

# On the RISE

Die Kombination von Raman-Imaging und Rasterelektronenmikroskopie erlaubt es, Proben hochaufgelöst darzustellen und ihre Bestandteile chemisch zu identifizieren.

Ute Schmidt, Philippe Ayasse, Karin Hollricher und Olaf Hollricher

Moderne bildgebende Verfahren, mit denen sich möglichst zerstörungsfrei chemische, physikalische und biologische Eigenschaften von Proben mit Sub-Mikrometer-Genauigkeit messen lassen, sind für Forschung und Entwicklung unentbehrlich. Dabei setzt man vermehrt auf korrelative Mikroskopie, bei der die Resultate verschiedener Methoden kombiniert werden. Ein Beispiel dafür ist die RISE-Mikroskopie (Raman-Imaging and Scanning Electron). Sie kombiniert in einem Gerät die konfokale Raman- und die Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) und damit die hochaufgelöste Darstellung der Probenstruktur durch das REM mit der chemischen Information aus dem Raman-Mikroskop.

In der korrelativen Mikroskopie dienen verschiedene bildgebende Analysetechniken dazu, ein genaueres Bild der untersuchten Proben zu gewinnen. Ein Beispiel dafür ist die Kombination von dispersiver Röntgenfluoreszenz (RFA/EDX) mit Elektronenmikroskopie [1]. EDX liefert zusätzlich zum morphologischen Bild des Elektronenmikroskops eine ortsaufgelöste Elementanalyse. So wertvoll letztere auch sein mag, spiegelt sie aber nur einen Teil der Wahrheit wider. Viele Materialien können aus den gleichen Elementen in identischen Verhältnissen bestehen, sich aber in ihren Eigenschaften stark unterscheiden. Beispiele hierfür sind polymorphe Strukturen, die zwar chemisch identisch sind, in der Anordnung der Atome aber voneinander abweichen. Das ist beispielsweise bei Rutil und Anatase der Fall, zwei verschiedene Modifikationen von  $\text{TiO}_2$ , oder bei Graphit,

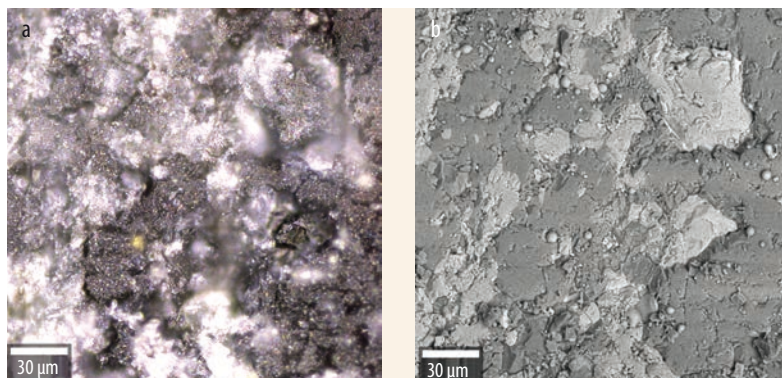


Abb. 1 Analyse des Dünnschliffs eines Bohrkerns (KF0066A01, 10.2 m) vom Äspö Hard Rock Labor. Die exakt gleiche Probenstelle wurde einmal lichtmikroskopisch erfasst (a), einmal mit dem Raster-

elektronenmikroskop (REM, b). Beide Aufnahmen zeigen zwar die gleiche Probenposition, sehen aber völlig unterschiedlich aus.

Diamant und Graphen, drei sehr verschiedenartige Modifikationen von Kohlenstoff. Gerade die Kristallstruktur lässt sich hervorragend mit konfokaler Raman-Mikroskopie untersuchen, da die Raman-Spektroskopie empfindlich für Molekülbindungen ist. Daher ergänzt die in RISE integrierte Raman-Mikroskopie ein REM mit EDX-Ausrüstung ideal.

Ein großer Vorteil der RISE-Mikroskopie ist ihre Geschwindigkeit. Bei korrelierten RISE-Messungen werden je ein Raman- und REM-Bild von der gleichen Probenposition aufgenommen und diese mittels Software präzise übereinander gelegt. Verwendet man separate Mikroskope, kann das sehr zeitaufwändig sein, weil die Proben nicht nur zwischen den Systemen hin und hergetragen, sondern auch exakt positioniert und richtig orientiert werden müssen. Dies kann sehr schwierig sein, da sie unter den verschiedenen Kontrastmechanismen (Licht- und Elektronenmikroskopie) sehr unterschiedlich aussehen. Bei einem RISE-System ist der Offset zwischen REM- und

Raman-Position exakt bekannt und lässt sich mit einem Mausklick anfahren. Damit ist der Wechsel zwischen den Untersuchungsverfahren sehr einfach.

## RISE-Mikroskopie an Bohrkernen

Der Vergleich des lichtmikroskopischen Bildes einer Gesteinsprobe mit der elektronenmikroskopischen Aufnahme lässt erahnen, wie schwer es ist, dieselbe Messposition in der Gesteinsprobe mit verschiedenen Geräten zu lokalisieren (Abb. 1). RISE-Mikroskopie mit einem integrierten Instrument ist einfacher und schneller. In diesem Beispiel wurden die mineralischen Phasen einer Gesteinsprobe analysiert, die vom Äspö Hard Rock Labor (Schweden) aus rund 450 Meter Tiefe stammt und etwa 1,8 Milliarden Jahre alt ist [2, 3]. Die Raman-Spektren ermöglichen es, Quarz, Epidot und Plagioclase zu identifizieren und im RISE-Bild mit der hochaufgelösten Oberflächenstruktur der Probenstelle zu korrelieren (Abb. 2). Von weite-

Dr. Olaf Hollricher, Leiter Forschung & Entwicklung, Dr. Ute Schmidt, Applikationsmanagerin, Dr. Karin Hollricher, Technisches Marketing & PR, Philippe Ayasse, Produktmanager, WITec GmbH, Ulm

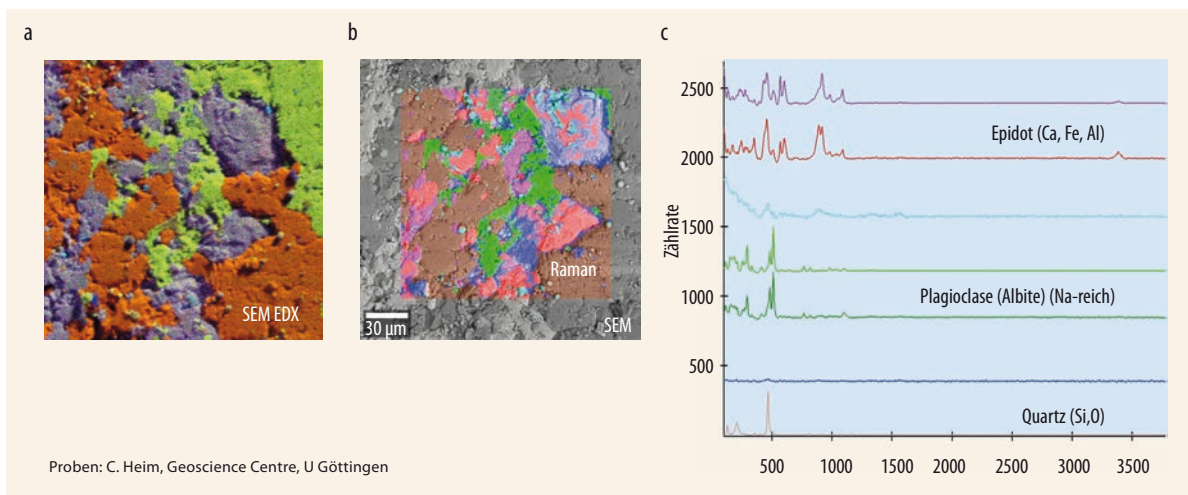


Abb. 2 Der Dünnschliff des Bohrkerns (vgl. Abb. 1) vom Äspö Hard Rock Labor wurde weiteren Analysen unterzogen: Das RISE-Bild (b) ist die Kombination aus Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (Abb. 3b) und Raman-Bild. Die Raman-Spektren (c) zeigen Epidot, Plagioclase und Quartz sowie vier

nicht näher bestimmte Minerale, die zum Teil Ähnlichkeiten zu bekannten Mineralen haben. Die in den identifizierten Mineralen enthaltenen Elemente Ca, Fe, Al, Na, Si, O wurden durch EDX (a) bestimmt. Bildparameter: 100 µm x 100 µm, 150 x 150 Pixel = 22.500 Spektren, Integrationszeit 0,08 Sek/Spektrum.

ren vier, hier nicht identifizierten Spektren könnten zwei zu unterschiedlichen Phasen von Epidot bzw. Plagioclase gehören. Mit der im Elektronenmikroskop integrierten dispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ließ sich zusätzlich die elementare Zusammensetzung der Minerale darstellen und quantifizieren.

### Polymorphe Strukturen

Anorganische wie auch organische Feststoffe können in verschiedenen kristallinen Strukturen vorkommen. Sie sind anhand ihrer individuellen Raman-Spektren, die sich in Position, Breite und Intensität ihrer Peaks unterscheiden, erkennbar. Mit RISE-Mikroskopie lassen sich die Modifikationen nicht nur identifizieren, sondern auch ortsaufgelöst darstellen und mit der Oberflächenstruktur des

Materials korrelieren. Beispielhaft wird dies hier an zwei Modifikationen von  $\text{TiO}_2$ , nämlich Rutil und Anatase, dargestellt.  $\text{TiO}_2$  wird für viele Zwecke verwendet, etwa für die Photokatalyse und in der Elektrochemie. Als weißes Pigment ist es in Zahncreme, Lebensmitteln (E171) und Wandfarbe enthalten, als UV-Schutz in Sonnencreme. Je nach Verwendungszweck nutzt man verschiedene kristalline Formen des Moleküls. Bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm hat Anatase Raman-Peaks bei 400, 520 und 620  $\text{rel. cm}^{-1}$  und Rutil bei 450 und 620  $\text{rel. cm}^{-1}$  (Abb. 3), was mit den Werten aus der Literatur gut übereinstimmt [4]. Die hier untersuchten Rutil-Kristalle waren größer als die polymorphen Anatase-Partikel, was auch im RISE-Bild klar zu erkennen ist.

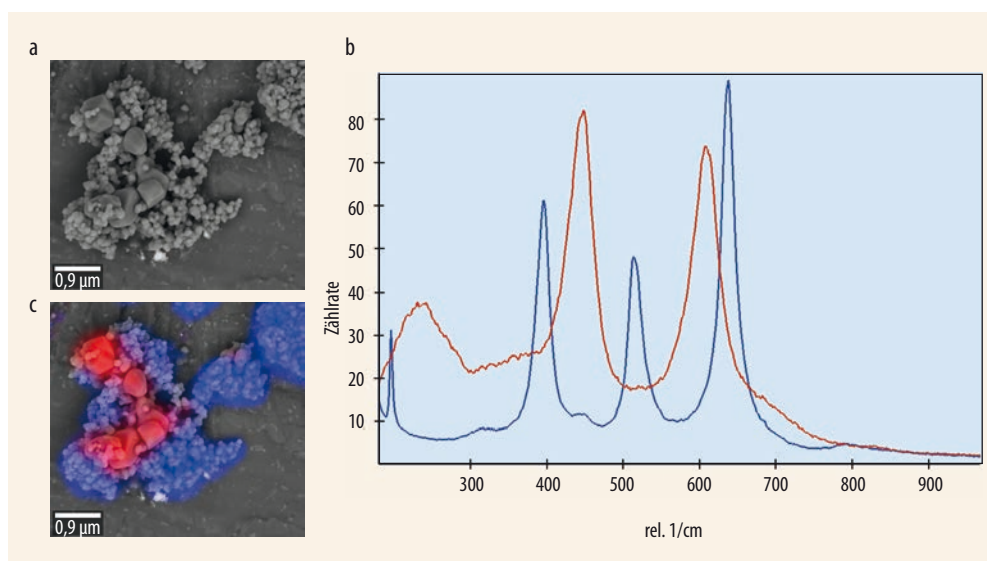


Abb. 3 RISE-Mikroskopie von Anatase und Rutil, zwei Modifikationen von  $\text{TiO}_2$ : Die Substanzen wurden im Verhältnis 1:1 gemischt, gemörsert, in Wasser gelöst und analysiert. Das REM-Bild (a) zeigt die Größe und Struktur der Kristalle. Die Raman-Spektren (b) von Anatase (blau) und Rutil (rot) un-

terscheiden sich deutlich und erlauben es, die beiden Substanzen einzelnen Bereichen im Kristall zuzuordnen (c). Bildparameter: 12 µm x 12 µm, 150 x 150 Pixel = 22.500 Spektren, Integrationszeit 0,037 Sekunden pro Spektrum.

### 2D-Materialien

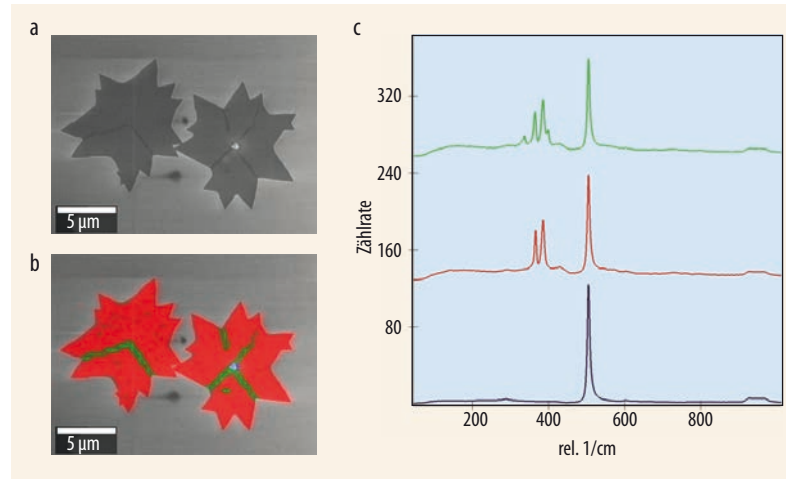
Als zweidimensionale Materialien bezeichnet man Stoffe, die nur aus wenigen oder gar einer einzigen Atomlage bestehen. Ihr bekanntester Vertreter ist das aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen bestehende Graphen – der unter allen dünnen Materialien steifste und härteste bekannte Werkstoff. Aber auch andere Moleküle wie hexagonales Bor-Nitrid (h-BN) und

Übergangsmetall-Dichalcogenide wie  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  können dünne Schichtstrukturen bilden, deren optische und elektrische Eigenschaften durch ihre räumliche Dimension bestimmt werden [5]. So hängt die Bandlücke des Halbleiters  $\text{MoS}_2$  von der Dicke des Materials ab [6]. Die Raman-Spektroskopie erlaubt es, Anzahl, Kantenorientierung sowie Defekte der Moleküllagen zu untersuchen.

Für die technische Verwendung solcher Moleküle ist die Analyse und Kontrolle der Kristallstruktur essenziell. RISE-Mikroskopie ist dafür die ideale Untersuchungsmethode. Monolagen von  $\text{MoS}_2$  bilden dreieckige, zweidimensionale Kristalle, Zwillingkristalle sind sternförmig (Abb. 4). Die Raman-Spektren dieser Kristalle zeigen die  $\text{MoS}_2$ -charakteristischen Raman-Banden  $E_{2g}$  und  $A_{1g}$  [7]. An den Kanten, an denen die Kristalle überlappen, driften die Raman-Banden auseinander, wodurch neue Peaks im Spektrum entstehen. Die anhand ihrer Raman-Signale identifizierten Überlappungen korrelieren perfekt mit den dunklen Bereichen im REM-Bild.

## Zusammenfassung

Die korrelative RISE-Mikroskopie kombiniert die Vorteile von



**Abb. 4** RISE-Mikroskopie von  $\text{MoS}_2$ -Zwillingkristallen. Eine farbkodierte Raman-Messung wurde mit einem REM-Bild (a) zu einer RISE-Darstellung (b) kombiniert. Die Spektren (c) der Monolagen (rot) bzw. mehrlagige Bereiche (grün) von

$\text{MoS}_2$  sowie des Substrats Si (grau) wurden mit folgenden Bildparametern aufgenommen:  $22 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m}$ ,  $65 \times 50$  Pixel = 3250 Spektren und Integrationszeit 0,037 Sek/Spektrum.

Raman-Imaging und Rasterelektronenmikroskopie. Beide Technologien wurden in einem Gerät vereint, was die Handhabung dieser korrelativen Mikroskopiemethode sehr vereinfacht und die Experimente beschleunigt. Beispiele aus der Geologie und den Materialwissenschaften haben gezeigt, wie sich die Informationen über die molekulare Zusammensetzung einer Probe mit deren strukturellen Eigenschaften ergänzen und verbinden lassen.

## Literatur

- [1] J. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3. Auflage, Springer, New York (2003)
- [2] C.-H. Wahlgren et al., Geological Description of Rock Domains and Deformation Zones in the Simpevarp and Laxemar Subareas, Version 1.2,R-05-69, Svensk Kärnbränslehanterin AG, Stockholm (2006)
- [3] C. Heim et al., Geobiology **10**, 280 (2012)
- [4] A. Chatterjee et al., Journal of Raman Spectroscopy **42**, 1075 (2010)
- [5] A. C. Ferrari und D. M. Masko Nature Nanotechnology **8**, 235 (2013)
- [6] Kin F. Mak et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 13 (2010)
- [7] Hong Li et al., Advanced Functional Materials **22**, 1385 (2012)