

FTIR-/Raman-Spektroskopie

Zielstellung:

Anhand zweier Polymerproben soll mittels der FTIR-Spektroskopie der Einfluss der Verarbeitungsmethoden auf den entstehenden Werkstoff untersucht werden.

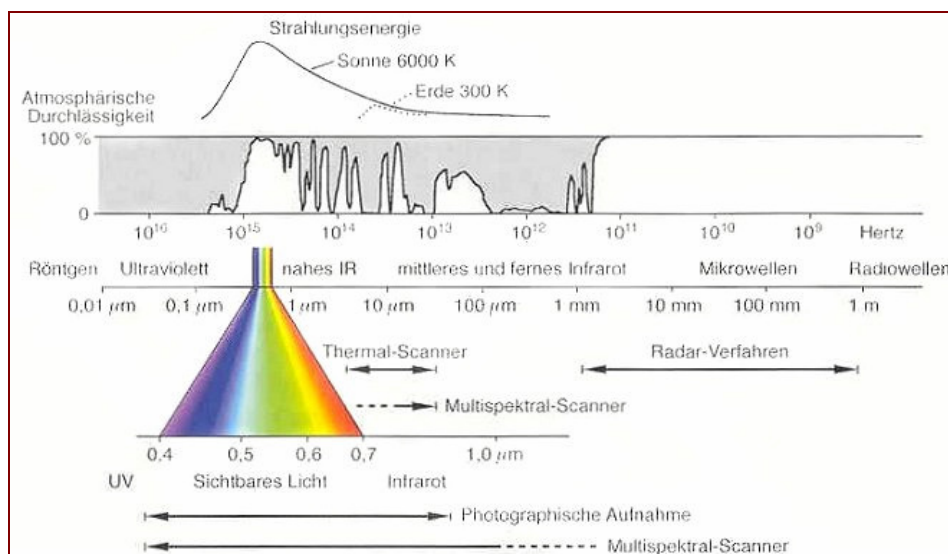
Im Versuchsteil Raman-Spektroskopie werden über die konfokale Raman-Spektroskopie und das Mapping Silizium-Wafer und Carbon-Nanotubes untersucht.

1. Teil – FTIR-Spektroskopie

Grundlagen:

Die Infrarot-Spektroskopie stellt ein physikalisches Analyseverfahren dar, das mit der Energie des infraroten Lichts Molekülschwingungen anregt. Die IR-Spektroskopie kann zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen oder als quantitative Analysemethode für bekannte Substanzen eingesetzt werden.

Der infrarote Wellenlängenbereich wird in das nahe Infrarot (NIR 800 - 2.500 nm), das mittlere Infrarot (MIR 2.500 - 50.000 nm) und das ferne Infrarot (FIR 50.000 - 500.000 nm) eingeteilt. Diese Unterteilung resultiert darauf, dass durch Strahlung in den verschiedenen Wellenlängenbereichen unterschiedliche Absorptionsprozesse in den Molekülen verursachen. Im fernen Infrarot absorbieren Molekülrotationen, im MIR Molekülbindungen und im NIR sind nur noch Kombinationsschwingungen des MIR oder Oberschwingungen detektierbar.



Quelle: <http://de.wikipedia.org>

Folgende Arten von Molekülschwingungen können durch IR-Strahlung angeregt werden:

1. symmetrische Valenzschwingungen:
Schwingungen entlang einer chemischen Bindung zwischen zwei Atomen/Atomgruppen mit auftretender Dehnung oder Stauchung der Bindung
2. antisymmetrische Valenzschwingungen:
antisymmetrische Schwingung mit gleichzeitiger Dehnung einer und Stauchung einer anderen Bindung
3. Deformationsschwingungen:
Schwingungen unter Änderung eines Bindungswinkels

Diese Molekülschwingungen sind im Bereich von $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ besonders charakteristisch für bestimmte Atomgruppen. Daher eignet sich die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung der funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls. Zusätzlich ist das gesamte Spektrum und besonders der Fingerprintbereich im Bereich von $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ für jede Substanz charakteristisch.

Infrarotstrahlung kann aber nur von einer Atomgruppe absorbiert werden, wenn es dadurch innerhalb des Moleküls zu einer Änderung des Dipolmoments kommt. Nur in diesem Fall sind die Molekülschwingungen IR-aktiv. Alle Schwingungen die symmetrisch zu einem vorhandenen Symmetriezentrum im Molekül auftreten zeigen somit keine IR-Aktivität.

Durchführung:

Es sollen zwei verschiedene Proben eines Polymers nach unterschiedlicher Verarbeitung mittels IR charakterisiert werden. Um die Proben messen zu können, müssen sie in eine geeignete Form gebracht werden. Aus diesem Grund werden Schmelzfolien unterschiedlicher Dicken hergestellt. Dafür wird das Polymer mittels einer hydraulischen Presse in die Folie gepresst. Die Verarbeitungstemperatur liegt bei diesem Vorgang bei 140 °C , damit das Polymergranulat schmilzt. Die Schmelzfolien werden mit drei Tonnen Druck für 10 bis 15 Sekunden gepresst.

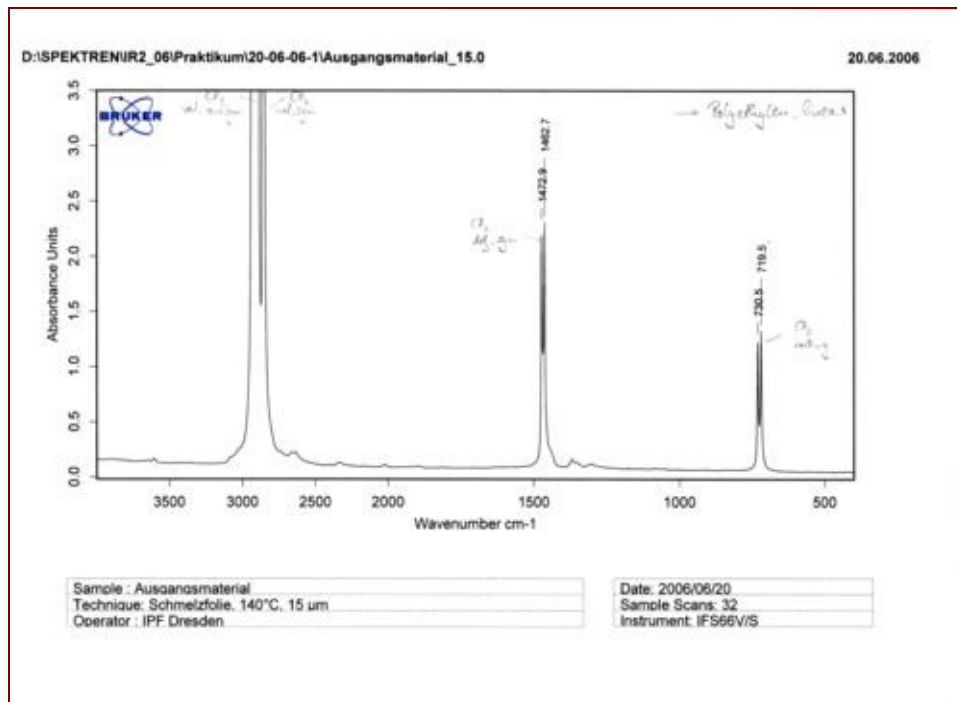
1. Probe:
 - Ausgangsgranulat
 - eine Folie mit $15\text{ }\mu\text{m}$ und eine Folie mit $250\text{ }\mu\text{m}$ Dicke
 - erste Folie zur Charakterisierung aller charakteristischen Banden
 - zweite Folie zum Vergleich mit der 2. Probe

2. Probe:
 - verarbeitetes Granulat (60 Minuten bei 220 °C geknetet)
 - Foliendicke $250\text{ }\mu\text{m}$
 - Charakterisierung der Banden und Vergleich mit Ausgangsmaterial

Die Messung mit dem FTIR-Spektrometer (FTIR IFS 66v/S von Bruker) wird in Transmission durchgeführt. Zu Beginn wird mit dem Einstrahlspektrometer ein Background- oder Hintergrundspektrum aufgenommen um Einflüsse des gerätetechnischen Aufbaus und der Umgebungsparameter später vom gemessenen Probenspektrum abziehen zu können.

Die einzelnen Spektren werden in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen und um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten werden 32 scans gemessen. Die Auflösung der Messungen beträgt 2 cm^{-1} .

Ergebnisse/Auswertung:

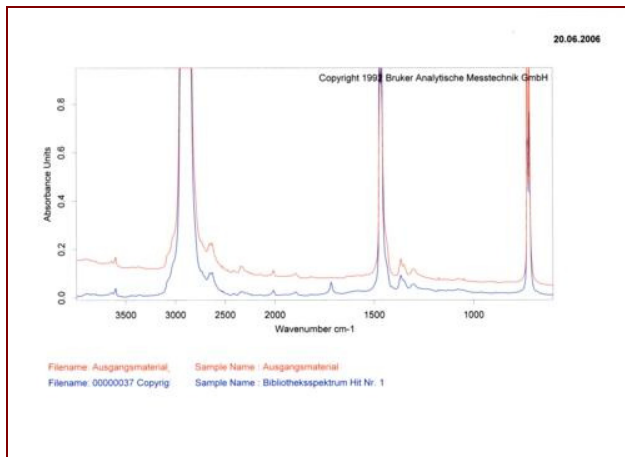


Folgende charakteristischen Banden sind im Spektrum des Ausgangsmaterials bei einer Foliendicke von 15 µm zu erkennen und den angegebenen Molekülschwingungen zuzuordnen:

Bandenlage (cm ⁻¹)	Intensität (relativ)	Molekülschwingung ^(*)
719,5	1,3	δ_{CH_2} - Biegeschwingung (außerhalb Phase)
730,5	1,2	δ_{CH_2} - Biegeschwingung (in Phase)
1462,7	2,3	δ_{CH_2} - Knickschwingung (entlang b-Achse)
1472,9	2,2	δ_{CH_2} - Knickschwingung (entlang a-Achse)
2850,0	außerhalb Messbereich	ν_{CH_2} (sym.)
2917,8	außerhalb Messbereich	ν_{CH_2} (antisym.)

(*) ... nach „Polymer Data Handbook“

Nach einem Vergleich mit der online-Spektrendatenbank handelt es sich für das untersuchte Ausgangsmaterial um lineares Polyethylen (PE). Alle im Spektrum vorhandenen Schwingungen können der Verbindung zugeordnet werden.

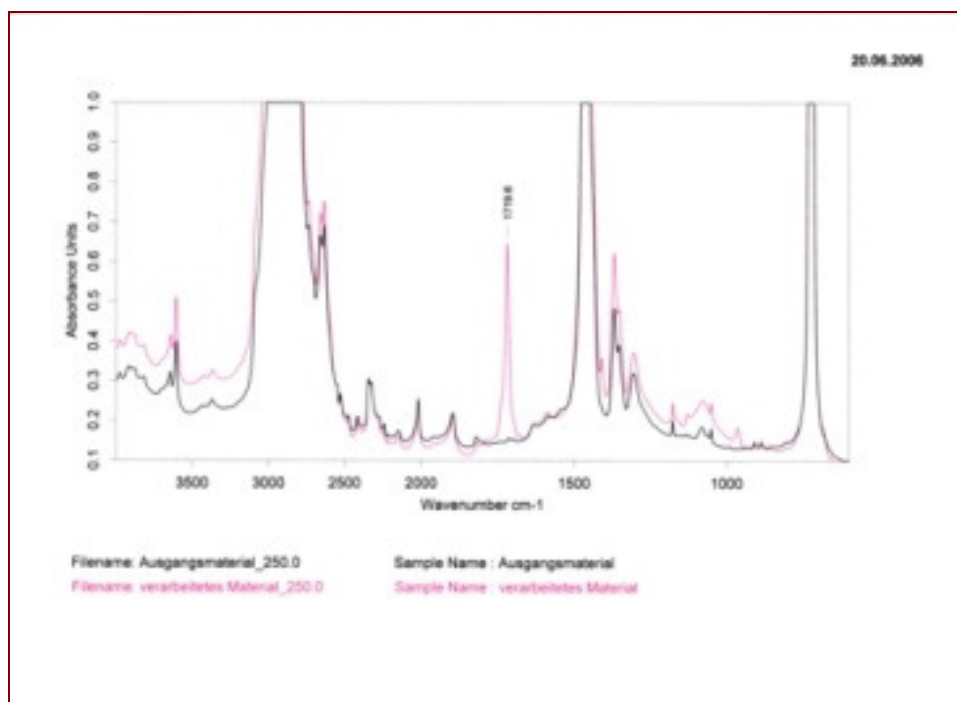


Hit Nr.	Hitqualität	Substanzname	Eintrag Nr.	Bibl. Index
1	852	linear Polyethylen, M = 46 kg/mol	2614	1
2	847	high-molecular polyethylene slightly oxidized	215	1
3	844	polyethylene with vinyl end-groups / hard wax	217	1
4	844	polyethylene-co-tetradecylethylene	258	1
5	842	polyethylene-co-ethylthylene, 0.933 g cm⁻³	241	1
6	842	polyethylene-co-(E-butylene), 1.3 mol% copolymerized butadiene	252	1
7	842	linear polyethylene, J-value 260, containing vinyl- and 1:1 E-vinyle groups, M = 157 kg/mol	2618	1
8	842	polyethylene with vinyl end-groups / soft wax	2869	1
9	842	polyethylene-co-ethylthylene, 0.933 g cm⁻³	2876	1
10	842	polyethylene-co-butylthylene, 0.929 g cm⁻³	2882	1
11	840	polyethylene-co-ethylthylene, 0.4 mol% EE units	242	1
12	814	linear (unbranched) polyethylene	213	1
13	813	polyethylene with vinyl end-groups / soft wax	218	1
14	796	polyethylene (from PVC)	216	1
15	796	polyethylene wax with vinyl endgroups	228	1

Man kann aber bereits bei einer Foliendicke von 15 µm erkennen, dass die Intensitäten der CH₂-Valenzschwingungen zu hoch sind und die dazugehörigen Banden oben „anstoßen“. Für eine ordentliche Auswertung müsste somit die Schichtdicke weiter reduziert werden oder eine andere Probenpräparation gewählt werden (z.B. ATR-Messung).

Bei der größeren Schichtdicke der Probe des Ausgangsmaterials sind die gleichen Schwingungen zu erkennen, wie oben beschrieben. Zusätzlich lassen sich nun noch einige Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen im Spektrum feststellen. Außerdem stoßen alle im ersten Fall zur Charakterisierung benutzten Banden jetzt oben an.

Weiterhin ist in dem unten dargestellten Spektren die verarbeitete Probe in violett wiedergegeben. Prinzipiell zeigen sich die gleichen Molekülschwingungen, wie im Ausgangsmaterial, da es sich weiterhin um lineares Polyethylen handelt. Den größten Unterschied stellt das Auftreten einer Bande bei 1719,6 cm⁻¹ dar. Diese Bande kommt nach der Lage von einer -C=O -Carbonylschwingung. Durch die Verarbeitungsparameter muss es demnach zu Veränderungen im Polymeren gekommen sein, die mit der Bildung von Carbonyleinheiten einher gegangen sind. Auf Grund der hohen Temperatur bei Kneten handelt es sich um einen thermooxidativen Abbau, welcher im Polymer stattgefunden hat.

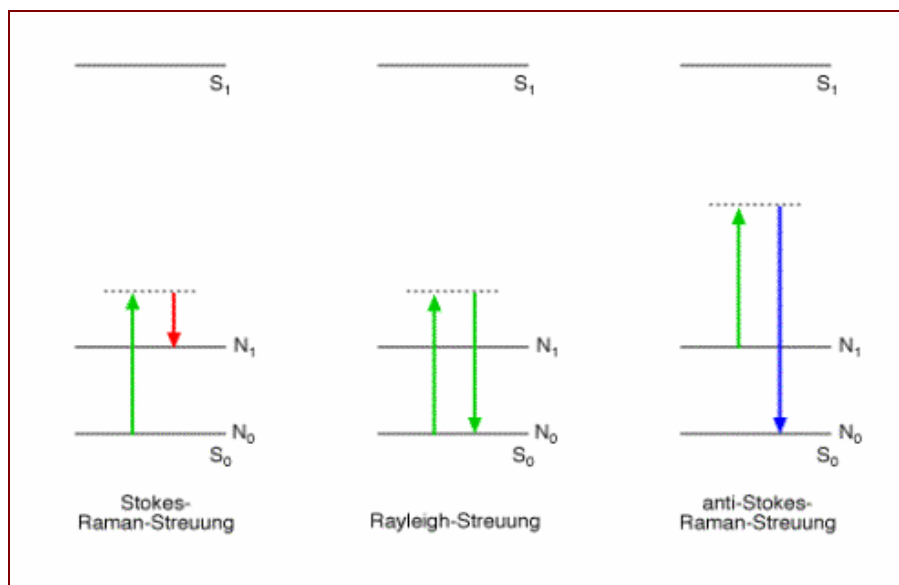


2. Teil – Raman-Spektroskopie

Grundlagen:

Als Raman-Spektroskopie bezeichnet man eine spektroskopische Analysemethode zur Untersuchung von inelastischer Streuung von Licht an Molekülen. Dabei wird das Raman-Streulicht bei Wellenlängen beobachtet, das durch angeregte Molekülschwingungen gegenüber dem einfallenden Licht verschoben ist. Im Gegensatz IR-Absorption beruht der Raman-Effekt darauf, dass sich durch die Schwingungsanregung die Polarisierbarkeit ändert. Durch die Molekülschwingung muss sich die Ebene des linear polarisierten einfallenden Lichts ändern.

Zwischen dem einstrahlenden Licht und dem Molekül kommt es zu Wechselwirkungen. Diese können als Stoßvorgänge aufgefasst werden. Dabei können drei verschiedene Fälle unterschieden werden.



Quelle: <http://www.raman.de>

1. elastischen Stoß eines Photons:
Durch die Wechselwirkung des Photons mit dem Molekül ändert sich die Energie des Moleküls nicht. Auch die Frequenz der Streustrahlung verändert sich nicht im Verhältnis zur eingestrahnten Frequenz des Laserlichts.
➔ Rayleigh-Streuung
2. inelastischer Stoß mit Energieübertragung auf das Molekül:
Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie als vor der Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung. Das Streulicht ist energieärmer geworden und weist eine geringere Frequenz auf.
➔ Stokes-Linien
3. inelastischer Stoß mit Energieübertragung vom Molekül:
Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist größer geworden und weist eine höhere Frequenz auf.
➔ Anti-Stokes-Linien

Konfokale Raman-Mikroskopie

Durch die Einführung des konfokalen Prinzips in der Raman-Mikroskopie lassen sich Raman-Spektren aus einem scharf begrenzten Volumen erhalten. Durch die Veränderung der Fokussierung des Laserstrahls, kann der Laser unterschiedlich tief in die Probe eindringen und ein gut aufgelöstes Raman-Spektrum ergeben. Dadurch kann eine sehr gut Orts- und Tiefenaufklärung erhalten werden.

Bildgebende Raman-Mikroskopie (Mapping)

Normalerweise untersucht man mit der Raman-Spektroskopie nur einen sehr kleinen Probenbereich. Dabei kann man detaillierte Informationen über die stoffliche Zusammensetzung der Probe an diesem Punkt erhalten.

Beim Mapping-Verfahren wird nun ein ganzer Probenbereich Punkt für Punkt abgerastert und jedesmal ein Raman-Spektrum aufgenommen. Anhand einer charakteristischen Raman-Bande wird dann eine Abbildung generiert. Diese kann für verschiedene charakteristische Gruppen wiedergegeben werden. Als Nachteil dieser Methode ist die sehr lange Messdauer anzusehen.

Durchführung:

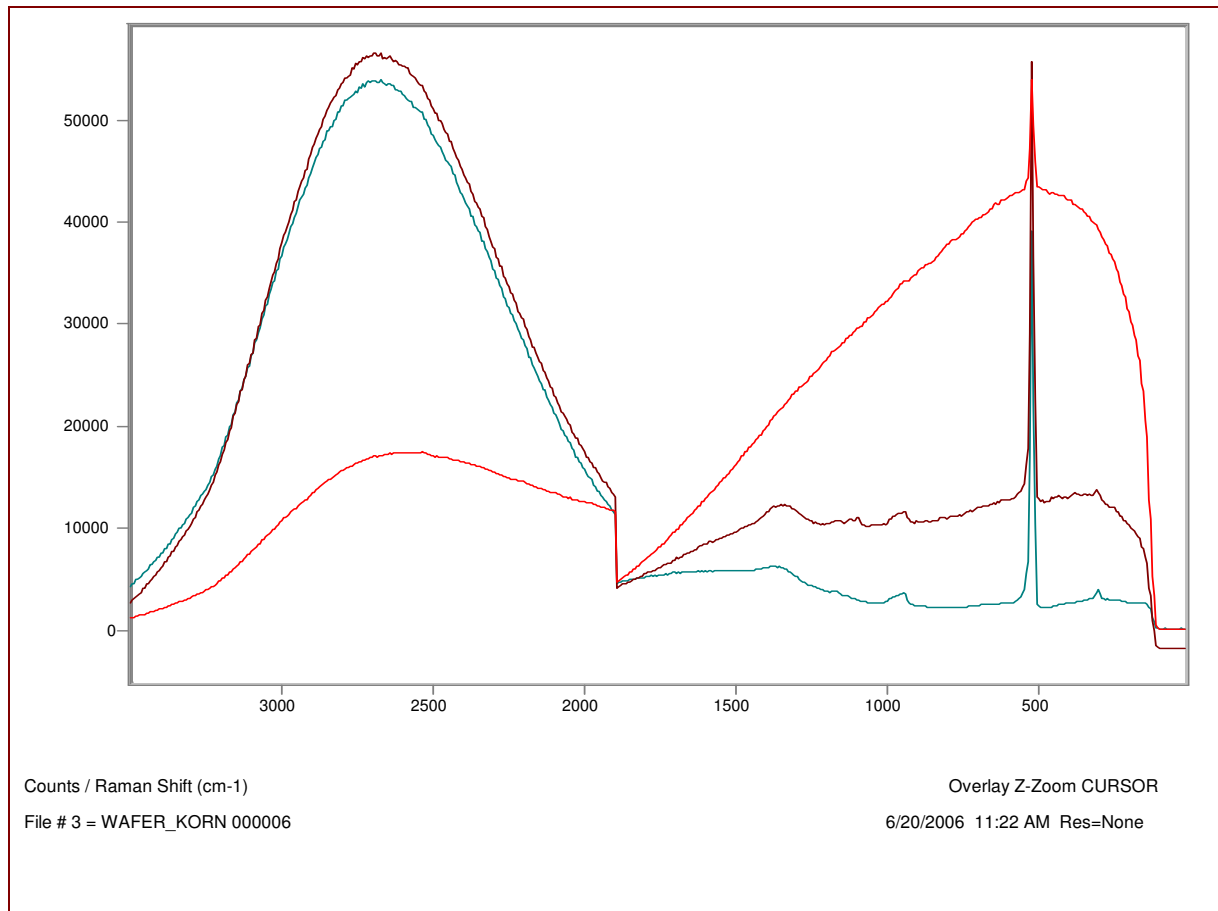
In diesem Versuchsteil werden zum einen Silizium-Wafer mit der konfokalen Raman-Spektroskopie vermessen. Dabei wird bei einer Laser-Leistung von 400 mW gearbeitet und die Spektrenaufnahme erfolgt in 20 Scans mit jeweils 300 ms Messzeit. Durch die Scans wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der Messung erhöht.

Zu Beginn erfolgt die Aufnahme eines „Dunkelspektrum“ um später Geräteinflüsse eliminieren zu können. Anschließend erfolgt die Messung der Wafer und den darauf befindlichen Verunreinigungen.

Als zweites findet über das Raman-Mapping eine Untersuchung der Silizium-Wafer statt. Dabei kann man den Rand und verschiedene Rillen auf dem Wafer beschreiben. Diese Messmethode wird auf Grund der langen Messzeit nur angerissen und anhand bereits vorhandener Messergebnisse erläutert.

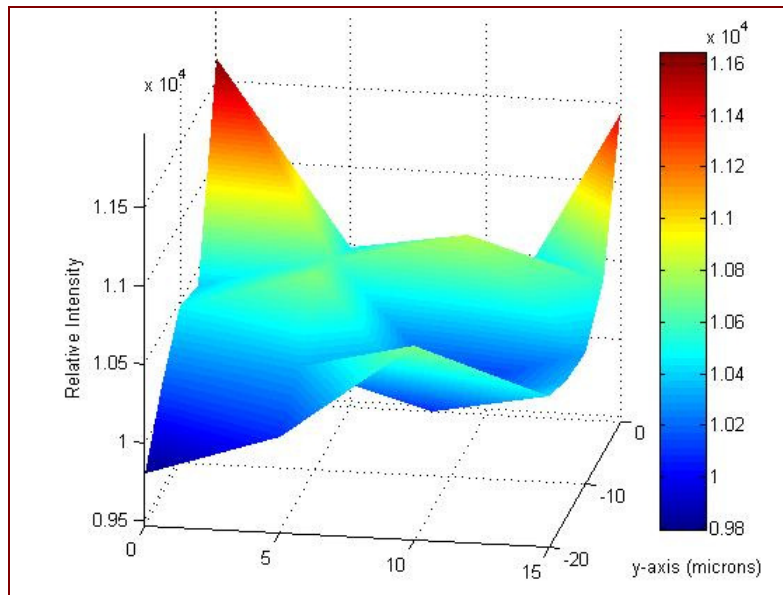
Weiterhin werden verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren (Carbon-Nano-Tubes, CNT) mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Ergebnisse/Auswertung:

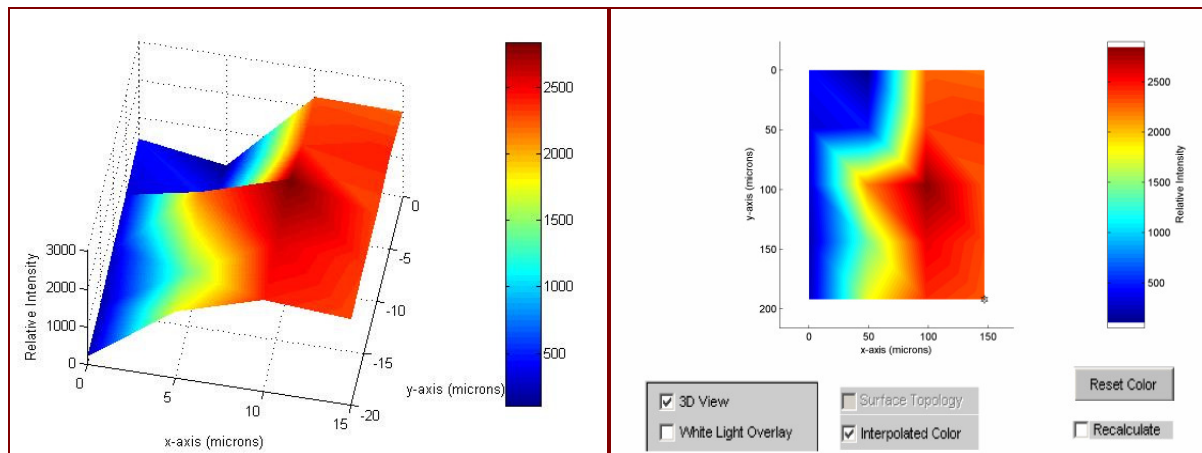


In dem dargestellten Spektrum sind vergleichend die Raman-Spektren des untersuchten Silizium-Wafers mit und ohne Verschmutzungen dargestellt. Die blaue Kurve entspricht dem sauberen Wafer, die rote Kurve ist bei einem Staubkorn auf dem Wafer und die braune bei einer Faser aufgenommen worden.

In allen Fällen kann man die Si-Si-Bande bei rund 510 cm^{-1} erkennen. Außerdem tritt sowohl bei der Faser als auch bei dem Staubkorn eine deutliche Erhöhung der Fluoreszenz auf. Dieses Phänomen zeigt sich in der Raman-Spektroskopie im niedrigen Wellenzahlenbereich und führt zu einer deutlichen Erhöhung des Untergrunds. So ist beim Staubkorn kaum noch die Si-Si-Bande zu sehen. Um die Fluoreszenz zu verringern muss man einen Laser mit höherer Wellenlänge benutzen, was aber zu einer Verringerung der eingebrachten Energie führt. Weiterhin zeigen beide Spektren der Verunreinigungen ein hohes Raman-Signal im Wellenlängenbereich von $3500\text{ bis }2000\text{ cm}^{-1}$. Dies ist ein Aufheizungseffekt der Probe durch den auftreffenden Laserstrahl. Dieser kann nur durch eine Verringerung der Laserintensität verringert werden.

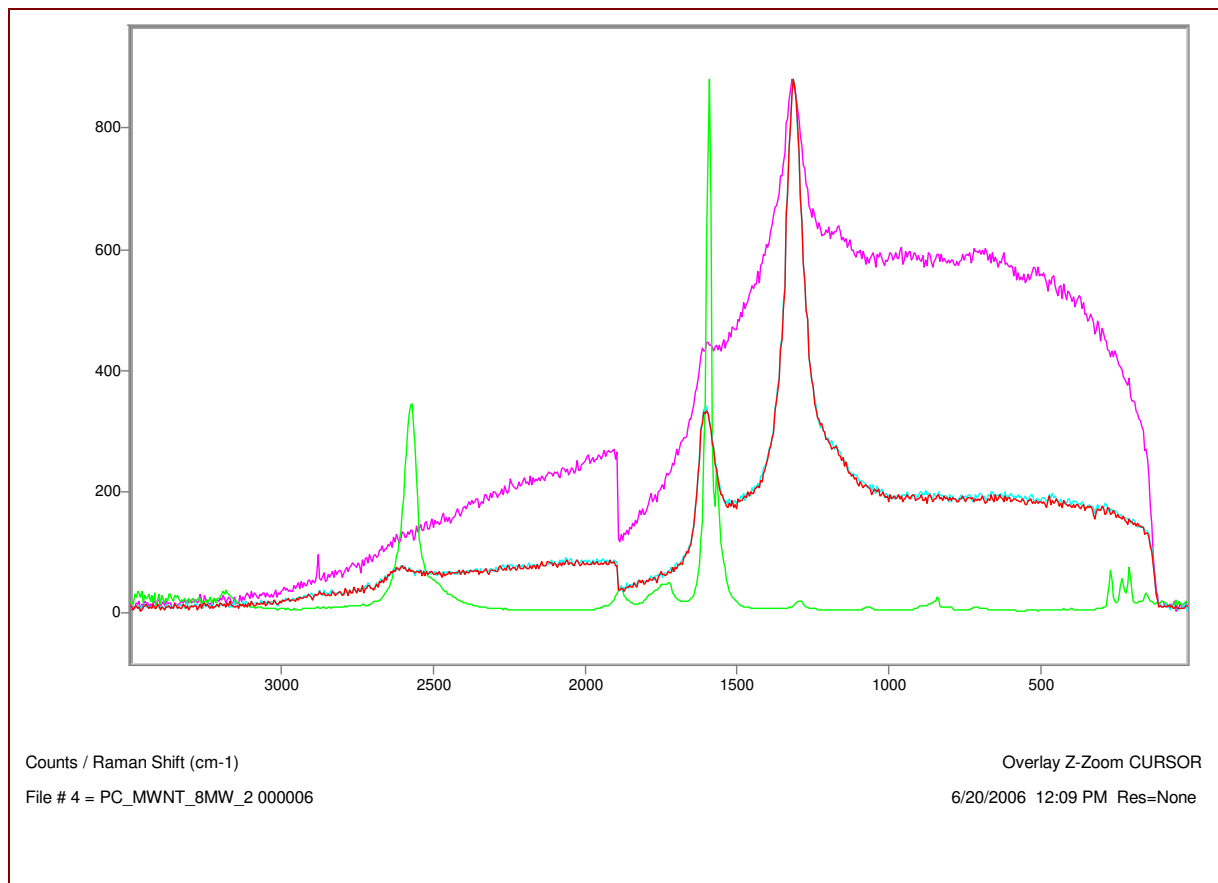


Kratzer auf einem Silizium-Wafer



Randbereich eines Silizium-Wafers (links in 3D, rechts 2D-Darstellung)

Beim Raman-Mapping kann man die räumliche Verteilung von Verbindungen anhand einer für den bestimmten Stoff charakteristischen Schwingung ermitteln. Die dargestellten Beispiele zeigen Mapping-Aufnahmen von Silizium-Wafer-Oberflächen. Dabei ist die Intensität des Raman-Signals proportional zum Anteil an Silizium in dem gemessenen Punkt. In der oberen Darstellung des Kraters auf dem Silizium-Wafers kann man gut die Abnahme des Silizium-Gehalts auf Grund der geringeren Intensität der Si-Si-Bande erkennen. Die Rille hat eine Breite in der Größenordnung von 15 bis 20 μm . Zum Rand der Aufnahme hin nimmt die Intensität der untersuchten Bande wieder zu, da dort dann die Rille / Einkerbung ausläuft und der Wafer wieder seine ursprüngliche Oberflächenhöhe erreicht. In den beiden unteren Darstellungen ist der Rand des Silizium-Wafers dargestellt. Wie zu erwarten ist, kommt es am Rand zu einem abrupten Abfallen der Intensität der Si-Si-Bande. Dieser Abfall beschränkt sich auf einen relativ kleinen räumlichen Bereich und ist entlang einer gedachten Geraden zu erkennen (rechtes Bild).



In dem hier wiedergegebenen Diagramm sind vergleichend Raman-Spektren von Single-Wall- und Multi-Wall-Nano-Tubes (SWNT und MWNT) dargestellt. Die grüne Kurve stellt die Single-Wall-Nanoröhre dar, die rote und rosa Kurve sind Raman-Spektren von Multi-Wall-Nanoröhren bei unterschiedlichen Laserleistungen.

Bei der SWNT sind nur Molekülschwingungen für C-C-Gruppen des Graphitgitters zu erkennen (bei ca. 1600 cm^{-1} , Oberschwingungen). Alle Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Nur wenn die Röhren gekappt sind, treten in den Kappen Defekte mit sp -hybridisierten Kohlenstoffen auf.

Bei den MWNT, welche aus mehreren ineinanderliegenden Kohlenstoff-Nanoröhren bestehen, erkennt man den Einfluss der Laserleistung auf die Qualität des Spektrums. So führt eine hohe Laserleistung (lila Kurve mit 20 mW) zu einem hohen Fluoreszenzanteil. Dadurch sind einige Banden kaum noch oder gar nicht mehr zu erkennen, die bei einer Leistung von 8 mW (rote Kurve) noch deutlich hervortreten. Bei den MWNT tritt auch wieder die C-C-Bande bei ca. 1600 cm^{-1} und in geringem Maße die Oberschwingungen bei 2600 cm^{-1} auf. Zusätzlich ist eine starke Bande bei 1250 cm^{-1} zu sehen.