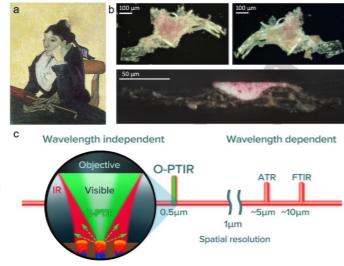


Angewandte: 解读梵高名画“吉诺夫人的肖像” ——O-PTIR光热红外光谱技术提供纳米尺度的空间分辨率

历史绘画品，其组成结构通常比较复杂，除主要化合物外，还有一些低含量的物质，或来自艺术品本身，或与其老化过程(如分子的迁移或聚集)以及之前的保存处理方式密切相关。其中一类从绘画品检测到的微量化合物，多为微米级的颗粒物和层状物，其尺寸小于10 μm (尺寸/厚度)。为了解这些历史绘画品的组成、物理性质、历史背景和进一步理解可能的退化过程，一项重要的工作就是对这些微量化合物进行详细的组成表征，获取这些信息是发现合适的预防/保存方法来避免/减少这些老化过程的进一步发展。然而，由于可用于分析的样品量非常少，且应该尽可能减少来确保艺术品的完整性，这些微米级区域的识别就变得复杂和具有挑战性。

除了一些基于X射线的常用方法来表征绘画品中的无机颗粒和层状物，一些关于有机物的表征问题仍未能得到有效的解决。微米级傅里叶变换红外(μFTIR)和拉曼(μRaman)光谱技术的应用，可提供这些物质分子结构和空间分布的一些信息，但μFTIR通常受到空间分辨率的限制(约3-15 μm，且依赖于入射红外波



长)，难以检测到10 μm *10 μm区域内一些光谱标志物的特征吸收带，尽管拉曼光谱可实现较高的空间分辨率，却会受到荧光干扰和潜在的敏感材料损伤的限制。O-PTIR是最近发展起来的一项基于热膨胀的红外技术，其使用红外激光照射样品引发热膨胀，然后用可见探针激光进行红外测量。因此，其空间分辨率由可见激光的光斑大小决定，克服了传统FTIR光谱分辨率决定于红外光衍射极限的限制。另外，除了其高空间分辨率(通常远低于1 μm)，O-PTIR测量不需要与样品直接接触，避免了表面脱落粒子的干扰或对待分析绘画品片段的可能损害，是一种非常有前途的历史绘画品的分析方法，并有可能拓展到其他具有多彩表面的文化遗产样品。

O-PTIR提供的高空间分辨率，克服了传统FTIR的衍射极限，大大扩展了传统分子光谱技术的边界，用于分析历史绘画作品和文物具有很大的优势，即使只有微小的碎片可用于分析。另外基于高空间分辨率，O-PTIR不仅可以提供较少的重叠光谱，有助于识别微米和纳米组成在样品中的不均匀性，也大大降低分析所需样本的大小。这对于文化遗产的研究和保存具有明显的优势，可以最大化获得信息的同时最小化对物体的侵入性采样，因此有助于保护艺术品的完整性。



扫码了解更多产品详情

Nature Nanotechnology: 大面积可控单晶石墨烯多层堆垛制备技术

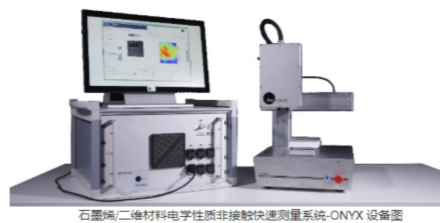
多层石墨烯及其堆垛顺序具有独特的物理特性及全新的工程应用，可以将材料从金属调控为半导体甚至具有超导特性。石墨烯薄膜的性质相对于层数及其晶体堆垛顺序有很大变化。例如，单层石墨烯表现出极高的载流子迁移率，对于超高速晶体管尤为重要。相比之下，AB堆垛的双层或菱面体堆垛的多层石墨烯在横向电场中显示出可调的带隙，从而产生了高效的电子和光子学器件。此外，有趣的量子霍尔效应现象也主要取决于其层数和堆垛顺序。因此，对于大面积制备而言，能够控制石墨烯的层数以及晶体堆垛顺序是非常重要的。

近日，韩国基础科学研究所(IBS) Young Hee Lee教授和釜山国立大学Se-Young Jeong教授在顶级期刊《Nature Nanotechnology》以“Layer-controlled single-crystalline graphene film with stacking order via Cu-Si alloy formation”为题报道了采用化学气相沉积的方法来实现大面积层数及堆垛方式可控的石墨烯薄膜的突破性工作。为石墨烯和其他2D材料层数的可控生长迈出了非常重要的一步。

文章提出了一种基于扩散至升华(DTS)的生长理论，实现层数可控生长的关键是在铜箔基底上先可控生长SiC合金，具体来讲(如图1所示)，首先在CVD石英腔室内原位形成Cu-Si合金，之后将CH₄气体引入反应室并催化成C自由基，形成SiC，随后温度升高至1075°C以分解Si-C键，由于蒸汽压使Si原子升华。因此，C原子被留下来形成多层石墨烯晶种，在升华过程中，这些晶种横向扩展到岛中(步骤III)，并扩展致边缘。在给定的Si含量下注入不同浓度稀释的CH₄气体，可以控制Si-Cu合金中石墨烯的层数。图1e显示了在步骤II中引入不同稀释浓度CH₄气体时C含量的SIMS曲

线，在较高CH₄气体浓度下，C原子更深层地扩散到Cu-Si薄膜中，形成较厚的SiC层，然后生长较厚的石墨烯薄膜。由此实现可控的调节超极限CH₄浓度引入C原子以形成SiC层，在Si升华后以晶圆级尺寸生长1-4层石墨烯晶体。

本文通过在Cu衬底表面上使用SiC合金实现了可控的多层石墨烯，其厚度达到了四层，并具有确定的晶体堆垛顺序。略显遗憾的是本文并没有对制备的不同层数的石墨烯样品进行电导率，载流子浓度及载流子迁移率的标准测试。值得指出的是，近期，西班牙Das-Nano公司基于THz-TDS技术研发推出了一款可以实现大面积(8英寸wafer)石墨烯和其他二维材料100%全区域无损非接触快速电学测量系统-ONYX。ONYX采用一体化的反射式太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)弥补了传统接触测量方法(如四探针法-Four-probe Method, 范德堡法-Van Der Pauw和电阻层析成像法-Electrical Resistance Tomography)及显微方法(原子力显微镜-AFM, 共聚焦拉曼-Raman, 扫描电子显微镜-SEM以及透射电子显微镜-TEM)之间的不足和空白。ONYX可以快速测量从0.5 mm²到~m²的石墨烯及其他二维材料的电学特性，为科研和工业化提供了一种颠覆性的检测手段。



石墨烯二维材料电学性质非接触快速测量系统-ONYX设备图



扫码了解更多产品详情

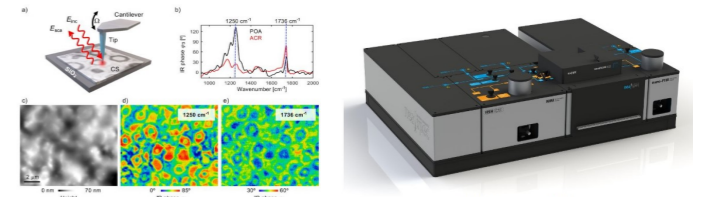
应用专题 | 纳米分辨傅里叶红外光谱与成像技术 (nano-FTIR & neaSNOM) 助力复合聚合物领域实现新突破

近期西班牙纳米科学研究中心的Rainer Hillenbrand团队通过nano-FTIR & neaSNOM对聚全氟辛基丙烯酸酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯(PMB)形成的纳米复合颗粒进行研究^[1]：证明了颗粒内部形成了复杂的Core-Shell-Shell结构。进一步，通过nano-FTIR对全氟取代共聚物(POA)和丙烯酸共聚物(MMA/BA)在三层结构中的分布及比例进行定量研究，发现本富集在Core部分的疏水POA在三层结构中都存在，并且在inner-Shell的比例最高达到了65%。结合聚合反应动力学研究，nano-FTIR & neaSNOM可以呈现复合聚合物颗粒Core-Shell-Shell结构在形成过程中各化学组分生成时间、相分离及迁移的具体路径以及疏水、亲水相互作用，有助于提升对纳米材料复杂高次结构的理解和设计。

需要指出的是：由于不同的域(核,壳)显示出显著的不同的机械性能和形貌(图1a)，其他方法(例如PiFM和AFM-IR)得到的红外信息会跟局部的机械性能有一定关联，造成一些数据假象。而nano-FTIR对于这种材料系统的优点是尖端与样品之间的纯光学相互作用决定了信号，因而得到的信号与材料的机械性能无关。

图1 PMB嵌段聚合物截面光学超分辨成像。(a) s-SNOM原理示意图。通过激发光(Einc)聚焦照射AFM探针，在针尖周围形成增强的局域近场，进一步AFM探针以Ω轻敲振动频率调制针尖散射

(Esca)的近场信号，从而获取纳米尺度下聚合物截面的光学图像。(b)纯poly(POA)与poly(MMA-co-BA)的nano-FTIR光谱，用作对比参考光谱。垂直的蓝色虚线表示记录在图(d)和(e)中的近场光学图像的红外频率。(c) PMB颗粒的拓扑结构成像。(d, e)近场红外的相位图对应了样品分别在1250 cm⁻¹ (d)和在1736 cm⁻¹ (e)处的吸收。图像的积分时间为每个像素6 ms;图像获取时间为24 min。



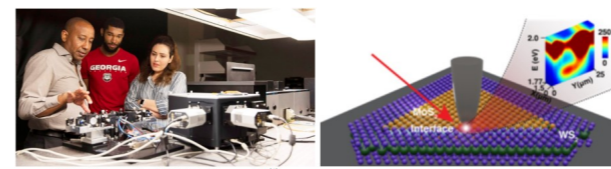
上述研究中的纳米分辨傅里叶红外光谱与成像技术(nano-FTIR & neaSNOM)是由德国Neaspec公司利用其独有的散射型近场光学技术发展出来的，使纳米尺度化学鉴定和成像成为可能。这一技术综合了原子力显微镜的高空间分辨率和傅里叶红外光谱的高化学灵敏度，可以在纳米尺度下实现对几乎所有材料的化学分辨。!



扫码了解更多产品详情

ACS Nano成果速递: 光致发光、拉曼、近场光学 同步测量技术揭示二维合金材料新特性

近期，乔治亚大学研究人员成功使用一种新型组合显微镜对二维材料进行了深入分析，该显微镜能够利用纳米级的发光，弹性和非弹性光散射测试二维材料，即实现nano-PL、nano-Raman、s-SNOM的同步测量，并将观测的尺度提升到纳米量级。



乔治亚大学Yohannes Abate教授与研究生对Neaspec设备^[1]

单层异质结构的应用潜力直接受到材料内在和外在此缺陷影响。乔治亚大学的研究人员在Abate教授的带领下，利用neaSNOM散射型近场光学显微镜，研究了二维(2D)单层合金光致氧化过程中纳米尺度下的奇异界面现象。他们发现界面张力可以通过建立稳定的局部势阱来集中本征激子，从而实现极高的热稳定性和光降解稳定性。该实验结果由neaspec公司独特的nano-PL / Raman和s-SNOM同步测量技术所采集，并已发表在ACS NANO中^[2]。

在实验中，作者合成了由单层内MoS₂-WS₂异质结构制成的2D纳米级晶体，这些晶体在富Mo的内部区域和富W的外部区域间，显示出了较强的纳米合金界面。在针尖增强照明刺激下(>100天)，他们进一步观察到，光降解过程中界面的激子稳定性、局域性和不均匀性。得益于高度敏感的s-SNOM成像技术，作者探测到富W的外部区域的反射率出现急剧下降。该反射率始于晶体边缘，并随时间向内传播。

在同一样品区域获得的高光谱纳米级光致发光(nano-PL)

图像显示，W氧化相关的激子的猝灭会遵循与s-SNOM相同的模式(在边缘开始并向内传播)。令人惊叹的是，合金界面的内部区域表现出了强大的抗氧化能力。即使在光降解100天后，它仍具有很强的s-SNOM信噪比和未淬灭的nano-PL信号。

为了进一步研究结构变化，作者使用nano-PL进行了增强拉曼高光谱纳米成像测量，并在同一扫描区域的每个像素处获取了空间和光谱信息。实验结果表明，在整个晶体的光降解过程中，WS₂拉曼峰逐渐消失，而在内部区域中的MoS₂仍然存在。该结果表明在相同的环境条件、同一显微镜下测量相同的晶体，由于热诱导的合金和基底晶格常数的不匹配，导致光氧化与局部应变存在一定的关联。而合金界面可防止该应变传播到内部区域，从而防止其降解。

neaSNOM显微镜独特的双光束设计，实现了3种不同测量技术在同一样品点的同步测量。该设计允许在单个显微镜中集成nano-PL / Raman和s-SNOM技术，并保持测量的灵敏度。通过最大程度优化s-SNOM信号，这种组合还可以实现非常快速的光束对准，从而获得最佳的PL和Raman信号。

在neaSNOM设备上，集成不同的纳米级光学技术进行的相关分析，为深入探索2D合金奠定了基础，也使得neaSNOM成为了一个电子和发光性质测量的优秀平台。



扫码了解更多产品详情