



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS E INGENIERÍAS  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICO Y  
AGROPECUARIAS

---

---

## "CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE NANODIAMANTES"

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de:  
QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:

**DARYL IVÁN ALCÁNTAR AGUIRRE**

Navojoa, Sonora.

Junio del 2018.

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## APROBACIÓN

Navojoa, Sonora. A 06 de junio del 2018.

**MC RAMONA ICEDO GARCÍA**

**JEFE DEL DEPTO. DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS.  
PRESENTE.**

Los miembros del Jurado Calificador del Examen Profesional  
del Pasante: **Daryl Iván Alcántar Aguirre**

---

Hemos revisado detenidamente su Trabajo Escrito titulado:

**Caracterización Química y Morfológica de Películas Delgadas de Nanodiamantes**

---

y encontramos que **CUMPLE CON LOS REQUISITOS** para la presentación  
de su Examen Profesional. Por tal motivo recomendamos se acepte dicho trabajo  
como Requisito Parcial para la obtención de Título de: **Químico Biólogo Clínico**

Atentamente:



---

Dr. Jorge Arturo Montes Gutiérrez  
Nombre y Firma del Presidente del Jurado



---

Mtro. Manuel Ignacio Imay Jacobo  
Nombre y Firma del Secretario

---

Dr. Pedro Arnoldo Ayala Parra  
Nombre y Firma del  
Vocal



---

M.C. Rosa Amelia Vazquez Curiel  
Nombre y Firma del Suplente

## **Declaración Institucional**

Se permite agradecer las citas breves del material contenido en ésta Tesis Práctica, sin permiso especial de los autores, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente y a la Universidad de Sonora, Unidad Regional Sur.

Para la publicación en comunicaciones científicas o divulgación popular de los datos contenidos en esta Tesis Práctica, se deberá dar crédito a la Universidad de Sonora, previa aprobación escrita del manuscrito en cuestión, por el Director de tesis.

---

**M.C. Ramona Icedo García**

**Jefa del Departamento de Ciencias Químico Biológicas y Agropecuarias.**

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad de Sonora** por darme la oportunidad de fomentar mis estudios.

En especial al **Dr. Jorge Arturo Montes Gutiérrez**, por formar parte de su grupo de Investigación, por su paciencia y arte de enseñanza. Su orientación y apoyo durante la realización.

A mis asesores **Dr. Pedro Arnoldo Ayala Parra**, **M.C Rosa Amelia Vázquez Curiel**, **Mtro. Manuel Ignacio Imay Jacobo** por su participación, sugerencias y comentarios aportados al presente trabajo de investigación de la tesis.

Al **Posgrado en Nanotecnología** de la Universidad de Sonora campus Hermosillo y al **Dr. Roberto Carrillo** por apoyarnos en la caracterización de las muestras.

### **A Dios:**

Por haberme dado la oportunidad de vivir, de estar al lado de mi familia, de todas las personas que quiero mucho, y por siempre estar a mi lado en las buenas y en las malas de mi vida.

### **A mis padres:**

**Balbina Aguirre López** y **David Alcántar Álvarez** siempre me apoyaron, creyeron y estuvieron a mi lado, brindándome su mayor cariño y apoyo para salir adelante. Los quiero mucho, espero se sientan orgullosos de mí.

### **A mi esposa e hija:**

**Carmen Cabrera Osorio** y a **Lia Fernanda Alcántar Cabrera** por ser el impulso de culminar todos mis proyectos.

### **A mis hermanos:**

**Ana Patricia Alcántar Aguirre** a **Flor Citlalli Alcántar Aguirre**, a **América Anahi Alcántar Aguirre** y a **David Alcántar Aguirre**, con quienes he tenido los recuerdos más bonitos y felices de mi vida.

**A mi compadre:**

**Omar Hernández Bueno** gracias por tu amistad, confianza y apoyo que me ha brindado.

**A mi amigo de apoyo:**

**Jaime Zazueta Lastra** nunca me abandonas en los malos momentos, siempre estás ahí cuando menos lo espero, gracias por tu amistad amigo.

**A mis amigos de la universidad:**

A **Luis Edgardo Sánchez** a **Ariel Rosario Yoliméa Verdugo**, gracias por su apoyo, consejos y enseñanzas.

**A mis compañeros de clase** con ustedes conviví estos años de estudios, trabajamos juntos, gracias por sus buenos deseos compañeros fueron el mejor grupo de la generación de la licenciatura químico biólogo clínico.

*Dedicado mi trabajo de tesis a  
mis Padres, Esposa e Hija.*

<b>CONTENIDO</b>	<b>Página</b>
<b>Aprobación.....</b>	<b>ii</b>
<b>Declaración Institucional.....</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>iv</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>xi</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>xii</b>
<b>Objetivo general.....</b>	<b>xii</b>
<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>xii</b>
<b>Hipótesis.....</b>	<b>xiii</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>xiv</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Antecedentes.....</b>	<b>3</b>
<b>Hibridación del carbono.....</b>	<b>3</b>

Películas de diamante y sus aplicaciones.....	4
<b>Materiales y métodos.....</b>	<b>7</b>
Materiales.....	7
Métodos.....	7
CVD.....	7
Proceso experimental.....	9
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	10
Espectroscopia Raman.....	11
<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>12</b>
Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectrometría de dispersión de rayos-X.....	12
Espectroscopia Raman.....	14
<b>Conclusiones.....</b>	<b>16</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>17</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>18</b>

<b>Anexos.....</b>	<b>21</b>
--------------------	-----------

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Estructura cristalina del diamante.....	1
Figura 2	Tipos de hibridación del carbono sp, sp <sup>2</sup> y sp <sup>3</sup> .....	4
Figura 3	Proyección de las áreas industriales de aplicaciones del diamante.....	5
Figura 4	Aplicaciones comerciales actuales de recubrimientos de diamante en la fabricación de a) biosensores y como procesos en desarrollo el b) recubrimiento de prótesis.....	6
Figura 5	Esquema de reacción de formación de diamante.....	8
Figura 6	Reactor Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) de la compañía Blue Wave.....	8
Figura 7	Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	10
Figura 8	Esquema de espectroscopia Raman.....	11
Figura 9	Micrografías de microscopio electrónico de barrido M1; a) vista general y b) corte transversal de la película delgada de ND.....	12
Figura 10	Análisis por espectrometría de dispersión de rayos-X de M1.....	13
Figura 11	Micrografías de microscopio electrónico de barrido M2; a) vista general y b) corte transversal de la película delgada de ND.....	13
Figura 12	Análisis por espectrometría de dispersión de rayos-X de M2.....	14

**Figura 13**      **Análisis Raman de M1 y M2 con un láser 488 nm (azul).....**      **15**

**Figura 14**      **Análisis Raman de M1 y M2 con un láser 633 nm (rojo).....**      **15**

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla	Condiciones de crecimiento de las películas delgadas de	
1	nanodiamantes.....	9

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Analizar la composición química en la determinación de las diferentes hibridaciones del carbono y la morfología de películas delgadas de nanodiamantes.

### **Objetivos específicos**

1. Evaluar la composición de las películas de diamantes y predecir los principales hibridaciones del  ${}^6\text{C}$  empleando espectroscopia de Raman.
2. Analizar morfología de las películas delgadas de nanodiamante por microscopía electrónica de barrido.

## **Hipótesis**

*Es posible determinar la composición de enlaces químicos y analizar la morfología de las películas delgadas de Nanodiamantes mediante la caracterización por espectroscopía Raman y microscopio electrónico de barrido.*

## RESUMEN

Las películas delgadas de diamante han presentado un gran impacto en las últimas décadas generando nuevos y novedosos desarrollos tecnológicos en diversas áreas como biomedicina, automotriz, aeroespacial, electrónica, energías renovables, entre otras. Las diversas gamas de aplicaciones han sido atribuidas las características únicas del diamante como lo es su extrema fuerza mecánica, amplia transparencia óptica, es el mejor aislante eléctrico, gran resistente a la corrosión química y a la radiación.

El crecimiento de las películas delgadas de diamante por depósito de vapores químicos asistido por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés) fue desarrollada a partir de la década de los 80's, llegando a obtener películas poli-cristalinas de diamante micro-cristalino (>500 nm), sin embargo, al pasar de los años se ha llegado a reducir el tamaño de grano obteniendo tamaños nano-métricos conocidos como nanodiamantes o diamante nano-cristalino (>10 hasta 500 nm), hasta ultra-nano-cristalino (de 3 a 10 nm). El estudio del crecimiento de las películas de diamante poli-cristalino en sus diversos tamaños de grano se enfoca en las condiciones de crecimiento (presión, temperatura, flujo de gas, precursores, etc.).

Hoy en día la caracterización química y morfológica de las películas poli-cristalinas de diamante, siendo la base para otro tipo de caracterización dirigida a una aplicación más específica. Dentro de los métodos de caracterización de enlaces químicos se encuentra la espectroscopia Raman la cual proporciona la diferenciación de distintas moléculas basadas en carbono de las películas de diamante. La microscopía electrónica de barrido es un método de caracterización que provee información clara sobre la topografía, morfología, espesor, entre otras, así como pudiera proporcionar información elemental de las películas poli-cristalinas de diamante.

El presente proyecto se enfoca en la caracterización química y morfológica por espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de nanodiamantes, las cuales fueron crecidas bajo diferente flujo de metano.

## INTRODUCCIÓN

El diamante es un material que está compuesto de átomos de carbón enlazado tetraédricamente con una hibridación  $sp^3$ . El diamante es conocido desde la antigüedad debido a su uso en las joyas y ha sido catalogado dentro de las piedras preciosas. Se conoce que el diamante natural se forma aproximadamente a 150 km debajo del manto de la tierra, y debido a las condiciones de la extrema presión y temperatura donde es posible producir la estructura más estable del carbón.

La estructura cristalina del diamante tiene la característica de contar con una celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). La celda unitaria del diamante cuenta con un parámetro de red  $a_0 = 0.357 \text{ nm}$ . (Ver figura 1).

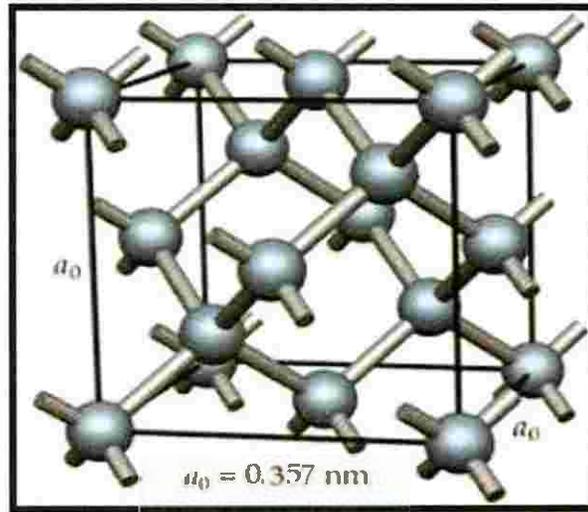


Figura 1 Estructura cristalina del diamante.

El diamante se caracteriza por tener propiedades únicas como:

1. Extrema dureza mecánica
2. Amplia transparencia óptica entre el ultravioleta y el infrarrojo
3. Mejor aislante eléctrico
4. Mayor resistencia a la corrosión química
5. Resistente a la radiación ionizante
6. Biocompatibilidad

## ANTECEDENTES

El carbono símbolo "C" de la tabla periódica es el elemento más ligero del grupo IV de la tabla periódica, con número atómico 6 y un peso atómico de 12.0107, cuenta con 4 electrones de valencia y con una configuración electrónica  $s^2p^2$ . El C puede encontrarse naturalmente en distintas formas alotrópicas ya sea como carbón amorfo o cristalino comprendiendo desde el grafito como unas de las sustancias más blanda y el diamante como el más duro, pudiendo distinguirse como uno de los materiales tanto más baratos como más caros.

El grafito es la forma más pura encontrada en la tierra en contraste con el diamante. Los átomos del grafito se encuentran enlazados formando una estructura en red hexagonal. A temperatura y presión normal el grafito es favorable termodinámicamente. Para la formación del diamante es primordial que exista una activación de los átomos de carbón para la conversión entre las dos fases. (Gracio, et al.2010).

### Hibridación del carbono.

Anteriormente se ha mencionado la diferencia entre el diamante y el grafito, a lo que se asocia al tipo de organización de los átomos, que se lo conoce como hibridación. El carbono cuenta con tres tipos de hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . La hibridación tetraédrica  $sp^3$  es asociada al diamante, el trigonal  $sp^2$  al grafito, y la  $sp$  a carbón amorfo. (Srinivasan and Saraswathi 2011).

En la descripción de la configuración electrónica, el carbono cuenta con 6 electrones ocupando 2 niveles de energía, obteniendo los orbitales s y p (1s, 2s y 2p). En los niveles energéticos del carbono se ocupan los dos orbitales s y p, encontrándose en el nivel  $n=1$  el orbital s, y en el nivel  $n=2$  los orbitales s y p, por lo tanto, tomando en cuenta los electrones de valencia del átomo de carbono es como se relaciona con el tipo de hibridación, de modo que se combinan los orbitales del subnivel 2s con los orbitales del subnivel 2p y así generar 4 nuevos orbitales "degenerados" y, por consiguiente obtenemos la combinación del orbital s y tres orbitales del subnivel 2p ( $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ ) denominados orbitales híbridos.

Los tipos de hibridaciones del carbono tenemos  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , las cuales cada una cuenta con características y estructuras únicas. La hibridación  $sp$  se caracteriza por estar unido un orbital "s" con uno "p", cuenta con 2 enlaces  $\pi$  y un  $\sigma$ , forma enlaces con ángulos de  $180^\circ$  entre los enlaces carbono. La hibridación  $sp^2$  se forma por la combinación de un orbital "s" y dos orbitales "p", cuenta con un enlace  $\pi$  y un  $\sigma$  tiene una estructura geométrica trigonal plana y

Las características anteriores del diamante se deben principalmente a la conformación estructural debido a dos factores:

- (1) Los átomos de carbón son relativamente pequeños y ligeros, lo cual proporciona un corto rango de enlaces en la estructura del diamante.
- (2) Cuando los átomos de carbón se enlaza en la estructura del diamante forman enlaces covalentes muy fuertes.

Hoy en día, ha sido posible tener grandes avances en la producción de diamante artificial simulando las condiciones extremas de la tierra por alta presión y alta temperatura (diamante en bulto), por explosión (diamante en polvo) y por depósito por vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition) (películas delgadas).

La síntesis de película delgada de diamante en los últimos años presentando gran importancia en diversas aplicaciones que caen en áreas de la física, química a biología, medicina, electrónica entre otras. Dentro de las clasificaciones de las películas delgadas de diamante se subdividen por su tamaño de grano en:

1. Diamante Microcristalino (MCD, por sus siglas en inglés) de  $> 500$ nm.
2. Diamante Nanocristalino o Nanodiamante (NCD o ND por sus siglas en inglés) de  $>10$  nm hasta 500 nm.
3. Diamante Ultrananocristalino (UNCD, por sus siglas en inglés) de 3 a 10 nm.

La presente tesis se enfoca específicamente en caracterizar químico y morfológica de películas delgadas de diamantes crecidas bajo la técnica de depósito de vapores químicos asistido con filamentos calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés) mediante espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). (EST, 2015).

cuenta con un ángulo de enlaces de  $120^\circ$ . Por último, la hibridación del carbono  $sp^3$  se conforma por tener una combinación de un orbital "s" con los tres orbitales "p", cuenta con 4 enlaces  $\sigma$  obteniendo 4 enlaces sencillos iguales con un ángulo de enlace de  $109.5^\circ$  (ver figura 2). (J. M. Tascón 2007)

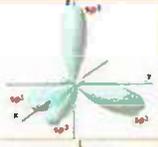
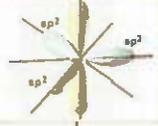
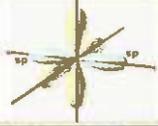
Orbitales s mezclados	Orbitales p mezclados	Tipo de orbitales híbridos	Número de orbitales híbridos	Geometría de los orbitales híbridos	Medida de los orbitales híbridos formados
1	3	$sp^3$	4	$109,5^\circ$ tetraédrica	
1	2	$sp^2$	3	$120^\circ$ triangular plana	
1	1	sp	2	$180^\circ$ lineal	

Figura 2 Tipos de hibridación del carbono  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ .

Se ha encontrado otras estructuras del carbono como lo son los nanotubos (NT's) y fullerenos. Los NT y fullerenos se conoce que presentan combinación de hibridaciones entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , aunque las más próxima es la  $sp^2$  debido al mayor número de átomos de moléculas. (Vasilievna-Kharrisova, Ortiz Méndez 2002). (Gopalakrishnan and Subramanyam 2002)

### Películas de diamante y sus aplicaciones.

Las investigaciones de las películas de nanodiamantes en los últimos años se han orientado hacia el desarrollo de biosensores electrónicos debido a las propiedades únicas. En función las grandes combinaciones únicas del diamante ya mencionadas anteriormente, ha sido posible que en los últimos años exista una tendencia en las aplicaciones derivadas en áreas como óptica, electrónica, medicina, energías renovables, mecánica, industria automotriz, aeroespacial, entre otras, con el fin de desarrollar nuevos dispositivos que puedan competir con los actuales que son fabricados basados en silicio (Si), predicciones las cuales se daban desde décadas pasadas. En función a las características del diamante se estimaron las aplicaciones

en diversas áreas debido al impacto que se generó a partir de la década de los 80's. (Ver figura 3)

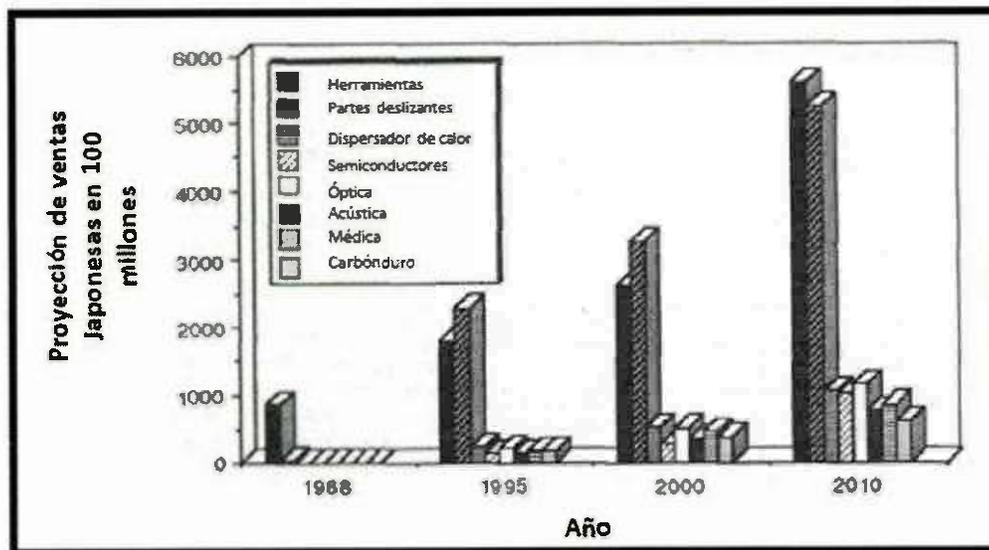


Figura 3 Proyección de las áreas industriales de aplicaciones del diamante.

El desarrollo de técnicas industriales actuales en la síntesis de nanodiamantes se enfoca en la técnica de depósito por vapores químicos (CVD). En la actualidad se han incorporado diversas áreas para el desarrollo de procesos y aplicaciones como lo son ingenieros químicos, biotecnólogos, biomédicos, en materiales, mecatrónicos, electrónicos, entre otros. Dentro de los métodos CVD se cuenta con: hot filament, microwave plasma, DC plasma, plasma jet, arc discharge, laminar oxy-acetylene flame, turbulent oxy-acetylene combustion. Todos estos métodos se utiliza un precursor de carbono en forma de gas. (Ashfold, et al 1994), (May 2000).

Actualmente se encuentran dos compañías en Estados Unidos de América con el desarrollo de procesos y aplicaciones de los nanodiamantes con el nombre de: Advanced Diamond Technologies (ADT) la cual ofrece recubrimientos de diamante para diversos productos entre ellos substratos recubiertos con diamantes para el uso de sensores biológicos (Radadia, 2011). Por otro lado, se encuentra otra compañía llamada Original Biomedical Implants (OBI) quien se encuentra desarrollando procesos para el recubrimiento de prótesis e implantes biomédicos. (Ver figura 4).

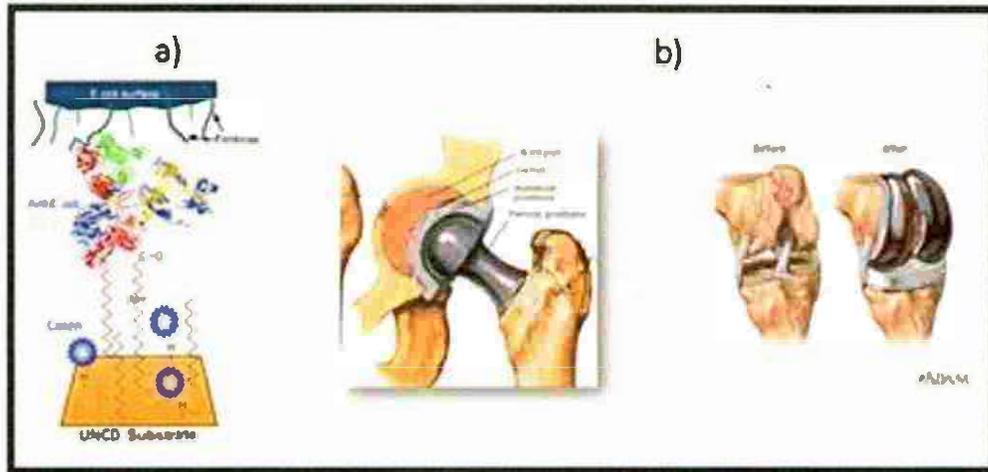


Figura 4 Aplicaciones comerciales actuales de recubrimientos de diamante en la fabricación de a) biosensores y como procesos en desarrollo el b) recubrimiento de prótesis.

Cabe destacar que, dentro de la importancia de usar diamante es llegar a aplicarlo como biosensor, por lo que se ha explorado la importancia de utilizar métodos más baratos en el crecimiento de películas delgadas de diamante por métodos HFCVD, entre otros.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

### Materiales

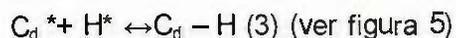
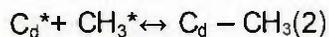
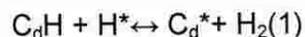
1. Películas delgadas de ND
2. Espectro de Raman
3. SEM
4. Pinzas de acero inoxidable

### Métodos

Durante el presente trabajo se utilizaron películas delgadas de ND crecidas por la técnica HFCVD Blue Wave Semiconductor, que fueron analizadas químicamente por espectroscopia Raman técnica la cual no necesita ninguna preparación y SEM.

### CVD

La técnica CVD se lleva a cabo por medio de precursores en forma gaseosa procurando formar una superficie sólida usando metano y formar diamante con condiciones específicas. La disociación de los gases se puede dar en distintas maneras dentro de varios procesos como los térmicos (como HFCVD) o mediante transferencia de energía térmica o electromagnética (como el MPCVD). En 1981 se encontró que la adición de hidrógeno atómico en el proceso CVD estabilizaba la formación del diamante, promoviendo su crecimiento. (Kamarajugadda 1998)



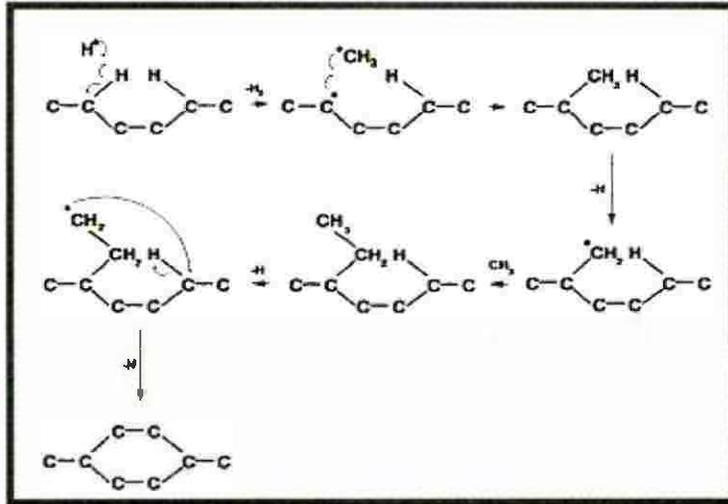


Figura 5 Esquema de reacción de formación de diamante.

Para el análisis de películas de ND crecidos por la técnica HFCVD se usó para crecer un reactor de la compañía Blue Wave [ver figura 6; anexo (A)], y se analizaron por microscopía electrónica de barrido para ver su topografía, así como su concentración de compuestos químicos por espectrometría de dispersión de Rayos X y espectroscopía Raman para analizar los tipos de enlaces químicos carbono-carbono.



Figura 6 Reactor Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) de la compañía Blue-Wave.

## Proceso experimental.

Se analizaron un par de muestras de nanodiamantes crecidos bajo diferentes condiciones de presión, temperatura de filamentos, temperatura de sustrato y flujo de gases (ver tabla 1), siendo el metano ( $\text{CH}_4$ ) la variable de crecimiento entre la muestra 1 (M1) con 3 sccm y la muestra 2 (M2) con 6 sccm. La caracterización fue realizada por SEM y espectroscopia Raman. Las películas de ND fueron cortadas y se depositaron en un porta muestras para ser introducidas al microscopio electrónico de barrido en el cual se obtuvieron algunas micrografías y se analizó la concentración de compuestos químicos en la muestra por espectrometría de dispersión de Rayos-X. Las mismas muestras se utilizaron para analizarse por espectroscopia Raman con dos longitudes de onda usando un láser de 488 nm (azul) y otro de 633 nm (rojo). Los resultados se reunieron y se graficaron por el software Origin.

**Tabla 1** Condiciones de crecimiento de las películas delgadas de nanodiamantes.

Condiciones	M1	M2
Flujo $\text{H}_2$ (sccm)	200	200
Flujo $\text{CH}_4$ (sccm)	3	6
Presión (Torr)	10	10
Temp. Filamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	2200	2200
Temp. Sustrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	550	550
Sustrato	Tungsteno /Si	Tungsteno /Si

## Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales, obteniendo su morfología y tamaño de grano (topografía) de los materiales. En este método de alta resolución de imágenes es usado un haz de electrones acelerados (10 KeV) sobre la muestra (con un vacío de  $10^{-5}$  Torr). En el análisis se genera una multitud de procesos entre los cuales se encuentra la emisión de electrones Auger, electrones retrodispersados y electrones secundarios, tan solo aquellos electrones secundarios generados a unos pocos nanómetros de la superficie podrán atravesarla y abandonarla. Estos electrones son muy sensibles a la topografía de la muestra, debido al pequeño volumen de generación del que provienen. (David A. Stoney, Paul L. Stoney. 2012; M. Dunlap 1997). (Ver figura 7).

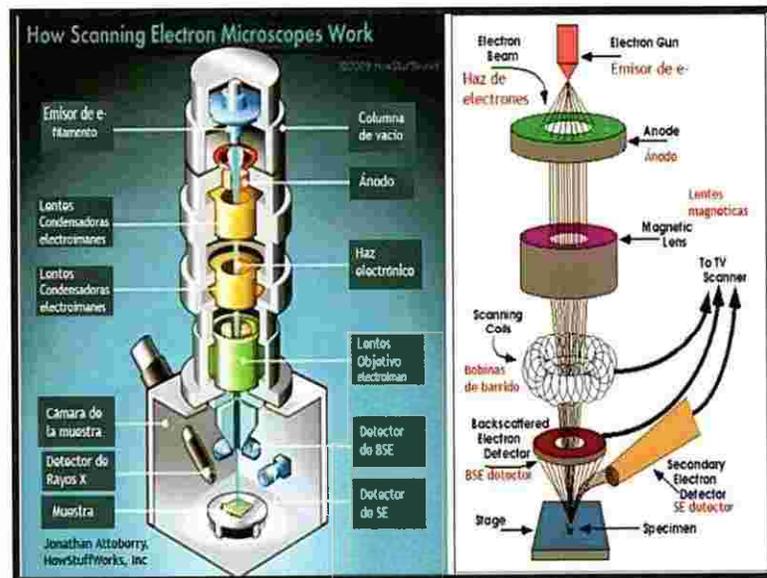


Figura 7 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

## Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se utiliza como un análisis por medio de un láser, utilizando una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios en la frecuencia debido al tipo de material, y se miden las vibraciones entre átomos de un cristal (fonones). El espectro Raman se forma por 3 bandas una principal llamada Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Stokes ( $\nu_0 - \nu_r$ ) y anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_r$ ).

La técnica de análisis que se realiza sobre el material sin necesidad de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, la técnica no es destructiva. (Larkin 2011). (Ver figura 8).

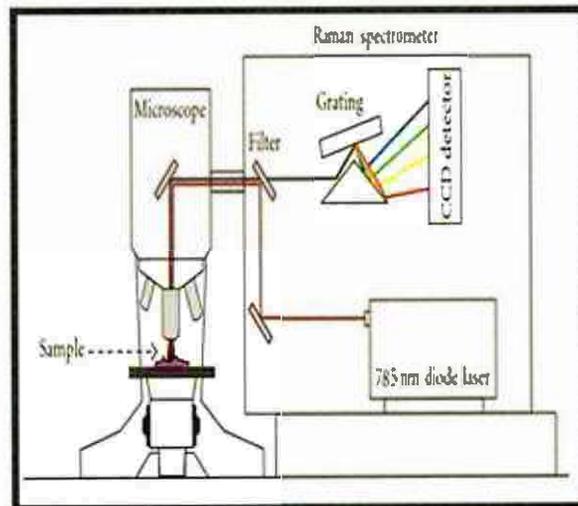
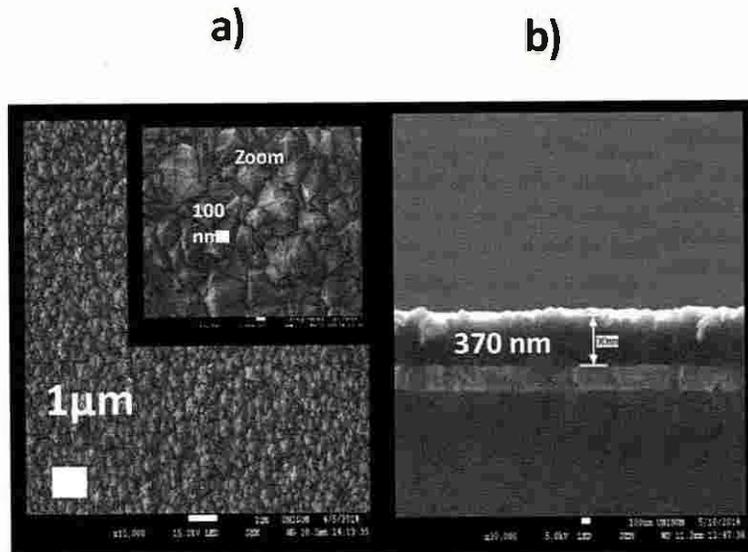


Figura 8 Esquema de espectroscopia Raman.

## RESULTADOS

### Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectrometría de dispersión de rayos-X

Las micrografías y el análisis de composición química fueron obtenidas en un SEM JEOL JSM-7800F [Anexo (B)] en las instalaciones de la Universidad de Sonora en el Posgrado de Nanotecnología. En la figura 9 se muestra las micrografías de la M1 obtenidas por SEM muestran en el inciso a) tres micrografías con bastante uniformidad. En una ampliificación de la micrografía de plano visual se observaron tamaños de granos de diamante de alrededor de ~300 nm, con forma piramidal. En el inciso b) muestra una micrografía de corte transversal a la cual se obtuvo un espesor de ~370 nm.



**Figura9** Micrografía de microscopio electrónico de barrido M1; a) vista general y b) corte transversal de la película delgada de ND.

La figura 10 muestra el análisis de espectrometría de dispersión de rayos-X de M1 muestra una correspondencia a la concentración de elementos en la muestra con una gran cantidad de carbono en su mayoría y tungsteno, el oxígeno el cual se asocia al oxígeno que se adhirió al estar expuesta al medio ambiente.

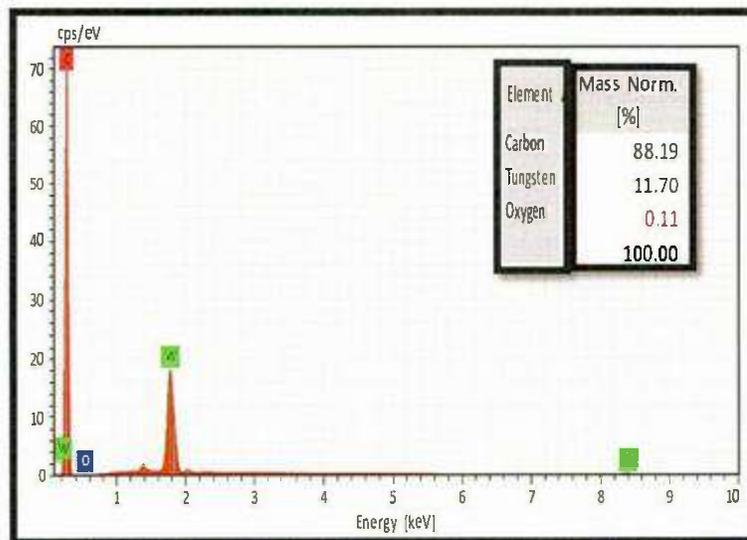


Figura 10 Análisis por espectrometría de dispersión de rayos-X de M1.

La figura 11 muestra micrografías de M2 obtenidas por SEM, el inciso a) muestran mucha uniformidad. En una ampliación de la micrografía de plano visual se observan tamaños de granos de diamante de alrededor de  $\sim 300$  nm, así como se observan estructuras de forma piramidal, pero se alcanzan a observar que los granos están en una fase incompleta o en estado de crecimiento ya que se ve la superficie más rugosa que la M1, y una superficie más oscura, en el inciso b) se muestra una micrografía de corte transversal con un espesor de  $1.75 \mu\text{m}$ .

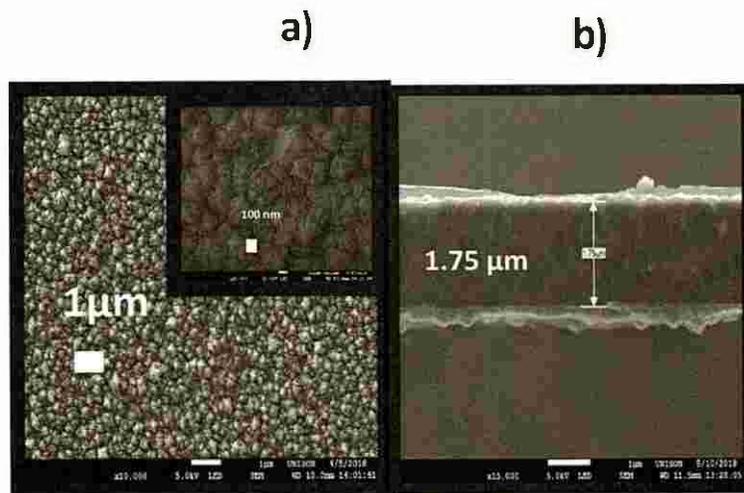


Figura 11 micrografía de microscopio electrónico de barrido M2; a) vista general y b) corte transversal de la película delgada de ND.

En la figura 12 se muestra el análisis de espectrometría de dispersión de rayos-X de M2 muestra una correspondencia a la concentración de elementos en la muestra con una gran cantidad de carbono en su mayoría, pero no tungsteno, el oxígeno se considera se asocia al oxígeno que se adhirió al estar expuesta al medio ambiente.

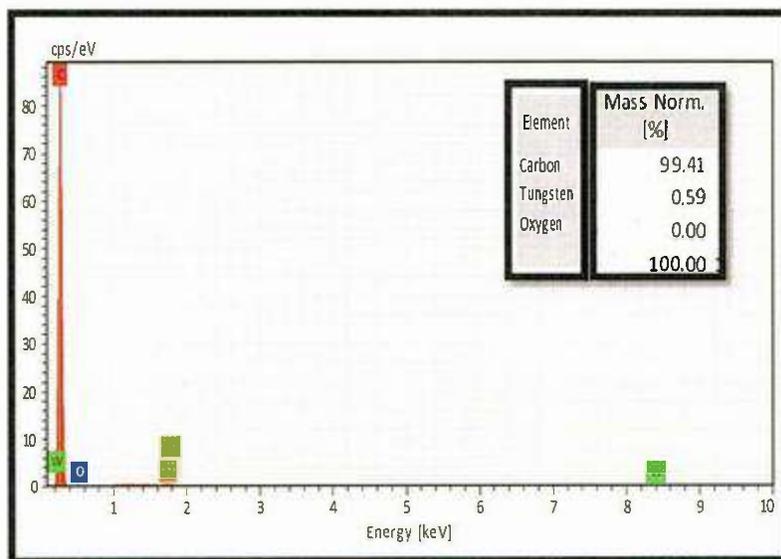


Figura 12 Análisis por espectrometría de dispersión de rayos-X de M2.

### Espectroscopía Raman

El análisis de enlaces químicos por espectroscopía Raman se realizó en un espectrómetro Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR [Anexo (C)]. En el análisis de espectroscopía Raman se realizó a M1 y M2 bajo láser azul de 488nm de longitud de onda donde se observa el pico característico de diamante a  $1333\text{ cm}^{-1}$  y la banda G a  $1580\text{ cm}^{-1}$  asociada a la fase gráfica y unas señales características a  $1150\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  asociadas a trans-poliacetileno siendo la fase polimérica. También por otra parte se observa que la gráfica va de modo ascendente. (J. W. Ager et al 1991; K. W. Sun 2008; S. Prawer 2000).

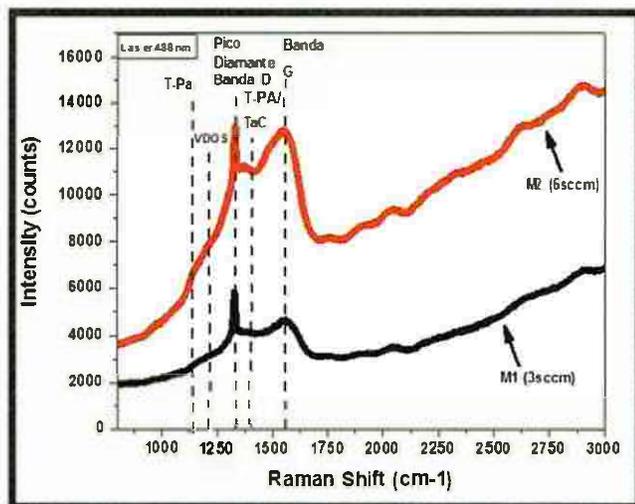


Figura 13 Análisis Raman de M1 y M2 con un láser 488 nm (azul).

Las muestras anteriores fueron analizadas en los mismos puntos bajo el láser rojo de 633 nm de longitud de onda se llega a apreciar un poco la señal del diamante a  $1333\text{ cm}^{-1}$  y la banda G a  $1560\text{ cm}^{-1}$ , no se observan las señales del trans-poliacetileno a  $1150\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  (J. W. Ager et al 1991; K. W. Sun 2008; S. Prawer 2000), pero llega a aparecer 3 señales, en especial una a  $2300\text{ cm}^{-1}$  asociada a la longitud de cadenas hidrocarbonadas de la familia de las polinas.

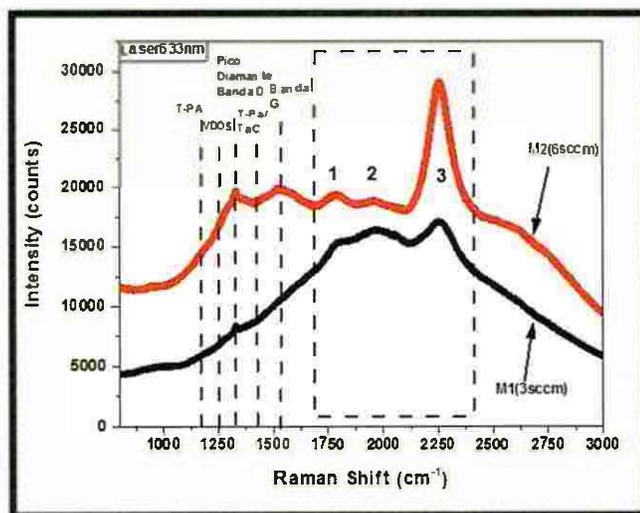


Figura 14 Análisis Raman de M1 y M2 con un láser 633 nm (rojo).

## Conclusiones

En base a la caracterización por SEM, ha sido posible observar las películas delgadas de ND a detalle con tamaños de grano que oscilan en  $\sim 300$  nm entre M1 y M2 y llegando a observar una gran uniformidad entre ambas. El análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X ha presentado una mayor concentración de carbono en la M2 que en M1, que se debe al incremento de  $\text{CH}_4$ , en lo anterior el análisis químico muestra que aparece la señal de W para M1 como un valor considerable, en contraste con el valor del análisis químico para M2 donde aparece un valor despreciable, esto es asociado al espesor que muestran ambas películas donde M1 tiene  $\sim 370$  nm y M2  $\sim 1.75$   $\mu\text{m}$ .

En base al análisis Raman con 2 diferentes láseres de longitudes de onda de 488 y 633 nm entre M1 y M2 se obtuvieron señales ocultas de estructuras de carbono que se encuentran entre las fronteras de grano de ND, las cuales se asocian a  $\text{C sp}$  y  $\text{C sp}^2$ . En el láser 488 nm muestra muy marcada la señal del diamante a  $1333\text{ cm}^{-1}$ , la banda G a  $1580\text{ cm}^{-1}$  asociada al grafito y algunas señales a  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  asociadas al trans-poliacetileno considerado como una fase polimérica del carbono y  $1250\text{ cm}^{-1}$  asociada a la señal de la densidad de estados vibracionales del diamante (A. C. Ferrari and J. Robertson 2004; J. Birrell et al 2005; J. J. Alcantar-Peña 2016) y por encima del rango analizado de  $1700\text{ cm}^{-1}$  muestra una señal de fotoluminiscencia. La diferencia al analizar con el láser de 633 nm mostró una tendencia muy diferente para M1 y M2 haciendo visible 3 señale en especial una a  $2300\text{ cm}^{-1}$  la cual es asociada a la molécula de polina (A. Lucotti, et al 2006; L. Kavan, et al 1995), esto aporta la gran importancia que hay en el análisis de las muestras de carbono, ya que es evidente que es posible que la molécula polina presente una excitación clave con un láser de 633 nm, y esto a su vez sea un aporte al conocimiento en el área de caracterización de materiales ya que generaría gran impacto en áreas como la óptica y electrónica.

## Recomendaciones

1. Se recomienda realizar más análisis en base a la longitud de las moléculas de polina que se encuentran entre las fronteras de los granos de ND, con el fin de conocer mejor el acomodo y la concentración del polímero en las películas de ND.
2. Realizar caracterización eléctrica y óptica para el análisis del comportamiento de la Polina en las películas delgadas de ND.

## Referencias

1. [EST] Element Six Technologies. The element six CVD diamond handbook. (2015). [http://e6cvd.com/media/wysiwyg/pdf/E6\\_CVD\\_Diamond\\_Handbook.pdf](http://e6cvd.com/media/wysiwyg/pdf/E6_CVD_Diamond_Handbook.pdf)
2. Gracio, J.J., Fan, Q.H. and Madaleno, J.C. Diamond growth by chemical vapour deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 374017 (22pp).
3. Srinivasan C. and Saraswathi R. (2011). Are we approaching close to sp-hybridized carbon allotrope?. *Current Science*, VOL. 100, NO. 4.
4. Tascón J. M. Materiales de carbono: estructuras y formas Carbon materials: their structures and types. *Opt. Pura Apl.* 40 (2) 149-159 (2007).
5. Vasilievna-Kharrisova O., Ortíz Méndez U. (2002). La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*. Vol. V, número 004. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México. pp 475-479.
6. Gopalakrishnan B. and Subramanyam S.V. Many Phases of Carbon. *Resonance*. December 2002.
7. Ashfold M. N. R., May P. W., Rego C. A. and Everitt N. M. *Thin Film Diamond by Chemical Vapour Deposition Methods*. CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 1994.
8. May P.W. Diamond thin films: a 21st-century material. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2000) 358, 473–495.
9. Radadia A. D., Stavis C. J., Carr R., Zeng H., King W. P., Carlisle J. A., Aksimentiev A., Hamers R. J., Bashir R.. Control of Nanoscale Environment to Improve Stability of Immobilized Proteins on Diamond Surfaces. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 1040–1050. <http://www.thindiamond.com/uncd-products/biosensors/>
10. En:   
<https://www.originalbiomedicalimplants.com/products/>

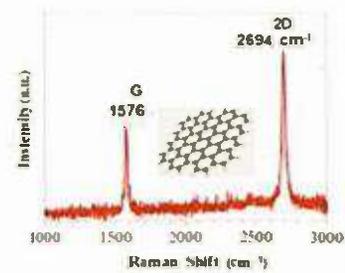
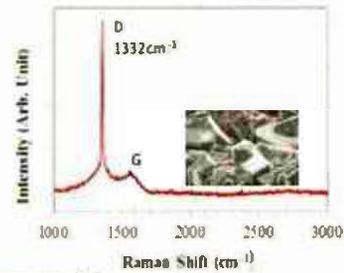
11. Kamarajugadda M. (1998). Analytical and experimental studies on microwave assisted CVD diamond coatings on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and cemented WC tools and growth of 54 polycrystalline diamond on several transition metals. Doctor of philosophy. Oklahoma State University.
12. Egerton R.F. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer. ISBN-10: 0-387-25800-0
13. David A. Stoney, Paul L. Stoney. (2012). Use of scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) methods for the analysis of small particles adhering to carpet fiber surfaces as a means to test association of trace evidence way that is independent of manufactured characteristics. Technical report 2010-DN-BX-K244
14. Dunlap M., Adaskaveg J. E. and Davis U. C. Introduction to the scanning electron microscope: theory, practice, & procedures. Facilityforadvancedinstrumentation. 1997.
15. Larkin P.J. Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Elsevier. 2011. ISBN: 978-0-12-386984-5
16. Ager J. W., Veirs D. K. and Rosenblatt G. M., Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition, Physical Review B, 43(8) 1991
17. Sun K. W., Wang J. Y., and Ko T. Y., Raman spectroscopy of single nanodiamond:Phonon-confinement effects, Applied Physics Letters, 92 (2008) 153115.
18. Praver S., Nugent K. W., Jamieson D. N., Orwa J. O., Bursill L. A., Peng J. L., The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. Chemical Physics Letters, 332 (2000) 93-97.
19. Ferrari A. C. and Robertson J., Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, Philosophical Transactions of the Royal Society Lond. A, 362 (2004) 2477–2512.
20. Birrell J., Gerbi J. E., Auciello O., Gibson J. M., Johnson J., Carlisle J. A., Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond, Diamond and Related Materials, 14 (2005) 86-92.
21. Alcantar-Peña J. J., Montes J., Arellano-Jimenez M. J., Ortega Aguilar J. E., Berman-Mendoza D., García R., Yacamán M. J., Auciello O., Low temperature hot filament chemical vapor deposition of Ultrananocrystalline Diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices, Diamond & Related Materials., 69 (2016) 207-213.
22. Lucotti A., Tommasini M., Zoppo M. Del, Castiglioni C., Zerbi G., Cataldo F., Casari C.S., Bassi A. Li, Russo V., Bogana M., Bottani C.E. Raman and SERS investigation of isolated sp carbon chains. Chemical Physics Letters 417 (2006) 78–82.

23. Kavan L., Hlavaty J., Kastner J. and H. Electrochemical carbyne from perfluorinated hydrocarbons: synthesis and stability studied by raman scattering. Carbon Vol. 33, No. 9, pp. 1321-1329, 1995, (1995)

Anexos

Anexo (A)

# HFCVD Plus Graphene, CNTs, Diamond



## A Simplified R&D Solution for Carbon Based Nanomaterials

- ✦ Microcrystalline and Nanocrystalline diamond films up to 6" wafers
- ✦ Graphene on copper and nickel, and Cu/SiO<sub>2</sub>/Si, Ni/SiO<sub>2</sub>/Si
- ✦ Carbon Nanotubes (CNTs) and Superconducting B-doped Diamond
- ✦ Integrated E-beam evaporation for metals separated by gate valve
- ✦ Water cooled double wall stainless steel UHV chamber and Hardware
- ✦ Optional laser reflectivity for in-situ monitoring

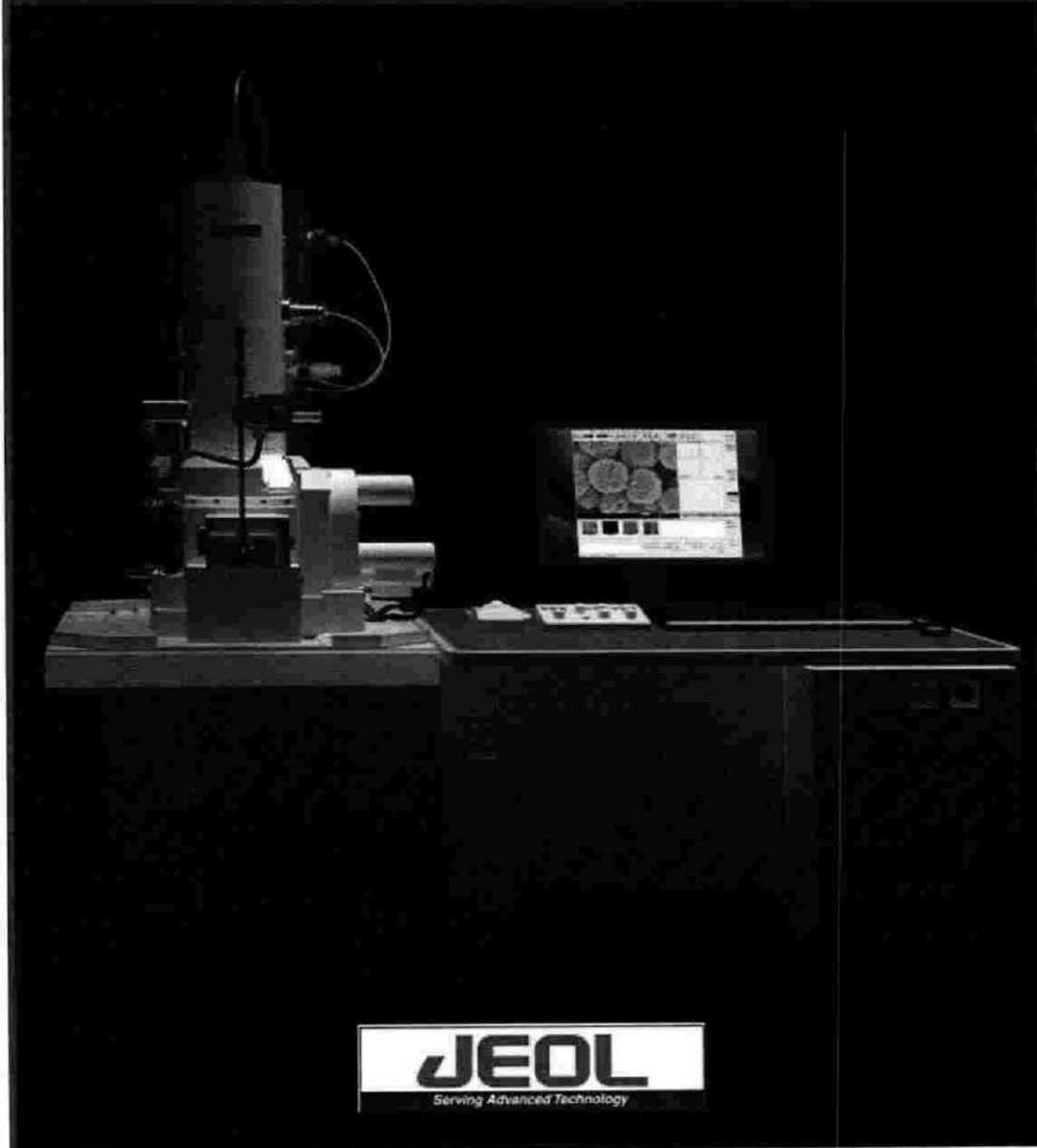
Blue Wave Semiconductors  
1450 South Rolling Rd  
Baltimore MD 21227 USA  
Ph (301) 706 8833, e-mail: [info@bluewavesem.com](mailto:info@bluewavesem.com)  
[www.bluewavesem.com](http://www.bluewavesem.com)

*Special Graphene, CNT and Diamond  
CVD with metal Deposition Tool*

**JEOL**

**JSM-7800F**

Field Emission Scanning Electron Microscope



# We provide high performance

## *The Ultimate Research Tool for Multi-Disciplinary Research Institutions*

### **Extreme resolution**

The super hybrid lens (SHL) provides extreme resolution of 0.8 nm at 15 kV and 1.2 nm at 1 kV. With a very low incident electron energy, extremely fine surface structures are revealed. The distribution of materials can be observed even below 1 keV by selecting backscattered electrons with the energy filter.

### **Fast and high precision analysis**

The High Power Optics composed of the in-lens Schottky FEG and the aperture angle control lens keeps the electron probe small even at large probe currents. A large probe current allows you to analyze samples quickly without sacrificing the precision and quality of the analyses. A variety of analytical systems including EDS, WDS, and EBSD are available. Distortion free EBSD patterns are obtained for high precision crystal orientation analysis.

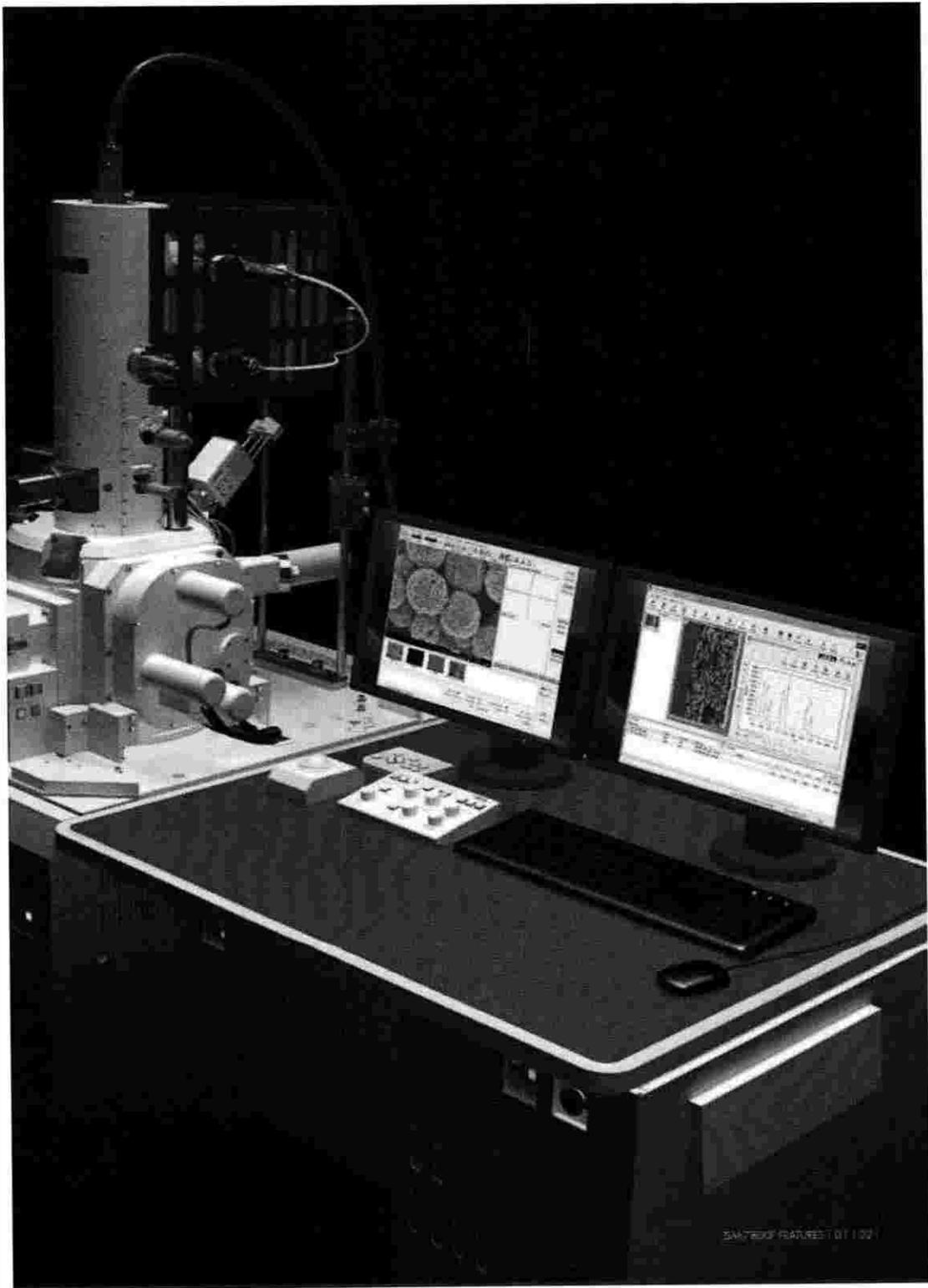
### **No limitation in specimens**

The super hybrid lens is a field free lens at the analytical working distance. Magnetic samples can be observed and analyzed at high magnifications. Non-conductive samples are easily observed at low voltages with high resolution.

Field Emission Scanning Electron Microscope

# **JSM-7800F**





## Extreme resolution

### High Resolution without restriction on specimen or analysis

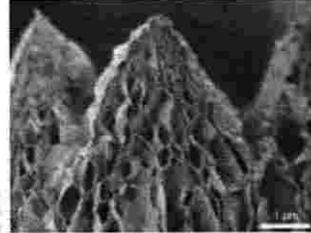
The super hybrid lens (SHL) with the Gentle Beam (GB) brings you closer to the nano-world. The super hybrid lens delivers superb high resolution even at extremely low incident electron energies for observation and analysis of nano-size structures. The super hybrid lens can be used to observe and analyze magnetic materials at high magnifications.

#### Observation of fine surface structure with the upper electron detector and GB

A bias voltage applied to a specimen holder improves resolution and improves detection efficiency of the upper electron detector.

GBW was used for observation of Graphene. The super hybrid lens enables us to observe extremely fine structures at very low voltages.

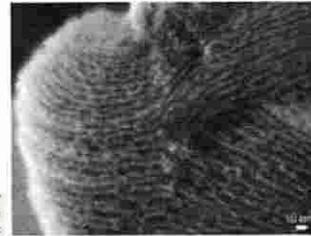
Specimen: Graphene  
Accelerating voltage: 0.08kV (GB)  
original magnification: x70,000



#### Ultra high resolution with the Gentle beam

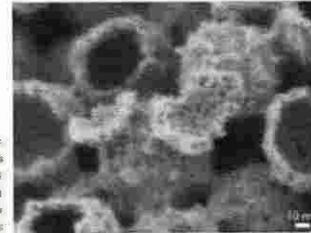
An extremely low electron landing energy was used to observe very fine pores with a few nm diameters.

Specimen: Mesoporous silica  
Accelerating voltage: 1 kV (GB)  
original magnification: x400,000



This specimen is porous carbon material. The extremely low energy incident electron produced very fine particles of a few nm.

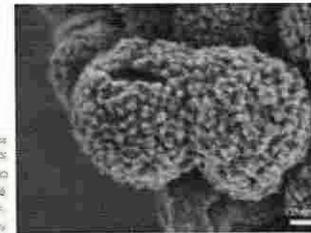
Specimen:  $A_{10}C_{90}$  Carbon  
No electron up voltage: 0.3 kV (GB)  
original magnification: x500,000  
\*In collaboration with Prof. Dr. Yoshitaka Nishi  
Department of Materials Science and Engineering  
Nara Institute of Science and Technology



#### Magnetic materials

The super hybrid lens allows you to study magnetic materials at high magnifications.

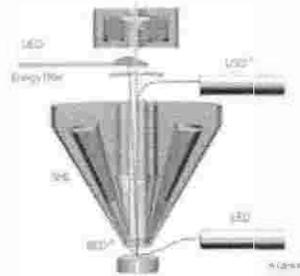
Specimen:  $Fe_3O_4$  Nano particles  
Accelerating voltage: 1 kV (GB)  
original magnification: x100,000  
Specimen courtesy of Dr. Takashi Fujimori, Prof. Takaharu Kubota  
Advanced Institute for Material Research,  
Tohoku University



## Electron energy selective detection system

### Four kinds of detectors and electron energy filter

The energy filter is placed between the upper electron detector (UED) and the upper secondary electron detector (USED). Secondary electrons and backscattered electrons are separated and detected simultaneously with these two detectors.



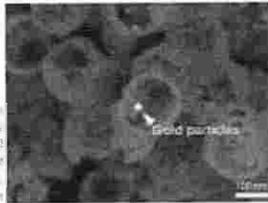
### Information selective upper detectors

#### The upper detector

The upper detector detects higher energy electrons which pass through the energy filter.

The image is generated by the difference of density is observed.

Specimen: Au/ITO, conductive  
Accelerating voltage: 2.0 kV  
Signal magnification:  $\times 100,000$   
The specimen is courtesy of Prof. Dr. Fuyuhiko Shimizu, Mie University, Japan



#### The upper secondary electron detector

The upper secondary electron detector detects secondary electrons separated with the energy filter.

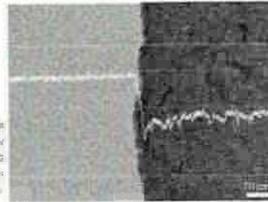
Specimen: Au/ITO, conductive  
Accelerating voltage: 2.0 kV  
Signal magnification:  $\times 100,000$   
The specimen is courtesy of Prof. Dr. Fuyuhiko Shimizu, Mie University, Japan



### Upper detector and the energy filter to observe composition contrast

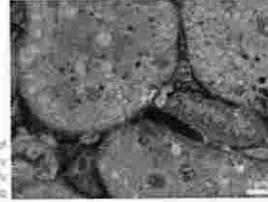
Diamond (left) and graphite (right) show the contrast due to the difference in density by detecting elastically scattered electrons selected with the energy filter.

Specimen: Graphene, Diamond  
Accelerating voltage: 1.0 kV  
Signal magnification:  $\times 1,000$   
Density filter:  $2.0 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1}$   
Detector: 2 to 20 eV



At a very low landing electron energy, an ultra-thin section of mouse kidney was observed without staining by detecting back-scattered electrons.

Specimen: Ultra-thin section of mouse kidney  
Accelerating voltage: 1.0 kV  
Signal magnification:  $\times 1,000$

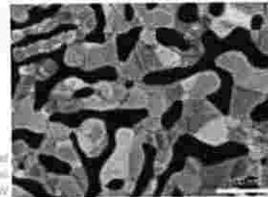


### Backscattered electron detector (BED)

The backscattered electron detector is a semiconductor detector placed directly above a specimen.

It detects low angle backscattered electrons at their working distance.

Specimen: Etched metal plate  
Accelerating voltage: 3 kV



### The lower electron detector (LED)

The lower electron detector is mounted on the specimen chamber and detects fine steps on specimen surface.

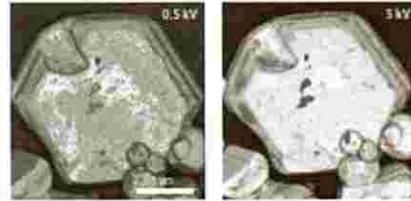
Specimen: Copper plate  
Accelerating voltage: 24 kV



## Elemental Analysis

### Distribution of thin film revealed at low voltage

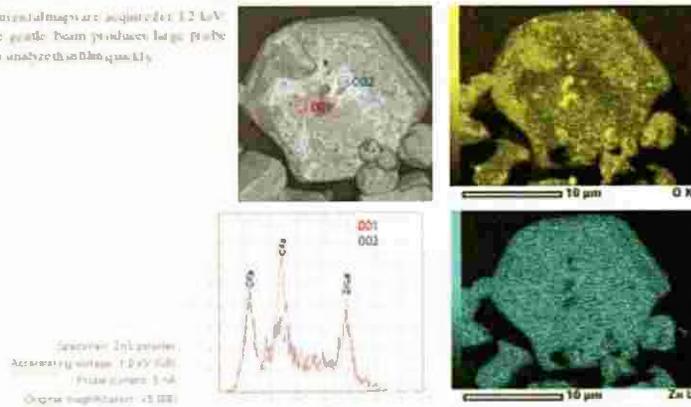
The distribution of very thin film on the surface of ZnS powders is visible more clearly at 0.5 kV than at 5 kV.



Specimen: ZnS powder

### Elemental analysis of a very thin film at very low landing energy

The qualitative analysis and elemental maps are acquired at 1.2 kV. The super hybrid lens with the gentle beam produces large probe size even at low voltages. You can analyze thin film quickly.



## Large Depth of Focus (LDF) mode

### Large depth of focus with LDF mode

The large depth of focus mode provides much larger depth of focus than a conventional SEM does. You can focus even on a very rough surface, as a drill bit demonstrates on this sample. The large depth of focus mode lets you observe a large area at high tilt angle with minimum image distortion. You can analyze large area with EBSD as well as EDS (or elemental mapping).



## Crystal Orientation Analysis

### Electron backscatter diffraction (EBSD) analysis of magnetic specimens

Neodymium magnet is used in hybrid case. Neodymium magnet is usually oxidized after mechanical polishing.

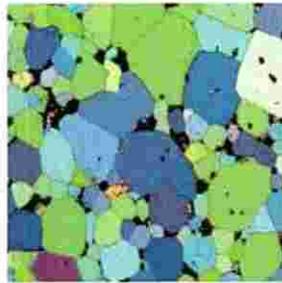
The cross section (solubility (CP) was used to make a specimen suitable for EBSD analysis. The super hybrid lens does not form a magnetic field around a specimen at the working distance for EBSD analysis. You can obtain distortion-free EBSD patterns for high precision analysis.



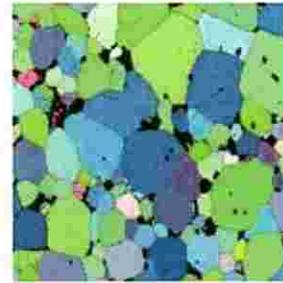
EBSD pattern from 200kV



IP Map (ND)



IP Map (TE)



IP Map (RD)

Number of points: 107540  
 Phase: 4 (202° to 40°)  
 Dimension: 4 (X: 111.75 micrometers)  
 Size: 31.96 micrometers  
 Size: 31.25 micrometers



## Stage navigation system (SNS)

### Survey specimen quickly

The image is linked to the X and Y coordinates of the specimen stage. You can move the specimen stage to any point by selecting a point on the image. You can select an area of interest easily and move the specimen stage quickly even onto large specimen on which you cannot observe the entire area at the lowest magnification of the SEM.



MSD-200108

# JSM-7800F Specifications

## Standard Specifications

• Resolution	0.6 nm (3 kV), 1.2 nm (1 kV), 3.0 nm (5 nA, WD 10 mm), 15 kV	• Specimen stage	Fully automatic goniometer stage
• Image type	Secondary electron image, Backscattered electron image	X	70 mm
• Accelerating voltage	0.01 kV to 30 kV	Y	50 mm
• Probe current	A few pA to 200 nA	WD (Z)	2 mm to 41 mm
• Magnification	x 25 to x 1,000,000	Tilt	-5 to +70°
• Electron gun	In-lens Schottky field emission gun	Rotation	360°
• Aperture size controller	Burrhin	Motor control	5 axes
• Objective lens	Super Hybrid Lens (SHL)	• Specimen holders	For 12.5 mm diameter x 10 mm thick For 33 mm diameter x 20 mm thick
• Objective lens aperture	4 steps, 8X fine-tuning capability	• Specimen exchange chamber	Load lock chamber Type 2 (100 mm diameter x 40 mm height)
• Auto functions	Focus, Stigmata, Brightness, Contrast	• Evaluation system	SIP, TMP, RP
• Recipe functions	Standard operation conditions, User operation conditions		

## Options

• Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)	• Chamber camera
• Wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDS)	• Specimen holder: A variety of optional specimen holders are available
• Electron backscatter detector (EBSD)	• Specimen stage: Type 2 (110 mm x 80 mm) Type 3 (140 mm x 80 mm)
• Backscattered electron detector (BSD)	• Specimen exchange chamber: Type 1 (up to 150 mm diameter specimen) Auto load lock chamber (up to 200 mm diameter specimen)
• Upper secondary electron detector (USD)	
• Stage navigation system (SNS)	

## Installation Requirements

• Power	Single phase, 100 V AC, 50/60 Hz, 4 kVA maximum Approximately 1.3 kVA Approximately 0.8 kVA (Energy saving mode I)	• Dry nitrogen gas	0.45 MPa to 0.55 MPa
• Grounding	Less than 100 Ω	• Installation room	Floor space: 3,000 x 3,000 mm or more Ceiling height: 2,300 mm or more Door width: 1,000 mm (W) x 2,000 mm (H) or larger Temperature: 15 to 25 °C, Humidity: 60% or less
• Cooling water	20 °C ± 5 °C		

\*Specifications subject to change without notice.



JEOL is a registered trademark of JEOL Ltd.

Certain products in this brochure are controlled under the "Foreign Exchange and Foreign Trade Law" of Japan in compliance with international security export control. JEOL, Ltd. must provide the Japanese government with "Exporters' Statement of Acknowledgment" and "Export License Certificate" in order to obtain the export license needed for export from Japan. If the products to be exported is in the category, the end user will be asked to fill in these certificate forms.

**JEOL JEOL Ltd.**

1-2 Musashino 3-chome Akishima Tokyo 196-8558 Japan Sales Division Telephone: +81-42-526-3361 Facsimile: +81-42-526-3365

<http://www.jeol.com/>

• Australia: JEOL AUSTRALASIA Pty Ltd, Suite 1, LT 10 Agnes Drive, Frenchs Forest NSW 2086 Australia • Belgium: JEOL BELGIUM B.V. (Belgium) Debruge & Lemairemerweg 541, B-2531 Zaventem Belgium • Canada: JEOL CANADA, INC. 3275 Avenue Royal, 4th Floor, Suite 400, Canada Centre, Canada • China: JEOL (CHINA) CO., LTD. Room 1010/1110, Wuyang New World Plaza No. 2 Fuzhou Road, Beijing 100017, P.R. China • Egypt: JEOL SERVICE BUREAU, 9-8 El Nil, Nile Center Bldg., Nour El Street, El-Dokki, Cairo, Egypt • France: JEOL EUROPE SAS, Evry-Courcouronnes, 1 Allée de la Grande Vallée, Courcouronnes, France • Germany: JEOL GERMANY GmbH, Oskar-Meißner-Str. 1a, 36386 Eschig, Germany • Great Britain & Ireland: JEOL LTD. (UK), JEOL House, 3 West Court, Watlington, Watlington Oxon OX49 2JL, UK • India: JEOL (INDIA) Pvt. Ltd., Central Electronics, 1000/10000, 1st Floor, 1st Cross, 1st Stage, 1st Block, Electronic City, Bangalore, Karnataka, India • Italy: JEOL (ITALY) S.p.A., Via S. Felice, 133, 37030 Somaro (Verona) • Japan: JEOL LTD., 2-1-3 Honcho, Nishi-Ku, Tokyo 163-8502, Japan • Korea: JEOL (KOREA) LTD., 200, Seokcho A, Meongdeon Bldg., Kookje Business Center, 4F, Jinhwa Bldg., 27th Floor, Jinhwa Bldg., Sillong, Gyeonggi-do, Korea • Malaysia: JEOL (MALAYSIA) SDN BHD, 206, Jalan A, Medan Dua, Kallang Business Center, 4F, Jalan SS 15, Kelana Jaya, Selangor, Malaysia • Mexico: JEOL DE MEXICO S.A. DE CV, Antares 11 Plus 2, Colonia Hipocampo, Delegación Benito Juárez, C.P. 06010 Mexico D.F., Mexico • Scandinavia: JEOL (SCANDINAVIA) AB, Hammarlundsvägen 6B, Box 111, 181 02 Solna, Sweden • Singapore: JEOL ASIA PTE. LTD., 2 Corporation Road, #13-12 Corporation Place, Singapore 446856 • Taiwan: JEOL INC. (TPE), 712, Chang Hsin East Road, Section 1, Taipei, Taiwan 10022 Republic of China • The Netherlands: JEOL EUROPE B.V., Greenway 4, NL-5122 PH Heerlen • The Philippines: JEOL (PHILIPPINES) INC., 11 Deodoro Road, Pasay, Manila 1306, P.I.A. • Please confirm other territories by the web site.

No. 1301261C Printed in Japan, K2

**HORIBA**  
Scientific

**LabRAM HR**  
*Evolution*



Research Raman Made Easy!



Explore the future

Autosave Test Solutions | Biotech & Environment | Medical | Semiconductor | Research

**HORIBA**

# Cutting-Edge Applications with the LabRAM HR

Resolution

## Leader in Raman & NanoRaman™ TERS

Benefit from the world's highest resolution Raman spectroscopy with the LabRAM HR and NanoRaman™ TERS. The LabRAM HR offers the highest quality and NanoRaman™ TERS provides the highest resolution Raman spectroscopy. The LabRAM HR is the only Raman spectrometer in the world that can be used for both Raman and NanoRaman™ TERS.

Highly sensitive, with LabRAM HR's 1000x higher resolution than conventional Raman spectrometers.

The LabRAM HR provides an unique ability to perform Raman spectroscopy on a wide range of samples, including biological, chemical, and physical samples. The LabRAM HR is the only Raman spectrometer in the world that can be used for both Raman and NanoRaman™ TERS.

Highly sensitive, with LabRAM HR's 1000x higher resolution than conventional Raman spectrometers. The LabRAM HR provides an unique ability to perform Raman spectroscopy on a wide range of samples, including biological, chemical, and physical samples. The LabRAM HR is the only Raman spectrometer in the world that can be used for both Raman and NanoRaman™ TERS.

The LabRAM HR provides an unique ability to perform Raman spectroscopy on a wide range of samples, including biological, chemical, and physical samples. The LabRAM HR is the only Raman spectrometer in the world that can be used for both Raman and NanoRaman™ TERS.

Raman spectroscopy provides key information about chemical composition and material structure.

The Raman effect results from the interaction of laser light with molecular vibrations within the sample, and is highly sensitive to small changes in chemistry and molecule environments.



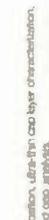
High resolution, multi-wavelength Raman spectroscopy enables the identification of different components of a skin cross-section. Courtesy of O. Piquero, M. J. Martínez, and J. L. Llorens, Universidad de Zaragoza, Spain.



High resolution Raman spectroscopy enables the identification of different components of a diamond film substrate. Courtesy of O. Piquero, M. J. Martínez, and J. L. Llorens, Universidad de Zaragoza, Spain.



High resolution Raman spectroscopy enables the identification of different components of a diamond film frequency. Courtesy of O. Piquero, M. J. Martínez, and J. L. Llorens, Universidad de Zaragoza, Spain.



High resolution Raman spectroscopy enables the identification of different components of a diamond film composition. Courtesy of O. Piquero, M. J. Martínez, and J. L. Llorens, Universidad de Zaragoza, Spain.



High resolution Raman spectroscopy enables the identification of different components of a diamond film structure. Courtesy of O. Piquero, M. J. Martínez, and J. L. Llorens, Universidad de Zaragoza, Spain.

**1** Multi-laser capability  
From UV to near IR, direct laser coupling, automated laser switching

**2** True confocal microscope  
High spatial resolution, automated mapping, large, full in-situ visualization options

**3** High performance Raman spectrometer  
Ultra-high spectral resolution performance, multiple gratings with automated switching, wide spectral range analysis for Raman and PL, full system automation

**4** Multiple detection  
CCD, CCD, PMCC, PMCC, PMT, for extended spectral range and specialized applications. Up to four detectors can be attached simultaneously



### Key Features

- Ultra-fast Raman imaging with SWIFT™ and DuoScan™ technologies
- Diffraction limited spatial resolution
- Unequaled spectral resolution with high efficiency long focal length spectrometer
- Wide spectral range capability due to a unique achromatic design, and compatibility with multiple lasers and detectors
- Fully automated system, with powerful software control
- Flexible platform for NanoRaman™, photoluminescence, SEM

Art • Carbon • Catalysis • Chemistry • Forensics • Geology • Physics • Polymers

## A High Performance and Easy-to-Use Raman System

### Ultra-Fast Confocal Imaging

- The DuoScan™ imaging system is a confocal imaging mode with high precision, ultra-fast rastering mirrors creating variable-sized laser spots, and also allowing ratio-based mapping from deep UV to NIR, without moving the sample.
- The SWIFT™ module couples the LabRAM HR's high optical throughput with optimized detector-stage coordination to make fast confocal Raman mapping a reality. High resolution images can be acquired in seconds, even on a macro-scale!

- The DuoScan™ enables the fastest confocal Raman imaging to the next level. The SWIFT™ microscope integrates HORIBA's latest Synchro™ EMCCD detector, combining unmatched speed and ultra-sensitivity. This allows sample throughput up to 1400 spectra per second. Now that's Supercharged Raman!

### Standard Mode vs SWIFT™: Polymer Blend Mapping



### High Spatial Resolution

The optimization of all optical components results in the highest spatial resolution at the diffraction limit.

The high spatial resolution of the LabRAM HR Evolution enables users to analyze nano-objects like nanowires.



200 nm-wide nanowire imaged with the LabRAM HR Evolution. Laser: 325 nm ALD 2000 (ALP 500034). Courtesy of Horiba, Ltd. © 2014. All rights reserved.

### High Spectral Resolution

With its high throughput 800 mm single-stage spectrograph, the LabRAM HR Evolution combines high sensitivity with the highest spectral resolution on the market.

The spectra show the importance of the spectral resolution. The 800 mm focal length allows subtle sample information such as crystallinity, polymorphism, stress, hydrogen and other band shape analysis to be characterized with ease.



Horiba, Ltd. © 2014

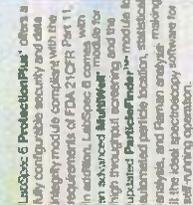
## Simply Powerful Software

### LabSpec 6 Spectroscopy Suite

HORIBA Scientific's LabSpec 6 software delivers a secure environment for complete instrument control and data processing. It is designed to work with current analytical MicroRaman and covers the full range of experiment protocols, ranging from basic spectrum acquisition to hyperspectral confocal imaging.

All data, whether a single spectrum or a hyperspectral map comprising hundreds of thousands of spectra, can be processed with standard spectroscopic functions. Comprehensive analysis routines are available, including integrated multivariate analysis. Spectrum identification is possible using the advanced capabilities of Bio-Rack's KnowItAll Information Suite.

LabSpec 6 offers advanced automation, recordable methods for custom automation and full Visual Basic Scripting (VBS) and ActiveX for third-party software programming and remote control. Connect device is a new functionality allowing the possibility to connect temperature control stages and prebore-out mapping units.



Horiba, Ltd. © 2014

LabSpec 6 ProtectionPlus™ offers a fully configurable security and data integrity module consistent with the requirements of FDA 21CFR Part 11. In addition, LabSpec 6 comes with an advanced multivariate analysis module for updated ParticleTide™ module for automated particle location, statistical analysis, and Raman analysis making it the ideal spectroscopy software for self-running operation.



Horiba, Ltd. © 2014

## Flexibility with Multiple Configurations

Push the Frontiers from MicroRaman to NanoRaman™. Compact, fully automated and easy-to-use, the NanoRaman™ platform concentrates the power of AFM (Atomic Force Microscopy) and Raman spectroscopy into a full featured package, making high speed TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) imaging as readily for real world applications.

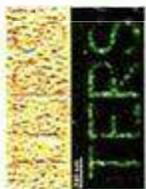
Reliable and efficient AFM-TERS tips are available for our NanoRaman™ platforms. Achieving all modes of TERS operation (illumination collection from the top, side and bottom). HORIBA TERS tips are guaranteed to provide TERS imaging and spatial resolution down to 10 nm.



AFM-TERS tips for TERS-Peptide fibrils



TERS image of a carbon nanotube with 2 nm resolution



AFM and TERS images of polymerized fibrils with 10 nm lateral resolution



TERS image of a protein



TERS image of graphene oxide

## Whatever your Sample and Analytical Conditions

HORIBA Scientific offers you a full range of research grade optical microscopes. The LabRAM HR Evolution comes standardly equipped with the open-space microscope giving you free space under the objective to add numerous accessories: for large crystals, broad travel range stages... or even customised imaging configurations.

The optional inverted microscope enables the possibility of illuminating the sample from below, and gives you free space on top of the sample, which is particularly adapted for life science applications. Configurations with dual microscopes are proposed upon request as well.

A transmission Raman accessory opens up further analytical possibilities, and is ideally suited to bulk analysis of out-of-focus or material, to study content uniformity or polymorphism in pharmaceutical tablets.

Finally, Raman measurements are also possible with the use of the SuperLead fiber optic probes enabling efficient monitoring of reactions or on-site analysis.



Open-space microscope configuration with SuperLead™



Transmission Raman microscope configuration

## From UV to NIR without Compromise

The LabRAM HR Evolution is a fully achromatic spectrometer covering a very wide spectral range from 200 nm to 2100 nm due to its multilayer and multibeam capabilities. The optional InGaAs detector pushes the detection range to the NIR up to 2100 nm, making it the most photoluminescence spectroscopy a possibility on the spectrometer.

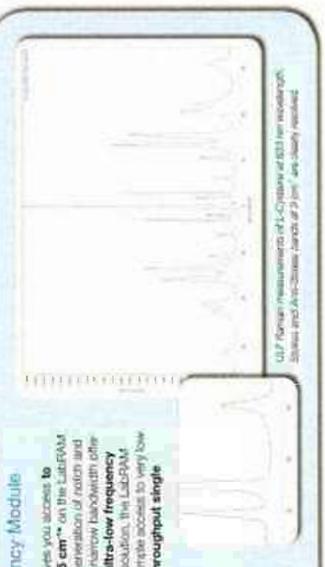
Typical applications include band gap determination, recombination mechanisms observation and control of material quality.



## Ultra-Low Frequency Module

HORIBA Scientific now gives you access to frequencies down to 3.5 cm<sup>-1</sup> on the LabRAM HR Evolution. The latest generation of notch and bandpass filters with very narrow bandwidth offer the possibility to obtain ultra-low frequency spectral data. With this solution, the LabRAM HR Evolution combines simple access to very low frequencies with a high throughput single stage spectrometer.

\* Operating in reflection mode  
 wavelength: 532 nm  
 110 cm<sup>-1</sup> at 232 nm  
 833 cm<sup>-1</sup> at 278 nm



ULF Raman measurements (RFS-Optique) at 833 cm<sup>-1</sup> resolution. Silicon and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> bands at 20 cm<sup>-1</sup> are clearly resolved.

# HORIBA

Scientific

Find out more at [www.horiba.com/framan](http://www.horiba.com/framan)

## Contact Us

France: Tel: +33 (0)1 69 74 72 00  
 USA: Tel: +1 732 494 8660  
 Japan: Tel: +81 (75) 313 8123  
 Germany: Tel: +49 (0)251 8475 0  
 UK: Tel: +44 (0)20 8204 8142  
 Italy: Tel: +39 2 5760 3050  
 China: Tel: +86 (0)21 6289 0062  
 Brazil: Tel: +55 11 2923 5402  
 Other: Tel: +33 (0)1 69 74 72 00

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

## Follow Us



## Worldwide Training and Technical Support

Jobin Yvon, established in 1819, and now part of the HORIBA Scientific segment, is one of the world's largest manufacturers of analytical and spectroscopic systems and components.

The HORIBA Scientific teams are committed to serving our customers with high performance products and superior technical support.

Our staff of experienced application and service engineers, located around the world, provides full support for your instrument.

Well equipped application laboratories allow for sample analysis and hands-on training for new and experienced users.



[www.ramanacademy.com](http://www.ramanacademy.com)

Free learning tools for new and experienced Raman users. Available to anyone who is interested in learning more about Raman.



The photograph and illustration are trademarks of HORIBA Scientific. © HORIBA Scientific 2010

Explore the future

Адвітаві Тэхнічны | France & Germany | India | Italy | Japan | Korea | Spain

**HORIBA**