

# 利用纳米门电极增强拉曼散射

向 东<sup>1,2</sup> 王青玲<sup>3</sup> 王希成<sup>1</sup> 李铁平<sup>1</sup> 魏有峰<sup>1</sup> 罗中杰<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国地质大学数学与物理学院, 湖北 武汉 430074  
<sup>2</sup>亚琛工业大学, 亚琛 D-52062, 德国  
<sup>3</sup>中国地质大学机械与电子信息学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 为了更好地了解表面增强拉曼光谱(SERS)的机制,并进一步提高增强因子,研制了具有高稳定性的纳米劈裂装置及芯片。结合纳米劈裂技术及 SERS 技术,在拉曼光谱测量的同时能非常精确地操纵两纳米电极间的距离以观察相应拉曼光谱强度的变化。发现拉曼光谱强度依赖于纳米电极的间距以及激光的偏振化方向。在利用两纳米电极作为增强体的基础上引入了纳米门电极,并观察偏置电压下的门电极对拉曼光谱信号的影响。实验结果表明,拉曼光谱信号的强度强烈地依赖于纳米门电极上所施加的偏置电压。实验为增强拉曼信号提供了新的方法,同时为拉曼光谱增强机制的理论研究提供了参考数据。

**关键词** 光谱学;表面增强拉曼散射光谱;纳米劈裂技术;分子电子;光刻;纳米门电极

**中图分类号** O433.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1115001

## Enhanced Raman Scattering by Nano Gate Electrode

Xiang Dong<sup>1,2</sup> Wang Qingling<sup>3</sup> Wang Xicheng<sup>1</sup> Li Tieping<sup>1</sup>  
Wei Youfeng<sup>1</sup> Luo Zhongjie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Mathematics and Physics, China University of Geo-Science, Wuhan, Hubei 430074, China  
<sup>2</sup>Aachen University of Technology, Aachen D-52062, Germany  
<sup>3</sup>Faculty of Mechanical and Electronics Information, China University of Geoscience, Wuhan, Hubei 430074, China

**Abstract** In order to better understand the mechanism of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and further improve the Raman enhancement factor, a strategy which combines SERS and mechanical controllable break junctions (MCBJ) is employed. With such a strategy, the gap width between two nanoelectrodes can be adjusted precisely during the period of SERS measurement. The dependence of SERS intensity on the gap width and the incident laser polarization are investigated. Moreover, a nano gate-electrode with adjustable bias voltage is introduced, and the gate electrode effect to the Raman signal intensity is investigated in system. The experimental results demonstrate that the Raman signal intensity critically depends on the biased gate voltage, which provide a new method to enhance the Raman signal and benefit the theory investigation for the Raman enhancement mechanism.

**Key words** spectroscopy; surface enhanced Raman scattering spectroscopy; mechanical controllable break junction; molecular electronics; lithography; nano gate electrode

**OCIS codes** 240.6695; 050.6624; 260.2110; 300.6450; 250.5403

## 1 引 言

拉曼光谱作为无损检测和分子识别技术而被广泛应用于分子化学、生命科学以及固体物理等诸多领域。光谱的增强效果(因子)在决定拉曼散射光谱

应用的深度与广度方面起着重要的作用。近年来随着纳米微加工技术的迅猛发展,表面增强拉曼光谱(SERS)以及针尖增强光谱在实验技术研究上取得了重要突破<sup>[1~6]</sup>。在增强机理的研究上人们广泛认

**收稿日期**: 2011-06-27; **收到修改稿日期**: 2011-07-31

**基金项目**: 国家 973 计划(2011CB710606)、中国地质大学教育部长江三峡库区地质灾害研究中心开放基金(TGRC201020)和优秀青年教师项目(CUGQNL0805)资助课题。

**作者简介**: 向 东(1978—),男,博士,讲师,主要从事纳米光电技术方面的研究。E-mail:xiangdongde@126.com

可的是表面等离子体共振模型,该模型认为当入射光以适当的波长和偏振照射在纳米结构(如纳米探针、纳米颗粒)表面时,表面的等离子体激元(SPP)能被激发到高的能级态,而与光波的电场耦合,并发生共振,使得纳米结构附近几纳米到十几纳米范围内会产生强烈的局域电磁场增强,从而达到增强拉曼信号的目的<sup>[7,8]</sup>。在该理论中表面等离子体激元起着重要的作用,然而其调控的方法却非常有限。

最近 Novotny 研究组<sup>[9]</sup>报道了一种新的表面等离子体激元的增强方法。该研究组在足够接近的两纳米电极间施加偏置电压,观察到了电极间的隧穿电子对纳米电极表面的等离子体激元明显的增强作用。Tian 等<sup>[10]</sup>报道了一种全新的研究 SERS 的方法。该方法结合纳米劈裂法与 SERS 两者的优点,获得了稳定的依赖于纳米间隙的拉曼光谱信号。基于这两则报道,在原有的研究基础上本文设计并研制了纳米门电极,利用纳米门电极与工作电极间的隧穿电子调控纳米结构表面的等离子体激元从而达到增强拉曼信号的目的。

## 2 实验测量系统及原理

这里将纳米劈裂技术(MCBI)与 SERS 技术结合起来,以研究纳米结构间的间距对光谱信号的影响,如图 1 所示。机械可控纳米劈裂装置放置在 T64000 型光谱仪的正下方,采用 488 nm 的氩激光(Coherent Innova 300C Series)作为激发信号。激光通过 100×物镜后到达样品的激光功率为 0.34 mW。在液氮温度下利用 CCD 采集经过样品分子的后向散射信号。采集的时间为 5 个循环,每个循环为 30 s。

拉曼光谱仪正下方的纳米劈裂装置的作用是获得两针尖形状的纳米电极,并精确调节两纳米电极间的间距。这样在拉曼光谱测量的同时可以精确地控制两纳米电极间的距离,以研究纳米间距对光谱强度的影响。在 MCBJ 芯片的制作上,采用先进的电子束刻写技术能够在纳米级的区域内引入第三电极[纳米门电极,如图 1(b)或(c)所示的扫描电子显微镜(SEM)照片],从而能进一步研究在偏置电压下的纳米门电极对光谱强度的调控作用。

### 2.1 MCBJ 装置及工作原理

在机械可控断裂的实验装置中,芯片被镶嵌在 3 点支撑的机械装置中,如图 1(a)所示。芯片上方的两支撑点被固定,芯片下方的支撑点(Piezo: N-111)可以在竖直的 Z 方向上移动。芯片上包含一

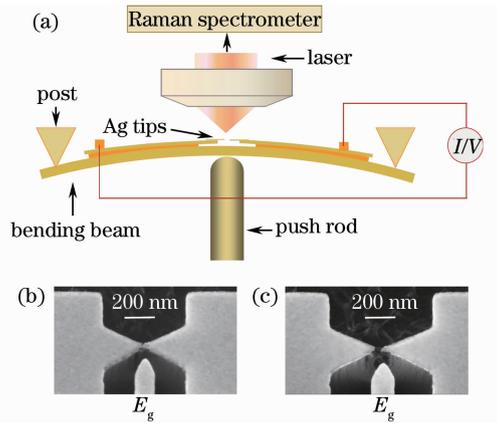


图 1 (a)实验系统图;(b)芯片未弯曲时的芯片;(c)当基板受力弯曲导致金银桥断裂时形成两个独立针尖状的纳米电极

Fig. 1 (a) Schematic drawing of the experiment system; (b) the micro-fabricated MCBJ chips and (c) when it is forced by the push rod to bend

个悬空的纳米银桥及一个参考电极。银桥最窄的中部横截面积只有 40 nm×40 nm。芯片下方的支撑点在 Z 方向上的位移会对芯片产生向上顶的作用力,这种作用力会导致芯片弯曲,芯片的弯曲最终会使银桥断裂形成两个分开的针状纳米电极。通过弯曲或者舒展芯片可以增大或者缩小两电极间的距离。机械可控纳米劈裂法独特的优点在于它的稳定性及精密控制性<sup>[11]</sup>。对于此装置,衰减因子  $a$  ( $a = \Delta x / \Delta z$ ,  $\Delta z$  是压电器件在 Z 方向上位移的变化量,  $\Delta x$  是两电极间的距离的变化量)可以达到  $10^{-5}$ 。这意味着理论上纳米劈裂装置可以在皮米级的精度上操纵两电极间的距离<sup>[12]</sup>。

### 2.2 MCBJ 芯片的制作及特性

芯片采用标准的电子束刻写技术制作<sup>[9]</sup>。值得说明的是,这里采用电子束直接刻写技术让光刻胶曝光,尽管成本比较高,但是在后续的工艺中,比如溅射金属层、反应离子刻蚀都是在高真空中 ( $10^{-3}$  Pa) 进行,无需与其他化学溶剂接触。因此相对于文献[10]中利用电化学沉积方法制作的纳米电极,电子束刻写技术能减小制作过程中对电极的污染,另一个优势是使得能够在纳米局域范围内引入第三纳米电极。

因为拉曼光谱的测量对间隙尺寸的稳定性具有极高的要求,因此首先测试了系统的稳定性。保持芯片两纳米电极一定的偏置电压,控制芯片下部的压电装置产生连续的位移,从而使得芯片的基片弯曲度连续增加,这样纳米银桥的截面将连续地减小并过渡到只有几个银原子连在两电极之间的状态,

以至于最终会断裂。在最终的断裂之前，观察到了量子化的电导值。此装置可以在室温下保持单个金属原子连接在两纳米电极之间的时间长达数分钟。可见纳米劈裂装置显示出了极高的机械稳定性。

### 3 拉曼光谱实验测量结果及讨论

#### 3.1 激光偏振化方向对拉曼信号强度的影响

将芯片放入含有 1,4-二巯基苯的溶液(物质的量浓度为 1 mol/L)中浸泡 0.5 h,以便在银电极表面获得自组装单分子层。再用纯的乙醇漂洗 3 遍,用氩气小心吹干后镶嵌于机械可控断裂装置中。利用压电装置产生的位移使基片弯曲使得银桥断裂,并分开约 2 nm 的距离,在测量了此时的拉曼光谱信号后,让芯片在竖直于激光传播方向的平面内转动 30°后再次测量对应的拉曼光谱,在 12 个不同的位置分别测量了对应的拉曼光谱信号。发现当激光的偏振方向和两纳米电极的连线方向一致时,得到较强的拉曼光谱。然而当把芯片相对于激光传播方向旋转 90°后得到了极大衰减的光谱信号。拉曼信号的强度增强依赖于电极相对于激光偏振化的方向表明,两纳米电极间的局域等离子体共振耦合使得拉曼信号增强,增强效应主要来自于两针尖形状的微电极(类似于针尖增强效应)。

#### 3.2 纳米间隙大小对拉曼信号强度的影响

利用压电器件 N-111 在 Z 方向上所产生的位移,可以使基片弯曲或者舒展从而间接地控制两纳米电极间的距离。在改变两纳米电极间的间距的同时测量了拉曼散射信号。由于纳米电极的形状以及结构的粗糙度的影响,因此只在三分之一的实验中观察到了当两纳米电极间的间距变小时相应的拉曼信号强度增大。但这与文献 [10] 的实验结果是一致的。拉曼信号强度对纳米间隙的依赖可以利用电磁场增强理论解释:同时作为增强体的两纳米电极周围的磁场存在耦合作用,且当两纳米电极间的距离减小时,两电极间的电磁场相互作用使得自由电子在两针尖上的积累变强,从而观察到了拉曼增强效果<sup>[13]</sup>。

#### 3.3 纳米门电极对拉曼信号强度的调控

利用电子束刻写技术较高分辨率的特性,在工作电极的纳米范围内引入了纳米门电极。这里设计了 3 种类型的芯片,其纳米门电极距离工作电极的垂线距离( $L$ )分别为 30,15,2 nm。前期的工作研究了门电极位置对拉曼信号强度的影响。这里主要研究偏压下的纳米电极对拉曼光谱强度的影响。为了

获得有效的隧穿电流,选择第三种芯片即门电极距离工作电极连线的垂线距离为: $L=2$  nm。在保持激光的偏振方向和两纳米电极的连线方向一致的前提下,给门电极施加了不同的电压,以观察其对拉曼信号的影响,测量到的拉曼光谱如图 2 所示。

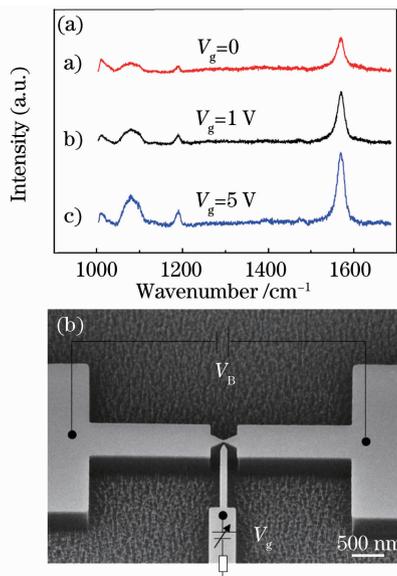


图 2 1,4-二巯基苯增强拉曼光谱。(a) 门电极在 3 种不同偏置电压下所对应的拉曼散射光谱;(b) 芯片的 SEM 照片及电路示意图

Fig. 2 Enhanced Raman spectroscopy of 1,4-benzendithiol. (a) Corresponding Raman spectroscopy at three type of bias gate voltages; (b) chip SEM picture and schematic drawing of the circuit

注意,在整个测量过程中两纳米工作电极间的间距保持不变: $x=1$  nm。施加在两纳米工作电极上的偏置电压也保持不变, $V_B=0.2$  V。当施加在纳米门电极上的偏置电压增加时(由 0 增加到 5 V,而更大的偏置电压会损坏纳米结构,比如纳米间距变大以致于隧穿电流变小),观察到了显著增强的拉曼信号。在此基础上,测量并记录了在 3 种偏置门电压下,1569  $\text{cm}^{-1}$  处的光谱强度随两纳米电极间间距的变化而变化的情况。发现在两纳米电极间的间距变化过程中,较大的门电极电压对应的拉曼信号强度也较强,如图 3 所示。但是发现这种增强效果并不是无限的,随着门电压的增加,这种拉曼光谱增强效果逐渐趋向饱和,也就是说单位门电压所对应的增强效果会逐渐递减。

这里尝试利用表面等离子体共振模型解释观察到的现象。表面等离子体激元本质上是光子和导体中的自由电子相互作用而被表面俘获的广波,或者说是自由电子和光波电磁场由于共振频率相同而形

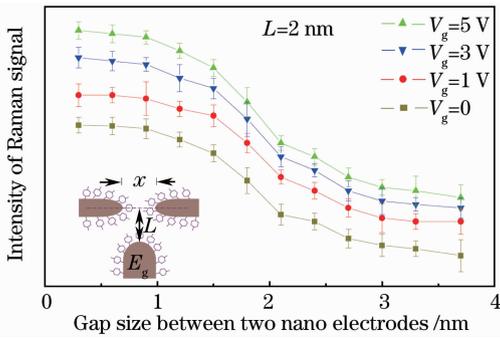


图3 拉曼光谱信号强度( $1569\text{ cm}^{-1}$ 处)随纳米电极间的间距( $x$ )变化的曲线

Fig. 3 Intensity of Raman signals at  $1569\text{ cm}^{-1}$  as a

function of the gap size different types of gate voltage

成的一种集体振荡态。当结构表面的等离子体激元的浓度增加或者被激发到高能级的时候,相应局域表面的电磁场会增强<sup>[7]</sup>。依据文献[9]所观察到的拉曼增强现象的物理机制分为两个过程:首先当电子由纳米电极通过隧穿效应通过纳米间隙到达另一纳米电极时,非弹性隧穿电子与间隙内的等离子体耦合(包含电子与光子的耦合),并激发间隙内的等离子体。然后被激发的间隙内的等离子体与沿着金属表面传播的等离子体激元耦合,使得整个局域内的电磁场得到极大的增强。当在门电极上加上较大的电压时,在门电极与工作电极间的纳米间隙内将会有较大的隧穿电流通过,这些隧穿电子与等离子体间的耦合使得局域电磁场增强从而获得增强的拉曼光谱信号。

这里门电极与工作电极的间距只有2 nm,而一个1,4-二巯基苯分子的长度约为1 nm,分子的群聚作用使得不能排除金属/分子/金属结的形成。这样在有偏压存在的情况下,电子就有可能通过分子的主体到达另一电极。最近Ratner研究组<sup>[14]</sup>从理论上预测了当电流流经分子时,分子被激发到高能级从而导致拉曼散射光谱应该被增强。这里不认为导电的分子导致了拉曼信号的增强,因为在整个激光照射的区域只有很少部分的分子有电流通过,个别导电分子对拉曼信号的贡献在本实验中不太可能被显著地观察到。因此更趋向于用表面等离子体共振增强模型来解释所观察到的现象。

最后将该方法与针尖增强拉曼光谱技术(TERS)进行比较。TERS是近10年来发展起来的,将扫描探针技术(SPM)与SERS技术结合在一起,能够实现对样品表面纳米尺度的形貌表征和纳米局域拉曼光谱探测。而结合MCBJ与SERS方法相当于将两水平放置的探针(两纳米电极)同时作为

增强体,改变两探针的相对位置以观察相应拉曼光谱强度的变化。本文的主要贡献在于引入了纳米门电极,利用纳米门电极调控拉曼光谱信号是一种“主动”的调控方法,具有很大的灵活性。利用隧穿电流增强拉曼信号是除SERS及TERS之外的一种全新的拉曼信号增强方法。下一步的工作是进行相关的模拟计算,进一步完善相应的具体电磁场的增强机制。

## 4 结 论

研制了机械可控纳米劈裂装置及芯片, $10^{-5}$ 的衰减因子使得此装置具有极高的稳定性及精密可控性。结合SERS技术与MCBJ技术可以使得在拉曼信号测量的同时能够在亚纳米级的精度上改变两针状纳米电极间的距离,以系统地研究纳米结构的间距对拉曼信号强度的影响。在纳米区域范围内引入了第三纳米电极(门电极),实现了纳米门电极对拉曼信号的调控作用。实验表明引入置以偏压的纳米门电极能再进一步提高“热点”区域的增强因子。实验为完善拉曼光谱增强机制提供了重要参考数据,同时为提高拉曼光谱应用的深度提供了思路。

## 参 考 文 献

- Li Jianfeng, Huang Yifan, Ding Yong *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, **464**(7287): 392~395
- Zhang Weihua, Cui Xudong, Yeo Boonsiang *et al.*. Nanoscale roughness on metal surfaces can increase tip-enhanced Raman scattering by an order of magnitude[J]. *Nano Lett.*, 2007, **7**(5): 1401~1405
- Feng Shanguan, Chen Rong, Li Yongzeng *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopy of dangshen decoction[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 121~124  
冯尚源, 陈荣, 李永增等. 党参煎剂表面增强拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 121~124
- Liu Renming, Zi Xingfa, Wu Yanchun *et al.*. Studies and preparation of surface enhanced Raman scattering substrate of two-dimensional silver nanofilms[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2657~2661  
刘仁明, 自兴发, 武延春等. 二维纳米结构银膜表面增强拉曼散射基底的制备与研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2657~2661
- Xuebin Tan, Zhuyuan Wang, Hong Wang *et al.*. Biocompatible and stable core/shell drug nanocarrier with high surface-enhanced Raman scattering activity[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(4): 357~360
- Han Min, Fang Yan. A new double-faced active SERS substrate[J]. *J. Optoelectronics · Laser*, 2008, **19**(8): 1072~1075  
韩敏, 方炎. 一种新的具有双面活性的SERS基底[J]. *光子·激光*, 2008, **19**(8): 1072~1075
- Ding Songyuan, Wu Deyin, Yang Zhilin *et al.*. Some progresses in mechanistic studies on surface enhanced Raman scattering[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2008, **29**(12): 2569~2581  
丁松园, 吴德印, 杨志林等. 表面增强拉曼散射增强机理的部分

- 研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2008, **29**(12): 2569~2581
- 8 Zhang Siwen, Liu Haitao, Mu Guoguang. Electromagnetic enhancement by a single subwavelength groove in metallic substrate[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0310002  
张斯文, 刘海涛, 母国光. 亚波长单金属槽电磁场增强分析[J]. 中国激光, 2011, **38**(3): 0310002
- 9 P. Bharadwaj, A. Bouhelier, L. Novotny. Electrical excitation of surface plasmons [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**(22): 226802
- 10 Tian Jinghua, Liu Bo, Li Xiulan *et al.*. Study of molecular junctions with a combined surface-enhanced Raman and mechanically controllable break junction method [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(46): 14748~14749
- 11 M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller *et al.*. Conductance of a molecular junction[J]. *Science*, 1997, **278**(5336): 252~254
- 12 Dong Xiang, Yi Zhang, Feliks Pyatkov *et al.*. Gap size dependent transition from direct tunneling to field emission in single molecule junctions[J]. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(16): 4760~4762
- 13 Wang Rui, Hao Fenghuan, Zhang Mingqian *et al.*. Tip-enhanced Raman spectroscopy and system design [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(3): 031601  
王 瑞, 郝凤欢, 张明倩等. 针尖增强拉曼光谱术原理与系统设计关键[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(3): 031601
- 14 M. Galperin, M. A. Ratner, Abraham Nitzan. Raman scattering in current-carrying molecular junctions[J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**(14): 144109

栏目编辑:李文誌