

doi: 10.3788/lop47.031601

针尖增强拉曼光谱术原理与系统设计关键

王 瑞¹ 郝凤欢¹ 张明倩¹ 王 佳¹ 郁鉴源² 田 芊¹

(¹清华大学精密仪器系精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084;
²清华大学分析中心, 北京 100084)

摘要 最近 10 年, 针尖增强拉曼光谱技术(TERS)以其极高的空间分辨率和探测灵敏度受到了人们的重视。针尖增强拉曼光谱技术为纳米科学与生命科学等学科的研究提供了强有力的工具, 使得纳米尺度光谱学研究成为现实。简述了针尖增强拉曼光谱技术的基本原理, 着重讨论了针尖增强拉曼光谱系统的结构、设计方法和评价指标。介绍了针尖增强拉曼光谱技术的最新应用和研究进展, 并对目前面对的前沿问题和今后的发展方向进行了分析。

关键词 光谱学; 针尖增强拉曼光谱; 近场光学; 无孔径近场光学显微镜

中图分类号 O433.1;O657.3 OCIS 300.6450 180.5655 文献标识码 A

Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and System Design

Wang Rui¹ Hao Fenghuan¹ Zhang Mingqian¹ Wang Jia¹ Yu Jianyuan² Tian Qian¹

(¹State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instruments,
Tsinghua University, Beijing 100084, China
²Analysis Center, Tsinghua University, Beijing, 100084 China)

Abstract The tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) has drawn much attention from the academic community due to its high spatial resolution and detection sensitivity in the last decade. The TERS method provides a powerful tool for the nano-material science and life science. It makes nano-spectroscopy come true. The basic principles of TERS are briefly described, and the configuration, design method and evaluation criterion of TERS systems are discussed. The new applications and research of TERS are introduced, and the frontier topics, key technical issues are analyzed.

Key words spectroscopy; tip-enhanced Raman spectroscopy; near-field optics; apertureless near-field optical microscope

1 引言

随着纳米技术和生命科学研究的不断深入, 各种纳米尺度表征和操纵技术的开发受到人们重视。电镜和扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM)是目前纳米研究中普遍使用的仪器, 尽管两者均具有极高的空间分辨率, 但无法直接获得物质的成分和结构信息。传统显微拉曼光谱技术一直是研究物质成分、分子结构和动力学特征的重要手段, 但受光学衍射极限和探测灵敏度的限制, 很难直接应用于纳米尺度表征。

最近 10 年, 一种针尖增强拉曼光谱术(Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, TERS)应运而生。基于无孔径近场光学显微镜的思想, TERS 将 SPM 与表面增强拉曼光谱技术(Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)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。经过近 10 年的发展, TERS

收稿日期: 2009-05-20; 收到修改稿日期: 2009-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(60427003)和国家 973 计划(2007CB936801)资助课题。

作者简介: 王 瑞(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事近场光学与近场光谱学等方面的研究。

E-mail: wangrui05@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 田 芊(1946—), 男, 教授, 主要从事近场光学、激光技术、光纤传感技术等方面的研究。

E-mail: tianq@mail.tsinghua.edu.cn

已经被应用于纳米材料、生物样品、染料分子和半导体等领域的研究，并有望实现真正的单分子探测、表征和操纵。2008年1月，在英国国家物理实验室召开了题为“Tip Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy (TERS): Challenges and Opportunities”的专题国际研讨会，共有11个国家的百余名学者和众多SPM仪器生产商到会。会议交流了TERS最新的研究成果，探讨了TERS的发展前景，面对的问题、机遇与挑战。TERS已经成为SPM和传统光谱术结合的成功范例，由此发展出的“针尖光谱学”为纳米尺度的光谱学研究提供了新的手段。

TERS系统的建立是进行相关研究的基础条件，其中涉及的技术问题显然比单独的SPM系统和显微拉曼光谱仪更为复杂。目前已有少数公司能够提供商用TERS系统，但作为一种新的光谱表征方法，TERS还处于探索过程中，集成化的商用系统往往难以适应不同学科领域迅速发展的科研需要。无论是掌握运用商用系统，还是自行构建面向不同研究领域的TERS系统，都需要透彻了解TERS系统的工作原理和关键技术。近几年来，国内包括厦门大学^[1]、中科院物理所^[2]、国家纳米中心、清华大学^[3]在内的多家高校和科研院所陆续开展了相关研究。本文简述TERS的基本原理和特点，着重介绍TERS系统的结构、设计思想及关键技术，分析TERS系统的评价指标。最后简要介绍TERS的最新应用进展，以及目前研究中面临的前沿问题和未来的发展方向。

2 基本原理

将传统显微拉曼光谱术应用于纳米体系研究需要解决3个问题。首先，传统显微光谱技术的空间分辨率受光学衍射极限的限制，仅能获得亚微米照明光斑区域内不同结构成分的平均光谱信息，而纳米研究需要将探测极限延伸到纳米甚至单分子尺度；其次，纳米尺度样品的物质含量极低，加之拉曼散射固有的极低量子效率使得拉曼信号非常微弱，常规方法难以探测；最后，纳米材料的尺寸与结构决定了其独特的力、热、光、电、化学与动力学特性。因此，纳米光谱学更是纳米结构的光谱学。将样品形貌与拉曼光谱像在纳米水平上准确对应(即形貌-拉曼映像)有助于我们进一步理解表面、介面化学活性和量子限域效应，但在技术实现上面临巨大的难题，包括SPM扫描器漂移和实验环境引入的各种不稳定因素都会造成形貌与拉曼光谱像之间的失配。

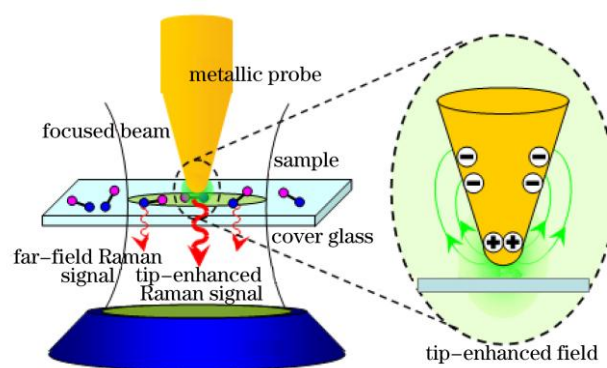


图1 针尖增强拉曼光谱术原理示意图

Fig.1 Principle of TERS

TERS的基本原理如图1所示，当入射光以适当的波长和偏振照射在纳米尺度的尖锐金属探针尖端时，在局域表面等离激元(Localized Surface Plasmons, LSPs)共振效应^[4]、避雷针效应^[5]和天线效应^[6]的共同作用下，针尖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，此时的金属针尖可以看作具有极高功率密度的纳米光源，激发针尖下方样品的拉曼信号，称为针尖增强拉曼光谱。由于针尖下方样品拉曼信号的增强与针尖电磁场增强的4次方成正比，因此实验中获得的拉曼信号增强通常可以达到 $10^3 \sim 10^6$ 量级。

通过 SPM 操纵针尖在样品上方扫描, 同时通过物镜收集被针尖散射到远场的光谱信号, 就可以在获得样品表面形貌的同时提取空间对应纳米局域内的样品拉曼光谱信息。这种“针尖光谱”方法同时具备了 SPM 的空间分辨率和拉曼光谱的物性表征功能, 是 SPM 与传统拉曼光谱术的巧妙结合。

TERS 也是 SERS 实验方法的一种改进。由于增强体系被简化为只有单个拉曼光谱增强“热点”即探针针尖, 且“热点”与样品之间的距离、位置精确可控, 从而避免了以往 SERS 研究中纳米金属团簇包含大量随机增强“热点”导致的测量不确定性困境, 使极端稀薄样品拉曼光谱的重复测量、定量分析和增强机理解释成为可能。

针尖电磁场增强需满足一定激发条件, 包括针尖金属材质、尺寸、形状, 入射光的波长、偏振、入射角以及基底的材质、形貌等^[7-9]。理论和实验表明, 金、银是可见光波段下最为有效的增强材料。此外由于避雷针效应, 偏振方向沿针尖轴向的纵向电场对针尖下方局域电磁场增强的贡献要远大于偏振方向垂直针尖的横向电场。为获得最佳增强效果, 入射波长还应满足 LSPs 的共振激发波长条件。

3 针尖增强拉曼光谱系统

典型的 TERS 系统结构如图 2 所示, 系统由 SPM, 显微光路和光谱仪组成, 并通过机械和电子学系统构成一个整体。SPM 系统维持探针在样品表面上方几纳米高度扫描样品表面形貌。显微物镜将激发光束聚焦在探针针尖顶端, 产生的局域增强场用于激发针尖下方样品的拉曼信号。通过物镜收集针尖散射的拉曼信号, 并将信号引入拉曼光谱仪进行光谱分析。最后由电子学控制系统完成形貌像和拉曼光谱像的测量和空间对应指认。物镜收集到的拉曼信号中混杂了显微远场拉曼和针尖增强近场拉曼两部分。由于显微远场拉曼信号中包含整个聚焦光斑范围内的样品拉曼信息, 因此可以看作 TERS 测量中的背景噪声。通过降低照明样品的激发光功率, 可以将远场拉曼背景对测量的影响降至最低。也可将针尖撤出聚焦光斑区域, 重新测量同一样品区域的远场拉曼背景, 再将近场/远场混合信号中扣除掉远场背景, 得到来自针尖下方样品的纯近场拉曼信号。系统设计的根本原则就是提高针尖增强拉曼信号的激发、收集效率和信噪比, 即在增大近场信号的同时抑制远场背景噪声。

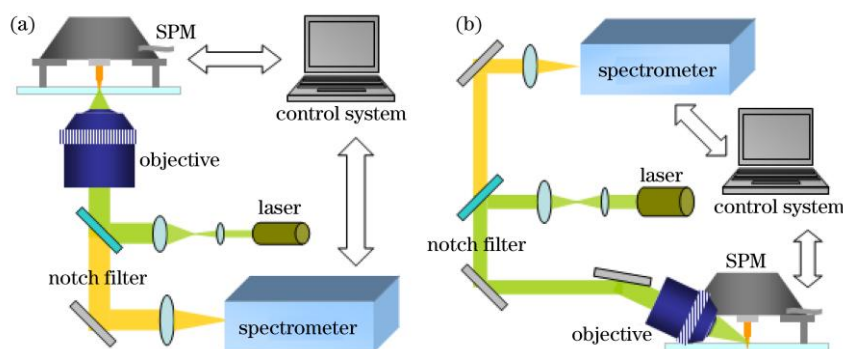


图 2 典型的 TERS 系统示意图。(a) 基于倒置显微镜的透射式 TERS 系统; (b) 基于侧向显微光路的反射式 TERS 系统
Fig.2 Schematic diagrams of TERS systems. (a) transmission mode; (b) reflection mode

3.1 显微光路的照明/收集方式

根据显微光路照明/收集方式的不同, 可以将 TERS 装置分为透射式和反射式系统。受结构和空间限制, 照明和收集通常由同一物镜完成。透射式系统光路[图 2(a)]通常基于商用倒置显微镜, 激光经高数值孔径物镜自下向上透过样品聚焦于 SPM 探针与样品间隙。为抑制聚焦光斑中心横向电场分量带来的远场背景, 可以采用聚焦空心线偏振光束照明[图 3(a)], 并将 SPM 探针调整至焦点中心两侧(沿入射光偏振方向)的月牙形纵向电场区域^[10], 以获得最佳的针尖增强。也可采用聚焦空心径向偏振光照明^[11][图 3(b)], 此时纵向电场区域恰好处在聚焦光斑中心, 便于实现针尖与纵向场耦合, 提高光路的激发和收集效率。由于透射式

光路中采用高数值孔径物镜,因此远场背景小,近场/远场对比度较高,系统构建也较为简单。透射式系统的不足之处在于只能研究透明薄膜或分散稀疏的纳米材料。

反射式 TERS 系统[图 2(b)]理论上适用于任何样品。由于探针遮挡了上方空间,反射式 TERS 系统多采用侧向线偏振光聚焦照明,如图 3(c)所示。由于侧向照明反射式系统只能使用较低数值孔径($d_{NA}<0.6$)的长工作距物镜,因此远场背景较大,收集效率较低。但由于激发光偏振沿针尖轴向的纵向电场分量较强,有利于激发针尖电磁场增强。

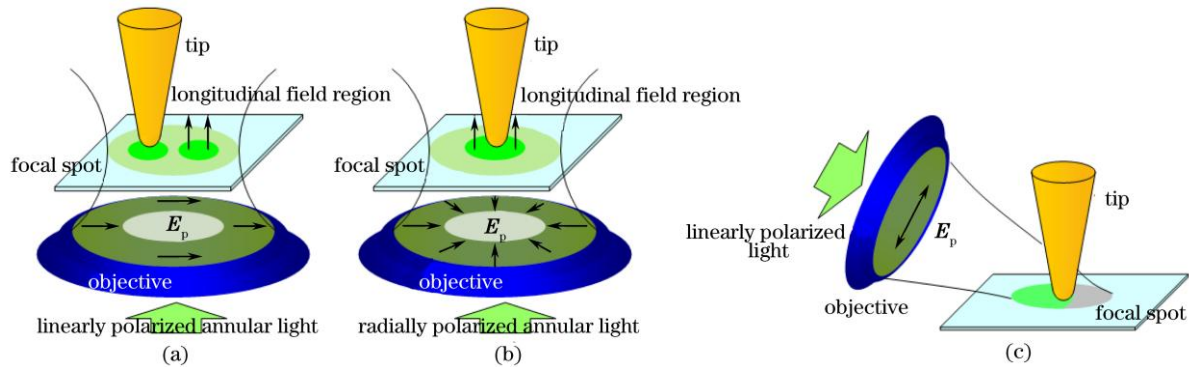


图 3 TERS 系统采用不同照明/激发方式示意图。(a) 聚焦空心线偏振光束透射照明;(b) 聚焦空心径向偏振光束透射照明;(c) 线偏振光侧向照明

Fig.3 Schematic diagrams of TERS system.(a) linearly polarized light annular illumination; (b) radially polarized annular illumination; (c) linearly polarized side illumination

3.2 SPM 的选择

常用于构建 TERS 装置的 SPM 主要有扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)和剪切力显微镜(SFM),如图 4 所示。尽管 3 种 SPM 均能实现针尖/样品间距控制及表面形貌扫描成像功能,但在构成 TERS 系统后,考虑到不同的反馈方式和技术特点,3 种系统均存在各自的优势和不足,应根据实验条件和研究对象的不同而灵活选择。基于 AFM, SFM 和 STM 的 TERS 系统工作特点见表 1。

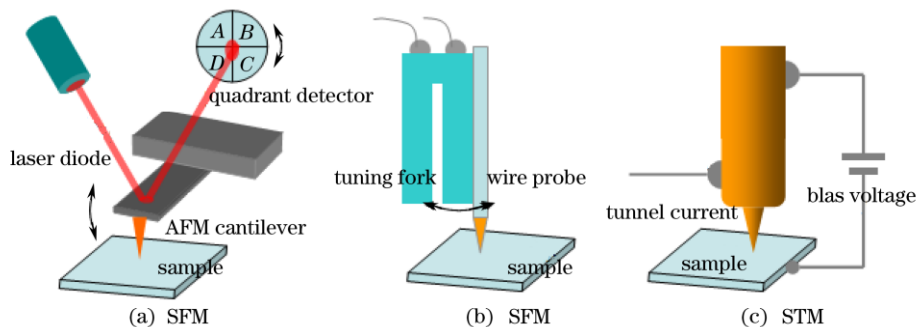


图 4 用于构建 TERS 系统的常见扫描探针显微镜

Fig.4 SPM equipments for TERS

表 1 基于 AFM, SFM 和 STM 的 TERS 系统比较

Table 1 Comparisons of TERS systems based on the AFM, SFM and STM

	Feedback types	Advantages	Disadvantages
AFM	Optical lever feedback	1) not limited by sample types and environment; 2) easy operating, convenient to be combined with other AFM imaging methods; 3) research the pressure-induced spectral changes by probe ^[12,13] .	1) easily damage the metallic coating of probe; 2) low-enhancement factor; 3) the stray light from optical lever interferes the spectral measurement.
SFM	Shear force feedback	1) not limited by sample types and environment, little damage on samples, especially for biological sample in liquid; 2) easy to fabricate probe; 3) convenient to be combined with inverted and upright microscope respectively.	1) complicated operation; 2) poor lateral resolution.

	Feedback type	Advantages	Disadvantages
STM	Tunneling current feedback	1) high spatial resolution and high control precision; 2) working in gap mode with high detection sensitivity and high-resolution spectral imaging; 3) mature fabricating technique for producing probe.	1) conducting samples or ultra-thin samples distributed on conducting substrate; 2) mostly working in reflection mode due to the opacity of sample or substrate. 3) the surface undulation of sample no more than a few hundred nanometers usually

3.3 探针的制备

探针制备是系统构建中应考虑的关键问题,不同 SPM 的 TERS 探针加工方法也不尽相同。由于目前具有增强活性的商用 TERS 探针制备和保存方法尚不成熟,各实验室多采取自行制备。TERS 探针针尖以金、银(或镀金、镀银)等贵金属为主,二者在可见光波段均有很好的增强效果。金材质较软,使用过程中容易损伤,但化学性质稳定。银针增强因子较高,但在空气中氧化速度较快,制备后应妥善保存及时使用。

用于 TERS 的金属镀膜 AFM 探针(简称 AFM-TERS 探针)通常以商用 Si 或 Si₃N₄ 探针为模板,通过物理方法(蒸镀或溅射)获得。制备中应考虑金属膜层应力导致的探针悬臂翘曲问题。这种方法获得的 TERS 探针拉曼增强活性较差,容易在扫描过程中造成损伤。也可通过化学银镜反应方法制备镀银 AFM 探针^[14],但反应物容易污染探针悬臂并残留于针尖。AFM-TERS 探针在使用过程中存在的另外一个问题是探针本身(Si 或 Si₃N₄)的拉曼信号也会得到增强,是半导体应用研究中需要注意的问题^[15]。

STM-TERS 探针的制备技术目前比较成熟,通常采用电化学方法腐蚀高纯度单晶金丝^[16]、银丝获得。这种 STM 金丝探针的制备方法简单、增强活性极好、成功率高,针尖尖端半径可以小于 30 nm,但对于银丝探针的制备效果较差^[17]。厦门大学任斌教授在电化学腐蚀金丝探针的制备方法研究中做出了重要工作^[1],探针制备成功率达到 90%,目前这种方法已被众多实验室所广泛采用。

SFM-TERS 探针的制备方法较为灵活,既可以采用电化学腐蚀金丝探针,也可以利用 STM 中极为成熟的电化学腐蚀钨丝方法,在尖锐的钨针尖上物理沉积金、银。最近几年一种在光纤探针前端粘附金、银纳米颗粒的 SFM 探针制备方法^[18]表现出明显的优势,通过灵活选择纳米金属颗粒尺寸,可以有目的地设计 TERS 探针的光学特性以获得更好的拉曼增强。此外,玻璃光纤的折射率较低,可以有效抑制来自针体散射导致的远场拉曼增强。

除上述方法外,为了实现精确控制探针尺寸、结构以达到最佳增强效果,聚焦离子束刻蚀方法(FIB)也被引入到 TERS 探针制备过程中,但因加工成本较高而很难推广。

3.4 样品基底

TERS 兼具扫描探针显微术和拉曼光谱术两者的技术优势,对样品制备和实验环境(大气、液体、真空)无特殊要求,但从减少远场背景、提高 TERS 成像对比度的角度考虑,较稀薄样品反而容易获得更好的实验结果。承载稀薄样品的基底在实验中可以有多种选择。基于 AFM 或 SFM 的 TERS 系统一般可以使用玻璃、云母、硅片等常规平坦介质材料表面作为基底,基于 STM 的 TERS 系统使用单晶或镀膜金属表面。大量研究表明,样品基底的材质和微观结构会对针尖-样品-基底体系 LSPs 激发产生明显影响。考虑到单纯仅靠针尖增强很难获得足够单分子拉曼探测的灵敏度和空间分辨率,实验中有可能利用基底进一步提高针尖-基底间的电场强度和局域性。对基于 AFM 或 SFM 的 TERS 系统,通过在介质基底上沉积随机分布的金、银纳米颗粒构成 SERS 基底,可以进一步增强拉曼信号并淬灭荧光,称为 SERS-TERS 模式^[19]。而在基于 STM 的反射式 TERS 系统中,更常使用原子级平滑的单晶金表面作为单分子样品基底,此时在针尖与样品的间隙处会产生极大的电磁场增强,称为 gap-mode^[20]。平滑金基底排除了形貌起伏带来的基底 SERS 增强,

可以更好地理解针尖增强效应的理论机制。

4 性能评价方法

TERS 系统的性能评价包括 3 个指标：对比度、增强因子(EF)和光谱成像横向空间分辨率。对比度定义为针尖增强近场拉曼信号强度与显微远场拉曼信号强度的比值，

$$\text{Contrast} = \frac{I_{\text{near}}}{I_{\text{far}}} = \frac{I_{\text{total}} - I_{\text{far}}}{I_{\text{far}}} = \frac{I_{\text{total}}}{I_{\text{far}}} - 1, \quad (1)$$

式中 I_{near} 为来自针尖下方的近场拉曼信号强度, I_{far} 为针尖离开后的远场显微拉曼信号强度, I_{total} 为针尖接触样品时测量到的近场与远场拉曼混合信号强度。对比度可以看作 TERS 系统的信噪比, 能够反映系统激发/收集效率和极限探测能力。在一些研究中往往更关注针尖的拉曼信号放大能力, 即增强因子。考虑到近场和远场信号分别来自于针尖下方和整个像焦光斑, 增强因子可以表示为

$$\text{EF} = \text{Contrast} \times \frac{V_{\text{focus}}}{V_{\text{tip}}} = \text{Contrast} \times \frac{A_{\text{focus}} \cdot h_{\text{focus}}}{A_{\text{tip}} \cdot h_{\text{tip}}} = \text{Contrast} \times \frac{d_{\text{focus}}^2}{d_{\text{tip}}^2} \times \frac{h_{\text{focus}}}{h_{\text{tip}}}, \quad (2)$$

式中 V_{tip} , A_{tip} , d_{tip} , h_{tip} 和 V_{focus} , A_{focus} , d_{focus} , h_{focus} 分别代表近场和远场照明的样品体积、光斑横截面积、半径及穿透深度。上述参数在实验中很难准确测量, 一般通过估计获得。增强因子在对比度公式的基础上对近场/远场信号激发区域进行了归一化, 便于与电磁仿真结果相比较, 分析探针性能和增强机制。由于只有针尖下方的信号能够得到增强, 因此增强的有效范围估计为针尖的曲率半径(通常小于 30 nm), 而激光聚焦光斑的大小通常在亚微米量级, 考虑到两者尺寸之间的巨大差异, 实验得到的增强因子通常在 $10^3 \sim 10^6$, 但与电磁仿真的增强相比仍有一段差距。目前实验中获得的最高增强因子可达 10^9 , 已实现单分子水平探测^[21,22]。

对于不同尺寸和透明度的样品, 应选用不同的增强因子计算公式。图 5 给出了 TERS 研究不同厚度样品的示意图和相应的增强因子估算公式。对于极薄样品[图 5(a)], 针尖增强与远场照明的穿透深度相同, 因此只需比较远场光斑半径和针尖半径。而对于较厚的体拉曼活性材料[图 5(b)]则必须考虑穿透深度不同带来的影响, 由于远场照明的样品体积远大于针尖激发区域, 当针尖增强因子较小时远场背景噪声会掩盖近场信号, 导致较低的对比度。上述现象已在实验中得到证实^[23]。严格说来, 对于纳米点、纳米线的 TERS 增强因子估算也都应采用不同的计算公式。由于不同样品的差异, 增强因子的估算受主观因素影响很大, 而基于实验测量值的对比度评价更具有实际意义。尽管如此, 增强因子的计算对于研究针尖电磁增强机制仍是极为必要的。2005 年, Pettinger 等^[24]设计实验巧妙地避开了上述主观因素, 通过比较有针尖增强作用下的单层孔雀石绿染料分子光漂白时间, 较为准确地计算得到 TERS 增强因子约为 6×10^6 。

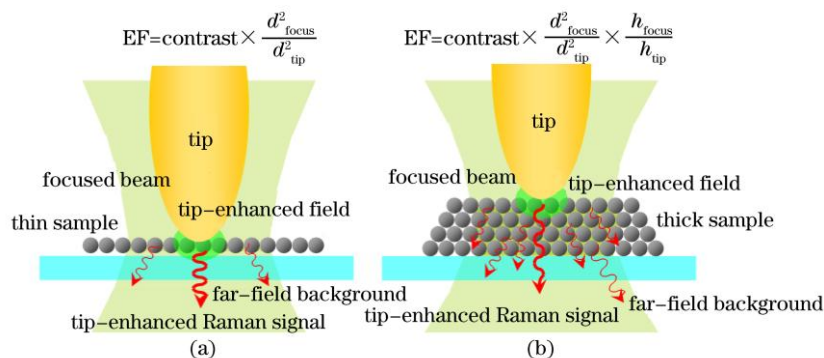


图 5 不同厚度样品的增强因子计算方法比较。(a)薄样品; (b)厚样品
Fig.5 Comparison of enhanced factor calculation. (a) thin sample; (b) thick sample

TERS 系统光谱成像的横向空间分辨率由针尖半径决定, 由于针尖增强电磁场的高度局域性, 光谱空

间分辨率甚至有可能大于形貌分辨率。目前报道的 TERS 最高横向分辨率小于 15 nm ^[25]。从提高形貌和光谱成像横向分辨率的角度出发, 应使用尽可能细的针尖, 此外更细的针尖也有助于获得更高的场增强^[26]。

5 最新应用进展

TERS 的最大优势在于其具有极高的空间分辨率和探测灵敏度, 能够直接应用于对纳米材料个体或样品纳米局部特征的形貌和物性对照表征。自 2000 年 R. M. Stockle 等^[27-30]实验证明了 TERS 的有效性和纳米尺度光谱探测的潜力后, TERS 的应用研究不断深入。

纳米材料的表征需求是推动 TERS 发展的动力。碳纳米管是典型的一维纳米材料, 以其优异的力、热、电学等特性受到人们的重视。2005 年, A. Hartschuh 等^[31]首次同时测量了单壁碳纳米管(Single-Wall Carbon Nanoube, SWNT)的针尖增强拉曼光谱和针尖增强光致发光光谱, 光谱成像分辨率优于 15 nm , 如图 6 所示。实验结果显示, 电弧法制备单壁碳纳米管样品的光致发光光谱像由若干 $20\sim 30\text{ nm}$ 的明暗片段构成, 反映了由于碳管局部手性变化或环境变化导致的轴向激发态局域化特征。此外, 碳纳米管光致发光光谱的增强因子远高于拉曼光谱, 这种现象可以归咎为 SWNT 较低的光致发光量子产率和极短的激发态寿命。将针尖增强拉曼光谱和针尖增强光致发光光谱技术结合在一起有助于进一步理解碳纳米管的结构缺陷和发光特性。

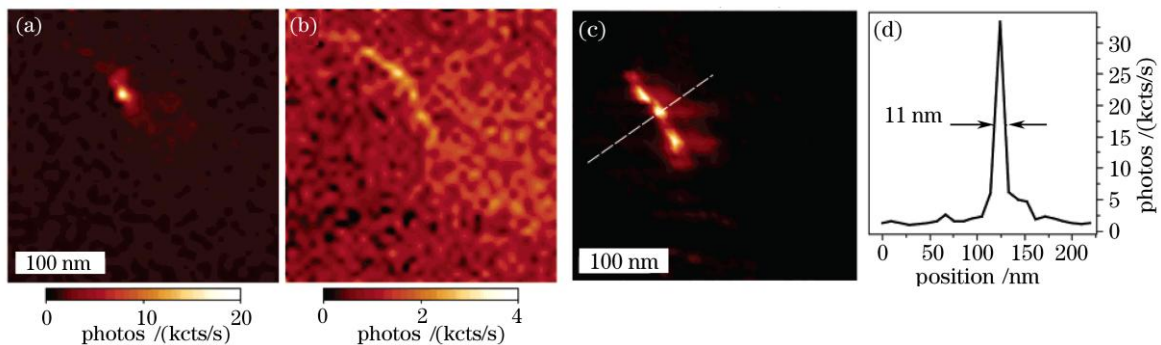


图 6 电弧法制备 SWNT 的针尖增强光致发光像和针尖增强拉曼光谱像。(a),(c)近场光致发光像(成像波长在 950 nm); (b)近场拉曼像(成像波长在 G 带 700 nm); (d)沿(c)中虚线处对应的光强分布截线

Fig. 6 Tip-enhanced PL and Raman images of arc-discharge SWNT's. (a), (c) near-field PL (emission intensity at 950 nm); (b) simultaneously observed Raman image (G-band intensity at 700 nm) of the sample area shown in (a); (d) a cross section taken along the dashed line in (c)

活体生物样品的原位光谱探测是最近几年 TERS 应用的热点。2008 年, E. Bailo 等^[32]给出了胞嘧啶 RNA 单链 AFM 扫描形貌和不同位置的针尖增强拉曼光谱, 如图 7 所示。考虑到每点获得的强烈近场拉曼信号仅由针尖下方 $30\sim 60$ 个碱基所提供, 间接证明了系统具有单碱基探测灵敏度。作者进一步指出, 尽管现有 TERS 系统尚不足以实现单碱基空间分辨率的光谱成像, 但通过控制探针在样品上方缓慢移动(步距小于单个碱基长度)和数据处理, TERS 仍有望实现对 DNA 或 RNA 样品的直接测序。

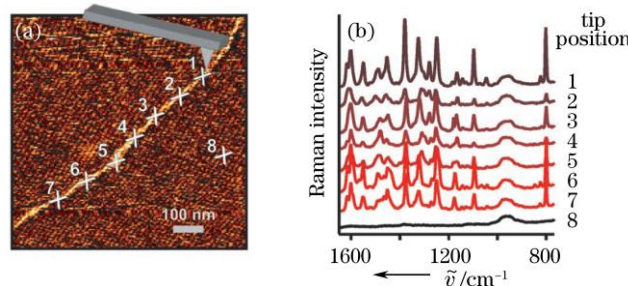


图 7 TERS 研究单链 RNA 样品。(a) 单链 RNA 的形貌像; (b) 对应形貌图(a)中不同位置的拉曼光谱
Fig. 7 TERS experiment along an RNA strand. (a) topography image; (b) Raman spectra of the corresponding positions in (a)

区别于统计意义上的单分子水平检测, TERS 追求的目标是真正意义上的单分子检测。早前一些研究

通过统计分析或观察到针尖增强拉曼光谱具有时间波动性,间接证明了 TERS 能够实现单分子拉曼光谱检测。2008 年, J. Steidtnner 等^[22]首次采用超高真空 STM-TERS 系统直接测量了吸附在 Au(111)表面的单个亮甲酚蓝(Brilliant Cresyl Blue, BCB)分子的空间位置和对应拉曼光谱,如图 8 所示。实验证明,对于处在共振激发条件下的染料分子, 10^6 量级增强因子足以满足单分子探测灵敏度需要。此外,真空环境减缓了 BCB 分子的光漂白速度,保证了对单个分子的长时间光谱积分(约 1 s)和空间逐点光谱成像,实验获得的光谱成像空间分辨率达到 15 nm。

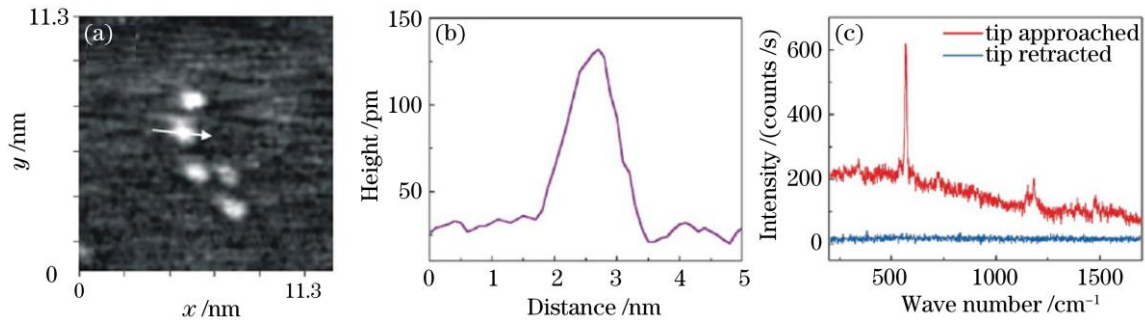


图 8 真空 STM-TERS 探测单个 BCB 分子的拉曼光谱。(a) STM 扫描 5 个 BCB 分子的空间位置; (b) 图(a)中相应位置的高度截线; (c)对应位置的单个 BCB 分子针尖增强拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectrum of single BCB molecule edctected by vacuum STM-TERS. (a) STM images of five BCB molecules adsorbed on Au(111); (b) corresponding height cross sections; (c) TERS Raman spectrum of single BCB

6 总结与展望

近几年来,以针尖增强拉曼光谱技术为代表的其他表面纳米光谱检测技术如针尖增强荧光、针尖增强双光子荧光、针尖增强二次谐波、针尖增强相干反斯托克斯拉曼也应运而生,超衍射空间分辨率和极高的探测灵敏度使之能够适应纳米技术与生命科学研究的需要,将传统光谱学带入了一个崭新的研究领域。尽管目前一些远场光学方法(4Pi 显微镜、多光子共聚焦显微镜、STED 受激发射损耗显微镜^[33]、CARS^[34]显微镜)也能实现超衍射光谱探测,尤其是快速的三维超衍射空间光谱成像功能,但大多设备昂贵,样品限制条件苛刻。以 TERS 为代表的各种针尖增强光谱技术仍是目前进行极高空间分辨率和灵敏度光谱探测的首选方法。

TERS 目前已得到广泛的认可,并取得了很多有意义的成果,但还存在很多问题有待进一步的研究。从理论研究角度,针尖增强拉曼光谱的机理解释是非常复杂的,有待建立纳米金属针尖-分子局域电磁场耦合体系下的近场拉曼选择定则。实验发现 TERS 光谱与远场显微拉曼光谱存在细微不同,尽管不断有人从理论和实验出发尝试进行解释,包括梯度场效应^[35]、针尖起偏/消偏效应^[36]、光学天线效应^[37]、针尖热效应^[38]和压力效应^[13]等,但至今仍然没有获得清晰的结论与共识。从推动应用研究和仪器化角度,下一步研究应集中于:

1) 液体和真空环境下的 TERS 研究:真空环境下的单分子 TERS 检测是最近几年研究的热点^[28]。系统基于 gap mode 真空 STM 构建,有助于探索 TERS 的极限灵敏度和空间分辨率。由于包括分子取向,STM 断裂结间距等在内的实验条件得以精确控制和操纵,真空 TERS 也有助于人们深入理解 TERS 的理论机制。此外,生物分子的 TERS 研究也正在开展^[32,39],液体环境中生物体系的针尖增强光谱研究^[40]将在生命科学领域发挥更大的作用。

2) 半导体材料检测:以硅基材料为代表的半导体样品一直是 TERS 研究的难点。随着下一代半导体工艺迈入 22 nm 节点,大量新材料和新工艺得到应用,部分公司已运用 TERS 开展了对硅、绝缘体上硅和应变硅等材料的纳米尺度应力分布研究^[41,42],并可推广到其他纳米材料应变过程的研究中。尽管通过偏振控

制技术压制远场背景能够显著改善 TERS 的对比度, 但仍未达到工业要求。

3) 探针制备: 目前限制 TERS 实用化的最大障碍在于大量制备外形尺寸一致、光学特性可精确控制、可长期保存和重复使用的高质量 TERS 探针, 以及如何设计针尖结构、外形、材质, 调整针尖的光学共振特性以满足最佳激发条件。除此之外, 研究表明, 探针逼近样品表面时测得的拉曼信号增强并不完全来自针尖尖端, 也应该考虑针体散射造成的远场非局域增强^[3], 这在针尖增强因子较低或样品为较厚的体活性材料时表现得尤为突出。新型 TERS 探针的出现有望解决这一难题^[43]。

4) 仪器化: 将针尖增强光谱技术推广到其他远场显微光谱方法是下一步研究的重点。此外, 针尖增强光谱系统可与其他扫描探针显微镜等纳米检测设备相结合, 实现纳米尺度下的多物理量和物质信息的完整测量。

参 考 文 献

- 1 X, Wang, Z. Liu, M. D. Zhuang *et al.*. Tip-enhanced Raman spectroscopy for investigating adsorbed species on a single-crystal surface using electrochemically prepared Au tips[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(10): 101105
- 2 C. Jianing, Y. Weisheng, K. Dick *et al.*. Tip-enhanced Raman scattering of p-thiocresol molecules on individual gold nanoparticles[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(9): 093110
- 3 W. Xiaobin, W. Yang, W. Jia *et al.*. Near-field Raman spectral measurement of monocrystalline silicon by apertureless SNOM in reflection geometry[C]. *SPIE*, 2005, **5635**: 292~296
- 4 C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: Wiley, 1998
- 5 L. Novotny, R. X. Bian, X. S. Xie. Theory of nanometric optical tweezers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(4): 645~648
- 6 Y. C. Martin, H. F. Hamann, H. K. Wickramasinghe. Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(10): 5774~5778
- 7 O. J. F. Martin, C. Girard. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(6): 705~707
- 8 J. T. Krug, E. J. Sanchez, X. S. Xie. Design of near-field optical probes with optimal field enhancement by finite difference time domain electromagnetic simulation[J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(24): 10895~10901
- 9 C. C. Neacsu, G. A. Steudle, M. B. Raschko. Plasmonic light scattering from nanoscopic metal tips[J]. *Appl. Phys. B*, 2005, **80**(3): 295~300
- 10 N. Hayazawa, Y. Saito, S. Kawata. Detection and characterization of longitudinal field for tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(25): 6239~6241
- 11 Y. Saito, N. Hayazawa, H. Kataura *et al.*. Polarization measurements in tip-enhanced Raman spectroscopy applied to single-walled carbon nanotubes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **410**(1-3): 136~141
- 12 Y. Saito, M. Motohashi, N. Hayazawa *et al.*. Stress imaging of semiconductor surface by tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *J. Microscopy*, 2008, **229**(2): 217~222
- 13 H. Watanabe, Y. Ishida, N. Hayazawa *et al.*. Tip-enhanced near-field Raman analysis of tip-pressurized adenine molecule[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(15): 155418
- 14 J. J. Wang, Y. Saito, D. N. Batchelder *et al.*. Controllable method for the preparation of metalized probes for efficient scanning near-field optical Raman microscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(26): 263111
- 15 N. Lee, R. D. Hartschuh, D. Mehtani *et al.*. High contrast scanning nano-Raman spectroscopy of silicon[J]. *J. Raman Spectros.*, 2007, **38**(6): 789~796
- 16 B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger. Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(4): 837~841
- 17 B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster *et al.*. Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman spectroscopy at metal surfaces[J]. *Single Molecules*, 2002, **3**(5-6): 285~294
- 18 T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek *et al.*. A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy[J]. *J. Microscopy-Oxford*, 2001, **202**(1): 72~76
- 19 N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat *et al.*. Near-field Raman scattering enhanced by a metallized tip[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **335**(5-6): 369~374

- 20 B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger *et al.*. Tip-enhanced Raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed on Au and Pt single-crystal surfaces[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, **44**(1): 139~142
- 21 N. Hayazawa, H. Watanabe, Y. Saito *et al.*. Towards atomic site-selective sensitivity in tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(24): 244706
- 22 J. Steidtner, B. Pettinger. Tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy on single dye molecules with 15 nm resolution[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(23): 236101
- 23 D. Mehtani, N. Lee, R. D. Hartschuh *et al.*. Nano-Raman spectroscopy with side-illumination optics[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2005, **36**(11): 1068~1075
- 24 B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi *et al.*. Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) of malachite green isothiocyanate at Au(111): bleaching behavior under the influence of high electromagnetic fields[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2005, **36**(6-7): 541~550
- 25 N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin *et al.*. Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(8): 2533~2537
- 26 A. Downes, D. Salter, A. Elfick. Simulations of tip-enhanced optical microscopy reveal atomic resolution[J]. *J. Microscopy*, 2008, **229**(2): 184~188
- 27 R. M. Stockle, Y. D. Suh, V. Deckert *et al.*. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **318**(1-3): 131~136
- 28 M. S. Anderson. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(21): 3130
- 29 N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat *et al.*. Metallized tip amplification of near-field Raman scattering[J]. *Opt. Commun.*, 2000, **183**(1-4): 333~336
- 30 B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster *et al.*. Surface enhanced Raman spectroscopy: Towards single molecular spectroscopy[J]. *Electrochemistry*, 2000, **68**(12): 942~949
- 31 A. Hartschuh, H. H. Qian, A. J. Meixner *et al.*. Nanoscale optical imaging of excitons in single-walled carbon nanotubes[J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(11): 2310~2313
- 32 E. Bailo, V. Deckert. Tip-enhanced Raman spectroscopy of single RNA strands: Towards a novel direct-sequencing method[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**(9): 1658~1661
- 33 Liang Xihui, Ou Weineng, Ren Hao *et al.*. Laser-induced fluorescence detection technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(1): 65~72
梁锡辉, 区伟能, 任豪等. 激光诱导荧光检测技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, **45**(1): 65~72
- 34 Chen Rong, Li Yongzeng, Feng Shangyuan *et al.*. Advances in Raman spectroscopy for human tissue[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(1): 16~23
陈蓉, 李永增, 冯尚原等. 人体组织拉曼光谱研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, **45**(1): 16~23
- 35 E. J. Ayars, H. D. Hallen, C. J. Jahncke. Electric field gradient effects in Raman spectroscopy[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**(19): 4180~4183
- 36 P. G. Gucciardi, M. Lopes, R. Deturche *et al.*. Light depolarization induced by metallic tips in apertureless near-field optical microscopy and tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(21):215702
- 37 L. Novotny. Nano-optics-optical antennas tuned to pitch[J]. *Nature*, 2008, **455**(7215): 887~887
- 38 A. Downes, D. Salter, A. Elfick. Heating effects in tip-enhanced optical microscopy[J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(12): 5216~5222
- 39 K. F. Domke, D. Zhang, B. Pettinger. Tip-enhanced Raman spectra of picomole quantities of DNA nucleobases at Au(111)[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(21):6708~6709
- 40 C. Hoppener, L. Novotny. Imaging of membrane proteins using antenna-based optical microscopy[J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(38): 384012
- 41 L. Zhu, J. Atesang, P. Dudek *et al.*. Experimental challenges for approaching local strain determination in silicon by nano-Raman spectroscopy[J]. *Materials Science-Poland*, 2007, **25**(1): 19~31
- 42 C. Georgi, M. Hecker, E. Zschech. Raman intensity enhancement in silicon-on-insulator substrates by laser deflection at atomic force microscopy tips and particles[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(17): 171102
- 43 C. Ropers, C. C. Neacsu, T. Elsaesser *et al.*. Grating-coupling of surface plasmons onto metallic tips: A nanoconfined light source[J]. *Nano Lett.*, 2007, **7**(9): 2784~2788