

有孔探针近场拉曼光谱和成像技术进展

江洋, 任斌, 田中群*

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要 基于有孔探针 SNOM 的近场拉曼光谱和成像技术的出现使得拉曼光谱的分辨率突破了光学衍射极限, 从而提供了一个有力的工具对样品亚波长尺度之下的化学信息进行表征。文章讨论了探针性质对实现近场拉曼光谱的影响, 并全面地介绍了有孔探针近场拉曼光谱发展十余年来在纳米尺度化学分辨成像、液-液界面性质研究、微观层面解释 SERS 增强机理、图像化反映 SERS 热点分布等诸多领域的研究进展。

关键词 近场光学显微镜; 近场拉曼光谱; 近场拉曼成像; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)05-1080-11

引言

常规远场拉曼光谱由于受 Abbe^[1] 衍射分辨极限 $d = 0.61\lambda / NA$ 的限制其分辨率无法突破半波长尺度, 因此反映的是一定区域内化学组分的平均信息。如果想使拉曼光谱获得超衍射极限的化学分辨信息, 就需要利用近场光学显微技术(SNOM)^[2,4] 的亚波长尺度光源对样品进行激发。SNOM 使用光作为检测媒介, 将带有小孔的针尖逼近到样品表面的近场区域并进行逐点扫描。由于针尖上的小孔以及针尖距离样品表面的距离尺度都小于可见光的半波长, 因此这种技术可以得到亚波长尺度的光场分布信息。基于有孔探针 SNOM 的近场拉曼光谱技术^[5,9] 由于针尖处的激发光能量极弱以及拉曼散射的量子效率极低而难以实现, 发展十余年至今只有约 30 篇文献报道。尽管如此, 有孔探针近场拉曼光谱的作用在一些领域依然具有无可替代的应用前景, 比如相对于无孔探针针尖增强拉曼光谱(TERS)来说有孔探针近场拉曼光谱技术对样品的侵入性较小^[7], 因此更加适合于研究像表面增强拉曼光谱(SERS)电磁场增强机理这样由光波长尺度之下的电磁场分布引起的现象, 且对体系的原始状态不会造成显著影响。本文将侧重实验体系方面的内容, 对于有孔探针型 SNOM 之上开展的拉曼光谱研究, 分别以(1)近场拉曼光谱; (2)近场 SERS; (3)近场拉曼成像; (4)近场 SERS 成像进行分类介绍和总结。

1 近场光学显微镜

有孔探针近场拉曼光谱和成像技术是基于 SNOM 实现的, 而探针技术是 SNOM 的核心, 探针的孔径、光通量等参数对近场拉曼分辨率和收集效率起着至关重要的作用。本文对 SNOM 的工作模式、反馈机制, 并且特别对影响探针性能的因素等方面进行了总结。

1.1 SNOM 的发展

近场光学显微技术的构想最早由 Syng^[8] 在 1928 年提出。他提出的使用微孔结构在样品表面进行逐点扫描的构想包括了几乎所有当代近场显微镜的技术要素, 即(1)一个亚波长尺度的小孔; (2)可以将这个孔的位置控制在距离样品表面约 10 nm 的高度, 也就是处于样品表面的近场区域; (3)仪器有足够的稳定性。其后 Ash^[9] 等用微波作为光源将小孔在样品表面扫描得到最早的非可见光源近场图像, 其分辨率为 $\lambda/23$ 。1984 年 Pohl^[10] 和 Lewis^[11] 各自独立发明了近场光学显微镜。Pohl^[10] 使用 488 nm 激发线, 沿石英棒端面小孔扫描蒸镀很薄金膜的带有刻痕的玻璃片表面, 宣称在可见光区得到 $\lambda/20$ 即 25 nm 的分辨率。1989 年 Ferrell 等发明了将 ATR 和 SNOM 相结合的新技术 PSTM 并开始应用^[12]。随着 20 多年的不断发展, 有孔探针 SNOM 由于具有独特的超衍射极限光学空间分辨能力, 已经广泛地应用于许多研究领域, 比如: 单分子检测^[13]、发光高分子膜材料^[14]、液晶的微观光学性质^[15]、Langmuir-Blodgett 膜的相界性质分析^[16]、染色体成像^[17]、蛋白质定位^[18]、探索细胞膜微结构^[19]、活

收稿日期: 2007-06-10, 修订日期: 2007-10-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20433040, 20673086)和教育部博士点基金(20040384010)资助

作者简介: 江洋, 1978 年生, 厦门大学化学系在读博士研究生 e-mail: yjiang@xmu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zqtian@xmu.edu.cn

体细胞成像^[20]、单个金属粒子电磁场分布^[21]、金属中等离子激元的传播^[22]、近场纳米刻录介质和 3D 可擦写媒体^[23, 24]、近场平板印刷术^[25]、光学捕获和光学镊子^[26, 27]、近场激光解吸飞行时间质谱^[28]等。随着双探针等新技术的诞生, SNOM 作为一种超衍射极限的光学工具正在和即将应用在更多的领域。

1.2 SNOM 的工作模式

有孔针尖 SNOM 的工作模式按光路区分有透射和反射两种类型。按针尖的作用分有照明、收集以及同时照明和收集三种模式。透射模式中, 针尖与样品和收集物镜处在同一光轴, 针尖以照明模式提供光源, 或以收集模式在近场区域采集光子。在反射模式中, 针尖同时在近场提供光源并采集信号; 或者物镜在光纤同侧以一定倾角在远场发射或收集。由于隐失场是由针尖小孔产生或由小孔调制收集, 并且近场信号一定要和样品表面相互作用才能获得, 因此针尖和样品间的距离要求在近场区内。

1.3 SNOM 反馈机制

SNOM 在工作模式上的特点是需要针尖作为检测探针同时参与远场信号产生的过程。SNOM 针尖保持在隐失场传播范围内, 将沿 z 方向强度呈指数衰减并携带样品表面信息的隐失场光子传递到远场并被检测器检测^[29, 30]。理论计算显示当针尖孔径为 150 nm 时, 隐失场的衰减距离只有 20 nm^[31], 因此将针尖保持在距离样品纳米级的范围内是获得近场信息的关键。对于光纤探针 SNOM 来说采用剪切力反馈来控制针尖和样品之间的距离是最常用的方法, 这种反馈机制利用音叉在剪切方向的频率变化进行反馈, 即将一脚黏附探针的音叉附在压电陶瓷上并施加电压^[32]或直接给音叉施以电压^[33], 使音叉沿样品的剪切方向以小于 10 nm 的振幅振动。当针尖距离样品 0~20 nm 范围内, 针尖将感受到来自剪切方向的阻力, 从而改变针尖的固有振幅。于是通过检测针尖振幅的变化就可以得到针尖距离样品的距离, 并进一步对针尖实施反馈控制。对于这种剪切阻力产生的原因目前并没有准确的解释^[34]。另一种悬臂梁型有孔探针使用四象限光电二极管位置检偏器检测从悬臂梁上反射回的光束在垂直方向上的位置变化, 以此来获得针尖的位置信息^[35]。

1.4 SNOM 探针

1.4.1 光纤探针

自 SNOM 发明以来, 光纤型探针因为可以方便地将远场光导入近场区域, 或者将近场光传输到远场收集的特性而得到广泛的应用, 从而成为最主流的 SNOM 探针类型。光纤探针通常采用加热拉伸^[36]或化学刻蚀^[37]的方法进行制备, 如图 1 (iv) 和 (v) 所示^[37, 38]。由于化学刻蚀受环境因素影响较大, 因此不如拉伸的方法使用广泛。光纤末端需要覆盖一层金属膜来控制针尖末端的小孔尺寸。由于铝具有所有金属中最小的纳米级电磁场穿透深度^[39], 并且通过蒸镀或溅射的方法能形成比其他金属更加平坦致密的无针孔覆盖层, 因而成为针尖镀层的首选。此外覆盖银^[40, 41]或金^[42]的光纤探针由于能够增强针尖附近的局域电磁场强度, 因而也有少量的应用。

有孔针尖的分辨率决定于针尖孔径。拉伸方法制备的针

尖孔径在 50 nm 左右, 刻蚀方法的针尖由于锥角较大因此一般大于 60 nm。早期的光纤探针 SNOM 宣称达到 12 nm^[36, 43]的分辨率, 但目前公认的光纤探针分辨率是 50 nm, 其中最好的可以达到 30 nm^[44]。此外, 还有报道预计可以通过在针尖末端黏附纳米粒子的方法来进行进一步提高光纤探针的空间分辨率^[45]至 10 nm^[46, 47]。光纤探针由于制备简单以及易于将光线在近场和远场间传输, 因此得到了最广泛的应用, 但是它也面临一些问题, 最主要的是其易受高温破坏和光通量小。小于 100 nm 的针尖小孔附近金属层覆盖下的高密度光强会产生高温, 使得尖端熔化变钝, 从而进一步使得在粗糙样品表面无法精确实现剪切力反馈控制而出现虚假的图像^[48]。当孔径小于 20~30 nm, 被小孔限制在针尖内的热能极容易破坏针尖, 这也是光纤探针分辨率被限制在这个数量级的原因。光纤探针由于锥角较小, 光通量^[30]平均为 10^{-5} , 对其在光谱检测等领域的应用造成了一定障碍。

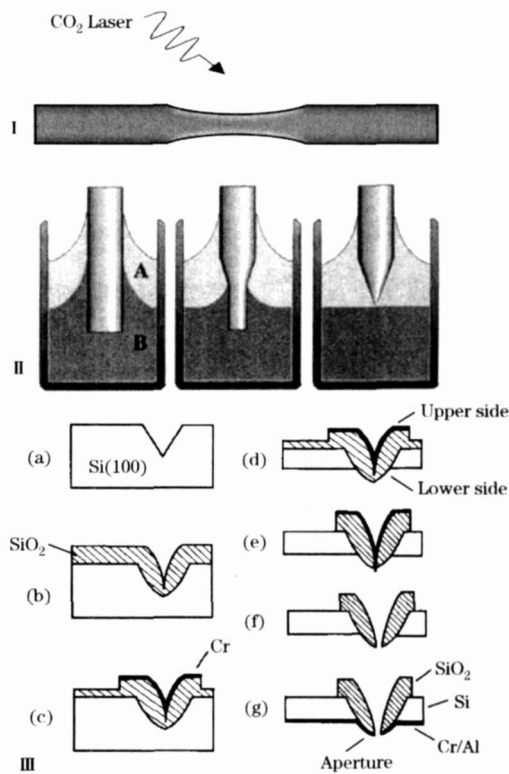


Fig 1 Sketch of preparing methods. (iv): The heating-pulling process of fiber tip. (v): The chemical etching process of fiber tip patented by Turner in 1983. (A: organic overlayer, B: Hydrofluoric acid)^[37, 38]. (iii): Process flow for making a Si cantilever tip using the low temperature oxidation and selective etching technique^[54]

1.4.2 硅悬臂梁探针

除了光纤型探针, 另外一种广泛应用的有孔探针类型是悬臂梁型探针^[35, 49-55]。这种探针类型不像光纤探针那样类型统一, 其典型代表是表面覆盖金属层的金字塔形中空针尖^[49, 53-55]。这种针尖制备过程^[53, 54]较光纤探针复杂得多,

需要多步的沉积和刻蚀过程交替进行,如图 1(图)所示^[54],其具体制备方法在此不做描述。制备过程中四个 Si(111) 面相交到一个点而最终使针尖形成金字塔形的外观。最终针尖本体由厚达约 600 nm 的氧化硅或氮化硅构成,且表面溅射 80 nm 的 Cr 层和 40 nm 的 Al 层,所以可以忽略高温的破坏作用,制备方面没有最小孔径的限制,有潜力得到更高的空间分辨率。这种针尖会聚角高达约 70°,因此光通量比光纤探针约大 3 个数量级从而达到 10^{-2} ,有希望完成一些光纤探

针难以实现的应用。除了上述的金字塔形针尖之外,悬臂梁探针还有圆锥形^[35, 51]以及碗形^[50]等类型。

1.4.3 有孔与无孔探针近场拉曼技术的比较

SNOM 按照探针类型分为有孔和无孔两类,这两种类型的 SNOM 都已经应用于近场拉曼及其成像技术。无孔探针 SNOM 应用于近场拉曼光谱研究的技术称为针尖增强拉曼光谱(TERS)^[56],它与基于有孔探针的近场拉曼光谱技术相比主要有如下差异(表 1)。

Table 1 Comparison of aperture probe near-field Raman spectroscopy and tip enhanced Raman spectroscopy

	有孔探针近场拉曼光谱	针尖增强拉曼光谱
针尖工作方式	光场在空间上被限制在小孔尺度的范围内。当散射子(样品)在小孔尺度范围内与辐射场相互作用,光线被偶合进针尖并传递到远场,如图 2(a)所示 ^[57] 。探针起波导的作用。	当激光沿探针轴向偏振照射到金属针尖上时,增强了针尖顶部的入射电场,从而产生了一个局域光源,如图 2(b)所示。探针起散射子的作用 ^[30] 。
背景信号	一般认为没有背景信号。但 Zenobit ^[58] 等曾报道可以采到光纤信号。	具有较高的背景信号,这是因为激发光会照射到针尖并把由针尖所产生的信号采集到检测器 ^[30, 59] 。
信号强度	由于光纤光通量极低因此信号极弱。	较强,更易于在合理的时间范围内得到分辨率更高的图像 ^[59] 。无孔针尖多由金属制成,无需考虑激发光强的问题,能以更强的光源进行激发。
空间分辨率	较低,最高约为 30 nm ^[44] 。	较高,最高约为 10 nm ^[60] 。
分辨率决定因素	决定于小孔孔径,与入射光波长无关。	入射电场被针尖增强并在针尖处形成局域点光源,其尺度决定了无孔针尖的分辨率。
对样品的影响	针尖处光强较弱,对样品的侵入性较小。	针尖处有较强的局域电磁场,对样品影响较大,且有可能产生由针尖和基底间隙诱导的虚假 SERS 热点。
实现难易程度	较困难。	较容易。
可以被增强的电场分量 ^[57]	所有的电场分量都被增强。	只有 z 方向电场分量得到增强。

1.4.4 提高针尖光强

虽然已经有报道证明了近场拉曼光谱在技术上的可行性,但是依然有一些因素使得这一技术发展困难,最突出的就是针尖的小孔透过的光强难以有效激发拉曼信号。虽然可以通过增加采谱的积分时间实现对极弱近场拉曼信号的收集,但是当从近场拉曼光谱向近场拉曼成像技术过渡时,将采谱积分时间限制在较短的范围内从而在合理的时间范围内完成近场拉曼图像的扫描就成为了一个关键的问题。

拉曼散射是一种低量子产率的物理过程,大约仅有 10^{-10} 的入射光子可以转化为拉曼光子,这主要是由于拉曼散射截面很小,其数值(约 10^{-30} cm²)比荧光的散射截面(约 10^{-16} cm²)小 14 个数量级^[45]。对光纤探针光通量的很多研究得到了相似的结果。Meixner^[61] 等认为典型的孔径为 50~150 nm 的光纤探针输入的能量为 0.2 至 3 mW,光通量为 10^{-4} ~ 10^{-7} 。Dunn^[39] 认为针尖下能量密度只有 100 W·cm⁻²,对于一个 80~100 nm 的针尖光通量为 10^{-4} 。Smith^[62] 等报道拉伸法制备的针尖在 50, 100 和 200 nm 尺度的小孔下的透光率分别为约 10^{-7} , 10^{-4} 和 10^{-2} 。Zeisel^[63] 等报道针尖孔径对应功率变化的关系为 10 ~ 20 nm·mW⁻¹。一般来说化学刻蚀针尖透光率为 10^{-3} ~ 10^{-4} ,拉伸法制备的针尖透光率为 10^{-6} ^[30]。比如 Zeisel^[63] 等化学刻蚀法制备的针尖透光率高达 0.5%,是拉伸法制备的光纤探针的 2~4 个数量级。

增大入射光强可以提高光纤探针出口光强,但是同时会使针尖处的温度剧烈升高,产生显著的针尖热效应^[64, 65],使得针尖熔化变钝从而令图像失真^[48]。当激光输入针尖后,大部分的能量被铝层反射回光纤,剩余的部分能量被铝层吸收而发热。在输入光强为 9.5 mW 时,光纤针尖末端温度能够达到约 470 °C 并被破坏^[64]。Zeisel^[63] 等曾报道改变功率的温度系数为 100 ~ 200 K·mW⁻¹。通常认为化学刻蚀法制备的针尖比加热拉伸法制备的针尖可以耐受更高的温度,这是由于化学刻蚀法可以得到更大的锥角。Stachelin^[61] 等报道当锥角由大到小变化时,针尖的温度系数可以从 20 升至 60 K·mW⁻¹。

Smith^[61] 等认为一个典型的 50 nm 孔径针尖的能量密度约为 2.5 kW·cm⁻² (10^{21} 个光子 cm⁻²·s⁻¹),即在这个小孔下的能量约为 200 nW,即 8×10^{10} 个光子 s⁻¹,可激发 8 个拉曼光子 s⁻¹; Nie^[45] 等认为目前最大的针孔光通量为约 50 nW,即 2×10^{10} 个光子 s⁻¹,可激发 2 个拉曼光子 s⁻¹,这些都远小于在远场用以获得拉曼信号的最低激光能量,其记录为约 5 uW^[67],即 2×10^{12} 个光子 s⁻¹,可激发 200 个拉曼光子 s⁻¹,约为针尖小孔光强的 2 个数量级。由于近场显微镜探针小孔下的光强极低使得许多希望借助其高分辨率而实现的应用难以完成。然而从光密度的角度来看,尽管针尖下的绝对能量强度较低,但是其光斑面积也极小,远场拉曼的聚焦光斑面积(≈ 1 ~ 25 μm)是针尖小孔面积(≈ 25 ~ 200 nm)

的 2 到 6 个数量级, 因此其功率密度与远场共焦显微镜是可以比较的^[45], 近场拉曼光谱与远场光谱相比从单位面积光强的数量级来看是很有希望实现的。

除了上面讨论的光纤探针以外, 由于硅悬臂梁探针内层的氧化硅或氮化硅较厚(600 nm), 外层又覆盖近 200 nm 的金属层, 可以承受较强的入射激光。加上四个 Si(111) 面相交成较大的锥角, 使得这种针尖可以获得 10^{-2} 的高透光率^[50, 54]。

为了增加用来激发近场拉曼的光源能量, 可以用一些方法来提高针尖的光通量, 比如: (1) 针尖的光通量随小孔孔径的增加呈指数上升^[30], 因此适当地牺牲分辨率能够提高光通量; (2) 采用化学刻蚀光纤探针。对于光纤型探针来说, 化学刻蚀的针尖比拉伸法制备的针尖具有更大的锥角, 因此可以耐受更高的温度, 并且具有更高的透光率; (3) 采用悬臂梁型探针。悬臂梁型针尖基本可以忽略入射光强的对针尖破坏, 而且由于锥角较大因而可以得到较高的光通量。除了提高针尖下的功率之外, 还可以通过采用高灵敏度检测器、选用共振或表面增强体系等优化条件来提高近场拉曼强度。

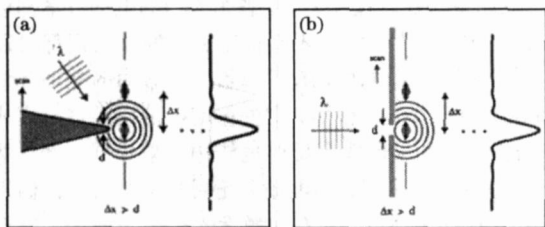


Fig 2 (a) Principle of tip-enhanced near-field optical microscopy. A laser-irradiated metal tip (polarization along tip axis) enhances the incident electric field near its apex there by creating a localized photon source. (b) Schematic of aperture scanning near-field microscopy, resolution is defined by the aperture size and not by the wavelength of the exciting radiation^[57]

2 有孔探针近场拉曼光谱设备的工作模式

近场拉曼光谱技术的实现基于 SNOM, 但它和常规 SNOM 也有一定区别, 主要体现在: 常规 SNOM 采用单通道检测器观察激光的反射或透射强度变化; 而用于采集近场拉曼光谱的 SNOM 将采集到的近场光学信号滤去激发光波长后进行分光, 最后以多通道 (CCD) 或单通道 (PMT、APD) 检测器收集拉曼信号。从现有的报道来看, 用于采集近场拉曼光谱的 SNOM 装置有一些特点: (1) 几乎全部采用光纤探针并工作在照明模式, 以小孔下点光源激发近场拉曼信号; (2) 大部分装置采用收集物镜在针尖同侧侧向收集的光路系统; (3) 由于针尖处能量多为 nW 级, 因此采谱时间较长, 成像点阵密度较小; (4) 由于光通量极低, 因此采用的光纤探针孔径绝大多数在 100 nm 以上; (5) 由于多数实验采用能量较高的绿光, 因此针对近场 SERS 的研究中多数采用具有更高 SERS 活性的银作为基底, 以避免金作为基底时产生的带隙

跃迁效应。(5) 需要同时得到同一区域的近场拉曼成像与近场光学成像的结果时, 一般采取添加旁路或两次检测的方式, 这两种成像无法同时在一个检测器中一次完成。

3 有孔探针 SNOM 近场拉曼光谱技术的演进

SNOM 作为一种超衍射极限的光学工具, 从其 1984 年发明以来的 10 年间, 一直没有被作为拉曼光谱研究工具。1994 年, Tsai^[68] 等首先利用传统意思的有孔探针 SNOM 得到了金刚石颗粒的近场拉曼光谱, 从而证实了传统类型的 SNOM 可用于近场拉曼光谱的研究。其后 Hallen^[69, 70] 等在 1995 年首次实现了近场拉曼成像, 更加直观地得到了半波长尺度下 KTiOPO_4 (KTP) 和 Ru-KTP 的化学分布信息。随着 SERS 研究的广泛兴起, Niel^[45] 等在 1997 年检测到单个银纳米粒子上的 R6G 和羟犬尿氨酸分子的近场 SERS 信号, 第一个得到了近场 SERS 谱。SERS 近场成像最早由 Zenob^[71] 等于 1998 年实现, 探针分子为用亮甲酚蓝 (BCB) 标记的 DNA, 以蒸镀银膜的聚四氟乙烯球作为 SERS 基底, 图像化地反映了 SERS 热点的存在。

4 基于 PSTM 的近场拉曼光谱和 SERS

PSTM 利用 Fresnel 全反射产生隐失场作为光源并用光纤收集信号, 同样采集超衍射极限的近场光学信息, 并以探针进行扫描从而获得超越衍射极限的近场光场分布, 所以通常也被归为 SNOM 的一类。虽然 PSTM 发明晚于有孔探针 SNOM, 但却率先应用于近场拉曼光谱的研究。1990 年 Ferrell^[72] 等利用分辨率约为 50 nm 的 PSTM 首先在掺入 Cr 的蓝宝石齿状粗糙表面上得到针尖以不同压力收集的红宝石光致发光光谱。这是首次将近场显微镜作为一种光谱分析工具的报道。1993 年, Ferrell^[73, 74] 等再次利用 PSTM 在银粒子基底表面得到了酞菁钴和苯甲酸的 SERS 谱, SERS 基底为覆盖银的光刻十字光栅阵列。这个结果不仅是最早有关近场拉曼的报道, 同时也是最早近场 SERS 的报道。

Futamat^[75] 等的 PSTM 装置利用 Otto 型 ATR 产生垂直平滑金属表面的传播表面等离子体极化, 从而利用垂直于金属表面的电场来增强振动信号。用这种方法, Futamata 等从 1994 年起在银、金、铜、铂等金属的光滑表面得到了碳、酞菁铜、对硝基苯磺酸、对巯基苯胺、吡啶、高灵敏度近场拉曼信号, 并且详细研究了金属层与棱镜间隙大小、反射率、拉曼强度、入射角、全反射角、收集角度、不同偏振方向等参数之间的相互关系。

Grausem^[76-78] 等从 1997 年起也使用 PSTM 进行了非增强体系近场拉曼光谱的一系列工作。他们^[78] 建立了一个可以同时采集近场和远场拉曼信号 of PSTM 系统, 孔径 50~100 nm 的针尖附近的远场信号通过外加反射镜进行收集。系统以一种独特的通过观察垂直聚焦在光纤上的光束变化的方法进行反馈控制。他们同时得到了单晶硅表面的近场和远场拉曼信号, 发现近场信号的波数比远场低 10 cm^{-1} 。结合

Smith^[62] 等的硅近场拉曼光谱波数随压力变化产生位移的实验结果对此进行解释, 认为近场采集的硅表面晶胞的压力小于硅本体所受压力, 因此产生这种波数位移。他们认为还可以用表面小于 1 nm 的氧化层的存在以及 2~3 nm 的 Si 粒子的存在等因素对这种波数位移现象进行解释。Grausem 等在信号较弱的非晶态硅栅格样品上还观察到 100 nm 的高度已经足够使得近场拉曼信号产生 4 倍的强度变化。此外, 这个小组还得到了氧化硅、硫酸铜及水合物的近场拉曼光谱^[78]。

5 常规近场拉曼光谱

5.1 近场共振拉曼光谱

Smith^[66] 等于 1995 年在硅、化学蒸镀的金刚石膜上得到了近场拉曼光谱, 并且在聚 1,2-亚乙烯基苯 (PPV) 上得到了准共振近场拉曼信号, 强度约为 7 cps 且明显高于硅和金刚石的常规拉曼光谱强度。SNOM 光纤探针孔径约 100~400 nm, 采用一个长焦物镜在光纤同侧 45° 角收集拉曼信号。他们还对 633 nm 激发线下的聚丁二烯纳米微晶共振拉曼体系在 1485 cm^{-1} 的 C=C 伸缩振动峰强度进行线扫描, 证明获得了亚波长的分辨率。这是最早的共振近场拉曼的实验结果, 证实了共振体系能有效增强近场拉曼谱峰强度。

5.2 拉曼光谱中的电场梯度效应

Hallen 等在实验和理论上论述了近场拉曼光谱的电场梯度效应^[79-80]。他们将覆盖铝膜的光纤探针工作在照明模式, 通过控制针尖与 KTiOPO_4 样品之间的距离, 得到了随距离变化的拉曼谱峰积分强度, 认为其结果显示拉曼强度随距离呈指数衰减, 并与用 Bethe-Bouwkamp 模型计算的电场强度空间分布较吻合^[79]。Grausem 的 PSTM 实验^[77] 结果显示沿 z 方向 100 nm 的距离可以使拉曼强度变化 4 倍, 和 Hallen 的实验结果在强度差异上比较吻合。但是参考 Zhu 等的实验结果, 似乎 Hallen 的实验结果更适合说明近场实验中, 针尖样品间的相互作用所导致的隐失场强度分布的实验

值偏离。在 Zhu 等的报道中^[29, 81], 当牛顿双棱镜实验中的两个相邻棱镜的距离变化时, 由第一个棱镜全反射产生的隐失场被第二个棱镜获取并发射到远场。光的透过率随距离变化的结果显示光强不随距离指数衰减, 直到距离大于近场区域之后才出现指数衰减。这是因为^[29] 第二个棱镜表面的偶极子被第一个棱镜表面的隐失场激发产生第二个隐失场, 它反过来又激发了第一个棱镜表面的偶极子。于是两个隐失场产生很强的相互作用, 使得隐失场 z 轴空间分布的实验值并未像预期的那样发生指数衰减。Hallen 的实验结果似乎也显示出近场区域拉曼强度这种线性变化的趋势, 因此应该可以用来说明小孔产生的隐失场被样品侵入之后对场强空间分布的影响。

Hallen 基于 Betzig 的理论^[13] 解释了他的实验中^[59, 69, 80] 只有在近场才能被观察到的一个红外活性振动峰, 认为观察到红外活性的振动是由于利用有孔探针才能观察到的电场 z 分量的增强, 这个 z 分量是由于作为偶极子的待测分子与针尖下的隐失场相互作用产生的。作者使用 Bethe-Bouwkamp 模型对有孔针尖下的电场分布进行了模拟计算^[59], 其结论是在有孔针尖下, 各个方向的电场分量都可以得到增强。在有孔针尖下, 不平行于表面的振动模都可以被小孔收集, 倾斜方向的振动模可以被各种方向的电场分量激发, 如图 3 所示^[59]; x 和 y 方向的振动模可以用透射模式收集, z 方向的振动模即能用反射也能用透射模式收集。然而, 在无孔针尖下, 只有 z 方向电场分量可以被增强。他们进一步说明 B1 模的振动由于只有在激发光处于 z 偏振的情况下才可以被激发, 因此不能在远场拉曼中检测到, 而只有在针尖离样品表面很近的情况下可以被检测到。Hallen 认为^[80] 由于近场拉曼采集的是样品表面的信息, 因此电场梯度效应的作用下可以得到一些远场拉曼无法采集到的振动模, 用有孔探针近场拉曼光谱有可能同时采集到所有符合拉曼和红外选律的振动信息。

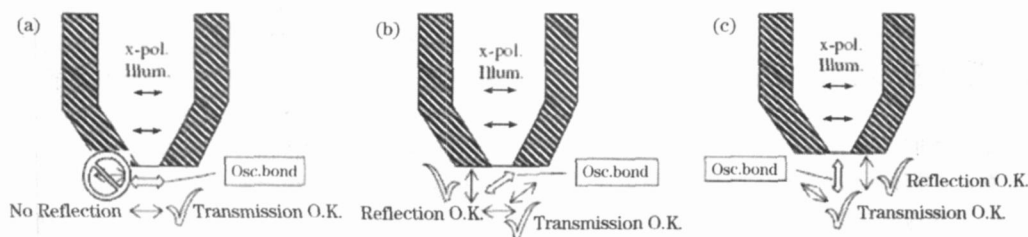


Fig 3 Schematic drawing that illustrates propagation constraints. (a) A dipole emitting Raman-shifted light in the plane of the surface is not detected in the reflection geometry, although it would be observable in transmission. (b) A tilted bond can be excited by x -, y - or z -polarized light, and its emission is observed in reflection or transmission. (c) A bond in the z -polarized light for excitation, and its emission can be observed in reflection or transmission if a large enough collection angle is used^[59]

5.3 液-液界面的近场拉曼光谱

Grausem^[76] 等将孔径 70 nm 的光纤探针伸入 CCl_4 液体中, 用垂直放置的 10 倍物镜聚焦在针尖处收集到液态分子的近场拉曼信号。这个实验将近场拉曼技术拓展到了液态体

系。其后 Zenobi 等的小组^[82, 83] 研究了液-液界面的近场拉曼光谱。在实验装置中^[82], 光纤探针工作在照明模式, 从对二甲苯一侧以 1~3 μm 为间隔向对二甲苯/乙醇的液-液界面垂直移动, 物镜在侧面以 75° 收集拉曼信号。对二甲苯

的拉曼信号在针尖进入乙二醇之后由于针尖携带了少量对二甲苯因此仍然可以观察到,但乙二醇的近场拉曼信号太弱检测不到。实验发现对二甲苯近场拉曼信号在界面突然降低,并且可以看到大约 $10\ \mu\text{m}$ 的界面区域,如图 4 所示^[84]。在最新的报道中^[83],他们改进了实验装置,使收集物镜与照明模式工作的光纤针尖垂直放置,而液体容器与针尖呈 45° 角采集液体的背散射信号。这个装置可以使得针尖从液相向另一液相逼进时得到 $200\ \text{nm}$ 的分辨率。Zenobi 等以此装置研究了四氯化碳和水的界面性质。在针尖从水相到四氯化碳的逼进实验中,从 O—H 伸缩振动谱带的变化可以看出,在针尖到达界面区域后谱带强度由于水分子数的减少而明显降低,并且由于界面水的分子间相互作用减弱而引起峰位置发生了蓝移。而针尖从水相逼进四氯化碳但是没有达到界面时,O—H 伸缩振动谱带的强度和位置没有发生明显变化。这个结果与之前 Richmond 等得到的水/四氯化碳体系非线性振动光谱的结果一致,说明利用近场拉曼光谱可以有助于观察到界面水分子之间氢键相互作用的减弱^[85]。

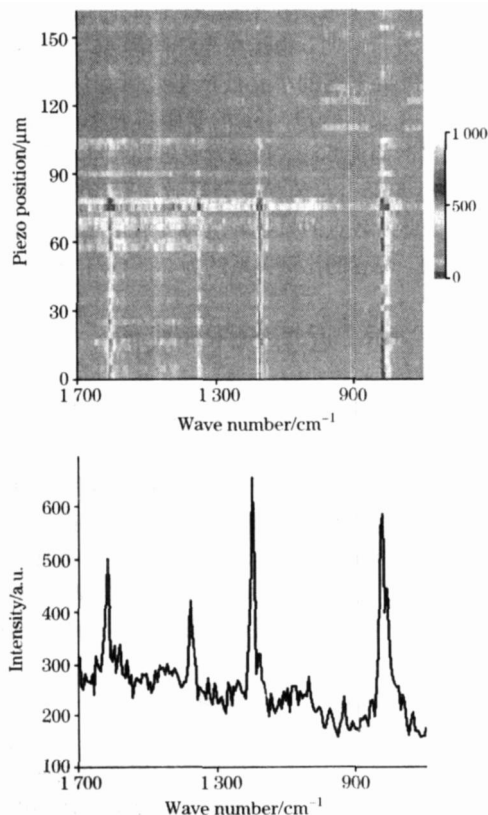


Fig 4 Top color coded contour plot of the Raman signal during the tip approach to a *p*-xykene/ethylene glycol interface. Bottom near field Raman spectrum of *p*-xylene^[84]

5.4 基于硅悬臂梁探针的近场拉曼光谱

以上所有近场拉曼光谱实验都是基于光纤探针 SNOM,而基于硅悬臂梁探针的 SNOM 一直没有应用在近场拉曼光谱领域。直到 2003 年, Sakai^[86] 等报道了使用孔径约 $150\ \text{nm}$ 的悬臂梁探针在铁电材料上采集到了极其微弱的近场拉曼

谱。他们将 $514.5\ \text{nm}$ 的激光用物镜聚焦于针尖背后的小孔,然后用同一物镜收集小孔上的背散射拉曼信号。将采集到的拉曼信号差减扣除掉从悬臂梁上收集的空白信号后,得到了极其微弱的 TGS 和 GZO 单晶铁电材料的本体拉曼信号。这是迄今唯一基于悬臂梁探针 SNOM 的近场拉曼报道。这个实验虽然采用了耐高温且光通量大的悬臂梁探针,但是针尖工作在同时照明和收集的模式使得信号极其微弱。

6 近场 SERS 光谱

SERS 可以增强拉曼信号最多 14 个数量级^[87],因此是增强拉曼信号的首选手段。Nie^[45] 等在 1997 年检测到单个银纳米粒子上的 R6G 和羟犬尿氨酸分子的近场 SERS 信号,实验采用透射模式的光纤探针 SNOM,激发光强仅有 $10\ \text{nW}$,得到大约 17 cps 的信号。通过比较两种分子的近场和远场拉曼光谱,作者认为两者的频率和相对强度相似。Zeisel^[63] 等通过化学刻蚀法得到了针尖透光率高达 0.5% 的光纤探针,可以在小于 $100\ \text{nm}$ 的精细尺度下得到样品的谱学信息。他们首先得到了荧光近场图像,观察到荧光漂白的过程,并进一步用孔径约 $200\ \text{nm}$ 的光纤探针在银岛膜上得到了甲酚紫 (CFV) 和 4-氨基苯甲酸的近场 SERS 光谱。入射激光波长为 $488\ \text{nm}$,对 CFV 可以起到共振增强效应。他们也认为近场拉曼与远场拉曼谱图没有明显差异,但在近场拉曼谱的 450 和 $800\ \text{cm}^{-1}$ 处可以看到由光纤引起的谱带和谱峰。其后 Zenobi^[88] 等以 $514\ \text{nm}$ 的激发线在银岛膜基底上得到 CFV 和 R6G 的 SERS 信号。针尖采用了特殊材料并且提高金属膜蒸镀的质量以避免光纤本体信号从小孔溢出,于是拉曼谱上 $0\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ 由针尖引起的谱带消失了。通过对 R6G 共振表面增强信号的估算得到了大于 10^{13} 的增强因子,这样强的拉曼增强应该可以采集到约 300 个分子在约 10 个银粒子上的 SERS 信号。作者还对不同位置的 CFV 分子 SERS 信号强度的差异进行了分析。

7 有孔 SNOM 近场常规拉曼成像

近场拉曼光谱技术的发展为近场拉曼成像的实现提供了可能。与远场拉曼成像近似,近场拉曼成像技术逐点扫描某个区域中每点的拉曼光谱,以某一波数的峰强变化分布做图,从而表示出具有特定振动模式的空间分布情况,借助 SNOM 超越衍射极限的空间分辨能力直观地获得物质表面的化学分辨图像。

7.1 纳米尺度化学分辨成像

Hallen^[69, 70] 等在 1995 年第一个实现了近场拉曼成像。他们在 KTiOPO_4 样品表面的部分区域滴上含有铷离子的溶液,在从含铷离子区域得到的拉曼谱图中 $767\ \text{cm}^{-1}$ 峰比不含铷离子区域的此峰强度要强约一倍,通过显示 $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ 区域内每个点该峰的强度得到超衍射极限的化学分辨图像。光纤探针同时工作在发射和收集模式以收集背散射近场拉曼信号,并用透射信号进行常规弹性散射光子的近场透射成像,从而一次扫描后同时得到近场拉曼图像和近场透射图

像。此实验使用带冷却的 PMT 收集拉曼信号, 最终在 10 h 内完成了近场拉曼成像。这个实验的问题在于, 用光纤同时起到激发和收集的作用会使得信号仅在针尖处就产生巨大损失; 使用两种分子同一拉曼峰的强度差异来区分它们, 可能会把同时没有这两种分子存在的区域误认为 KTP 分布的区域; 并且如果 KTP 在热点处信号强度可与 $Rb-KTP$ 信号相比较时, 在图中会被误认为 $Rb-KTP$ 的信号。

Gucciaridi^[88] 等同样得到了亚波长尺度的化学分辨信息。他们的装置中探针同样同时工作在照明和收集两种模式, 检测器在收集背散射信号时使用 CCD 而在收集透射信号时使用 PMT。收集物镜位于光纤同侧 45° 角, 光纤探针孔径约 200 nm, 激发光波长 514.5 nm。将四氰基喹啉甲烷(TCNQ) 高温真空沉积在 KCl 单晶表面, 再在其上覆盖细铜粉使部分区域生成 $Cu-TCNQ$ 。在约 100 nW 的激发光下, TCNQ 在采样时间为 100 ms 时可以得到几千 Counts, 而 $CuTCNQ$ 则需要积分 5 s 才能采集到拉曼信号。利用两者拉曼强度差异, 使用 PMT 以 100 ms 的积分时间扫描只有 TCNQ 才能得到信号的 1445 cm^{-1} C—CN 伸缩振动谱峰, 作者在 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 范围内以 128×128 的点阵得到了两种物质在基底上的分布, 耗时少于 1 h, 如图 5 所示^[88]。100 ms 的积分时间是目前最短的近场拉曼信号积分时间。Gucciaridi^[89] 等在后续文献中通过比较形貌、弹性散射近场图像和近场拉曼图像, 指出在亚微米尺度下的 TCNQ 和 $CuTCNQ$ 分布区域, 并比较了在三种超衍射极限尺度下的图像对于这些区域显示出的不同结果, 认为近场拉曼图像的分辨率达到了约 120 nm。这个工作同样利用了两种分子的信号强度差异, 认为凭强度差异可以得到化学分辨信息。然而近场拉曼图中较暗的区域有可能两种分子都不存在, 且当 $CuTCNQ$ 分子处于热点时, 可能出现极强的信号, 容易和 TCNQ 的信号混淆。

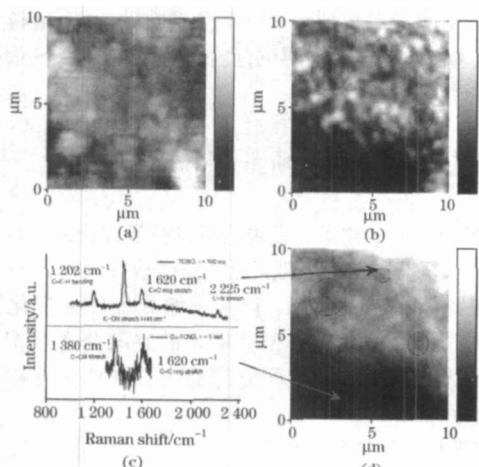


Fig 5 Topography (a), reflectivity (b) and Raman scattering at 1445 cm^{-1} (d) maps obtained by means of the illumination mode SNOM apparatus in a zone of separation between TCNQ (brighter zones) and $CuTCNQ$ (darker area at the bottom)^[89]

最近, Zavalin^[7] 等利用近场拉曼成像表征了多孔玻璃陶瓷两种相的分布。波长 488 nm 的激光由与光纤同侧 45° 角放

置的物镜发射, 覆盖 30~100 nm 金的光纤探针在近场收集近场拉曼信号。CTP 玻璃陶瓷的近场和远场拉曼光谱的相似结果都显示出 Ti—O 振动和 P—O 振动的谱峰。作者给出了 $0.85\text{ }\mu\text{m} \times 0.85\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的样品形貌、反射近场光学图像以及近场拉曼图像, 其中近场图像 z 值表示的是 Ti—O 与 P—O 谱带的强度比, 反应材料中 TiO_2 与 PO_4 基团的比例, 或者称两种相的比例。通过比较可以看出, 在衍射极限尺度之下, 形貌像并不完全体现材料的成分分布。实验结果说明用酸去除晶体骨架后, CTP 玻璃陶瓷并不显示均一组分的特性。这个实验的特点在于: SNOM 扫描探针为罕见的镀金光纤探针, 可能利用拉曼表面增强效应提升了拉曼强度; 在小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的极小范围内进行扫描, 得到了相对光纤探针来说极高的空间分辨率; z 值采用两种振动模式的强度比值可以直观表示陶瓷材料中两种相的分布; 45 nm 也是目前为止最高的有孔针尖近场拉曼成像分辨率。

7.2 硅表面残余应力的研究

Smith^[90, 91] 等对 (001) 面单晶硅表面的一道 $2\text{ }\mu\text{m}$ 宽的塑性变形划痕进行了近场拉曼成像。他们使用约 150 nm 孔径的光纤探针进行照明, 物镜在光纤同侧 45° 角收集近场背散射信号。在针尖末端的小孔处产生几微瓦波长为 633 nm 的激发光源, 以 154 和 190 nm 的步距得到 26×21 的点阵, 每个点的采样时间为 60 s, 扫描整张近场拉曼图像耗时超过 9 h。由于塑性变形引起的相变会导致拉曼峰位置的位移及强度变化, 因此从各点的拉曼峰位移的数值可以判断出各点残余应力的值, 两者的比例关系约为 $0.5\text{ GPa}/\text{cm}^{-1}$ 。

8 有孔 SNOM 近场 SERS 成像

SNOM 有孔探针下的微弱近场激光光源难以有效激发出可以被检测到的近场拉曼信号。对于近场拉曼成像技术来说, 采样点一般小于 100×100 , 导致图像空间分辨率不高, 通常在 200~400 nm 的范围。然而对近场拉曼成像技术来说, 需要较短的采样积分时间, 才能在合理的时间范围内完成对一张图像的扫描。借助粗糙的银或金基底, SERS 效应能够增强拉曼信号强度, 缩短积分时间, 最终提高图像分辨率。

8.1 真空低温下的近场 SERS 成像

Anger^[92] 等使用一套复杂的超高真空环境下液氮制冷的近场和共焦显微镜系统表征了低温下的近场表面增强拉曼光谱。激发光波长 532 nm, 以背散射方式收集信号, 用 CCD 或雪崩二极管 (APD) 作检测器。将 R6G 分子与银溶胶混合之后滴在干净的盖玻片上待溶剂蒸发后制成 SERS 样品。共焦拉曼在 8.5, 77 和 300 K 的谱图峰位置没有明显变化, 但是在低温情况下会显现出一些在常温时被荧光背景干扰而无法观察到的谱峰。作者展示了在 77 K 温度下得到的近场 SERS 图像, 扫描范围 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$, 分辨率 200×200 , 每点积分 20 ms; 并对其进行了近场 SERS 谱图的线扫描, 每隔 200 nm 采集一个谱图, 每张谱积分时间 100 s。从谱中可以看出信号由荧光向拉曼转化的趋势, 且当荧光占主流的时候依然可以观察到拉曼谱峰的存在。作者认为这些强荧光信号谱

图的存在是由于一些银溶胶中的 R6G 分子被湿的银粒子带到玻璃基底上并且靠近粒子, 因而会产生荧光信号。

8.2 对 SERS 热点分布的研究

1998 年, Zenobi^[71] 等最早运用表面增强的方法获得了 100 nm 尺度的化学成像分辨率。样品以蒸镀银膜的聚四氟乙烯球作为 SERS 基底, 探针分子为用亮甲酚蓝 (BCB) 标记的 DNA。实验装置针尖分辨率为 80~100 nm, 光纤针尖孔径小于 100 nm, 工作在照明模式, 物镜在光纤同侧收集近场信号。针尖下激发光源波长 488 nm, 功率 1 μ W。通过在 2 μ m \times 2 μ m 的范围内进行近场拉曼成像, 作者得到了 20 \times 20 点阵的近场拉曼图像, 每点采样时间 60 s。为了去除基底形貌差异引起的反射率变化, 作者将不同峰位置的峰强分布用 800 cm^{-1} 的氧化硅谱带 (针尖本体信号) 强度进行了差减, 从而直观地观察到了 SERS 热点的存在。由于一个最强点信号与周围的暗点可以被区分, 而每点代表的尺度是 100 nm, 因此作者认为此装置的光学分辨率为约 100 nm。

2005 年 Zhang^[93] 等用枝状银膜作为 SERS 基底, 得到了 R6G 分子的近场 SERS 图像并讨论了热点的分布。他们的装置将 350 μ W 波长为 488 nm 的激光耦合到光纤中, 用孔径约 100 nm 的针尖工作在照明模式, 透射信号被物镜收集并传送到 CCD, PMT 或 APD 检测器, 在 5 μ m \times 5 μ m 的范围下扫描了 100 \times 100 的点阵, 通过一次扫描得到形貌图像、用 PMT 得到透射近场图像以及用 APD 锁定 R6G 的 1 649 cm^{-1} 峰得到近场 SERS 图像, 如图 6 所示^[93]。从得到的结果中, 他们认为热点并非只存在于通常认为的纳米结构间隙或连接处^[94], 而是应该与在特定激发条件下的局域表面等离子体所处状态有关。他们从信号最强的热点的近场 SERS 谱图中得到了近 10^8 的增强因子, 比远场 SERS 增强因子大 3 个数量级。直接在衍射极限之下观测到热点为 SERS 机理的

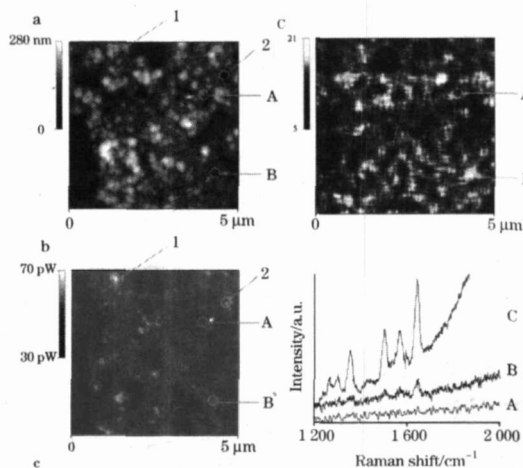


Fig 6 Simultaneous topographic and near-field optical images of a 5 μ m \times 5 μ m region of an R6G-adsorbed self-affine. (a) Topography. (b) Near-field optical image after signals passing through a supemotch filter. (c) Near-field optical image after signals passing through a spectrometer set at 1 649 cm^{-1} . (d) Near-field optical spectra of different spots^[94]

研究提供了直观的图像信息, 有助于研究远场拉曼无法解释的基础问题。文中的 SERS 热点强度实际包含了荧光的贡献, 因此并非完全反应拉曼强度的分布。

Deckert^[95] 等在蒸镀制备的银粗糙基底上对突起的银颗粒进行了线扫描, 发现得到的近场 SERS 增强因子小于远场 SERS, 并且突起颗粒顶部的近场 SERS 强度小于粒子两侧的。其后 Deckert^[96] 等利用近场 SERS 进行催化体系研究时发现只有在金属粒子附近区域才能得到 SERS 信号。

8.3 对 SERS 机理的研究

Okamoto^[97] 等最近发表的实验结果对人们理解 SERS 机理中电磁场机理的重要性提供了强有力的证据。他们将直径 100 nm 的金纳米粒子用硅烷组装在盖玻片上并在表面吸附 R6G 分子, 在 100 nm \times 100 nm 范围内少于 100 个分子。系统扫描移动步距 50 nm, 探针孔径约 100 nm, 输入光纤的激光能量小于 2 mW, 波长为 785 nm, 激光器可以工作在连续和脉冲模式用以分别得到拉曼信号和双光子光致发光 (TPPL) 信号。TPPL 信号由 APD 收集, 积分时间为 1 s; 拉曼信号由 CCD 收集。他们在扫描范围内找到两对近似垂直的纳米粒子对, 其间距约为 1~10 nm。通过改变激发光的偏振方向可以发现, 只有在偏振方向与粒子对方向平行的情况下, 才能得到两个粒子间的近场 SERS 信号, 其增强因子为 $10^0 \sim 10^{12}$ 。在 540 nm \times 540 nm 的范围内改变偏振方向的近

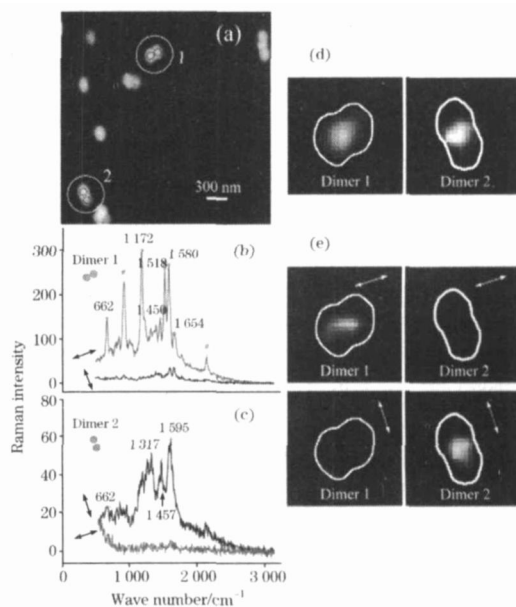


Fig 7 (a) Topography of aggregated and isolated gold nanoparticles. (b, c). (b) Near-field Raman spectra at dimers 1 and 2, respectively, taken at two different incident polarization directions (arrows). (d) Near-field Raman two-photon excitation images of dimers 1 and 2. (e) Near-field Raman images at dimer 1 and dimer 2 obtained for bands near 1 600 cm^{-1} . The images were measured at different incident polarization directions indicated. White lines in (d) and (e) indicate approximate shapes of the dimers. Image sizes are 540 nm \times 540 nm^[98]

场 SERS 图像进一步直观证实了近场 SERS 光谱的结果,如图 7 所示^[97]。此外,在 3 个排列成 120° 角的金粒子处,由近场 SERS 成像可以观察到,当偏振方向与 3 个粒子的对称轴平行时,每两个粒子间的增强都可以被分别观察到;当偏振方向与某两个粒子排列方向平行时则只能得到这两个粒子间的增强图像。Xu^[98] 等曾利用共焦拉曼证实多个纳米粒子体系的 SERS 增强显现出 SERS 强度和粒子排列同偏振方向的依赖性,Okamoto 的这些实验结果与 Xu 的结论一致,直观地证实了两个粒子间这种 SERS 增强随偏振方向的依赖性。这些实验结果证实了被激发的电磁场在两个粒子间高度局域化,并且沿局域场方向极化。粒子间的局域电磁场在 SERS 增强中扮演着实质性角色。

9 总结和展望

出于有孔探针近场拉曼光谱实现上的困难,发展十余年来长期偏重于方法学的研究。但是有孔探针近场拉曼光谱技术依然展示了其独特的能力,对于研究远近场光谱的差异^[79, 80]、在微观层面解释 SERS 机理^[97]、直观验证 SERS 热

点的分布^[71, 94, 95-97]、超越衍射极限分辨率下的化学成分分布研究^[69, 70, 88, 89]、对催化体系的研究^[96]、研究液-液界面水分子间相互作用^[82, 83]等方面有着无可替代的空间分辨率优势。此外,近场 SERS 可以得到 $10^8 \sim 10^{13}$ 的增强因子^[58, 93, 97],有的体系增强因子大于远场 SERS^[66, 93],甚至可以比常规 SERS 增强因子高 3 个数量级^[93]。对于远近场拉曼选律是否存在差异还有待进一步研究,Hallen 报道近场和远场拉曼光谱具有不同的选律^[79, 80],但是也有文献指出近场和远场拉曼光谱没有显示出拉曼选律的差异^[7, 45, 63]。

近场光学技术是扫描探针技术中唯一使用可见光作为检测探针的技术,人们借助这个工具得以对衍射极限之下的物质结构进行光谱学分析。随着针尖制备技术的不断进步和检测器灵敏度的提升,有望进一步借助亚波长尺度下的拉曼光谱对一些问题进行细致的观察和分析,比如进一步研究 SERS 增强机理和热点分布、研究隐失场传播可能带来的特殊光谱学性质、微区分析细胞的精细化学成分等等。随着时间的推移,近场拉曼光谱及成像技术必然在更多研究领域得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Abbe E. Arch. Mikrosk. Anat., 1873, 9: 413.
- [2] ZHANG Shu-lin(张树霖). Near-Field Scanning Optical Microscopy and Its Application(近场光学显微镜及其应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2000. 259.
- [3] ZHU Xing(朱 星). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 1996, 4(4): 7.
- [4] Chen Y. Ccast+W L Workshop SERIES, 1996, 64: 1.
- [5] ZHANG Shu-lin, ZU Xiao-min(张树霖, 祖晓敏). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 1996, 4(4): 9.
- [6] WANG Yang, WU Xiao-bin, WANG Jia, et al(王 阳, 吴晓斌, 王 佳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1253.
- [7] Zavalin A, Cricenti A, Generosi R, et al. Applied Physics Letters, 2006, 88(13): 133126/1.
- [8] Synge E H. Philosophical Magazine, 1928, 6: 356.
- [9] Ash E A, Nicholls G. Nature, 1972, 237(5357): 510.
- [10] Pohl D W, Denk W, Lanz M. Applied Physics Letters, 1984, 44(7): 651.
- [11] Lewis A, Isaacson M, Harootunian A, et al. Ultramicroscopy, 1984, 13(3): 227.
- [12] Reddick R C, Warmack R J, Ferrell T L. Physical Review B, 1989, 39(1): 767.
- [13] Betzig E, Chichester R J. Science, 1993, 262(5138): 1422.
- [14] Blatchford J W, Gustafson T L, Epstein A J, et al. Physical Review B, 1996, 54(6): R3683.
- [15] Ade H, Toledo-Crow R, Vaez-Iravani M, et al. Langmuir, 1996, 12(2): 231.
- [16] Hwang J, Tam m L K, Bohm C, et al. Science, 1995, 270(5236): 610.
- [17] Moers M H, Kalle W H, Ruiter A G, et al. Journal of Microscopy, 1996, 182(Pt 1): 40.
- [18] Enderle T, Ha T, Ogletree D F, et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1997, 94(2): 520.
- [19] Ha T, Enderle T, Chemla D S, et al. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1996, 2(4): 1115.
- [20] Micheletto R, Denyer M, Scholl M, et al. Applied Optics, 1999, 38(31): 6648.
- [21] Wiederrecht G P. European Physical Journal: Applied Physics, 2004, 28(1): 3.
- [22] Krenn J R, Lamprecht B, Ditlbacher H, et al. Europhysics Letters, 2002, 60(5): 663.
- [23] Lee H W, Kim Y M, Jeon D J, et al. Optical Materials, 2003, 21(1-3): 289.
- [24] Kawata S, Ohtsu M, Irie M, et al. Nano-Optics. Germany: Springer, 2002. 321.
- [25] Tseng A A. Optics and Laser Technology, 2007, 39(3): 514.
- [26] Ohtsu M. Editor, Near-Field Nano/Atom Optics and Technology, 1998. 302.
- [27] Anderson M S, Pike W T. Review of Scientific Instruments, 2002, 73(3, Pt. 1): 1198.

- [28] Kossakovski D A, O'Connor S D, Widmer M, et al. *Ultramicroscopy*, 1998, 71(1-4): 111.
- [29] Kawata S. *Topics in Applied Physics*, 2001, 81: 15.
- [30] Kim J, Song K B. *Micron*, 2007, 38(4): 409.
- [31] Novotny L, Hecht B, Pohl D W. *Ultramicroscopy*, 1998, 71(1-4): 341.
- [32] Karrai K, Grober R D. *Applied Physics Letters*, 1995, 66(14): 1842.
- [33] Zhu X, Huang G S, Zhou H T, et al. *Solid State Communications*, 1996, 98(7): 661.
- [34] Ruiter A G T, Veerman J A, van der Werf K O, et al. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(1): 28.
- [35] Abraham M, Ehrfeld W, Lacher M, et al. *Ultramicroscopy*, 1998, 71(1-4): 93.
- [36] Betzig E, Trautman J K, Harris T D, et al. *Science*, 1991, 251(5000): 1468.
- [37] Turner D R, U. S. Patent, 4469554, 1983.
- [38] De Serio M, Zenobi R, Deckert V, U. S. Patent, 2003.
- [39] Dunn R C. *Chemical Reviews*, 1999, 99(10): 2891.
- [40] Mulin D, Courjon D, Malugani J P, et al. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(4): 437.
- [41] Bouhelier A, Huser T, Tamaru H, et al. *Physical Review B*, 2001, 63(15): 155404/1.
- [42] Saiki T, Matsuda K. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(19): 2773.
- [43] Betzig E, Trautman J K. *Science*, 1992, 257(5067): 189.
- [44] Novotny L, Pohl D W, Hecht B. *Optics Letters*, 1995, 20(9): 970.
- [45] Emory S R, Nie S. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(14): 2631.
- [46] Silva T J, Schultz S. *Proceedings of SPIE-the International Society for Optical Engineering*, 1993, 1855: 180.
- [47] Dickmann K, Jersch J, Demming F, et al. *Photonics Spectra*, 1996, 30(9): 80.
- [48] Kaupp G, Herrmann A, Haak M. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1999, 12(11): 797.
- [49] Song K B, Kim J, Park K H. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, 2002, 41(3B): 1724.
- [50] Song K B, Kim E K, Lee S Q, et al. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, 2003, 42(7A): 4353.
- [51] Ruiter A G T, Moers M H P, Jalocha A, et al. *Ultramicroscopy*, 1995, 61(1-4): 139.
- [52] van Hulst N F, Moers M H P, Noordman O F J, et al. *Applied Physics Letters*, 1993, 62(5): 461.
- [53] Minh P N, Ono T, Esashi M. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(26): 4076.
- [54] Minh P N, Ono T, Esashi M. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(8): 3111.
- [55] Yatsui T, Itsumi K, Kourogi M, et al. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(13): 2257.
- [56] Pettinger B. *Topics in Applied Physics*, 2006, 103: 217.
- [57] Novotny L, Stranick S J. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2006, 57: 303.
- [58] Zeisel D, Deckert V, Zenobi R, et al. *Chemical Physics Letters*, 1998, 283(5,6): 381.
- [59] Hallen H D, Jahncke C L. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2003, 34(9): 655.
- [60] Taubner T, Hillenbrand R, Keilmann F. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(21): 5064.
- [61] Staehelin M, Bopp M A, Tarrach G, et al. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(19): 2603.
- [62] Webster S, Smith D A, Batchelder D N. *Vibrational Spectroscopy*, 1998, 18(1): 51.
- [63] Zeisel D, Dutoit B, Deckert V, et al. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(4): 749.
- [64] La Rosa A H, Yakobson B I, Hallen H D. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(18): 2597.
- [65] Kavaldjiev D I, Toledo-Crow R, Vaezi-iravani M. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(19): 2771.
- [66] Smith D A, Webster S, Ayad M, et al. *Ultramicroscopy*, 1995, 61(1-4): 247.
- [67] Van Duyne R P, Hulteen J C, Treichel D A. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 99(3): 2101.
- [68] Tsai D P, Othonos A, Moskovits M, et al. *Applied Physics Letters*, 1994, 64(14): 1768.
- [69] Jahncke C L, Paesler M A, Hallen H D. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(17): 2483.
- [70] Jahncke C L, Hallen H D, Paesler M A. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1996, 27(8): 579.
- [71] Deckert V, Zeisel D, Zenobi R, et al. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(13): 2646.
- [72] Paesler M A, Moyer P J, Jahncke C J, et al. *Physical Review B*, 1990, 42(10): 6750.
- [73] Ferrell T L, Sharp S L, Warmack R J. *Ultramicroscopy*, 1992, 42-44(Pt. A): 408.
- [74] Sharp S L, Warmack R J, Goudonnet J P, et al. *Accounts of Chemical Research*, 1993, 26(7): 377.
- [75] Futamata M, Borthen P, Thomassen J, et al. *Applied Spectroscopy*, 1994, 48(2): 252.
- [76] Grausem J, Humbert B, Burneau A, et al. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(13): 1671.
- [77] Grausem J, Humbert B, Spajer M, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1999, 30(9): 833.
- [78] Humbert B, Grausem J, Spajer M, et al. *Chimie Nouvelle*, 1999, 17(66): 2023.
- [79] Ayars E J, Hallen H D. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(26): 3911.
- [80] Ayars E J, Hallen H D, Jahncke C L. *Physical Review Letters*, 2000, 85(19): 4180.
- [81] Zhu S, Yu A W, Hawley D, et al. *American Journal of Physics*, 1986, 54(7): 601.

- [82] De Serio M, Bader A N, Heule M, et al. *Chemical Physics Letters*, 2003, 380(1, 2): 47.
- [83] De Serio M, Mohapatra H, Zenobi R, et al. *Chemical Physics Letters*, 2006, 417(4-6): 452.
- [84] Rasmussen A, Deckert V. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(1): 165.
- [85] Scatena L F, Brown M G, Richmond G L. *Science*, 2001, 292(5518): 908.
- [86] Sakai A, Sasaki N, Tamate T, et al. *Ferroelectrics*, 2003, 284: 15.
- [87] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667.
- [88] Gucciardi P G, Trusso S, Vasi C, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(12): 2747.
- [89] Gucciardi P G, Trusso S, Vasi C, et al. *Applied Optics*, 2003, 42(15): 2724.
- [90] Webster S, Batchelder D N, Smith D A. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(12): 1478.
- [91] Webster S, Smith D A, Batchelder D N, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 102(1-3): 1425.
- [92] Anger P, Feltz A, Berghaus T, et al. *Journal of microscopy*, 2003, 209(Pt 3): 162.
- [93] Zhang P, Smith S, Rumbles G, et al. *Langmuir*, 2005, 21(2): 520.
- [94] Albano E V, Daiser S, Ertl G, et al. *Physical Review Letters*, 1983, 51(25): 2314.
- [95] Stockle R M, Deckert V, Fokas C, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2000, 22(1-2): 39.
- [96] Fokas C, Deckert V. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(2): 192.
- [97] Imura K, Okamoto H, Hossain M K, et al. *Nano Letters*, 2006, 6(10): 2173.
- [98] Xu H, Kaell M. *ChemPhysChem*, 2003, 4(9): 1001.

Development of Aperture Probe Near-Field Raman Spectroscopy and Microscopy

JIANG Yang, REN Bin, TIAN Zhong-qun*

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract The appearance of near-field Raman spectroscopy that is based on aperture probe scanning near-field optical microscopy makes the resolution of Raman spectroscopy beyond the optical diffraction limitation. It provided a powerful tool to probe chemical information of sample on subwavelength scale. The present article illustrates the influence of probe character on near-field Raman spectroscopy. Furthermore, the development over ten years in chemical resolution imaging on nanoscale, special properties of liquid-liquid interface, exploring SERS mechanism and observing hotspots beneath subwavelength scale etc. were introduced in detail.

Keywords Scanning near-field optical microscopy; Near-field Raman spectroscopy; Near-field Raman microscopy; Surface enhanced Raman spectroscopy

(Received Jun. 10, 2007; accepted Oct. 2, 2007)

* Corresponding author