

## 新一代 NanoRaman™



AFM-Raman, TERS, SNOM,  
纳米尺度化学和物理成像



## 简介

随着扫描探针显微镜 (SPM) 在二十世纪八十年代的出现，大气环境中的纳米尺度成像成为了可能。该技术使材料表面各种物理特性的表征得以快速持续的发展，然而如何实现纳米尺度的化学结构表征仍是一项挑战。

**拉曼光谱**为分子结构和化学组分分析提供了有效的解决方案，广泛应用于材料科学和生命科学领域。但是这种方法的空间分辨率在很大程度上受限于光学衍射极限。

因此，将**这两种技术**结合是极富吸引力和挑战性的，引领我们进入纳米光学的世界。在该领域，HORIBA Scientific 通过几十年的经验积累和努力，开发了一套 NanoRaman 的整体解决方案，使其成为一个通用且功能强大、使用简便、快速可靠的分析工具。

# Nano Raman™

## 重要特征

- **多种样品分析平台**  
高分辨样品扫描器，扫描样品面积从纳米尺寸至样品台极限
- **简便易操作**  
全自动操作，极大缩短了测试时间
- **真共聚焦**  
高空间分辨率，自动成像平台，多种显微镜可视观察系统
- **高灵敏度**  
最多只有三面反射镜，灵敏度和光通量得到极大提高，提高设备稳定性
- **高光谱分辨率**  
多光栅自动切换，宽的光谱范围用于拉曼和 PL 测试
- **纳米尺度空间分辨率**  
通过针尖增加拉曼光谱 (TERS) 成像，实现 10 nm 的空间分辨率
- **多种测试模式 / 多种环境**  
多种 SPM 模式，包括 AFM、导电 AFM、开尔文、STM 模式，可以在液体和电化学环境下测试，通过 TERS 和 TEPL 技术，可同时获得化学信息成像  
通过一台电脑即可控制及使用所有功能。另外，SPM 和光谱仪也可以单独控制使用
- **稳定性**  
采用新一代 50 KHz 高频调制 SPM 扫描器，远离生活噪声，具有高信噪比和稳定性
- **灵活性**  
具有顶部、底部、侧向等多个方向拉曼探测能力，满足各方面应用研究需求



# 强有力的物理、化学结构表征工具

## 功能强大

- 可同时进行 SPM 和拉曼光谱测试
- 顶部和侧向均可使用高数值孔径  $\times 100$  物镜，使得同区域测量能获得更高的空间分辨率，针尖增强拉曼 (TERS) 具有高的信号收集效率
- 通过 SWIFT XS 和 EMCCD 探测器可以实现高通量信号收集能力和快速扫描速度
- 宽光谱范围：从深紫外到近红外
- 可选配 HORIBA 拉曼光谱仪系统以获得高光谱性能



1300 nm AFM 激光反馈：对拉曼信号不产生干扰



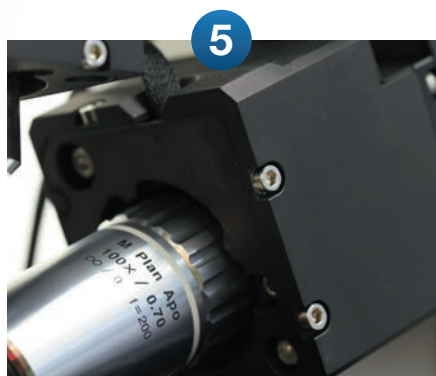
顶部和侧向配  $100\times$  高数值孔径物镜，提高灵敏度和空间分辨率



简便易操作：更换针尖不需要移动样品或改变光路



自动准直



XYZ 物镜扫描器，将拉曼激光耦合到针尖尖端

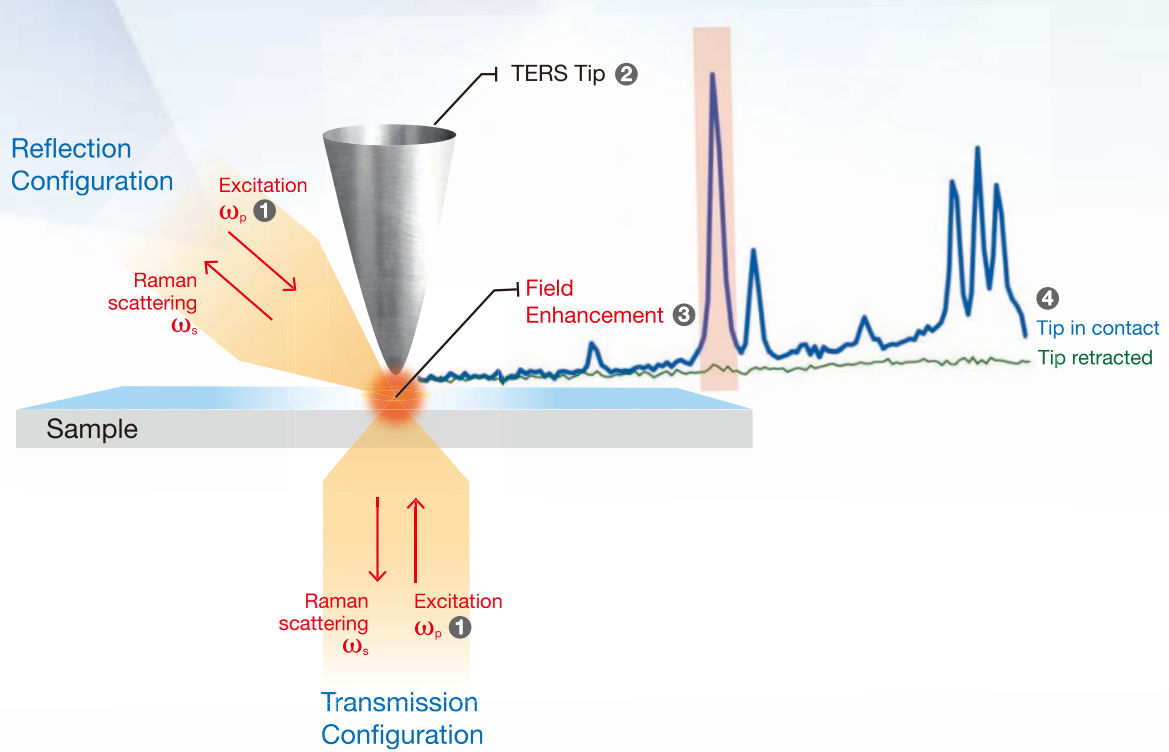


系统稳定：无需主动减震台

## 操作简单、快速！

- 一键完成“悬臂梁 - 参考激光”对准及调谐频率优化，无需手动调整
- 换针尖时无需移动样品，换完针尖后还能很容易回到原来样品位置
- 通过物镜扫描器自动完成拉曼激光与 TERS 针尖耦合
- 通过一台电脑即可完全控制

# 操作简单的



## 如何实现 TERS

在 TERS 系统，拉曼激光 ① 聚焦到镀有金或银的针尖端 ②，选择合适的激发波长，在针尖十几纳米附近产生局域等离子体共振效应 ③，拉曼信号强度和局域电场成正比，增强的热点和样品接近就会极大地增强样品的拉曼信号，达到  $10^5$  或者  $10^6$  ④。

## 什么是同区域成像

拉曼和扫描探针显微镜可以偶联成为一套系统，同区域成像测试是在同一个区域内同时或者连续获得 AFM 图和拉曼成像图。

AFM 和其他的 SPM 技术如 STM, 音叉模式（正交力和剪切力）可以提供表面形貌，力学性能，热学性能，电学和磁学性能以及分子分辨率测试，另一方面共焦拉曼光谱和成像提供材料的化学信息，受到空间分辨率的限制。

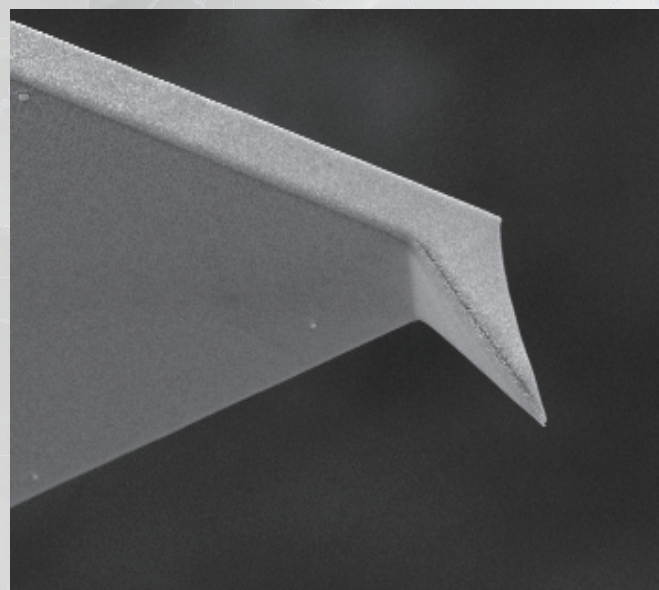
# TERS 系统

## 稳定的 AFM-TERS 针尖

拉曼和扫描探针显微镜可以偶联成为一套系统，同 Omni™ 型号的 TERS 探针，可同时获取样品表面形貌和 TERS 光谱。

HORIBA 的 NanoRaman 系统结合 Omni™ 的 TERS 针尖提供了理想的增强方案。

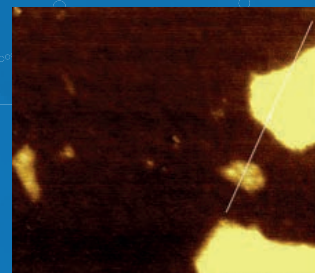
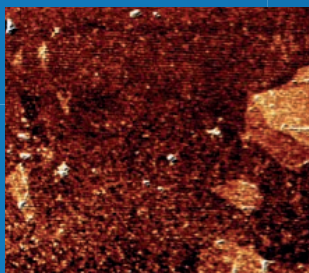
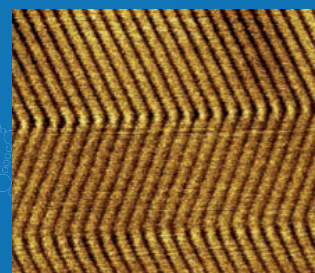
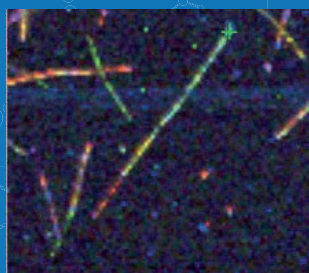
- 适用不同方向的 TERS 耦合：顶部、侧向和底部
- 多层结构：针尖优化最小化的减少硅衬底中光谱干扰
- 惰性气体包装延长针尖的使用寿命
- 具有特殊保护层的 Ag 针尖能够防止大气环境下氧化



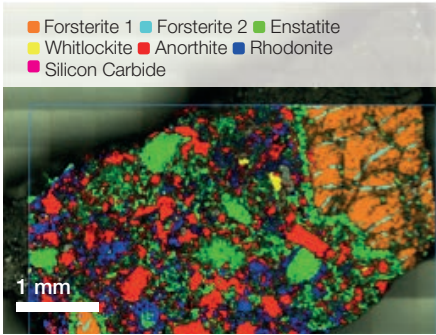
\*Manufactured for HORIBA by APP NANO

## 可验证的 TERS 样品

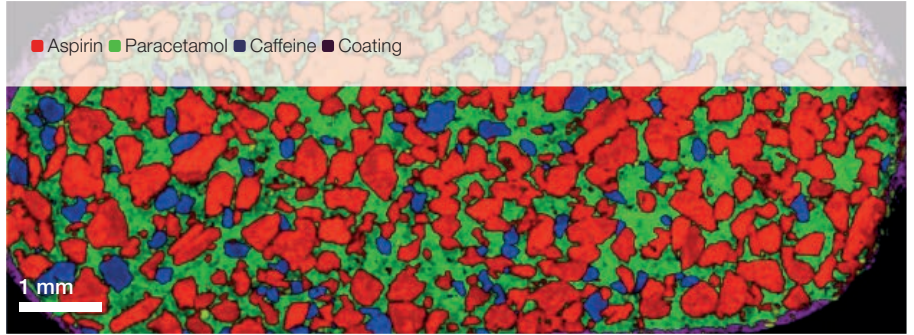
HORIBA 提供一系列的测试样品包括单壁碳纳米管和氧化石墨烯，适当的分散可以做 TERS 成像。样品用来展示 AFM 的分子分辨率，通过 TERS 成像展示 20 nm 的空间分辨率。



# 大区域成像



陨石切片拉曼成像

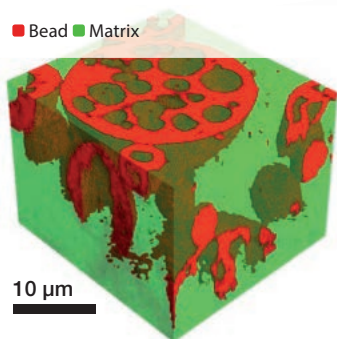


药片拉曼成像

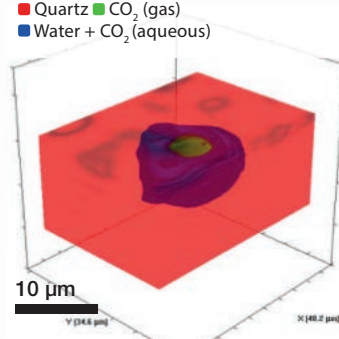


硅基底上  
貌图 (接

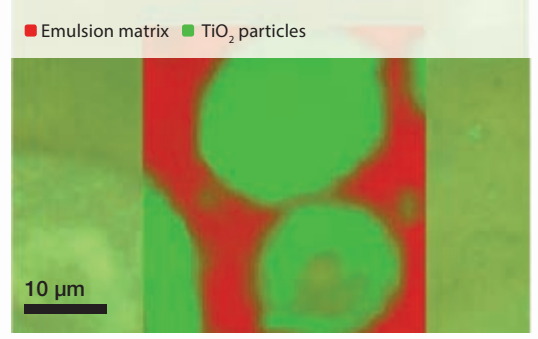
# 真共聚焦 -3D 成像



聚合物中包裹物的 3D 成像

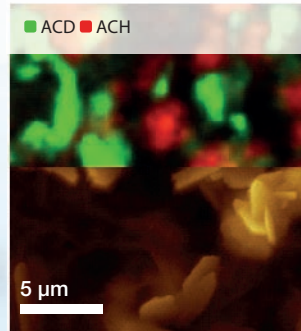


石英中 CO<sub>2</sub> 包裹体的 3D 成像



乳胶中的 TiO<sub>2</sub> 颗粒的拉曼成像

# AFM 与 Raman



同区域油脂晶体的 AFM 和拉曼  
成像图

10<sup>-2</sup>m

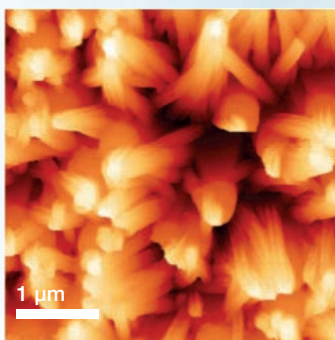
10<sup>-3</sup>m

10<sup>-4</sup>m

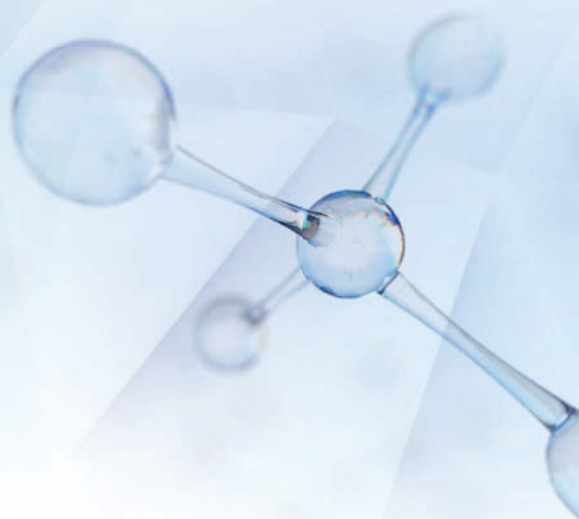
From Macro



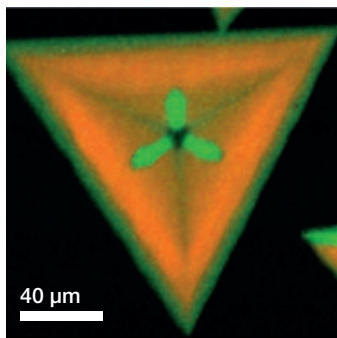
CoCr 的表面形貌 (接触模式)



氧化锌纳米棒表面形貌图 -Z 方向高度差为 3.6 μm



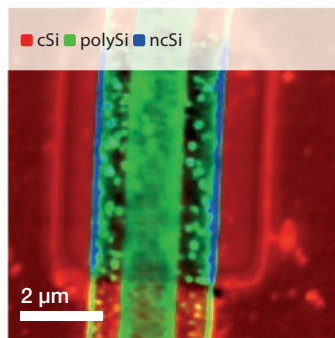
## 高光谱分辨率



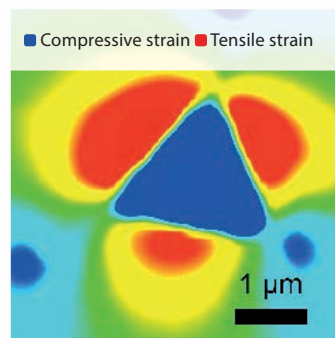
光致发光与拉曼成像 (WS<sub>2</sub>)



不同层状 MoS<sub>2</sub> 的拉曼成像 - 低波数 (<30cm<sup>-1</sup>) 的层间振动峰

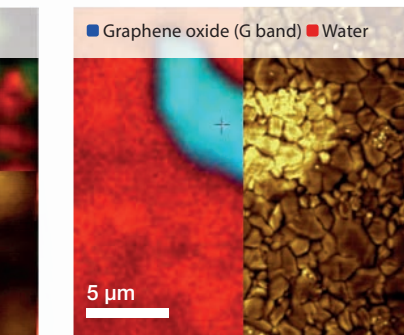


硅晶圆上结晶硅、聚合硅和纳米硅的拉曼成像

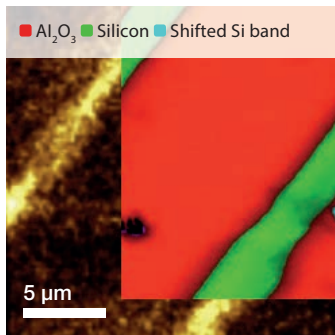


硅器件应力拉曼成像

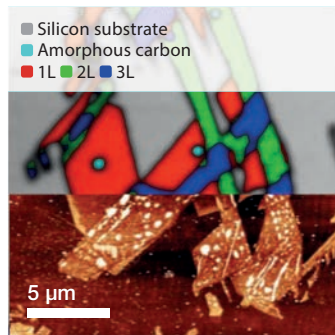
## Raman 同区域成像



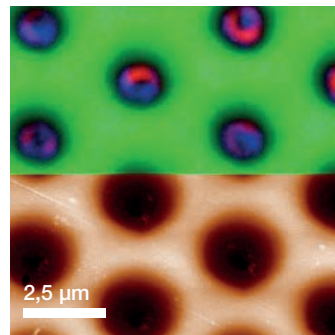
液体环境下氧化石墨烯的 AFM 和拉曼成像图



同区域内 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上硅结构的 AFM 和拉曼成像图



层状石墨烯的 AFM 和拉曼成像图



金膜衬底上信号分子功能化的孔阵列, AFM 和拉曼成像图

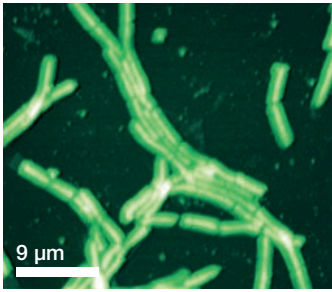
10<sup>-4</sup>m

10<sup>-5</sup>m

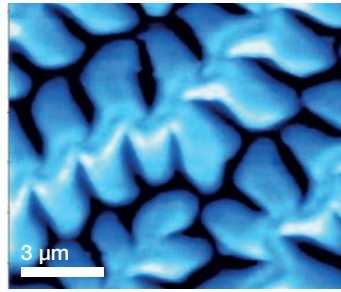
10<sup>-6</sup>m

... Micro...

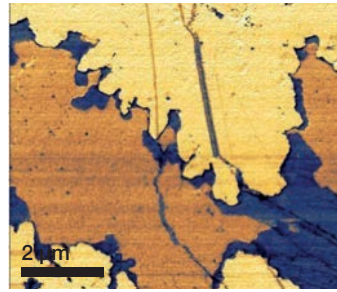
# 多种 SPM 测量模式



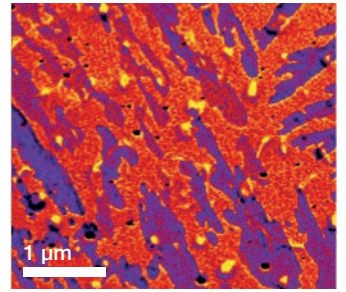
AFM - 芽孢杆菌营养细胞的 AFM 图



MFM - 钇铁石榴石膜表面磁畴结构成像

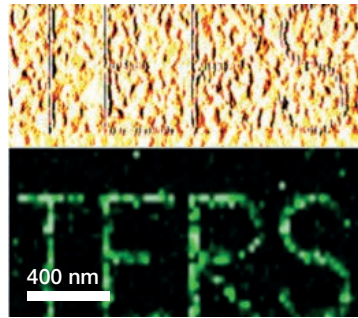


LFM-P3HT:PCBM - 富勒烯混合物表面摩擦力成像

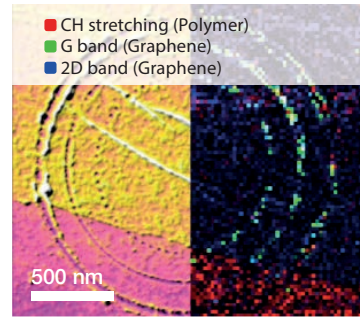


KPFM - 金膜上的 DTB 分子成像

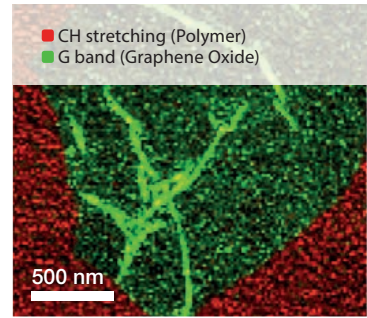
## 针尖增强拉曼光谱成像



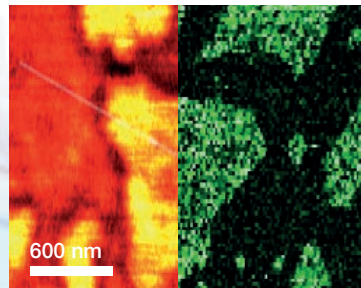
AFM 和 TERS 成像图 - 氧化石墨烯上刻划 TERS 字样



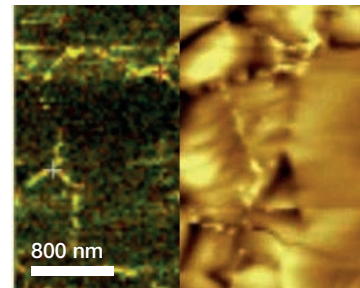
AFM 和 TERS 成像 - CVD 法生长的石墨烯转移后的印记



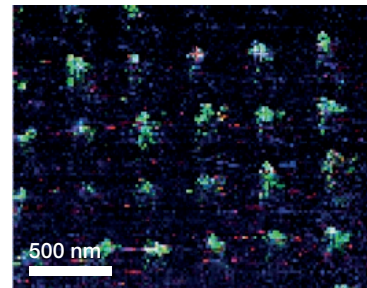
TERS 成像 - Au 上的氧化石墨烯, 亮的条纹是石墨烯褶皱



KPFM 和 TERS 成像 - 金衬底上氧化石墨烯的表面电势和 TERS 成像图

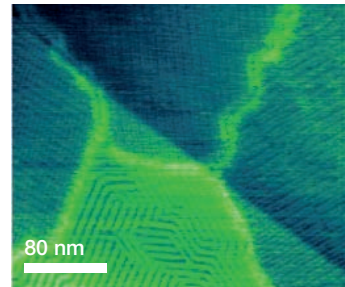


AFM 和 TERS 成像图 - 金衬底上自组装偶氮苯硫醇的表面形貌和 TERS 成像图



TERS 成像 - 自组装单层膜上 1,4-氨基酚

## 分子级别分辨



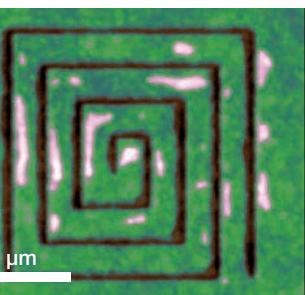
大气环境中峰花酸表面形貌图

$10^{-6}m$

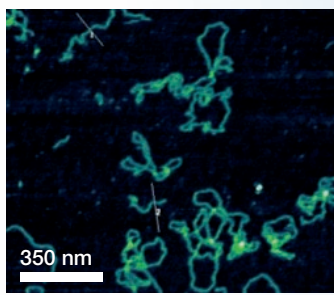
$10^{-7}m$

...Micro...

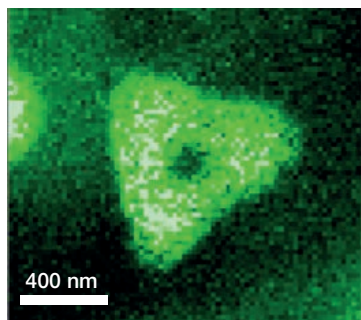




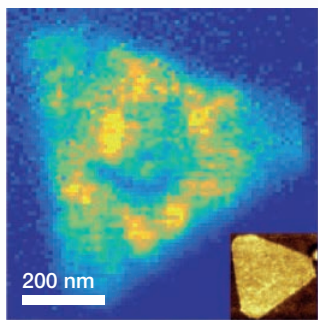
微米刻蚀 - 聚碳酸酯上刻蚀试样



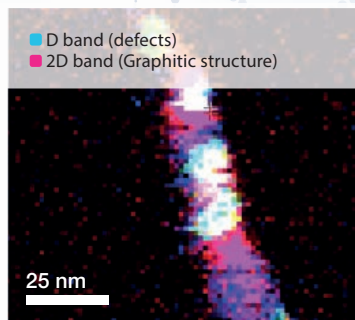
液体环境 AFM 测试 - 云母上的质粒 DNA



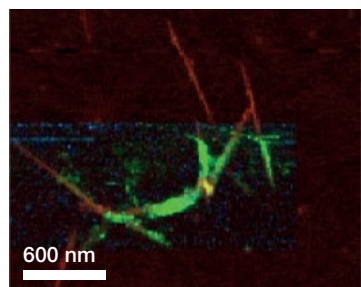
TERS/TEPL成像 - 硅衬底上MoS<sub>2</sub>的增强PL成像



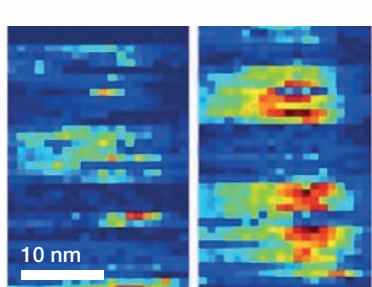
TERS/TEPL - 硅衬底上 CVD 法生长的 WS<sub>2</sub> 的针尖增强 PL 成像



TERS 成像 - 金衬底上单根碳纳米管的 TERS 成像, 空间分辨率达 8 nm

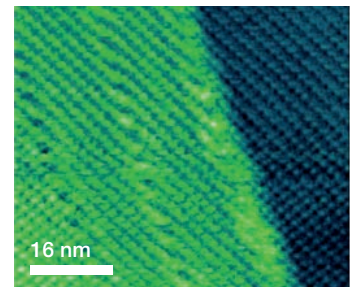


TERS和AFM图像叠加-玻璃衬底上碳纳米管的AFM图和TERS成像图叠加

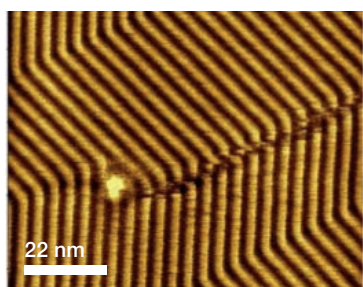


TERS 成像 - DNA 碱基对有序排列

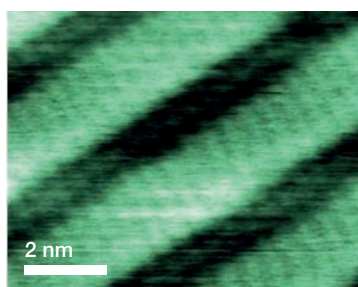
## 率成像



HOPG上胆甾醇硬脂酸酯的表面形貌图

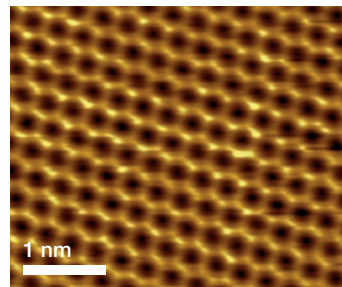


HOPG 上棕榈酸棕榈酸酯的表面形貌图



相邻环烷烃 (间隔约4Å)

## 原子分辨率



STM模式下HOPG样品的原子级分辨率

10<sup>-8</sup>m

10<sup>-9</sup>m

... To Nanoscopy!

# 集成化软件

## 一个软件控制 NanoRaman 的数据采集

### 主要特征

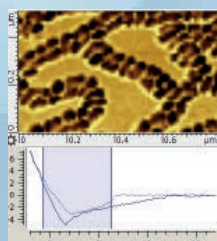
- **集成化软件：**一个软件即可控制 NanoRaman 整个平台（包括单独 AFM、拉曼、光致发光、同区域成像测试和 TERS）
- **强大的 LabSpec6 软件：**集成多变量分析模块，一键完成 PCA, MCR, HCA, DCA 分析
- **独有的 Spec-top 成像模式：**Spec-top 为特有的轻敲模式，根据设置的步进轻敲样品，这样既保留了针尖的尖锐度，也提高了 TERS 信号的放大倍数。
- **Dual-spec 模式：**Dual-spec 可以同时获得近场增强信号和远场拉曼信号，基于差谱的方法扣除远场拉曼信号，获得高空间分辨率的 TERS 成像图
- **多变量分析：**全矩形扫描区域会消耗大量时间，可以在 AFM 图上选择不规则区域来做成像



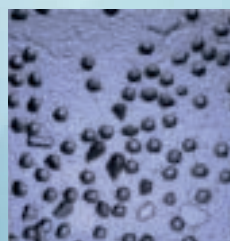
- **曲线图：**力曲线测试反映材料的硬度或者吸附力分布，力学常数



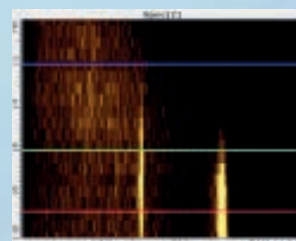
不同区域的拉曼成像图，背景为 AFM 形貌图



力曲线图，表征粘附力的分布



金纳米颗粒的 3D 形貌图



光谱曲线，针尖到样品的距离与拉曼位移



## 用户评价

### TERS 的领导者

十几年前，HORIBA 科学仪器部与法国国家科学研究院联合研发了第一套 TERS 原型机，并成功的将该系统商业化。该套系统的特色是将 STM 和 AFM 各模式相结合，增加了拉曼背散射中侧向照明。因其出色的性能和操作简单，它被成功的应用到各类材料和纳米结构的表征，如自组装有机单分子层，碳纳米管，功能化半导体材料。该套系统在科研领域取得丰硕成果，向全世界展示了 TERS 系统的应用。几十年来，在 TERS 原型机的基础上，HORIBA 科学仪器部全新开发的基于模块化的 TERS 系统，能够实现 SPM 的所有模式 (STM, AFM, TF 等)，可以实现从顶部，侧向和底部耦合，法国国家科学研究院的 NanoRaman 团队用 HORIBA 全新开发的 NanoRman 系统，获取了更多维度的测试数据，这套设备不仅满足当下课题的研究需求，而且还开创了新的研究领域。

#### Razvigor Ossikovski 教授

法国国家科学研究院 NanoRaman 负责人



## 稳定且功能强大的联用系统

“我们所用的就是 HORIBA scientific 的 NanoRaman 平台，主要研究碳纳米管和氧化石墨烯材料能源方面的应用。这套系统方便易操作，通过物镜扫描器快速找到增强热点，还有很多专利技术，包括 Spec-Top 技术使 TERS 成像成为可能。HORIBA (之前是 AIST-NT) 将最先进的扫描探针显微镜和拉曼光谱偶联，全自动化操作，使纳米尺度的化学信息探测成为可能”

#### Masamichi Yoshimura 教授

日本丰田技术研究所  
表面科学实验室负责人



## 强大的技术支持

我们在 HORIBA 的 NanoRaman 平台上已开展了两年的实验研究，该系统功能强大可以实现反射和透射测试。作为一个电化学实验室的研究人员，我一直在寻找一个能够满足在电化学特点的环境中，可以从纳米尺度表征材料的物理和化学性能的系统，而 HORIBA 的 NanoRaman 系统完全可以满足以上需求。我们也非常的感谢 HORIBA 公司给予的技术支持，不断的开发仪器更多的潜力。

#### Ivan T. Lucas 博士和 Emmanuel Maisonhaute 教授

法国巴黎索邦大学界面和电化学实验室



## 全自动系统

HORIBA 的 NanoRaman 设备是我们研究拉曼、AFM、TERS、TEPL 强有力的工具。该设备全自动操作，简单好用，我们组每一个成员从本科生到博士后都能够操作这套全自动设备，实现从微米到纳米尺度分辨率的材料研究。我们每天用 NanoRaman 系统研究纳米材料的光学和电学性质，我们很欣喜 TERS 技术未来在研究纳米材料上有更广阔的应用前景，比如碳纳米管和 2D TMDs 材料空间分辨率低至 2 nm。

#### Dietrich R. T. Zahn 教授

德国开姆尼茨工业大学半导体物理研究组负责人



# HORIBA

Scientific

[www.horiba.com/cn/scientific](http://www.horiba.com/cn/scientific)  
[info-sci.cn@horiba.com](mailto:info-sci.cn@horiba.com)

北京	北京市海淀区海淀东三街2号欧美汇大厦12层 ( 100080 )	T: 010 - 8567 9966	F: 010 - 8567 9066
上海	上海市长宁区天山西路1068号联强国际广场A栋一层D单元 ( 200335 )	T: 021 - 2213 9150 / 6289 6060	F: 021 - 6289 5553
广州	广州市天河区体育东路138号金利来数码网络大厦1612室 ( 510620 )	T: 020 - 3878 1883	F: 020 - 3878 1810
成都	成都市青羊区人民南路一段86号城市之心大厦17层C1 ( 610016 )	T: 028 - 8620 2663 / 8620 2662	
西安	西安市高新区锦业一路56号研祥城市广场B栋Win国际2306室 ( 710077 )	T: 029 - 8886 8480	F: 029 - 8886 8481