

近场拉曼光谱在纳米结构表征中的应用

王阳¹, 吴晓斌¹, 王佳^{1*}, 郁鉴源²

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 近场拉曼光谱是近场光学领域中的新型技术, 因其可对纳米结构进行光谱表征而备受科学工作者的关注。文章从光学的角度简述了将近场光学与拉曼光谱相结合成为近场拉曼光谱的原理, 介绍了近场拉曼光谱技术的优势, 详细阐述了近场拉曼光谱在单壁碳纳米管、生物样品、热电晶体、染料分子等纳米结构表征中的应用, 展现了近场拉曼光谱技术广阔的应用前景。

主题词 近场光学; 近场拉曼光谱; 纳米结构表征

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1253-07

引言

1928年, 印度科学家拉曼发现了物质的散射现象: 当单色光入射到样品表面, 在产生与入射光波长相同的散射(瑞利(Rayleigh))线的同时, 还产生波长分别大于和小于入射光的散射线(斯托克斯和反斯托克斯线), 统称拉曼散射(Raman scattering)。拉曼光谱是物质受激辐射后产生的散射光谱, 其产生机理可由量子理论和经典电磁理论加以解释^[1]。由于拉曼散射线相对瑞利散射线的频率差仅与物质本身的分子振动能级的改变有关, 反映了分子内部化学键的特征, 使得拉曼光谱成为定性物质分析的重要依据。

近年来纳米材料蓬勃发展, 对拉曼光谱的空间分辨率提出了更高的要求, 而传统光学手段受衍射分辨率的限制, 无法对纳米尺度的结构进行光谱探测, 只能在远场收集大量纳米结构集合的平均光谱信息。近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope, SNOM)突破了传统光学的衍射分辨率限制, 利用扫描探针技术, 实现了使用光学手段观测纳米结构。将近场光学显微镜技术和拉曼光谱技术相结合, 发展成为近场拉曼光谱技术, 可以实现对纳米尺度上的散射光进行收集, 结合利用相对成熟的表面增强(Surface enhancement)、共振增强(Resonance enhancement)等技术^[1, 2]增强微弱的近场拉曼信号, 获得了样品的近场拉曼光谱信息。近场光谱信息和被测样品的近场像形成良好的对应性, 使近场拉曼光谱成为表征纳米结构的有利工具之一。

1 基本原理

Syngé于1928年提出了近场光学的概念, 其核心是在光照射的物质表面10~100 nm的区域(光学近场)内, 引入某种微小物体充当电偶极子, 偶极子与物质表面的光场相互作用, 使局域在物质表面纳米尺度, 且随距样品距离呈指数衰减的隐失场(或局域在样品表面的光场)信息经转换被引导出来, 通过后续光学系统传递到探测器上。近场光学的理论在相关文献^[3]和理论书籍^[4]中均有介绍, 这里就不再赘述。

近场拉曼光谱技术从原理上说与显微拉曼光谱技术相似^[4]。在显微拉曼光谱技术中, 早期光谱仪器中收集样品散射光的透镜[图1(a)]被数值孔径(NA)相对较大的显微物镜[图1(b)]所代替, 提高了光谱收集效率和空间分辨率。引入近场光学技术之后, 普通光学显微物镜被近场光学显微镜代替, 近场光学显微镜的探针[图1(c)]进入样品表面的近场区域, 将携带有样品表面近场区域散射光的信号耦合进入色散系统。近场拉曼光谱技术与传统拉曼光谱技术相比具有以下优势。

- (1) 保持了传统拉曼光谱技术便捷、对样品无损伤的特点, 并可以在溶液环境中进行, 特别适用于活体检测。
- (2) 可以对高精度、超衍射分辨率尺度(小于 $\frac{\lambda}{2}$)样品或区域实现拉曼光谱收集与探测, 获得纳米局域光谱信息。
- (3) 与远场收集到的样品大面积散射光的平均信号相比, 近场光谱技术更加充分利用表面增强等技术, 有力地提高了

收稿日期: 2005-05-08, 修订日期: 2005-08-18

基金项目: 国家自然科学基金仪器专项(60427003)资助

作者简介: 王阳, 女, 1981年生, 清华大学精密仪器与机械学系, 光电工程研究所在读硕士研究生 * 通讯联系人

信噪比, 得到的光谱信息更为丰富和完整。

(4) 纳米结构的拉曼光谱信号、光谱像、形貌像同时生

成, 特别是样品的光谱及其形貌像具有严格对应关系, 为近场拉曼光谱提供指认的依据。

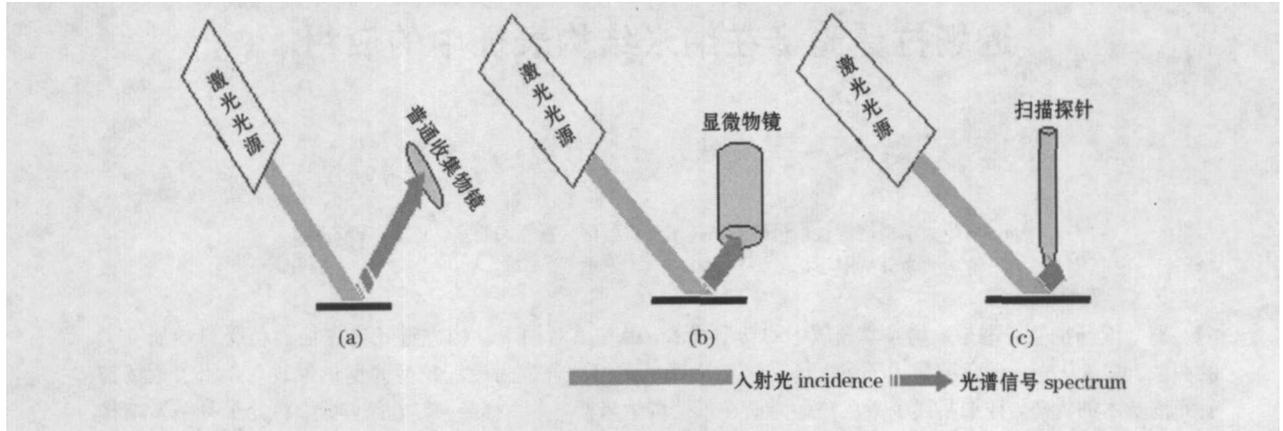


Fig 1 Development of Raman spectroscopy

(a): Traditional Raman(Far field); (b): Micro-Raman; (c): Near-field Raman

2 仪器框图

实现对纳米结构的近场拉曼光谱的检测, 从根本上说就是要建立起近场拉曼光谱装置。

近场拉曼光谱仪使用单色性高的激光光源照射样品, 从样品表面激发出拉曼散射光, 通过近场光学系统, 利用探针收集或者无孔径探针扰动远场收集, 将散射光送入分光系统——单色仪, 经滤光、分光后在单色仪后焦面上形成一系列谱线, 将探测器置于单色仪的后焦面上, 就可获得谱线的强度、波长等信息, 经计算机分析和处理, 得到光谱图。近场拉曼光谱仪的系统框图如图 2。受近场拉曼光谱本身强度

弱的限制, 最初的近场拉曼光谱装置大多选用了光电倍增管(PMT)或者雪崩光电二极管(APD)作为探测器, 其优点是具有强大的弱信号探测功能, 暗计数少, 灵敏度高, 在严格控制背景光和温度等条件时, 可以获得较好的信噪比; 缺点则表现为感光面积小, 处理电路相对复杂, 要获得全部光谱范围的信息必须附加扫描装置, 且无法同时完成成像功能等。随着 CCD 技术的发展, 其暗计数和信噪比已经和 PMT 达到相当水平, 加入制冷装置, 可以对弱信号进行长时间积分处理, 而且配套的处理软件越来越丰富, 因而目前的仪器中 CCD 为通用的探测器件, 而有些实验系统还同时使用 CCD 和 PMT/APD 两种探测器。

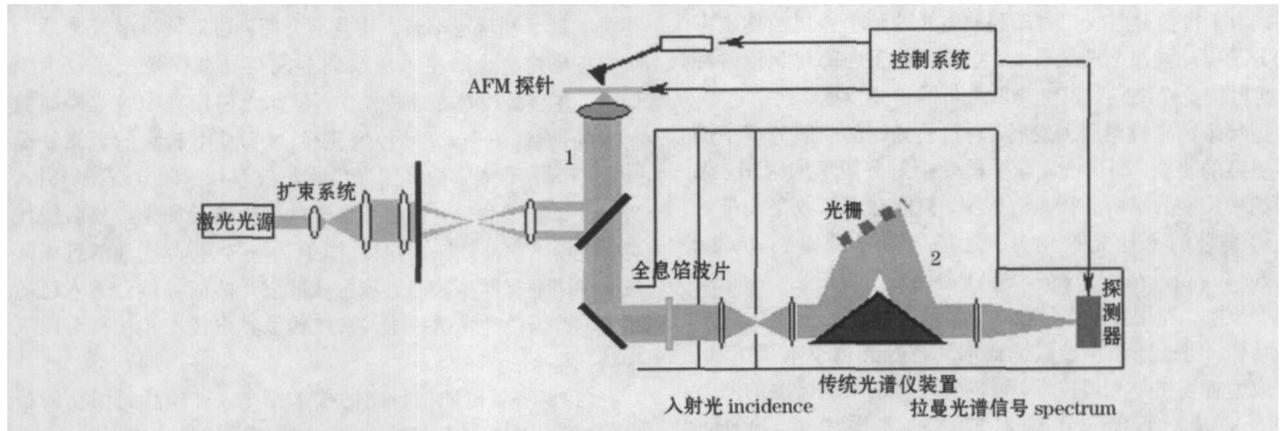


Fig 2 Schematic diagram of near-field Raman system

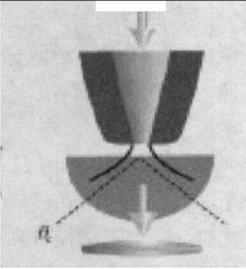
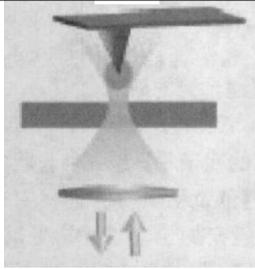
1. Incidence, 2: Signal of Raman spectrum

针对不同的样品, 仪器的光学系统可以采用不同的照明、收集模式。而探针是近场拉曼光谱仪中收集信号的关键部件, 并限制着空间分辨率, 因此在讨论近场拉曼光谱仪器工作方式时, 我们根据探针种类附以照明方式对比说明, 见表 1。近场光学探针分为有孔径探针和无孔径探针两种^[5]。

将两种不同的照明方式相比较可以看出, 落射照明[图 3(a)]可以适用于任何样品, 当样品不透明时, 只能选择落射

式照明。落射照明所能覆盖的面积相对较大, 可以收集到更多分子的光谱信息, 尤其对某些分子密度低的样品, 落射式照明以量积累的方式将信号增强到探测器可探的强度。对于采用落射照明方式的系统, 光路设计相对容易, 入射光偏振状态易于控制。而隐失场照明[图 3(b)]是透射照明模式, 仅用于薄膜状或透明的样品, 一般配合镀膜的无孔径探针实施近场扰动, 携带出近场拉曼光谱信号在远场进行收集。使用

Table 1 Classification and comparison of the SNOM probes

特性	孔径探针	无孔径探针
图例 ^[5]		
针尖	光纤制成, 尖端通光; 可作纳米尺度光源或局域探测器	金属或碳化硅制成, 尖端不通光; 实施近场扰动
分辨率和强度	强度不高; 分辨率受工艺限制, 针尖直径约为 50 nm	强度高, 耐磨损; 针尖直径小于 50 nm, 分辨率高
工作模式	照明—收集模式	收集模式, 采用落射或隐失场照明

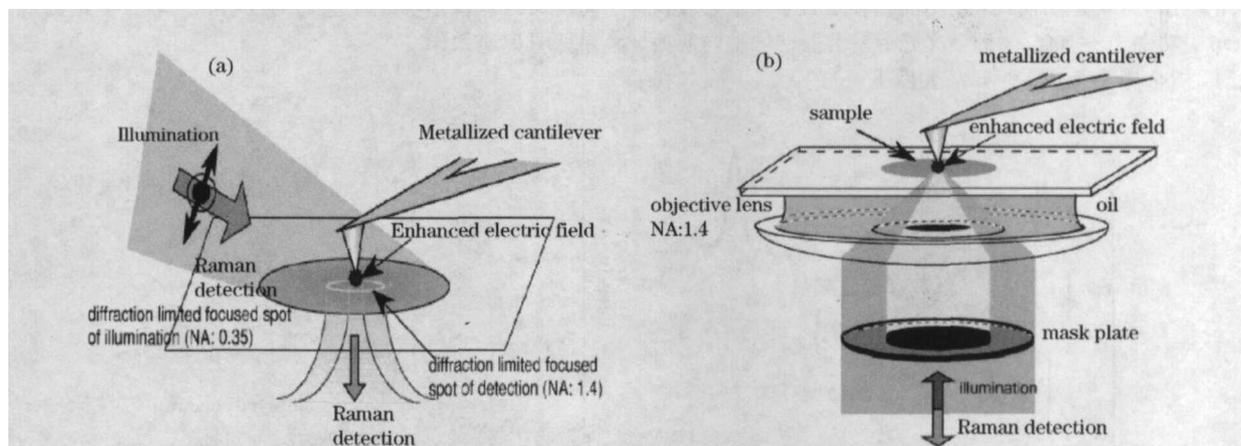


Fig 3 Schematic diagram of near-field enhanced Raman spectroscopy using (a) Side illumination optics and (b) Focused evanescent field illumination^[6]

隐失场照明系统, 光路调整相对容易, 因此在现有的近场拉曼光谱装置中应用广泛。

由于需要借助 SERS 金属来增强近场拉曼光谱信号, 信号对入射光的偏振方向十分敏感, 入射光偏振分别为 *s* 偏振和 *p* 偏振时, 针尖扰动的效果大相径庭, 这是由于金属引起

的表面增强效应和入射光场的振动分布方式有密切关系。虽然目前偏振方向对 SERS 影响的规律尚无定论, 但已有实验结果^[6] (见图 4) 表明: 采用两种不同的偏振光照明, 所获光谱呈现出明显的不同。如能定性总结出入射光偏振方向和近场表面增强效果之间的规律, 将对近场拉曼光谱仪入射光偏

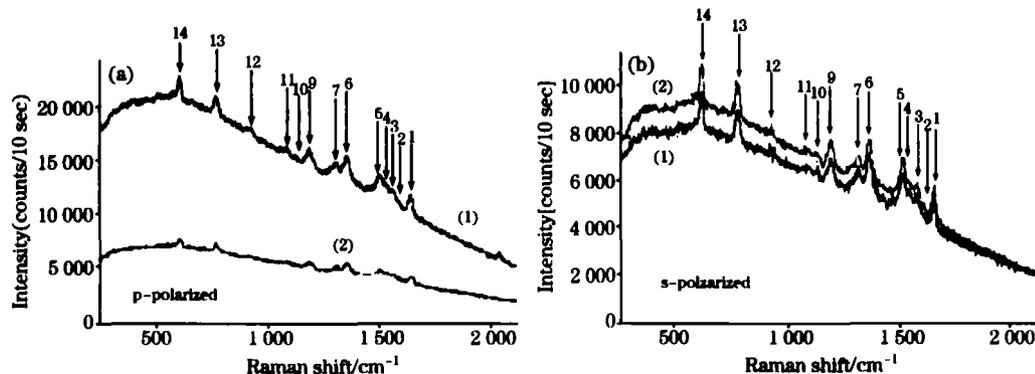


Fig 4 Raman spectra using side illumination optics with and without a tip where the polarization of light is (a) *p* polarized and (b) *s* polarized^[6]

(1 : with a tip; 2 : without a tip)

振方向的选择以及更充分的利用 SERS 增强近场拉曼信号具有深远而重大的意义。

3 近场拉曼光谱的应用

3.1 应用于单壁碳纳米管的研究

单壁碳纳米管(SWCNTs)是一种新型的高分子纳米材料,取自球状碳 C_{60} 的残余物,是一种管状的碳单质形式。它在纳米器件、场发射以及储氢等方面具有广阔的应用前景,是近年来纳米材料研究的热点。拉曼光谱技术一直是研究 SWCNTs 的重要手段,但是受衍射分辨率限制,直到近场拉曼光谱手段出现之后,人们才实现了真正意义上用拉曼光谱对单个 SWCNT 的结构和特性进行表征。

2002 年美国 Rochester 大学的 Achim Hartschuh^[7] 等报道观察到单壁碳纳米管束的近场拉曼谱。实验用 SWCNT 样品单管直径分布在 1.0~1.8 nm 的范围内(AFM 测得),系统光路采用隐失场照明模式,使用无孔径探针,以中心波长 633 nm,功率 30~100 μ W 的激光光源呈沿探针的轴向偏振态入射,镀金探针保持在距样品表面 1 nm 的距离上收集样

品散射信号。实验成功地获得了反映管束性质的 G 带和 G' 带的近场拉曼位移,实现了近场拉曼光谱表征 SWCNT 束特性的基本要求,并进一步讨论了探针大小及其与样品的距离等因素对近场局部表面增强因子的影响。在距样品 20 nm 的范围内,增强因子随探针和样品距离的增大而迅速下降,轴向入射光中仅有 10%~20% 的光场能量用于激发表面等离子增强。

2003 年 Achim Hartschuh^[8] 进一步探测到空间分辨率优于 30 nm 的近场信号,并研究了 SWCNT 束各近场拉曼特征谱带: G 带不随探针所处不同样品位置而变化,而 G' 带则会随探针所处位置的不同发生频移的微小漂移和形状的变化。

2003 年日本大阪大学的 Norihiko Hayazawa^[9] 等实现了利用扫描区域的控制和分离技术保证下的对单个 SWCNT 近场拉曼探测。单个 SWCNT 的拉曼光谱图反映了碳纳米管局部分子的振动信息,探测所得的 G 带、D 带对于研究单个 SWCNT 的结构和生长缺陷等有着极为重要的作用。对于不同模式的单个 SWCNT,它们的近场和远场拉曼谱的对照结果见图 5(a) 和(b)。

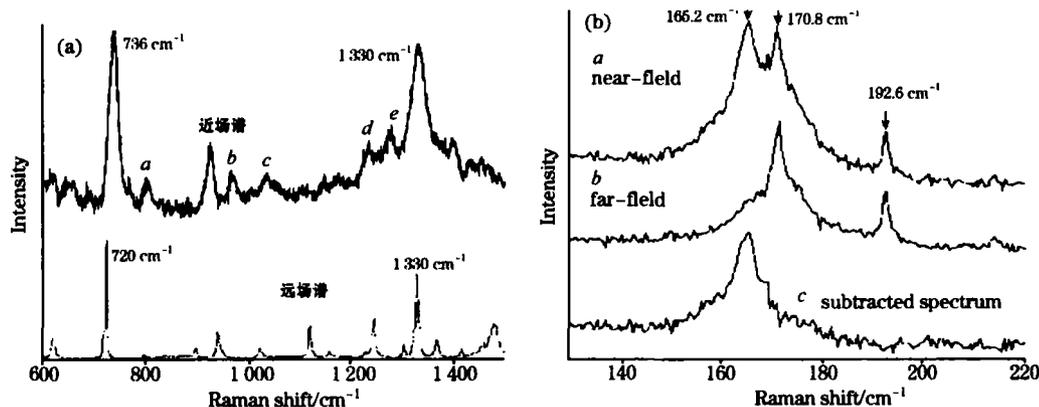


Fig 5 (a) Raman spectra of ring stretching of a diazole, Near-field(upper) Far-field(lower), (b) Tip-enhanced near-field(a) and far-field Raman spectra of radial breathing mode of isolated SWNTs (c) is the subtracted Raman spectrum between (a) and (b)

除日本研究小组外, Achim Hartschuh^[10] 和美国 Rochester 大学的 Novotny 等合作,也于 2004 年报道了有关单个 SWCNT 的近场拉曼光谱实验结果。与日本的研究小组不同,他们没有使用分离技术以获得单个 SWCNT,而着重发挥了近场光学在空间分辨率上的优势,运用隐失场照明($NA = 1.4$), 15 nm 镀金无孔径探针扰动获得了约 20 nm 空间分辨率的单个 SWCNT 近场拉曼光谱像。另外, Achim 还运用共振增强拉曼散射的原理,成功解释了光学像和形貌像的差别:对于不同长度的 SWCNT,其近场拉曼散射强度依赖于电子和光子能量的不同。样品中的某个尺寸在光学分辨率以下的 SWCNT,其电子跃迁能带恰好可在入射光波长下形成共振拉曼散射,因此在光谱像中可见,但光学像中无法分辨 SWCNT,见图 6。

在目前的拉曼光谱技术中,近场拉曼光谱是实现对单根 SWCNT 光谱检测的唯一手段。现有的成果表明,在如何表征 SWCNT 结构特性的领域,近场拉曼光谱技术获得了显微

拉曼光谱无法取得的成果,光谱像的分辨率也可以优于光学像的分辨率。这无疑使研究者以光学手段看清了更多的细微结构,研究纳米管的特性从管束进入到单个管阶段。

3.2 在生物样品拉曼光谱研究中的应用

生物单分子活体探测是目前研究者所努力希望达到的目标,近场拉曼光谱技术的产生,为生物单分子级检测提供了有力手段。它保留原有光谱手段对生物样品无损害的优点,所获的样品形貌像与光谱信息有良好的对应关系,可应用于对生物样品组分和结构的精确指认,在生物分析领域中拥有广阔的应用空间。

2003 年, Mark S. Anderson^[11] 使用近场拉曼光谱技术对许多不同种类苍蝇复眼中的小眼晶体表面进行了观测,如图 7。这是近场拉曼光谱技术首次应用于完整的生物表面。将近场拉曼光谱和 AFM 得到的表面形貌图相结合,分析了纳米尺度下复眼晶体结构和表面化学性质的变化。这些变化夹带有丰富的生物进化信息,表明近场拉曼光谱探测所获的

信息可用作基因测序的有力补充。形貌和光谱信号相对应的发展。分析研究,对晶体结构表征更加准确,有力地推动了仿生学

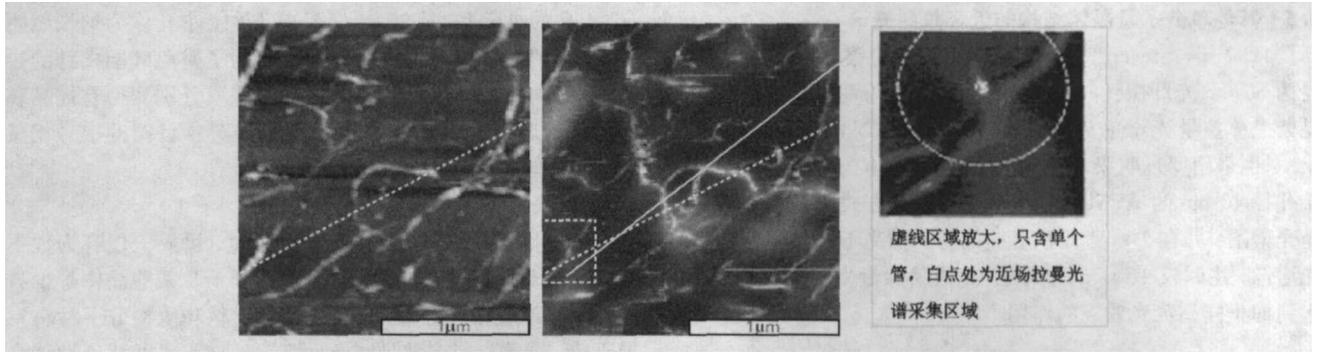


Fig 6 Near-field topographic image of SWCNTs; Near-field Raman image

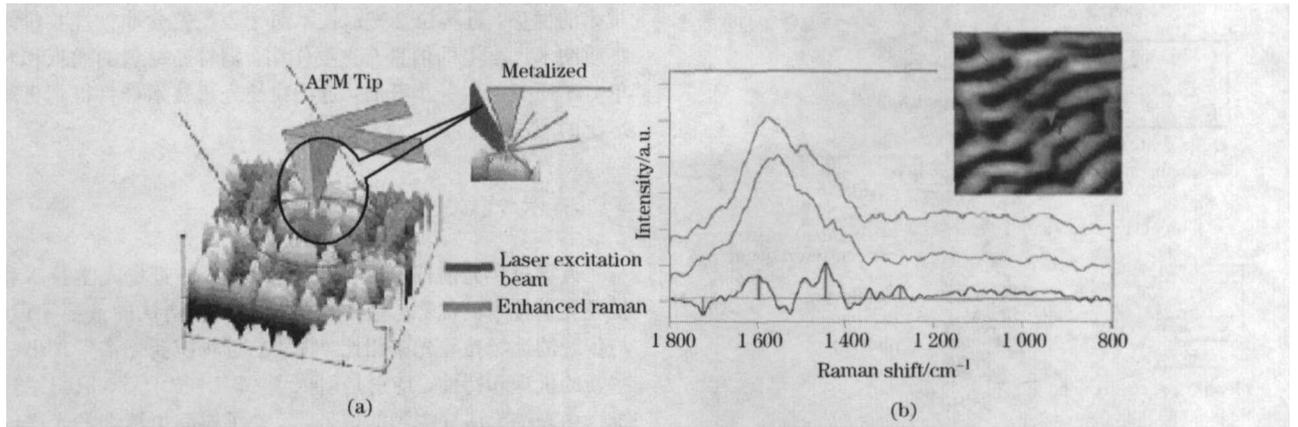


Fig 7 Schematic of the Raman-atomic force microscopy side illumination mode of AFM tip(a and (b) near-field Raman analysis about the surfaces of dipteran compound eyes

DNA 是生命的主宰。2004 年, Hiroyuki Watanabe^[12] 使用隐失场照明方式获得了 DNA 碱基对腺嘌呤分子单个纳米晶体的尖端增强近场拉曼光谱, 见图 8(a)。腺嘌呤纳米晶体大小为 7 nm × 20 nm, 高 15 nm, 如图 8(c)。近场下镀银膜 40 nm 的金属探针接触样品表面, 可以看到近场拉曼光谱探

测到了 8 个较强的峰, 包括最明显的 739 和 1 328 cm⁻¹ 两个峰。经分析得知 924 cm⁻¹ 是来自玻璃基底。而远场只在 723 cm⁻¹ 探测到一个微弱的峰, 见图 8(b)。在 739 cm⁻¹ 的近场增强系数达到 2.7 × 10³。

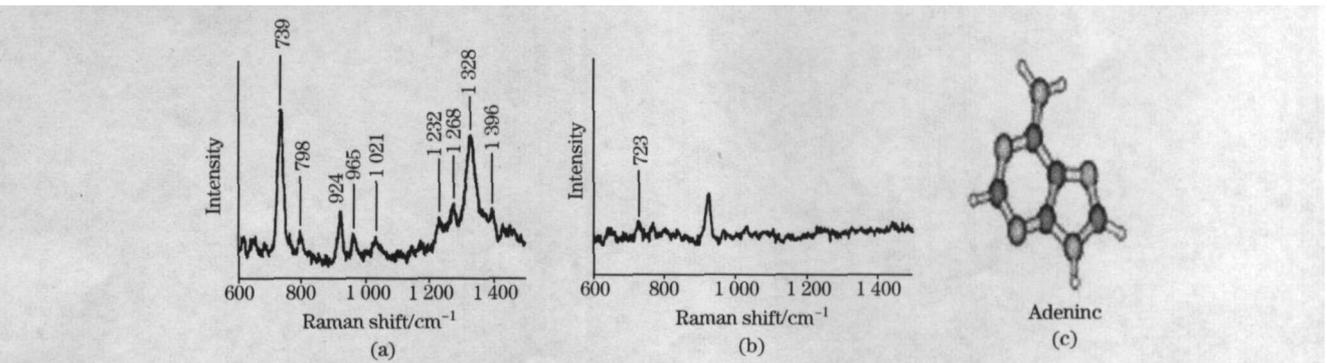


Fig 8 Tip-enhanced near-field Raman (a and (b) far-field Raman spectra of adenine nanocrystals (c) Molecular structure and atomic numbering of adenine

此外, 实验还将样品吸附在银胶粒上来获得表面增强效果。这种表面增强效果与在硅探针上镀金属膜不同, 探针随扫描运动是动态的, 金属离子和样品的相互作用处在不断变

化中, 而将样品吸附于胶粒上, 则引发表面等离子增强的金属粒子和样品的相互作用呈固定的模式。引发表面等离子增强的模式不同, 所获得的样品近场拉曼光谱也有所不同。作

者指出可以使用量子化学的理论建立合理的物理模型, 初步估算这两种增强方式下样品近场拉曼位移的大小和强度, 结果对于实验所选用的表面等离子增强方式具有指导作用。

3.3 其他单分子及晶体结构的近场拉曼光谱

1997年, Steven R Emory^[13]将独立的银颗粒附着于孔径为 50 nm 光纤探针的尖端, 实现了对罗丹明染料分子和结晶紫晶体拉曼光谱的近场探测。2002年, Norihiko Hayazawa^[14]也采用罗丹明染料分子和结晶紫晶体为样品, 使用尖端孔径 40 nm 的 AFM 探针在隐失场照明方式下获得近场拉曼光谱图, 并在 $1 \mu\text{m}^2$ 面积上扫描得到样品不同拉曼位移的光谱像, 用时仅 10 min。探针所镀银膜除激发 SERS 外, 还起到抑止样品荧光效应的作用^[15, 16]。

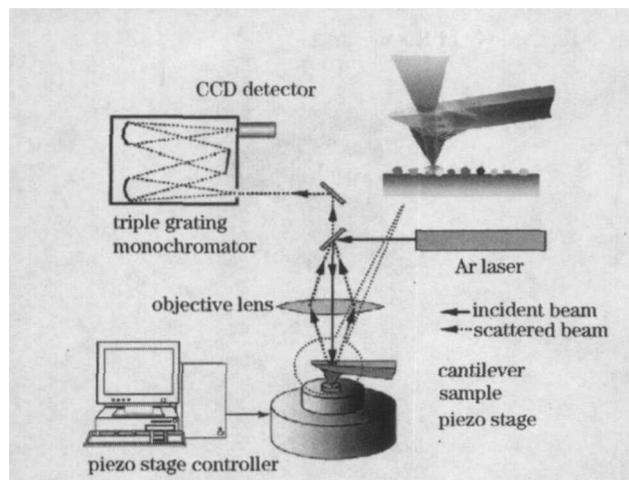


Fig 9 Schematic diagram of the scanning near-field Raman microscopy using renovation AFM tip

Akira Sakai^[17]等于 2003 年使用改造的孔径探针系统, 如图 9, 获得了热电材料 TGS 和 GMO 晶体纳米尺度下的近场拉曼光谱。所用光源为 514.5 nm 激光, 入射到前端开 150 nm 小孔的 AFM 硅探针上[见图 9(上)], 小孔作为纳米照明光源和散射拉曼信号的纳米收集孔。为了避免硅制探针的拉曼光谱影响, 实验在获得最终结果时采取分别测得有样品和无样品的近场拉曼光谱, 与无样品仅有硅探针时的信号相减的方式, 得到准确的样品近场拉曼信号。

3.4 近场拉曼光谱应用前景展望

近场拉曼光谱技术出现的时间很短, 世界上仅有为数不多的小组对该技术在碳纳米管、染料分子及某些晶体等少数种类的样品表征进行研究。目前纳米材料和生物分子材料发展迅速, 这些材料多数是纳米尺度下、原子间以共价键结合的物质。考虑拉曼光谱的产生机理, 结合近场技术超衍射分辨率的优势, 近场拉曼光谱技术对于表征富含非极性共价键物质纳米尺度上的信息有重要作用。随着新材料的涌现和对单分子研究的进一步开展, 近场拉曼光谱技术必将得到更加广泛的应用^[18]。

4 结束语

近场拉曼光谱技术融合了 AFM 技术、近场光学技术和拉曼光谱技术的优势, 是纳米结构分析和指认的重要手段。与传统的远场拉曼光谱相比, 物质的近场拉曼光谱呈现出一些新的机理和特性, 特别是引入了 SERS 技术后, 取得了传统远场光谱无法探测到的信号, 反映了样品更精细的光谱信息。目前, 近场拉曼光谱技术中还有很多有待研究的问题, 探针所镀金属薄膜的结构和性质与入射光场以及样品之间的相互作用机理尚不十分明确。随着理论研究的深入和探针加工、弱信号探测、光学滤波器等技术的发展完备, 近场拉曼光谱技术将在纳米材料的表征中发挥更加重要的作用。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Peng-xiang, GUO Wei-li, LI Xiu-ying(张鹏翔, 郭伟力, 李秀英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1987, 17(3): 1.
- [2] LUO Zhixun, FANG Yan(骆智训, 方炎). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 358.
- [3] ZHU Xing(朱星). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 1998, 36(1-2): 84.
- [4] ZHANG Shulin(张树霖). Near-Field Scanning Optical Microscopy and Its Application(近场光学显微镜及其应用). Beijing: Science and Technology Press(北京: 科学技术出版社), 2000.
- [5] Bert Heate, Beate Sick, Urs Wild P. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(18): 7761.
- [6] Norihiko Hayazawa, Alvarado Tarun, Yasushi Inouye, et al. Journal of Applied Physics, 2002, 92(12): 6983.
- [7] Achim Hartschuh, Andrew N, Novotny L. Journal of Microscopy, 2003, 210: 234.
- [8] Achim Hartschuh, Erik J. Sánchez, Xie X Sunney, et al. Physical Review Letters, 2003, 90(99): 095503.
- [9] Norihiko Hayazawa, Takaaki Yano, Hiroyuki Watanabe, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 376: 174.
- [10] Achim Hartschuh, Andrew N, Novotny L. International Journal of Nanoscience, 2004, 3(3): 371.
- [11] Mark S Anderson, Stephen D Gaimari. Journal of Structural Biology, 2003, 142: 364.
- [12] Hiroyuki Watanabe, Yasuhito Ishida, Narihiko Hayazawa, et al. Physical Review B, 2004, 69: 155418.
- [13] Steven R Emory, Shuming Nie. Anal. Chem., 1997, 69: 2631.
- [14] Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye, Satoshi Kawata. Journal of Chemical Physics, 2002, 117: 1296.
- [15] ZHOU Zenghui, LIU Li, XIAO Fanrong, et al(周增会, 刘力, 肖繁荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1986.
- [16] GUO Lijun, ZHANG Xiangtang, DU Ziliang, et al(郭立俊, 张兴堂, 杜祖亮, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 16.
- [17] Akira Sakai, Naoto Sasaki. Ferroelectrics, 2003, 284: 15.
- [18] Hallen H D, Jahncke C L. Journal of Raman Spectroscopy, 2003, 34: 655.

Application of Near-Field Raman Spectroscopy to Nano-Structure Characterization

WANG Yang¹, WU Xiaobin¹, WANG Jia^{1*}, YU Jianyuan²

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

Abstract Near-field Raman spectroscopy is a novel technology in the near-field optics, and attracts much attention of scientists because of the realization of spectral characterization of nano-structure. The technical advantage of Raman spectroscopy is described in the present review. The principle and practical technical scheme of near-field Raman spectroscopy systems are introduced. Several applications of near-field Raman spectroscopy are mentioned in detail, including carbon nanotube characterization, biological specimen imaging, thermoelectric crystal characterization, dye single molecule detection etc., revealing a broad prospect of the development of near-field Raman spectroscopy in various scientific research fields.

Keywords Near-field optics; Near-field Raman spectroscopy; Nano-structure characterization

(Received May 8, 2005; accepted Aug. 18, 2005)

* Corresponding author