

## 显微红外技术在不透中红外基底极薄薄膜样品中的应用

► 丰荣娟 刘美蓉

(分析测试中心光谱组 Email: fengrj@iccas.ac.cn)

近年来，设计合成高晶态的功能多孔材料得到科研工作者的广泛关注，这是因为丰富的孔道结构有助于小分子、离子和激子在整个骨架和孔道中进行传递和交换<sup>[1-4]</sup>。除天然孔道材料外，众多人工合成的孔道材料如多孔氧化硅、金属有机框架（MOFs）、共价有机框架（COFs）、共价有机聚合物（COPs）和氢键有机框架（HOFs）材料已经成功开发并应用在多种领域中，如发光、光/电催化、储能、薄膜器件和生物医学等领域。

但是这些材料一般会被沉积到 ITO 衬底或者硅片上形成高质量和大尺寸的薄膜（图 1），且厚度一般百纳米以下，这类样品的主要测试难点有两个：一是基底为 ITO 或者硅片，在中红外区是不透红外光的；二是薄膜厚度小，信号弱。为了能准确获得此类样品（不透中红外基底上厚度几十纳米的薄膜）的红外信息，我们尝试采用不同的测试方式测试其红外光谱，比较不同方法的差异，从而确定此类样品的最优测试方法。

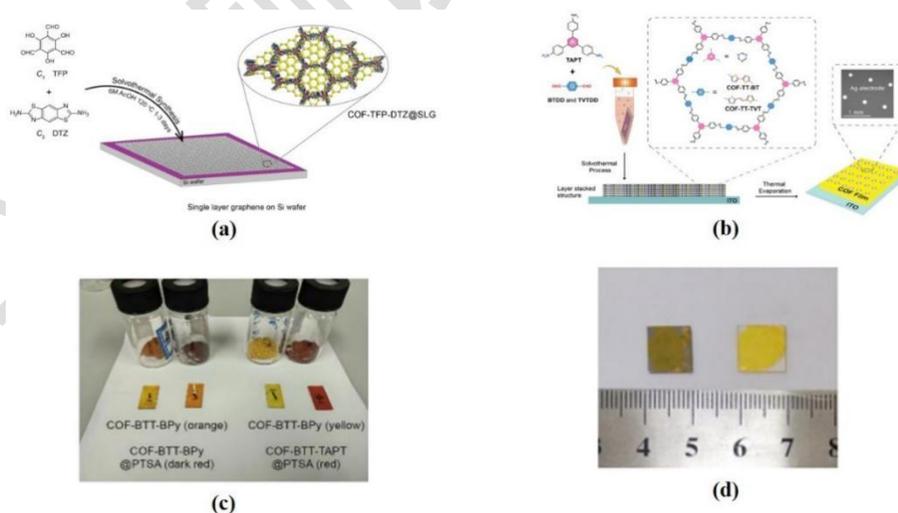


图 1 、(a) 硅基底上的 COF 异质结成膜示意图。(b) ITO 基底上的 COFs 纳米晶成膜示意图。(c) COFs 和 COFs@对甲基苯磺酸（PTSA）的纳米晶及薄膜的照片。(d) COFs 薄膜在硅片和 ITO 基底上的照片<sup>[5,6]</sup>。

## 1、主机透射模式

使用最广泛的就是主机透射模式，红外透射法测定样品是将红外光直接照射样品（如图 2），当一定频率的红外光照射样品分子时，如果分子中某个基团的振动频率和它一样，二者就会产生共振，此时光的能量通过分子偶极矩的变化而传递给分子，这个基团就吸收一定频率的红外光，产生振动跃迁。用连续不同频率的红外光照射试样，由于该试样对不同频率红外光的吸收不同，使透过试样后的红外光在一些波长范围内变弱（被吸收），在另一些范围内则较强（不吸收）。将透过样品红外光的情况用仪器记录，就得到该样品的红外透射光谱图。

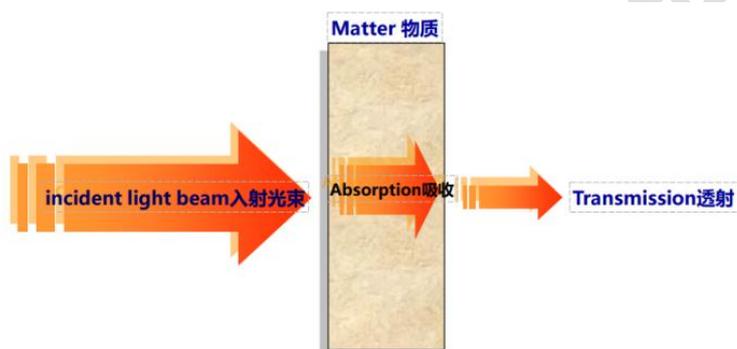


图 2、透射光路图。

这类样品若直接用主机透射模式进行测试，得到的红外光谱如图 3(a)，完全得不到有用的红外光谱信息，因为基底（ITO 或者硅片）本身在中红外波段是完全不透光的（图 3(b)-(c)），因此主机透射模式是不能用于测试此类样品的。

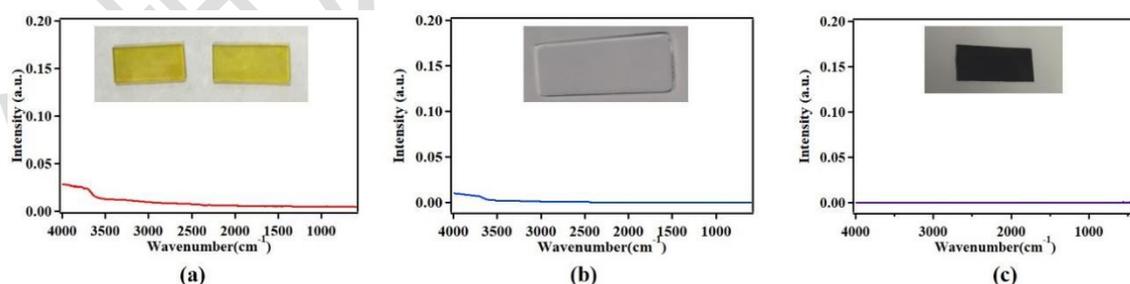


图 3、(a) 基于 ITO 基底 COF 薄膜的红外光谱。(b) ITO 基底的红外光谱。(c) 硅片的红外光谱。

## 2、主机 ATR 模式

衰减全反射光谱（ATR）也被称为内反射光谱。当一个低折光指数介质与

一个高折光指数介质接触时，在低折光指数介质中存在一个隐失场（Evanscent field），在高折光指数介质中传播的光发生全内反射。实际上，光线并不是在样品表面被直接反射回来，而是贯穿到样品表面内一定深度后，再返回表面。如果样品在入射光的频率范围内有吸收，则反射光的强度在被吸收的频率位置减弱，因而就产生和普通红外透射吸收相似的现象，所得光谱就称为内反射光谱。内反射光谱中谱带的强度取决于样品本身的吸收性质及光线在样品表面的反射次数和穿透到样品内的深度，穿透愈深，吸收愈强。

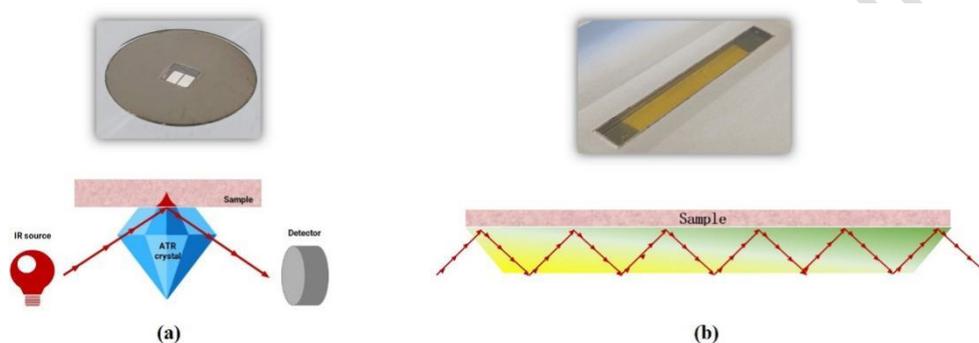


图4、(a) 金刚石单次 ATR。(b) 水平多次 HATR。

目前光谱组有单次衰减全反射附件（ATR）和水平多次衰减全反射附件（HATR）。单次衰减 ATR 附件的晶体是金刚石，具有较好的坚固性和耐磨性，但是金刚石晶体在  $1800-2700\text{ cm}^{-1}$  范围内有吸收，在测定腈类（特征吸收在  $2200\text{ cm}^{-1}$  附近）等物质时应避免使用。该附件相较于锗晶体 ATR 附件更耐压，样品与晶体接触更紧密，入射深度更深，更易得到较好的红外光谱图。但是由于待测样品的基底十分坚硬，我们无法将基底上的膜与金刚石晶体紧密接触导致二者之间存在空隙，驻波强度会随着距离指数衰减，以致无法得到理想的红外光谱（图 5a）。

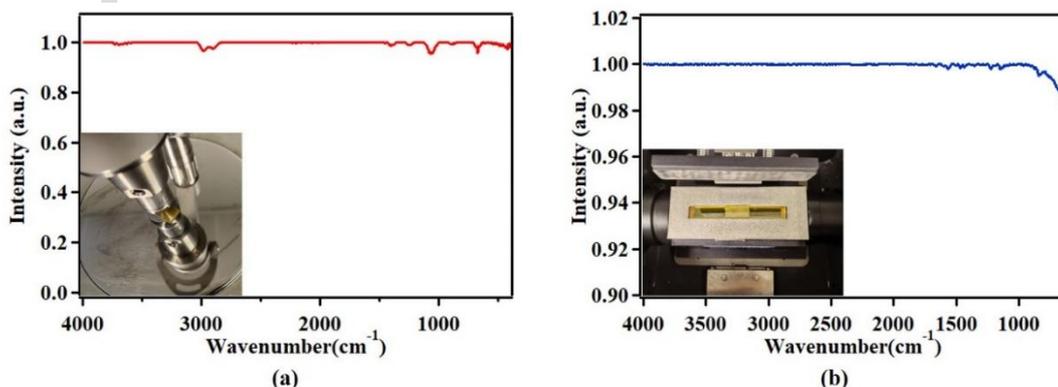


图 5、(a) 样品名称补上金刚石 ATR 测试得到的红外光谱。(b) HATR 测试得到的红外光谱。

HATR 是指红外光束在晶体内多次反射，多次收集样品信息，反射次数每增加一倍，红外信号就会增加 2 倍，增加对弱吸收/低剂量物质的灵敏度。我们将 ITO 基底上的薄膜放在 HATR 的 ZnSe 晶体上进行测试，得到的信号依然非常弱（图 5b），因此 HATR 也没法满足测试需求。

### 3、显微 ATR 模式

显微红外是将显微技术应用到傅里叶变换红外光谱仪中，是一种快速、无损的检测技术，具有制样简单、光斑面积小、能量密度高、图谱合一、微区化、可视化、高精度和高灵敏度等优点，适合鉴别出样品的不同品种、不同组织上的官能团信息。显微 ATR 晶体为高折射率的 Ge 晶体，一方面提高了空间分辨率，另一方面入射深度浅可测试黑色样品。此外，显微 ATR 测试模式是浸入式，晶体能与样品紧密接触。图 6 为显微 ATR 测试 ITO 基底上的 COFs 薄膜得到的红外光谱，橙色标记部分为 COFs 薄膜的信号，但是因为信号太弱得到的信噪比比较差，蓝色部分是基底的信号，由于薄膜太薄导致基底对信号的干扰很大。

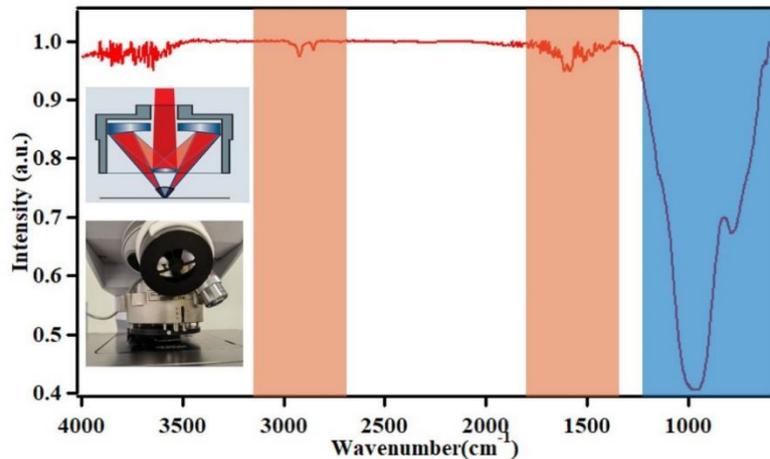


图 6、显微 ATR 测试得到的红外光谱。

### 4、显微透射模式

显微红外光谱的透射模式与传统主机透射模式相比需要样品量少，样品尺寸小、可视化，灵敏度高。基于这些特点，我们尝试将不透中红外基底（ITO、

硅片、载玻片、石英片等)上的几十纳米厚的薄膜揭下一小块(肉眼可见即可,约几十 $\mu\text{m}$ ),用显微透射模式进行测试。先将微小样品放置在 KBr 窗片上(如图 7 (a) 所示),然后将带有样品的窗片转移到载物台上(如图 7 (b) 所示),优化聚光镜高度,选择透射模式,使用液氮冷却的高灵敏度 MCT 检测器。显微镜光阑为  $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ ,红外光谱范围为  $4000\text{-}650\ \text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率为  $4\ \text{cm}^{-1}$ ,每个点经过 128 次扫描获得原始红外光谱(图 7 (c) 和 7 (d))。由图 7 (c) 和 7 (d) 可以看出,微小样品的红外谱图吸收峰位置清晰,不同官能团吸收强度比例适宜,测试结果稳定。

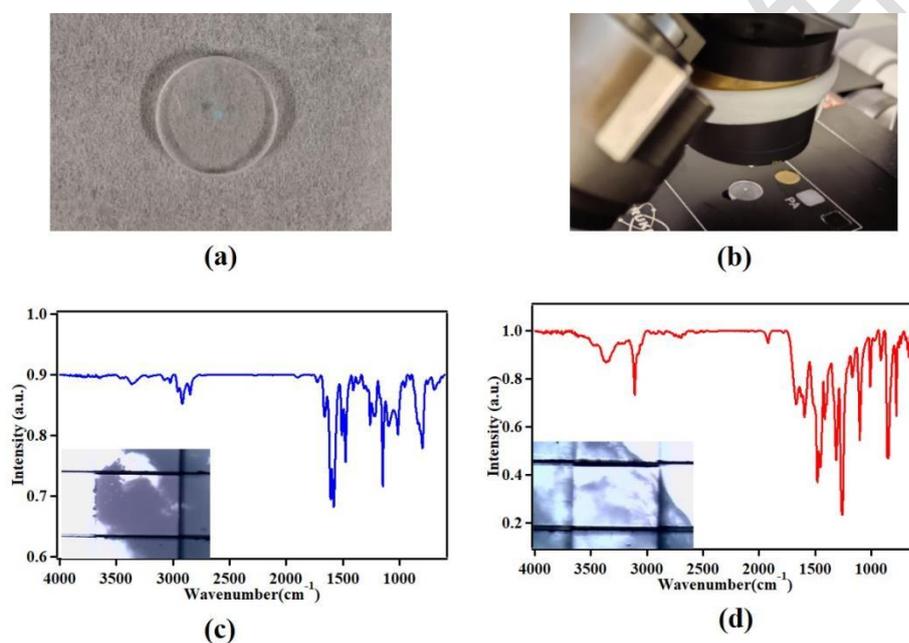


图 7、(a)置于 KBr 窗片上的微小 COFs 样品。(b)显微透射模式测试 KBr 窗片上的微小 COFs 样品。(c) TAPA-OPP COFs 薄膜的透射红外光谱图。(d) BTPA-TT COFs 薄膜的透射红外光谱图。

结论:通过对不透中红外基底极薄样品不同红外测试方法的比较,确定采用显微红外透射的测试方法有效、实用。即将不透中红外基底上的薄膜揭下一小块,放在 KBr 窗片上采用显微透射模式进行测试,获得的谱图清晰、信息全面、准确,一致性好,便于分析。

参考文献:

- 
1. Zhang, C., et al. Ultrathin metal/covalent-organic framework membranes towards ultimate separation. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48(14)*, 3811.
  2. Kang, Z., et al. Scalable crystalline porous membranes: Current state and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50(3)*, 1913.
  3. Allendorf, M. D., et al. Electronic devices using open framework materials. *Chem. Rev.*, **2020**, *120(16)*, 8581.
  4. Zhang, K., et al. Covalent organic frameworks: Emerging organic solid materials for energy and electrochemical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12(25)*, 27821.
  5. Li, C. Y., et al. Towards High-Performance Resistive Switching Behavior through Embedding a D-A System into 2D Imine-Linked Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *133(60)*, 27135.
  6. Li, C. Y. and Yu, G., Controllable Synthesis and Performance Modulation of 2D Covalent-Organic Frameworks. *Small*, **2021**, *17*, 2100918.