

TESCAN 应用技术文档

Application documents by TESCOAN CHINA

分析测试解决方案

Complete solution for analysis and testing

二维材料分析

二维材料分析

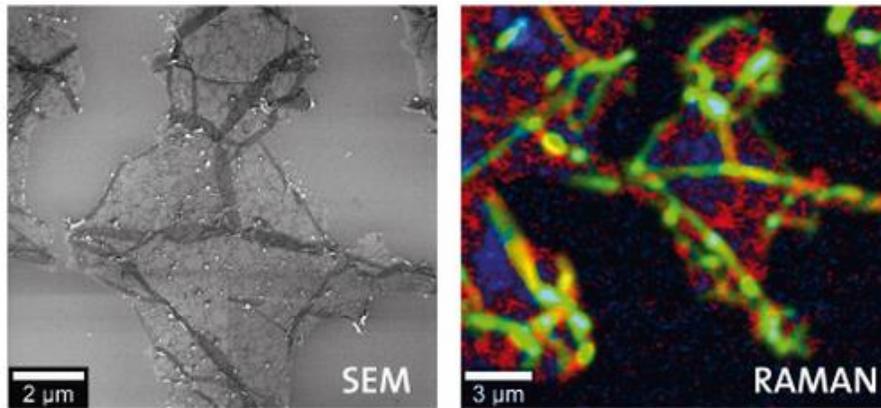
以石墨烯、BN、MoS₂为代表的二维材料因其特殊的性能成为现在科研领域的新宠。然而真正的二维材料因为厚度极薄，在扫描电镜下衬度较低；而且因为 X 射线在深度方向的穿透，EDS 对二维材料上的分析也无能为力。而目前的二维材料除了用到 SEM 之外，拉曼光谱也是极其重要的表征手段，而将两者完全一体化的电镜-拉曼一体化系统在二维材料的表征上有着得天独厚的优势。

生长的石墨烯片层

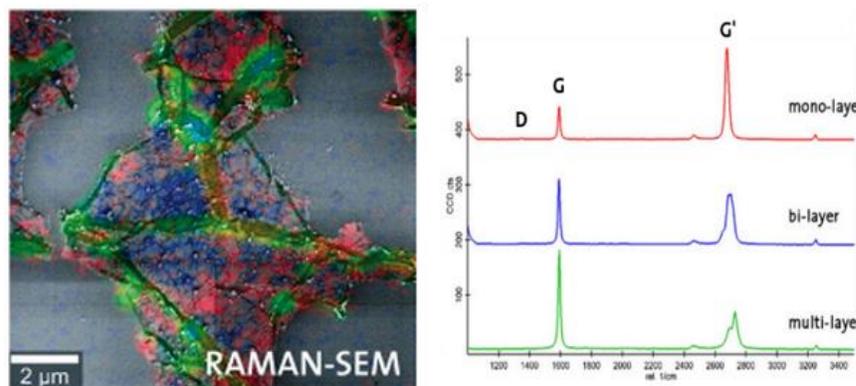
很多科研工作者都会通过扫描电镜进行石墨烯的形貌观察，然而观察到的究竟是否是石墨烯？石墨烯质量、厚度如何？这些问题却不是仅用 SEM 能够知道的。而扫描电镜-拉曼联用技术给出了很好的解决方案，确实成为石墨烯研究最强大的“神器”。

在电镜-拉曼一体化系统中，当用 SEM 观察的同时可以直接进行拉曼光谱的面扫描，可以通过 D 峰、G 峰、2D 峰之间的关系直接得到石墨烯的质量、厚度等信息。

如下图，在 SEM 观察到的区域再进行拉曼光谱面扫描，发现扫描区域存在三种不同的光谱。厚度约薄的 2D 峰强度越高，厚度增加 2D 峰减弱但 G 峰升高。因此电镜-拉曼一体化系统的 SEM 和 Raman 混合图像上不仅有形貌信息，也有石墨烯的质量厚度信息。



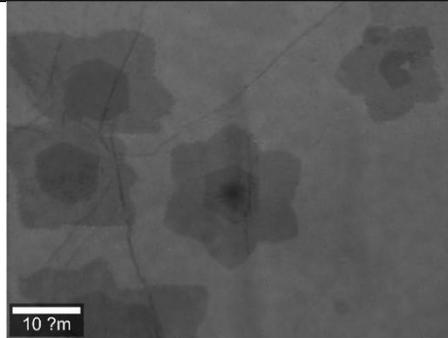
在 SEM 观察形貌的同时进行拉曼面扫描



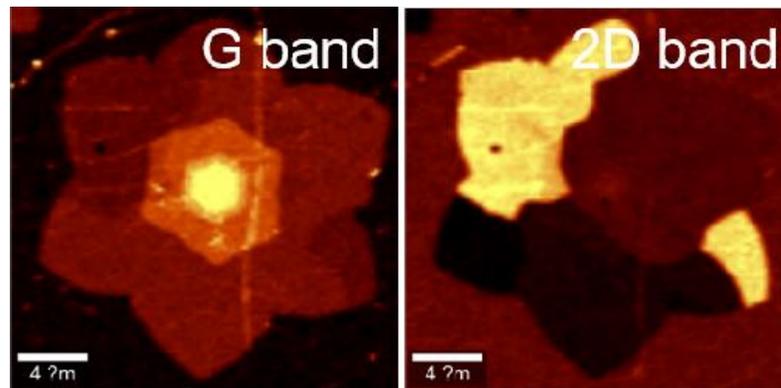
通过拉曼特征峰获得石墨烯质量、厚度信息

目前，有关石墨烯质量和厚度的测试方法还没有明确的国家标准，行业上比较认可的方法有光学对比度法、原子力显微镜法和拉曼光谱法。在拉曼光谱中通常也用 G 峰和 2D 峰的比值来衡量石墨烯的厚度，比值越小，膜厚也约小。

如下图，在硅衬底上用 CVD 法生长的石墨烯。我们通过电镜-拉曼一体化系统得到 G 峰和 2D 峰的面分布图，不过仅有 G 峰和 2D 峰的分布情况并不能完全帮助我们进行明确的厚度分布分析。

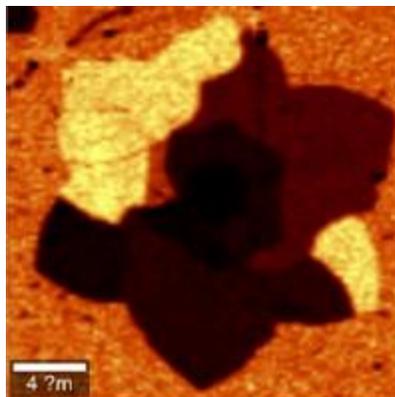


在硅衬底上用 CVD 法生长的石墨烯



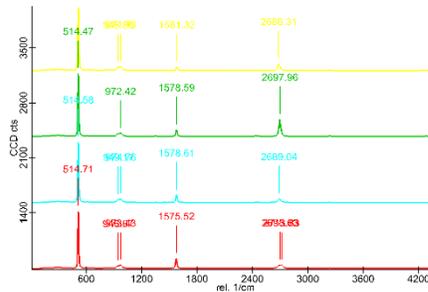
石墨烯样品的 G 峰和 2D 峰拉曼面分布图

而电镜-拉曼一体化系统的面分布能力非常强大，除了利用正常峰的强度、半高宽、位移等物理性质进行 Mapping 外，还可生成 2D 峰/G 峰强度的面分布图。

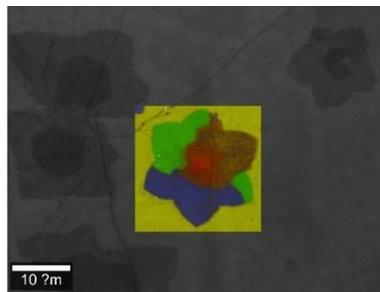


通过电镜-拉曼一体化系统得到石墨烯样品的 2D 峰/G 峰强度的面分布图

通过 2D/G 峰强度的分布图有助于我们更加准确的进行石墨烯厚度分布的分析，最终获得不同膜厚区域的特征光谱，以及其分布图。



石墨烯样品不同膜厚区域的拉曼特征光谱



石墨烯样品不同膜厚区域分布图

石墨烯的质量控制与鉴别

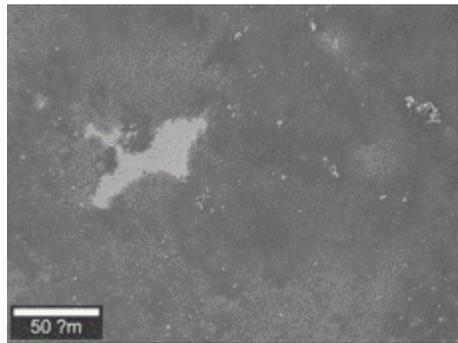
石墨烯是一个非常热门的新兴领域，不过也正因为如此，石墨烯的研究和制备也存在着良莠不齐的现象。很多研究的时候，在电镜下观察到明显的明暗衬度的膜层就认为是石墨烯，甚至一些文献中也出现了这样的情况。

科研工作者也会借助 AFM、普通拉曼光谱等来配合电镜进行石墨烯的表征，但是拉曼光谱、AFM 的数据和 SEM 的数据基本不在同一处，不能很好的进行严密的论证。所以从表征的角度来看，不在同一处的不同仪器的数据，有时并不能充分说明问题，至少

表征还不够严密。

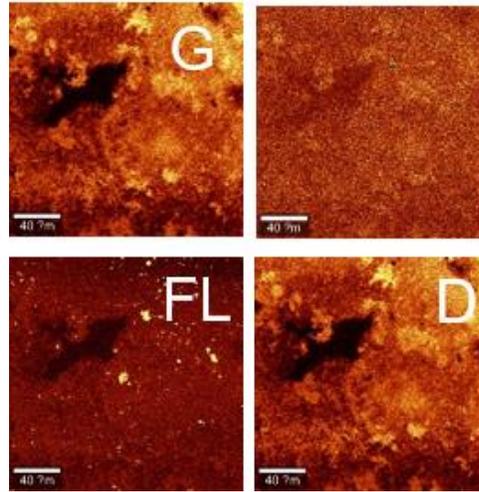
比如在上述例子中，在花状的石墨烯外面，电镜图像上认为的空白处，经过电镜-拉曼一体化系统扫描后，该区域的拉曼光谱依然反应出石墨烯的存在。

再比如下图，在电镜中观察到类似石墨烯的膜层状结构，然而试样是否真是石墨烯？质量、厚度又是如何？这还需要借助其他手段进行综合判断。

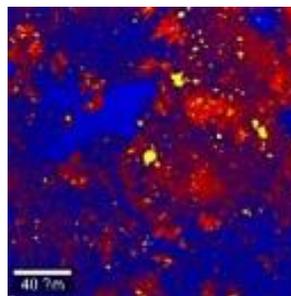


在电镜中观察到类似石墨烯的膜层状结构

在利用电镜-拉曼一体化系统对该区域进行拉曼光谱面分布分析后，发现该区域的 D 峰、G 峰强度较高，而 2D 峰很弱，说明了该区域的膜厚比较高，已经算不上是石墨烯，而且缺陷也很多，石墨烯的质量并不是非常理想，此外该区域还存在较多的拥有荧光峰的杂质。

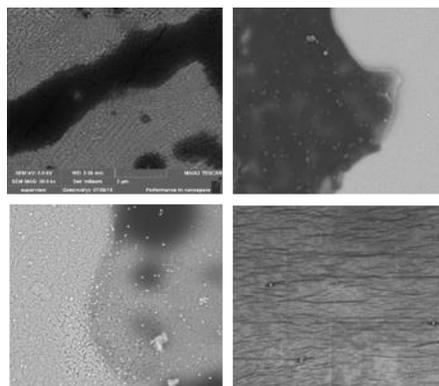


进行拉曼光谱面分布分析该区域石墨烯厚度

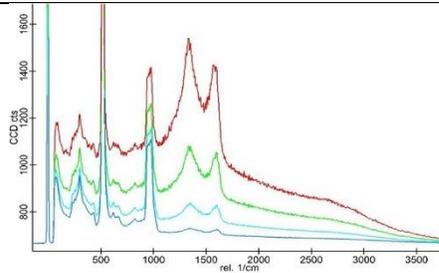


该区域存在较多拥有荧光峰的杂质

此外，很多客户在电镜下观察到的石墨烯，经过电镜-拉曼一体化系统分析后，也发现均是质量不好的石墨烯，或者是石墨薄片，甚至是非晶碳，如下图。



质量不好的石墨烯、石墨薄片、非晶碳等的 SEM 图像



质量不好的石墨烯、石墨薄片、非晶碳等的拉曼特征峰表现

由此可见, 电镜-拉曼联用技术对于石墨烯的观察和原位的质量鉴别及分析有着非常强大的优势。

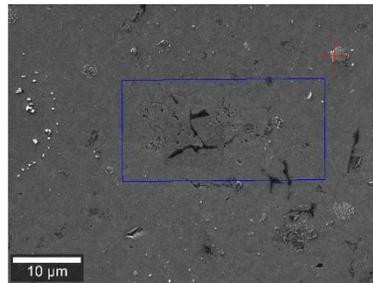
石墨烯复合材料

现在热门的不仅仅是石墨烯本身, 很多石墨烯转移材料, 或者把石墨烯作为添加剂的新材料和器件也成为研究热门, 希望利用石墨烯特殊的热力光电磁性能来改变材料的性能。

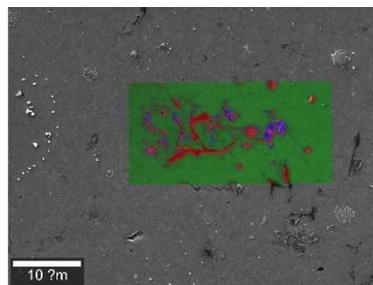
那么石墨烯在新复合材料中的分布、状态及本身质量就成为新材料性能能否提升及提升多少的重要因素。因此在石墨烯复合材料中, 能够准确的进行传统电镜形貌、元素的测试, 及石墨烯的详细表征就成为了表征环节的重中之重, 而这是电镜-拉曼联用技术的最大优势所在。

如下图, 金属合金材料中复合石墨烯, 用以增强新材料的力学性能。在电镜下确实观察到了衬度偏暗的区域, 能谱分析出的确是富含碳。但该区域是否真是石墨烯? 只能求助于电镜-拉曼联用技术。通过电镜-拉曼一体化系统分析, 结果表明偏暗区域的确是

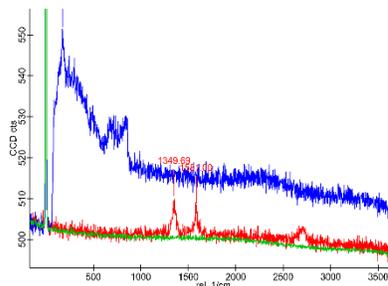
石墨烯的存在，不过缺陷相对较多，膜层层数也较多，这些信息对复合材料性能的研究有着置换重要的作用。



金属合金材料的 SEM 图像，衬度偏暗的区域可能是复合石墨烯



通过能谱分析，SEM 图像中衬度偏暗的区域富含碳

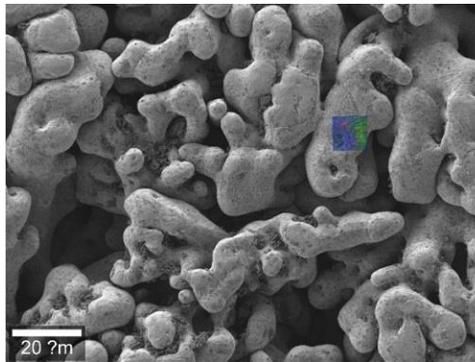


通过电镜-拉曼分析技术，确认为石墨烯，且该区域缺陷和膜层层数相对较多

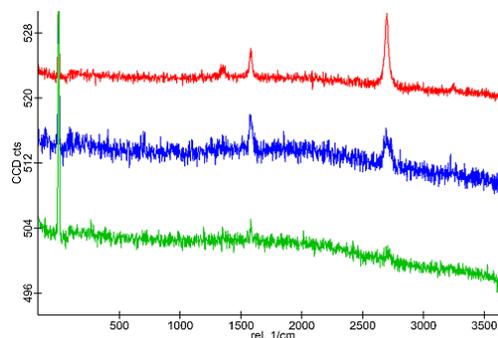
再比如下图，试样为表面包覆石墨烯的锌粉。要想通过截面制备或者侧面直接观察出石墨烯的厚度和层数，无论扫描电镜的分辨率有多好，都是不可能完成的任务。就算

真的观察到类似层状的结构，也不是我们所理解的石墨烯每一层层数，只是很多层堆叠在一起后的分层而已。

而在电镜-拉曼一体化系统中可以直接进行拉曼面扫的分析。观察到在整个扫描区域内，都有明显的 G 峰和 2D 峰分布。由此我们可以知道该锌粉外层的确有质量较好的石墨烯包覆，而且层数很少。



表面包覆石墨烯的锌粉

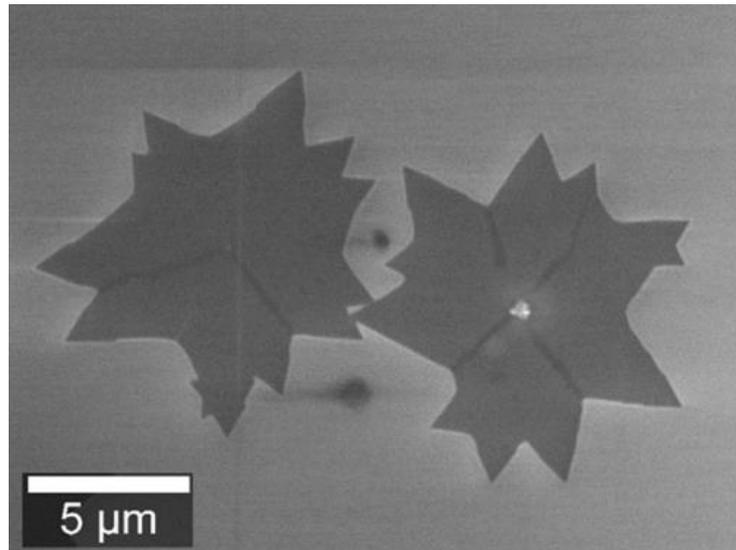


通过电镜-拉曼一体化系统，观察到整个区域内 G 峰和 2D 峰的分布

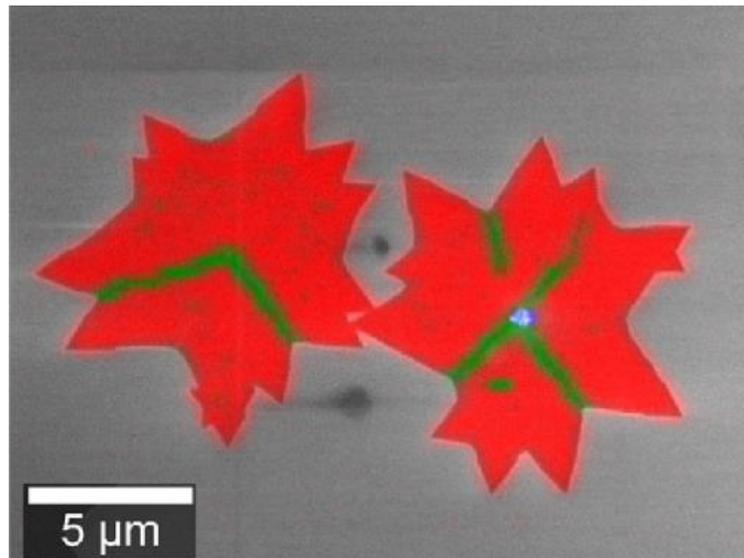
MoS₂ 的研究

除了石墨烯外，过渡金属二硫化物也是二维材料的一个大类，如 MoS₂ 也是因为其特殊性能在电子器件领域广受关注。

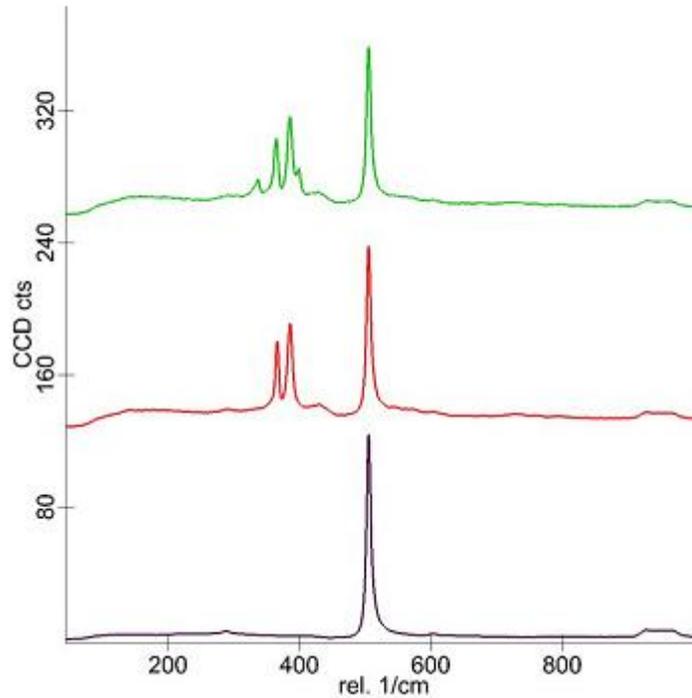
电镜和能谱对二维的 MoS_2 的表征除了稍有形貌信息外，再无其他分析能力了。但是 MoS_2 却有非常强的拉曼特征峰。如下图，[通过拉曼峰我们可以分析出 \$\text{MoS}_2\$ 的孪晶。](#)



MoS_2 的 SEM 图像

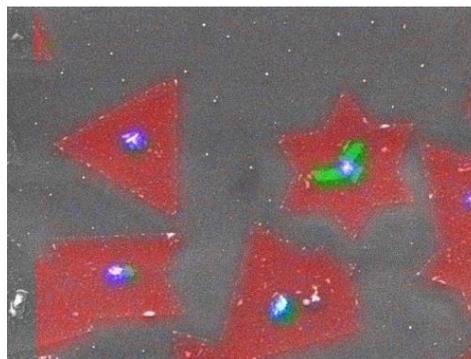


MoS_2 的 SEM-Raman 叠加图像

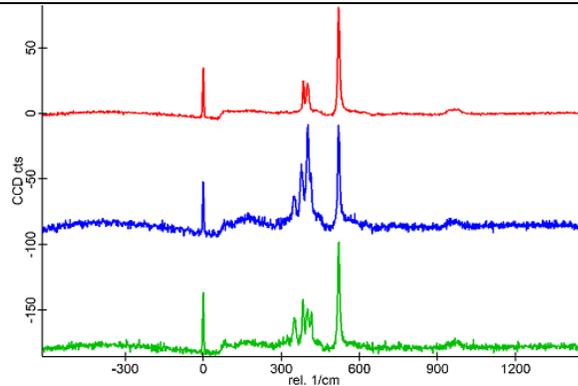


通过拉曼特征峰表征 MoS₂ 的孪晶

通过对 MoS₂ 的拉曼面扫描，我们发现 MoS₂ 的特征峰在不同的区域呈现出不同的分裂。由此我们可以对其做出更详细的分析，另外通过特征峰分裂后的波数差值，也可以大致得到 MoS₂ 的层数。而这都是常规电镜无法得出的信息。



MoS₂ 的拉曼面扫描分析



MoS₂ 的特征峰在不同的区域呈现出不同的分裂

其他二维材料

满足结构有序、在二维平面生长、在第三维度超薄这三个条件都算是二维材料，现在除了石墨烯和 MoS₂ 等热度较高的二维材料之外，很多其他类型的二维材料也相继被开发出来。比如和 C 元素相邻的 B、Si、P、Ge、Sn 等元素的单原子层材料，即 X 烯，如硅烯、磷烯、硼烯；还有二维有机材料，如二维 MOF 或 COF；还有超薄氮化物，如 BN 等。

这些二维材料都有着很强的拉曼特征谱峰，所以利用电镜-拉曼一体化系统对二维材料的分析表征将会成为不可或缺的重要手段。

更多信息，请联系我们。



更多信息请访问

TESCAN 官网 www.tescan.com

TESCAN 中国官网 www.tescanchina.com



TESCAN 显微平台



TESCAN 中国官方微信