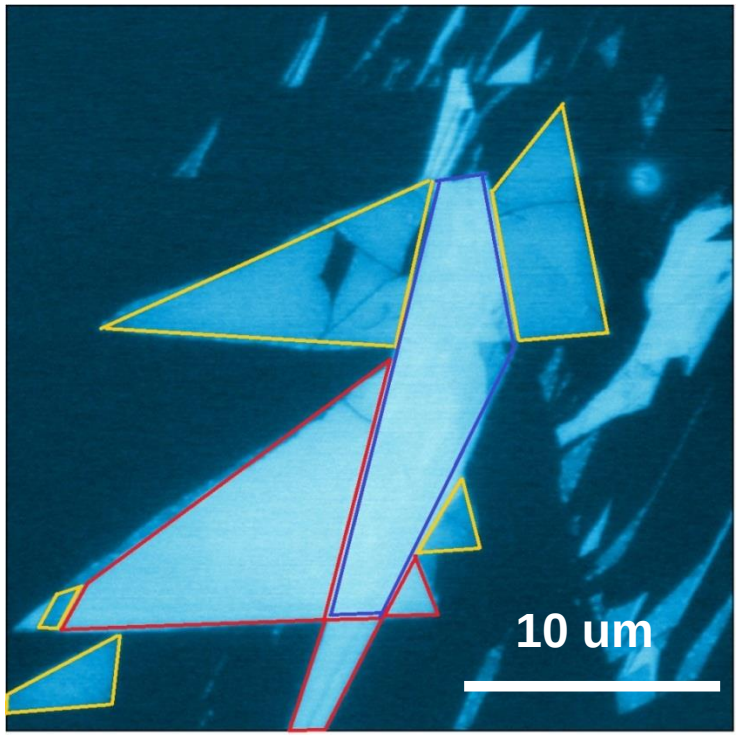
Первая гармоника силы

При сканировании система обратной связи изменяет потенциал V_{dc} пока первая гармоника колебаний кантилевера не исчезнет, т.е. пока V_{dc} не станет равной локальной величине поверхностного потенциала Φ(x).

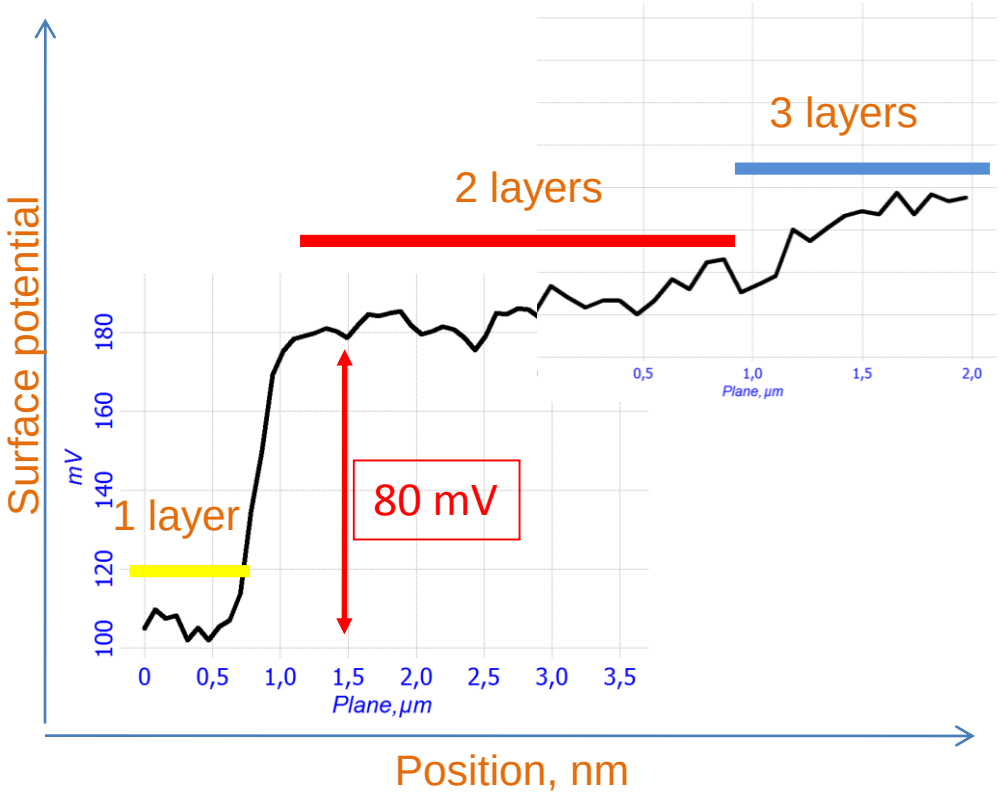
Кельвин-Зондовая Силовая Микроскопия



Кельвин-Зондовая Силовая Микроскопия: Поверхностный потенциал



(P. Dorozhkin, NT-MDT)



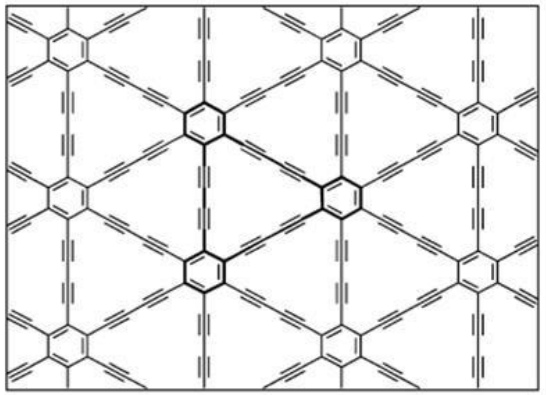
Поверхностный потенциал возрастает с ростом числа слоев графена.
Разность поверхностных потенциалов между одинарным и двойным слоями составляет 80 mV, между двойным и тройным - 20 mV.

Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Графдин (Graphdiyne)

Graphdiyne – новый молекулярный аллотроп углерода.



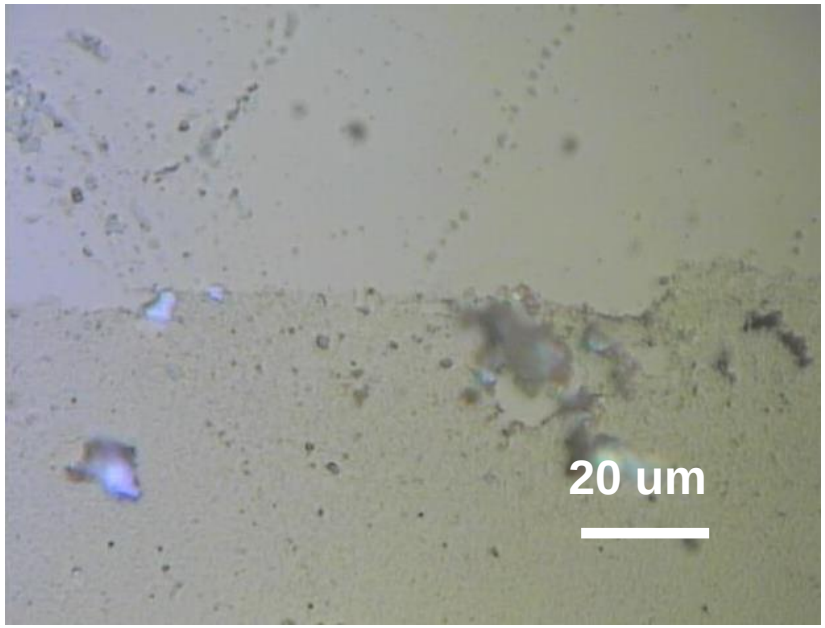
Guoxing Li, Yuliang Li, Huibiao Liu,
Yanbing Guo, Yongjun Li and Daoben Zhu,
Chem. Commun., 2010, 46, 3256.

Свойства графдина

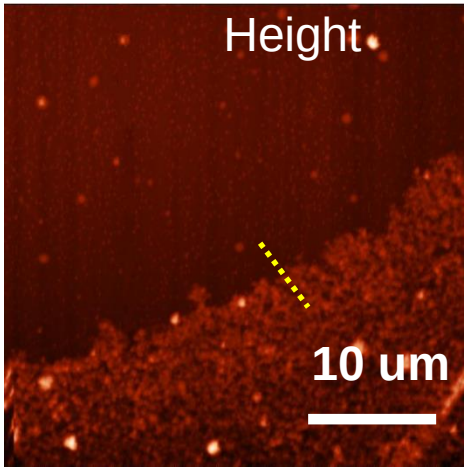
- Химическая стабильность
- Высокая электропроводность
- Низкая теплопроводность
- Значительный коэффициент Зеебека (Эффект Зеебека также иногда называют просто термоэлектрическим эффектом – возникновение ЭДС в замкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных разнородных проводников, контакты между которыми находятся при различных температурах)
- и т.д.

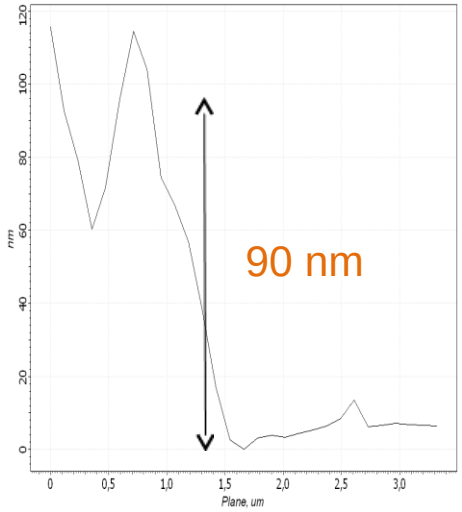
Пленка графдина

Оптическое изображение



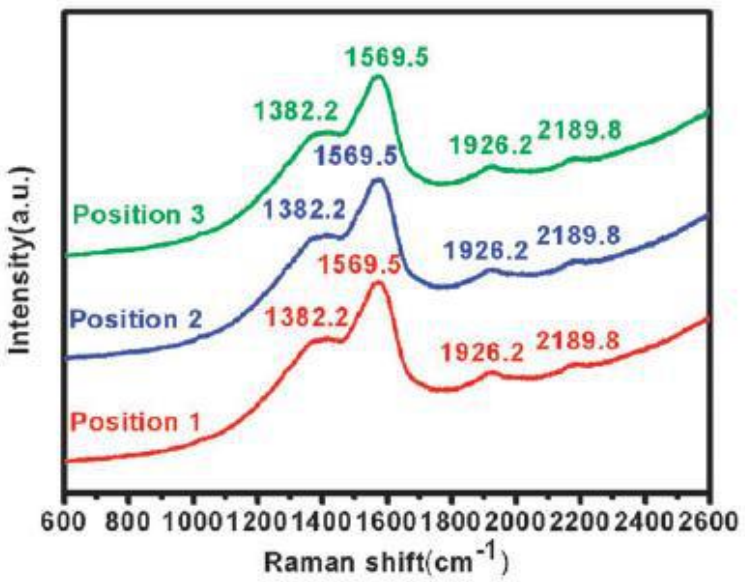
АСМ топография





Толщина пленки ~90 nm

Рамановские спектры графдина



Пик 1569.5 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям в ароматических кольцах (sp2 углероды). Пик 1382.2 $см^{-1}$ относится к дыхательным колебаниям углеродов в ароматических кольцах. Полосы 2189.8 $см^{-1}$ и 1926.2 $см^{-1}$ относятся к колебаниям сопряженных связей (–C≡C–C ≡ C–).
Отношение интенсивностей пиков 1382.2 $см^{-1}$ и 1569.5 $см^{-1}$ составляет 0.73. Данный факт указывает на высокую упорядоченность и малое содержание дефектов в пленке графдина.

Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Свойства графита

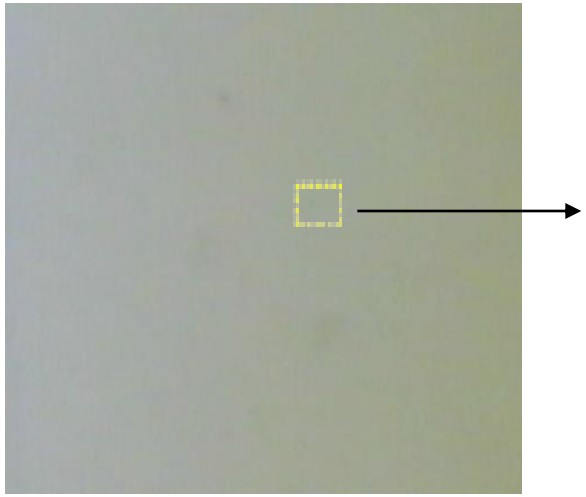
- Высокая термическая стабильность
- Высокая электрическая проводимость

Применение графита

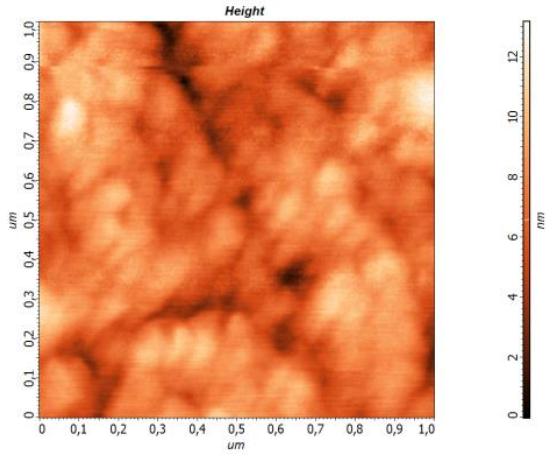
- Графит широко используется для изготовления анодов батарей
- Карандаши (способность оставлять следы на бумаге)
- Добавки к смазочным материалам
- Регулятор нейтронов
- и т. д.

Микрокристаллический (аморфный) графит

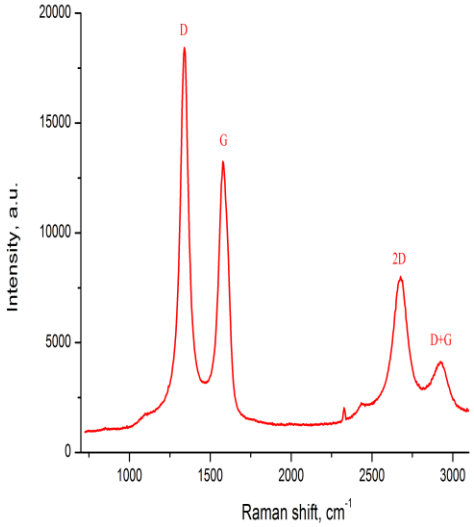
Оптическое изображение



АСМ топография

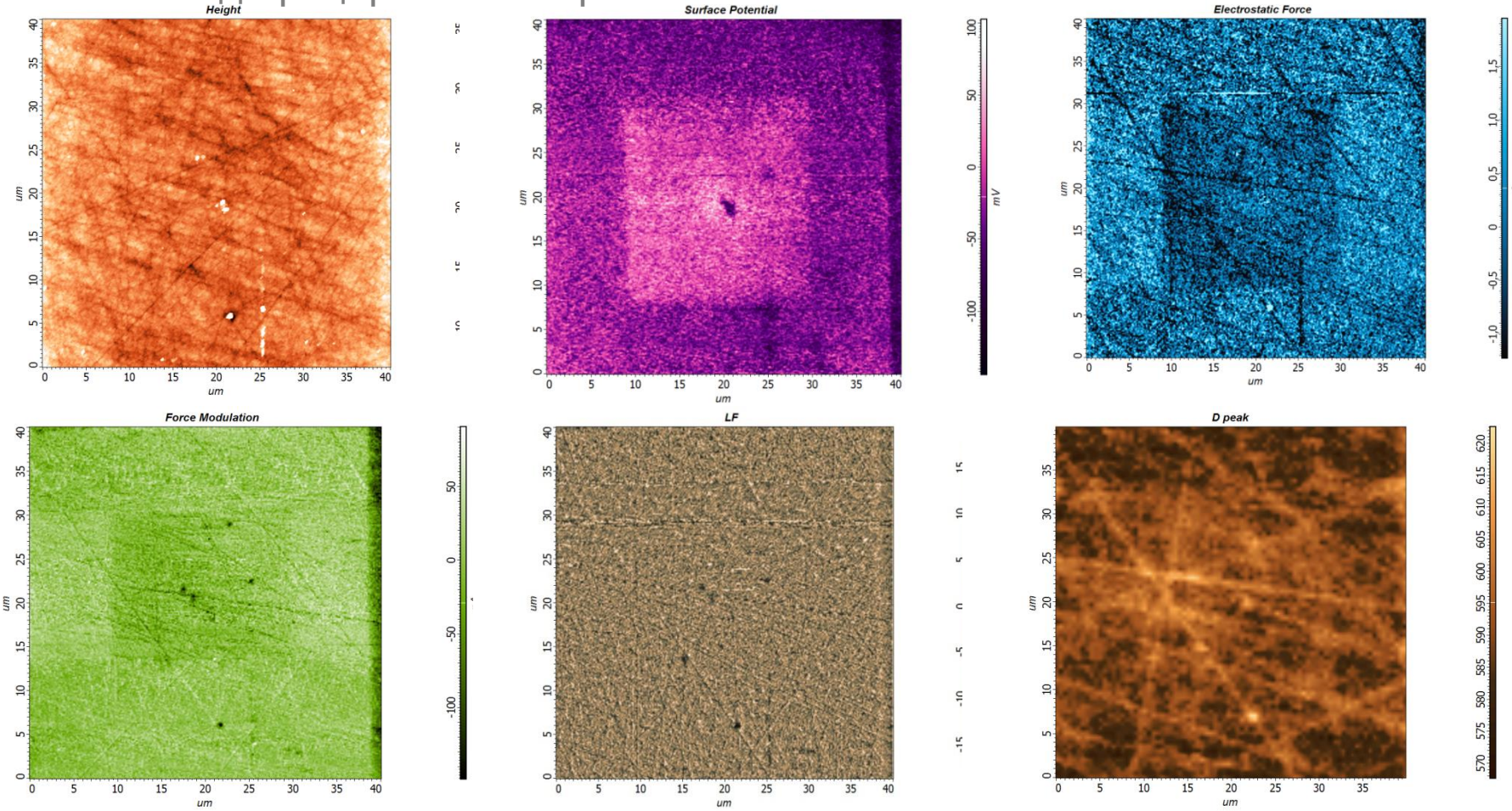


Рамановский спектр



Микрокристаллическая пленка графита

Участок с размерами 20 x 20 um на данной пленке был модифицирован лазером



Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Свойства углеродных волокон

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

Углеродные волокна производят преимущественно из полиакрилнитрила (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.

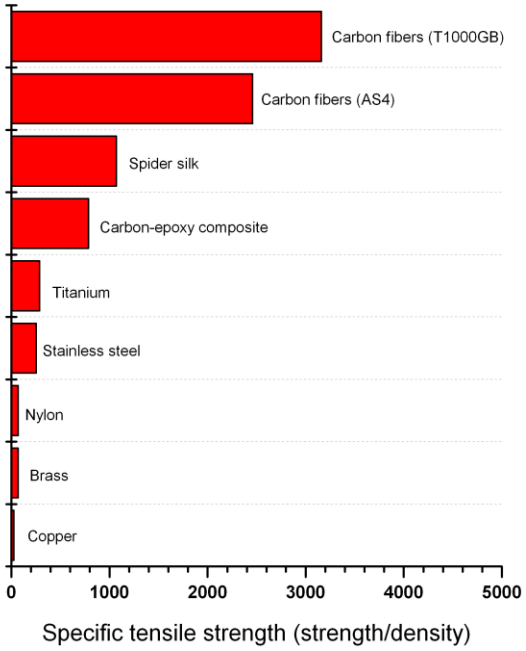
4. Катализ

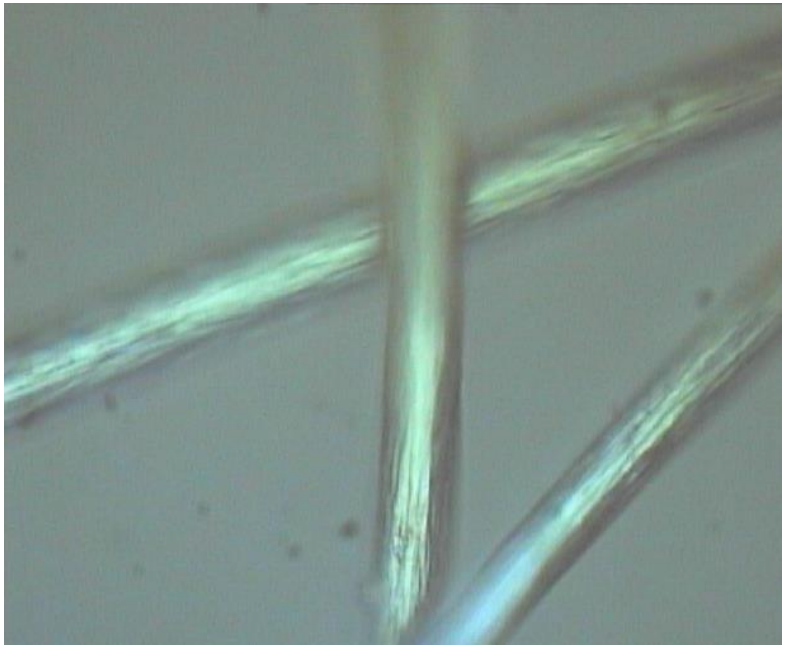
   Нановолокна выступают в качестве катализаторов на первых стадиях изготовления синтетического газолина.

Углеродные волокна

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

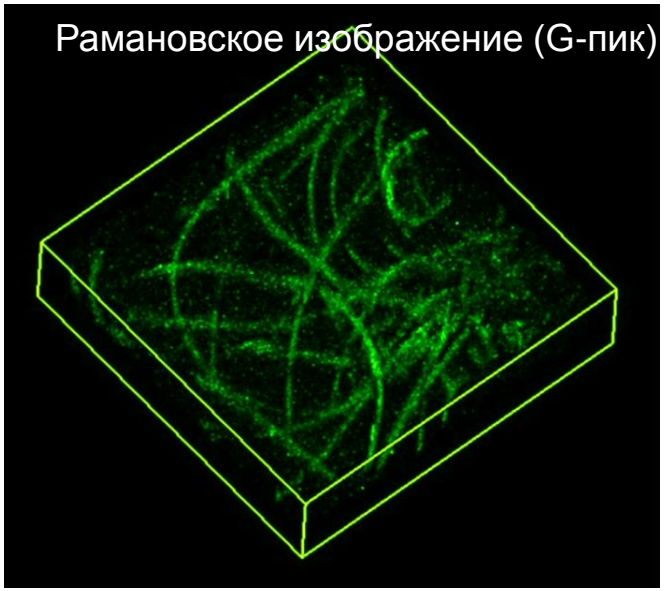
Сравнение свойств инженерных материалов

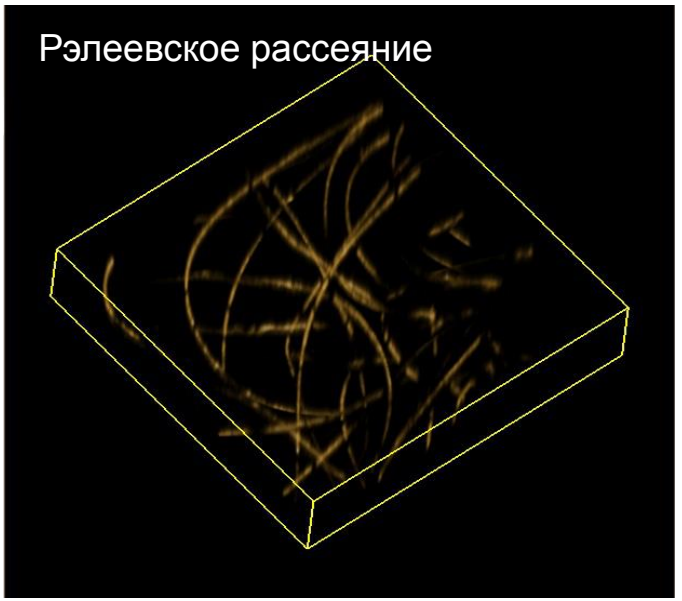




Углеродные волокна. Рамановская микроскопия

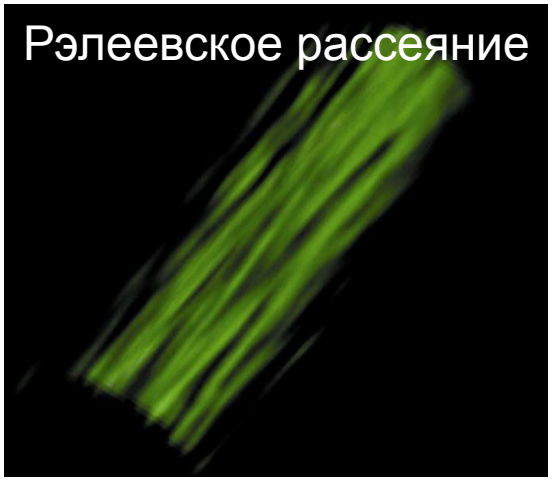
G-пик (1580 см-1): Графитовая структура
D-пик (1380 см-1): Нарушение порядка (Disorder)

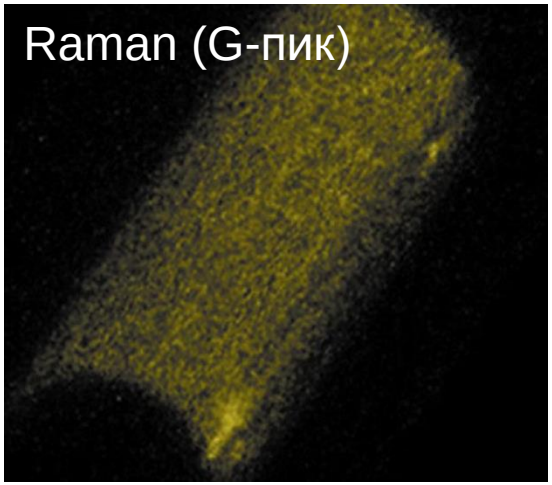


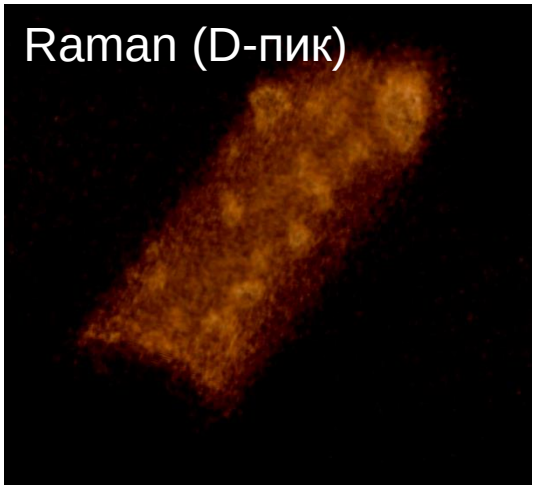


680 x 680 x 30 мкм (250 x 250 x 70 пикселей)

Углеродное волокно. Рамановская микроскопия



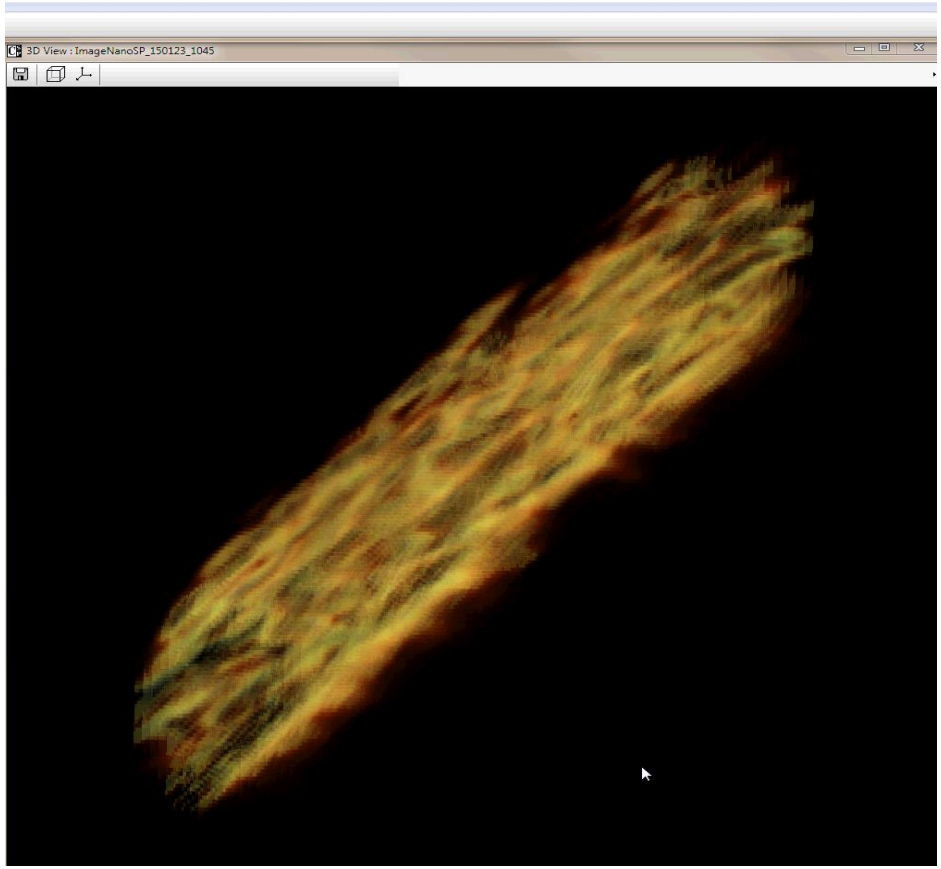




21 x 21x 7 мкм (250 x 250 x70 пикселей)

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

Углеродные волокна. 3D изображение.



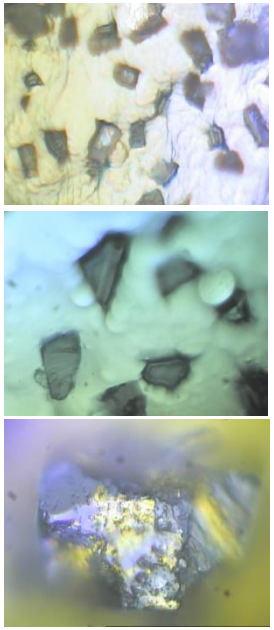
Содержание

- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

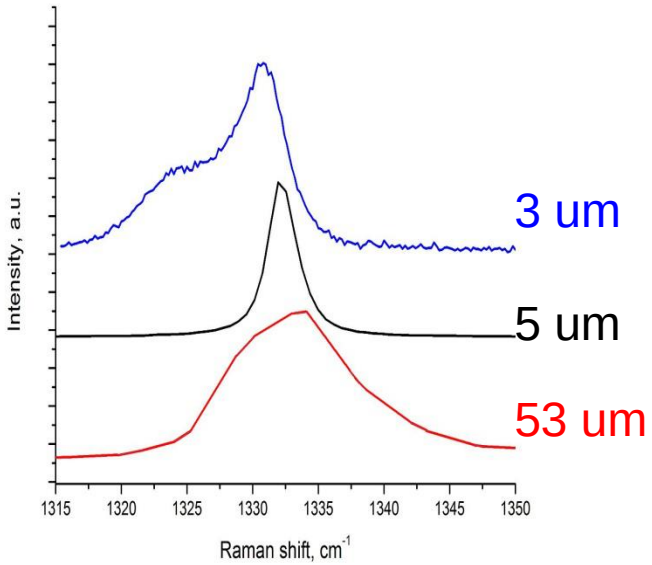
Свойства алмаза

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

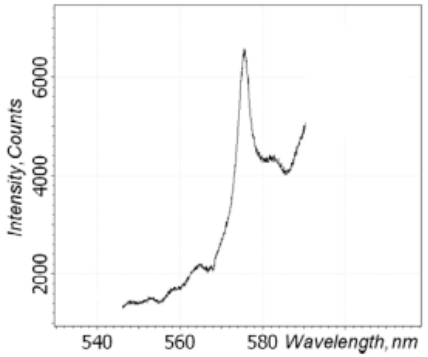
Рамановская спектроскопия



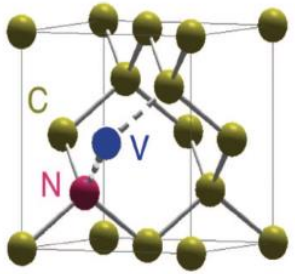
Рамановские спектры синтетических алмазов



Люминесценция (NV центры, 575 nm)

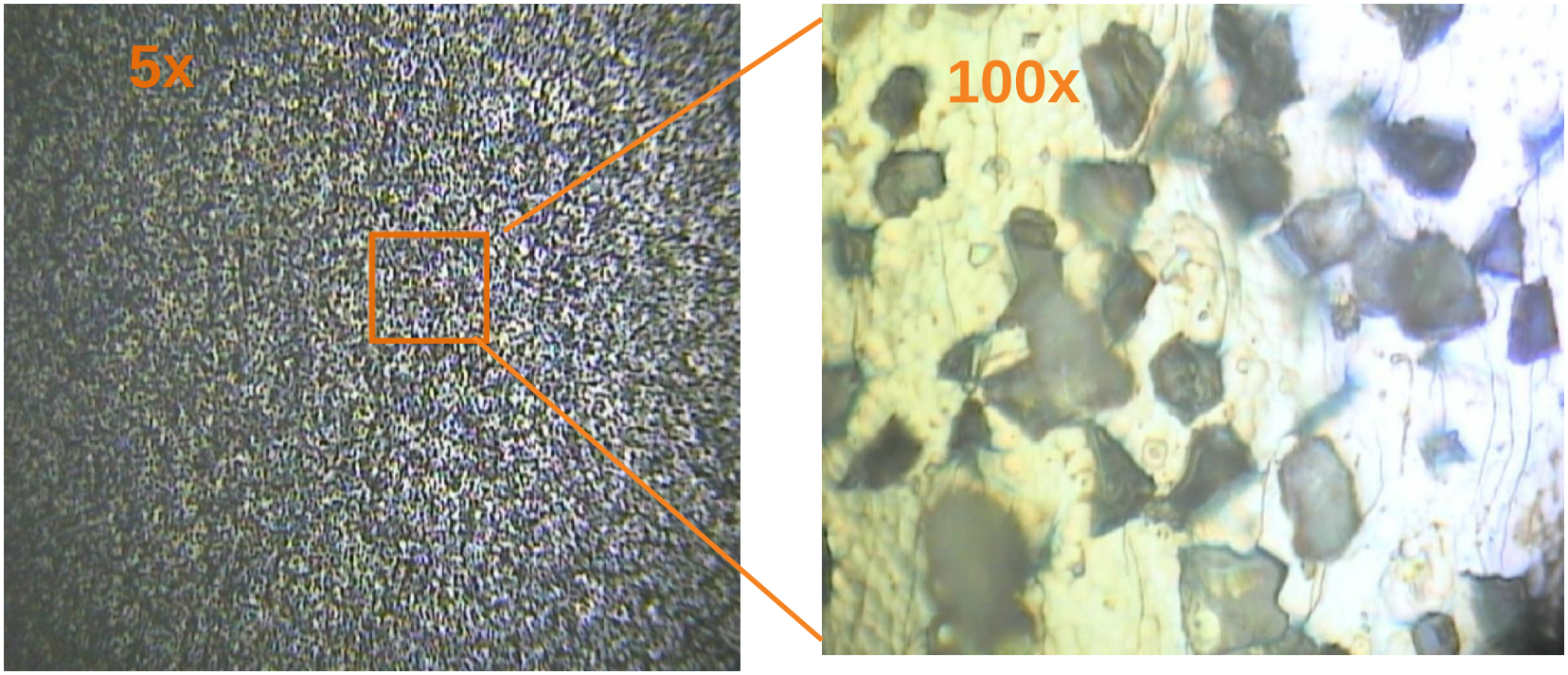


Структура NV центра



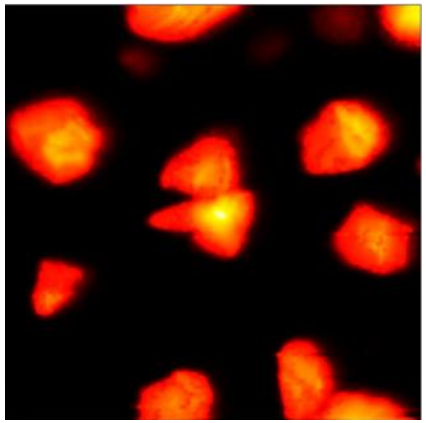
Рамановские спектры (позиция пика и его ширина) чувствительны к качеству микрокристаллов алмаза.

Инструмент с алмазным покрытием. Оптическое изображение

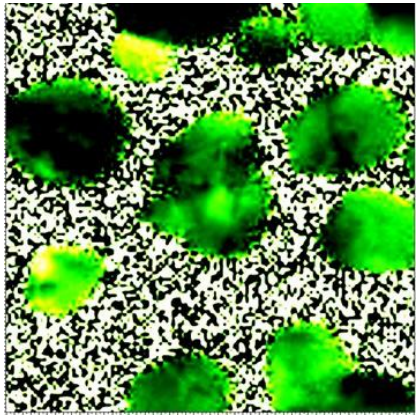


Инструмент с алмазным покрытием. Рамановская микроскопия

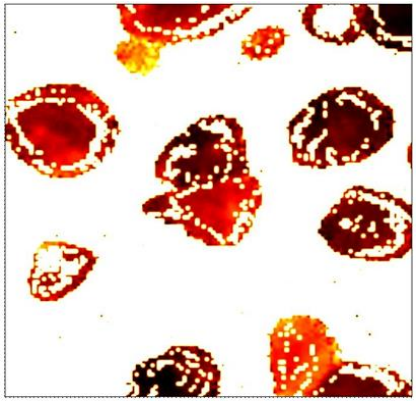
Интенсивность пика



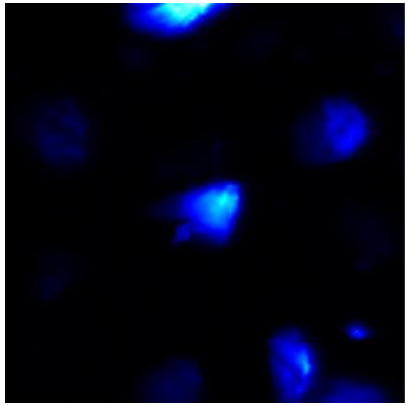
Позиция пика



FWHM



Люминесценция



Содержание

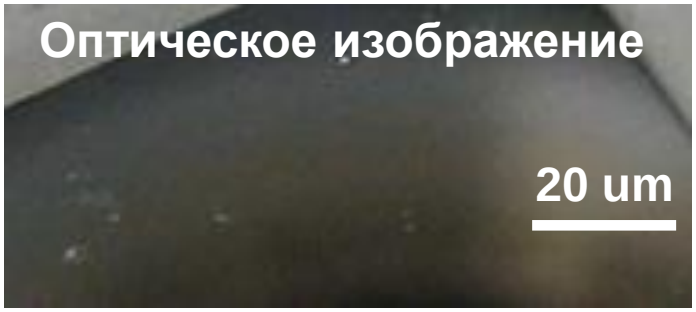
- Введение
- Углеродные нанотрубки
- Графены
- Графдин (Graphdiyne)
- Графит
- Углеродные волокна
- Алмаз
- DLC, аморфный углерод

Алмазоподобные покрытия (DLC)

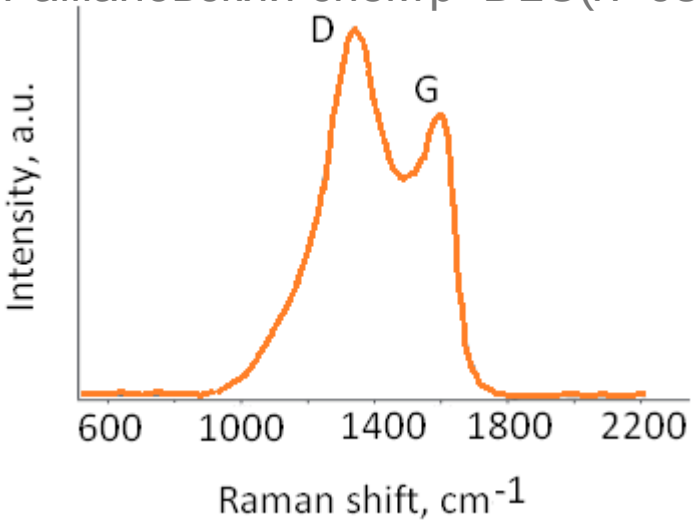
Diamond-like carbon (DLC) – класс аморфного углеродного материала, который состоит из атомов углерода, как с алмазными, так и с графитоподобными связями.

DLC обычно используется в качестве покрытий для других материалов.

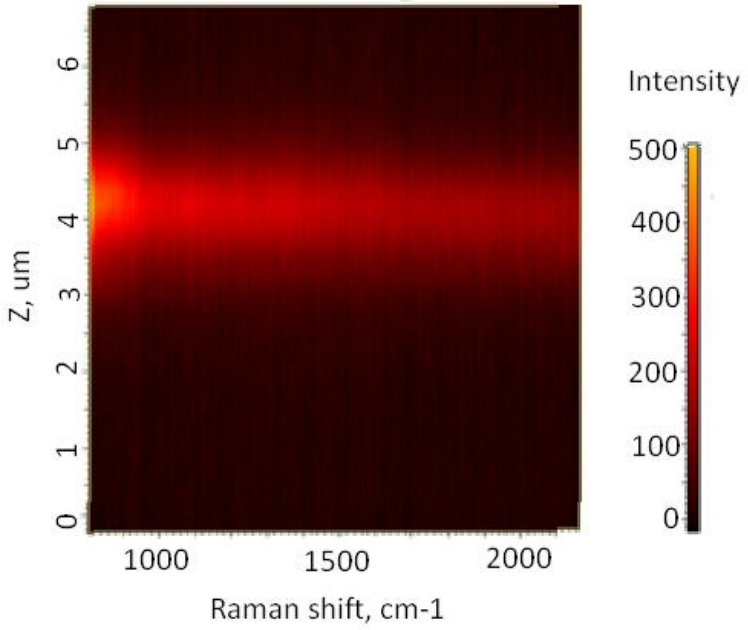
Diamond-like carbon (DLC)



Рамановский спектр DLC(λ=633nm)

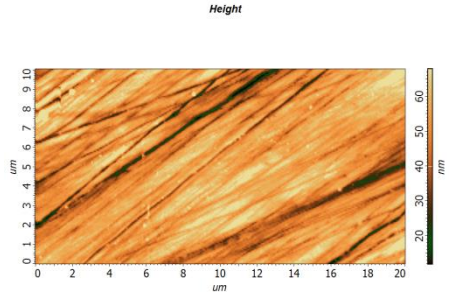


Рамановское изображение (Z-скан)

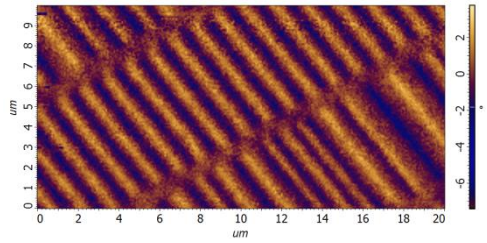


Пластина HDD. Аморфный углерод

Пластина жесткого диска – диск, на магнитном слое которого сохраняются данные.



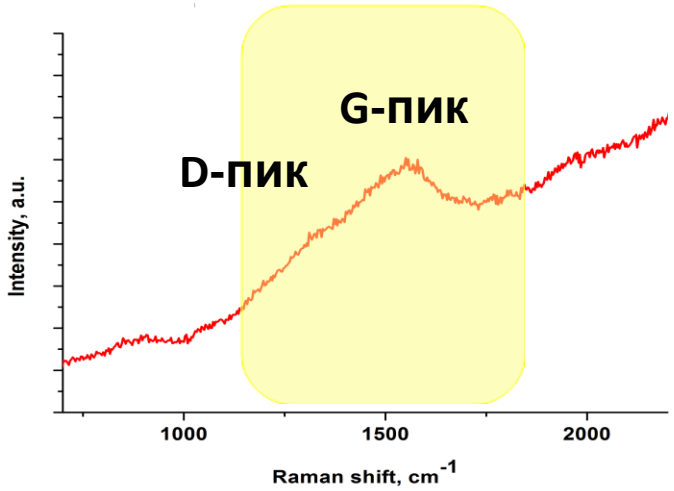
Поверхность диска разделена на субмикронные магнитные области, каждая из которых используется для представления бинарных единиц информации.



Магнитные слои Co необходимо защищать покрытием для предотвращения их быстрого износа.

Аморфный углерод. Рамановская спектроскопия

Рамановский спектр покрытия HDD



лазер 633nm
объектив 100x/NA0.7

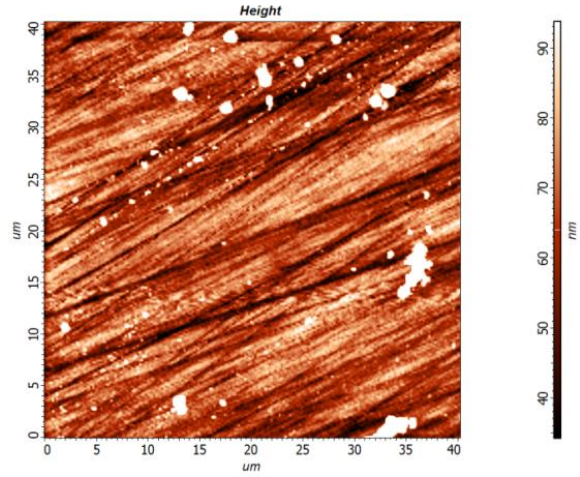
D-пик (связан с углеродами на границе графитовых кристаллитов) появляется вблизи 1350 $см^{-1}$

G-пик (связан с плоскостными колебаниями графита) располагается вблизи 1570 $см^{-1}$

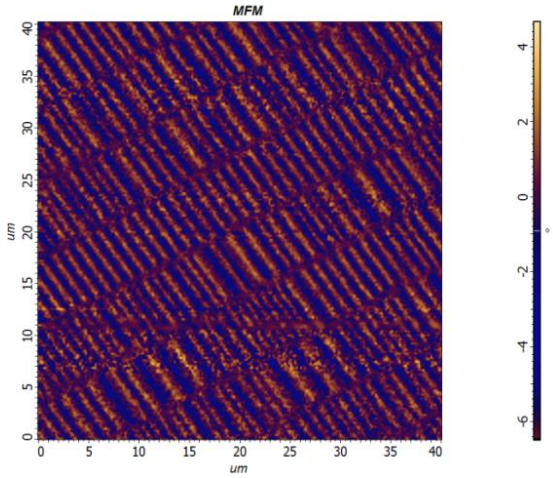
Оба пика находятся на люминесцентном фоне.

Пластина HDD

АСМ топография.
Размер дефектов коррозии
~ 1-2 мкм

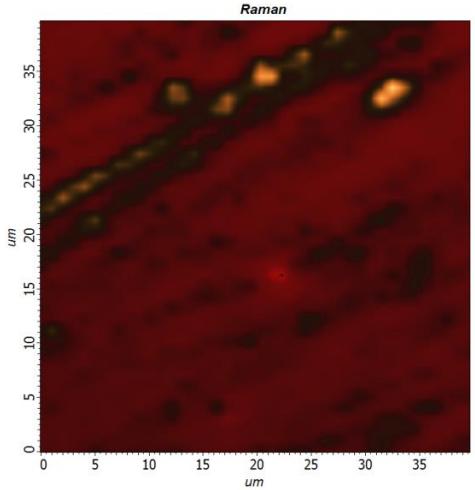


Магнитная структура
пластины HDD (MFM измерения)



Рамановская микроскопия

(Отношение I_D/I_G)



Отношение I_D/I_G стремится к нулю
для sp3 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!

www.solinstruments.com