

# 基于扫描探针显微镜的近场超空间 分辨指纹光谱技术研究现状

杨忠波<sup>1</sup>, 王化斌<sup>1\*</sup>, 彭晓昱<sup>1</sup>, 施长城<sup>1</sup>, 夏良平<sup>1</sup>, 汤明杰<sup>1</sup>,  
常天英<sup>1,2</sup>, 魏东山<sup>1</sup>, 杜春雷<sup>1</sup>, 崔洪亮<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院 重庆市跨尺度制造技术重点实验室, 重庆 400714;  
2. 吉林大学 仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130061)

**摘要:** 基于扫描探针显微镜的近场超空间分辨指纹光谱技术在分子识别及组分鉴别方面具有极大的应用前景. 扫描探针显微技术与不同的光谱联合使用, 发展出了不同的具有纳米级分辨的指纹光谱技术, 其中包括针尖增强拉曼散射光谱技术、纳米级分辨率的傅里叶变换红外光谱技术及散射式的扫描近场太赫兹光谱技术. 这三种散射式的扫描近场光学显微技术在实现方式上有所不同, 在近场指纹识别方面可以相互补充. 该综述主要对三种近场超空间分辨指纹光谱技术的特点进行了深入地分析和比较, 并且对这三种技术的研究现状及应用进行了总结.

**关键词:** 分子指纹识别; 针尖增强拉曼散射; 纳米级分辨率的傅里叶变换红外光谱; 散射式的扫描近场太赫兹光谱; 生物医学

中图分类号: O657.33 文献标识码: A

## Recent progress in scanning probe microscope based super-resolution near-field fingerprint microscopy

YANG Zhong-Bo<sup>1</sup>, WANG Hua-Bin<sup>1\*</sup>, PENG Xiao-Yu<sup>1</sup>, SHI Chang-Cheng<sup>1</sup>, XIA Liang-Ping<sup>1</sup>,  
TANG Ming-Jie<sup>1</sup>, CHANG Tian-Ying<sup>1,2</sup>, WEI Dong-Shan<sup>1</sup>, DU Chun-Lei<sup>1</sup>, CUI Hong-Liang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Multiscale Manufacturing Technology of Chongqing, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;  
2. College of Instrumentation Science and Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China)

**Abstract:** Scanning probe microscope (SPM) based super-resolution near-field fingerprint microscopy is a promising technique for detecting molecular structures and identifying the composition of materials on the nanometer scale. In recent years, tip-enhanced Raman scattering, Fourier-transform infrared nanospectroscopy and scattering-type scanning near-field terahertz spectroscopy have been developed based on the combination of Raman scattering spectroscopy, infrared absorption spectroscopy and terahertz spectroscopy with a SPM, respectively. These scattering-type scanning near-field optical microscopy techniques are realized by using different experimental setups and can provide different but complementary information on the structure or components of materials. In this review, the characteristics of the above three techniques are examined and compared in depth, and the applications and recent progresses of them are also summarized concisely.

**Key words:** molecule fingerprint identification, TERS, Nano-FTIR, S-SNTS, biomedicine

**PACS:** 68.37.Uv, 78.30.-j

收稿日期: 2015-02-10, 修回日期: 2015-03-20

Received date: 2015-02-10, revised date: 2015-03-20

基金项目: 重庆市基础前沿项目 (cstc2013jcyjC00001); 中国科学院仪器装备项目 (生物大分子太赫兹成像光谱仪研制); 国家青年科学基金项目 (21407145); 重庆市应用开发项目 (cstc2013yykfC00007); 国家重点基础研究发展计划项目 (973 计划) (2015CB755401)

Foundation items: Supported by the Fundamental & Advanced Research Project of Chongqing (cstc2013jcyjC00001), Scientific Equipment Research Project of Chinese Academy of Sciences (Development of THz Imaging Spectrometer for Biomacromolecules), National Science Foundation for Young Scientists of China (21407145), Application Development Project of Chongqing (cstc2013yykfC00007), National Program on Key Basic Research Project of China (973 Program) (2015CB755401)

作者简介 (Biography): 杨忠波 (1989-), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要从事近场太赫兹光学研究.

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: wanghuabin@cigit.ac.cn

## 引言

扫描探针显微镜 (Scanning Probe Microscopy, SPM) 主要包括扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 和原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM). 自 1981 年<sup>[1]</sup> 第一台扫描隧道显微镜和 1986 年<sup>[2]</sup> 第一台原子力显微镜相继问世以来, SPM 已经被广泛应用于导体、半导体、绝缘体材料的形貌、表面力学、电学、磁学表征, 纳米操控和生命科学等方面<sup>[3-5]</sup>. 虽然 SPM 能对样品进行原子级分辨率的形貌成像, 但是它通常不具备识别分子化学特征的能力.

分子的化学特征识别可以从分子的振动、转动能级的角度来考虑. 不同分子具有不同的振动和转动模式, 因此, 不同分子在拉曼散射光谱、红外吸收光谱和太赫兹光谱中具有不同的特征峰位. 由于上述原因, 这三种光谱技术作为无标记的分析手段在分子化学特征 (分子指纹) 识别方面具有极大的应用前景<sup>[6]</sup>. 从量子力学的跃迁选择可以知道, 分子的不同振动模式的拉曼和红外活性不同. 当分子振动时, 若分子的偶极矩发生变化, 则该振动是红外活性的, 即该振动模式能反映在红外吸收光谱中; 振动时若分子的极化率发生变化, 则该振动是拉曼活性的, 即该振动模式能反映在拉曼散射光谱中; 若二者都发生变化, 则该分子同时具有拉曼和红外活性. 太赫兹 (Terahertz, THz) 光谱是红外吸收光谱在长波方向的延伸, 许多爆炸物的分子振动、转动能级<sup>[7]</sup>, 半导体的自由载流子响应, 生物大分子的集体振动模式、氢键等弱相互作用等都是处于太赫兹波段. 因此, 在不同应用方面拉曼散射光谱、红外吸收光谱和太赫兹光谱具有不同的优势, 三者结合可以从更宽的指纹频谱范围和不同的方面来对物质进行指纹识别和化学成分解析.

由于传统的指纹光谱识别技术都是基于光学透镜组, 成像及检测的光学空间分辨率受光学衍射极限的限制, 因而最佳空间分辨率约为入射波长的一半. 比如: 可见光波段的最佳光学空间分辨率约为 200 nm, 中红外波段的分辨率约为 5  $\mu\text{m}$ , 太赫兹波段的分辨率约为 100  $\mu\text{m}$ , 从而极大地限制在物质微量检测、纳米级成分识别、纳米级半导体器件及纳米级生物大分子成像检测等方面的应用. 因此, 突破传统光学衍射极限, 实现亚波长空间分辨率成像及组分检测是指纹光谱识别技术和生命科学领域亟待解

决的问题. 原则上基于亚波长小孔来限制光源大小的方法或者利用亚波长小孔在远小于激发波长的距离内接收带有样品特征的倏逝波信号的透射式扫描近场光学显微技术也能实现亚波长分辨率的成像, 然而由于亚波长小孔的低透过率及低频滤波性质使得该技术在实验上获得的光学分辨率约为  $\lambda/10$ <sup>[8-10]</sup>, 不能对物质进行有效地指纹识别.

到目前为止, 所有具有纳米级空间分辨率的光谱学成像技术都是基于散射式的扫描近场光学显微镜 (Scattering-type Scanning Near-field Optical Microscopy, S-SNOM) 来实现的. 基于 S-SNOM 的纳米级空间分辨率的指纹光谱技术是将 SPM 与指纹光谱识别技术有效的结合起来, 在对材料表面进行纳米级分辨率形貌成像的同时突破传统光学衍射极限获取物质纳米级光学空间分辨率的指纹光谱. 根据所联用的指纹光谱技术的不同, 目前主要有三种基于 SPM 的超空间分辨指纹光谱技术: SPM 与拉曼光谱仪联用的针尖增强拉曼散射 (Tip-enhanced Raman Scattering, TERS) 光谱技术, 目前最佳的光学空间分辨率可达 0.5 nm<sup>[11]</sup>; SPM 与傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 联用的纳米级分辨率的傅里叶变换红外光谱 (Fourier-transform Infrared Nanospectroscopy, Nano-FTIR) 技术, 典型的光学空间分辨率约为 20 nm<sup>[12]</sup>; SPM 与太赫兹光谱技术联用的散射式的近场太赫兹光谱 (Scattering-type Scanning Near-field THz Spectroscopy, S-SNTS) 技术, 目前最佳光学空间分辨率为 40 nm<sup>[13]</sup>. TERS、Nano-FTIR 与 S-SNTS 三种技术的基本原理类似, 都是依赖于探测在金属化探针针尖端形成的、与针尖曲率半径大小相当的纳米级增强光源与待测分子之间的相互作用, 来获得纳米级的光学空间分辨率. 但是, 这三种技术在所用的远场激发光源及相应的探测方式上有所不同.

这里以 TERS 技术为例子来介绍基于 SPM 的近场超空间分辨指纹光谱技术的基本原理. 如图 1 所示, 首先将 SPM 的金属化探针控制在离待测分子远小于激发波长的范围进行光栅式扫描, 随后将聚焦的光源照射在金属化探针的针尖端上, 金属化探针针尖将自由传播的光波耦合并局域到金属化探针针尖端, 形成与针尖曲率半径大小相当 (20 ~ 30 nm) 的, 沿针尖轴向方向 (指向待测分子) 呈指数衰减的局域增强电场. 只有处于该纳米级大小的增强光源下的待测分子才能与光波相互作用较强; 通

过远场来探测散射出来的光学信号,从中提取与探测分子相关的指纹光学信号.通过该方法可以同时得到与针尖曲率半径大小相当的超空间分辨率的指纹光谱成像和纳米级分辨率的 SPM 形貌成像.此时光学成像分辨率主要与入射光的入射方向、偏振状态、探针的材料、针尖的曲率半径、待测分子本身化学性质和基底材料等相关,不受入射光的波长限制,可以在紫外—可见—红外甚至太赫兹波段实现纳米级的光学空间分辨率.

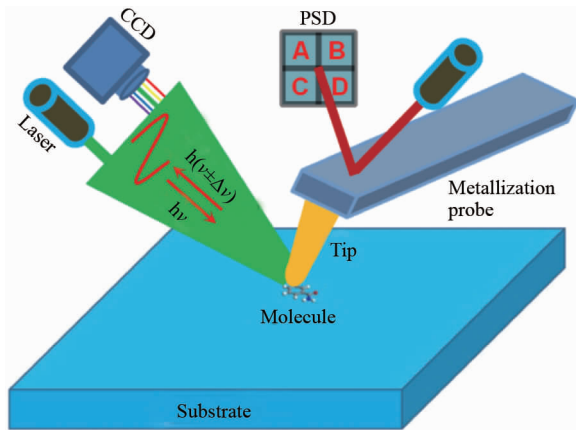


图 1 基于 AFM 的侧向照明模式下的 TERS 装置简图.当单色性好(频率为  $\nu$ )的激光光侧向照射金属化探针针尖尖端时,会在探针的针尖尖端产生与针尖曲率半径大小相当的局域增强电场,因此处于针尖尖端下的待测分子的拉曼散射信号( $\nu \pm \Delta\nu$ )相比于远场作用下,会呈数量级增强.通过光栅对散射光进行分光及电荷耦合元件(Charge Coupled Device, CCD)对分光后各谱线的强度进行探测就可以获得待测分子的针尖增强拉曼散射光谱.借助位敏探测器(Position Sensitive Detector, PSD)实现对微悬臂下针尖尖端与样品之间的微小作用力进行读取及放大,压电扫描管可以在纳米尺度内精确控制针尖尖端与待测分子之间的位置.因此,可以实现纳米级空间分辨率的近场指纹光谱和表面形貌成像

Fig. 1 The scheme of AFM based TERS technology with side illumination mode. Local enhancement of the electric field with the size correspond to the radius of curvature of tip is induced at the tip apex by side illuminating the probe tip with the monochromatic laser. Thus the Raman scattering signal of molecules under the tip apex will be enhanced by orders of magnitude than that in far field. The TERS spectra of molecules can be obtained by first grating the scattering light, and then detecting the intensity of each characteristic line by charge coupled device. The distance between the tip apex and samples can be precisely controlled by piezoelectric scanning tube with the feedback of the small force, which is read and amplified by position sensitive detector between them. As a result, the nanometer spatial resolution fingerprint spectra and topography of samples are obtained

论文首先将具体介绍金属化探针针尖的近场增强机制,随后分别重点阐述 TERS、Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术的基本原理及研究现状,以便于读者深入

了解基于散射式近场光学显微镜的三种超空间分辨指纹光谱技术的工作原理的异同、优缺点和应用前景.

## 1 金属化探针针尖在 S-SNOM 中的作用

金属化探针针尖尖端的局域化近场增强是探测近场信号的关键,如何在针尖尖端形成增强的局域化电场是实现超灵敏性及超空间分辨率指纹光谱成像必须解决的问题.金属化探针针尖在 S-SNOM 中可能存在以下三种近场增强效果<sup>[14]</sup>:(1)由于探针具有纳米级曲率半径的针尖,在曲率半径比较大的不同材料的交界处容易积累电荷(金属与空气界面),从而在纳米级的针尖尖端产生较强的电场(类似避雷针效应);(2)光学共振天线特性—当探针针尖的长度为入射波长的奇数倍时,可以将探针针尖看作是一个共振天线结构,可以产生对入射光的共振天线吸收,同时在天线两端(即针尖尖端)形成高达 2 个数量级的场增强;(3)金属的局域等离子体共振特性—金属在入射光的激发下会驱动金属内部自由电子集体振荡,当入射光波的频率与自由电子的集体振荡频率相同时会对入射光产生共振吸收和散射,从而在金属化探针的针尖尖端附近形成比入射光强 2~3 个数量级的局域化电场.以上三种增强效果中,探针针尖的类似避雷针效应不受入射光频率限制,可以通过减小针尖的曲率半径,在宽频范围内来提高针尖尖端附近的局域电场,因此在 TERS、Nano-FTIR、S-SNTS 技术中都有提高近场电场的效果.光学共振天线及金属的局域等离子体共振特性与探针针尖的形状、大小、材质等相关,并且都是针对某个特定波段,因此可以考虑在靠单色性好的激光激发的 TERS 技术中利用这两种增强机制.另外,激发光的偏振方向也是在针尖尖端获取局域化增强光场的关键.有研究者发现,当入射光的电矢量没有沿针尖轴向的分量时,无法有效激发针尖沿轴向方向的极化增强电场,因此无法探测到样品的近场信号<sup>[15]</sup>.

## 2 TERS 技术的基本原理及研究现状

拉曼散射光谱是 1928 年由印度科学家 Raman 在做液体散射实验发现的.其基本原理如图 2 左侧所示,当物质分子受到激发光照射时,分子会吸收光子从低能级被激发到能量较高的虚能级,由于虚能级极不稳定,分子会立即返回较低能级同时发射光子.如果在此过程中入射光和发射光的频率相同,则

为弹性散射,即瑞丽散射(图2中部);若入射光和散射光的频率不相同,则为非弹性散射,即拉曼散射. 散射光中频率小于入射光的谱线被称为斯托克斯线,频率大于入射光的谱线被称为反斯托克斯线. 拉曼散射强度比瑞丽散射小3~6个数量级,而瑞丽散射一般为入射光强度的 $10^{-3}$ ,因此拉曼散射约为入射光强度的 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ,如此低的信号给探测带来了极大的挑战,一度使得拉曼散射研究停滞不前. 直到20世纪60年代,单色性好、高能量、方向性强的激光器的出现,才使这一情况得以改变;1974年Fleischmann等人<sup>[16]</sup>在吡啶附着的粗糙银电极表面上获得了吡啶的增强拉曼散射信号;1977年Duyne等人<sup>[17]</sup>证实该增强信号来自于某种特殊的光学效应,称之为表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS),这些研究成果使得拉曼散射光谱在分子检测方面的应用重新受到重视.

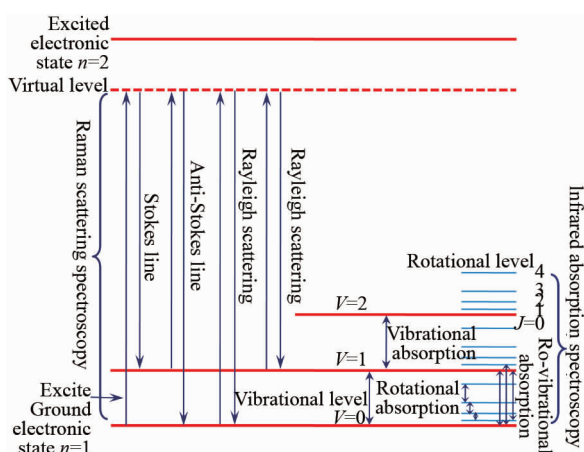


图2 分子能级及分子拉曼散射(图的左侧)、瑞丽散射(图的中部)、红外吸收(图的右侧)的能级跃迁示意图. 其中 $n, v, J$ 分别为分子的电子能级,振动能级和转动能级的量子数  
Fig. 2 The diagram of molecular energy level and energy level transition of Raman scattering (left), Rayleigh scattering (middle) and infrared absorption (right) spectra.  $n, v, J$  are the quantum number of electronics, vibrational and rotational level of molecules, respectively

2000年Anderson, Hayazawa, Stockle, Pettinger等人<sup>[18]</sup>所在的四个小组几乎同时报道了利用SPM和拉曼光谱仪联合,实现了TERS技术,得到了小于50 nm的光学空间分辨率. TERS的基本原理可参见图1,在金属探针扫描过程中,针尖尖端的、与针尖曲率半径大小相当的纳米级局域化增强电场相当于“热点”,使得只有处于该热点下的少数待测分子的拉曼散射信号能够被增强,从而才能被有效的探测到,可以获得与针尖尖端大小相当的光学分辨率.

TERS技术能直接对单晶基底上的样品进行探测,无需表面较为粗糙的SERS基底. TERS是基于SPM技术,能对待测物质实现纳米级精确定位,同时能将激光牢牢地聚焦在针尖尖端,因此消除了传统远场SERS成像中的对比度与样品表面的高度起伏相关以及金属纳米结构与激光腰斑位置不匹配等因素的影响,进而可以提高探测的灵敏性和可重复性. 分子的拉曼散射信号强度与其所处电场强度的四次方成正比,且针尖尖端局域增强电场随着离针尖尖端距离的增加呈指数衰减,因此TERS技术一般都是基于AFM的接触模式(Contact Mode)或者STM的恒电流模式(Constant-current Mode). AFM的轻敲模式(Tapping Mode)的振幅一般为几十纳米,有研究者发现即使振幅小于5 nm也无法获得增强拉曼散射信号<sup>[19]</sup>.

根据探针针尖与激发光束的相对位置,在TERS技术中目前有三种照明模式<sup>[20]</sup>:激发光源从探针下方照射到针尖尖端上的底部照明模式(Bottom Illumination Mode)、激发光源从探针侧面以一定角度照射到针尖尖端上的侧向照明模式(Side Illumination Mode)及激发光源从探针顶部照射到针尖尖端上的顶部照明模式(Top Illumination Mode). 根据所用聚焦照射附件的不同,顶部照明模式也分为基于抛物镜的顶部照明模式和基于透镜的顶部照明模式. 最初的TERS技术都是基于底部照明模式,只能研究透明样品,同时由于激发光源在探针针尖轴向没有电场分量,因此不能有效激发针尖轴向方向的局域化电场,所以探测到的TERS信号较弱. 后续出现的侧向照明模式和顶部照明模式都适用于对不透明样品的研究,然而也各有优缺点. 侧向照明模式能有效激发针尖轴向局域化电场,然而为了避免TERS探测中物镜与SPM相关部件的接触,所用物镜的数值孔径较小,因此无法有效地收集拉曼散射信号. 基于抛物镜的顶部照明模式也能激发针尖轴向局域化电场,但要实现激光与针尖尖端的精确对准需要耗费较长的时间. 在基于透镜的顶部照明模式中,可以使用高数值孔径的物镜来有效收集拉曼散射信号,从而减少了背景噪音,但是却不能有效地激发针尖轴向电场,降低了TERS成像的灵敏度.

为了提高TERS技术的信号增强水平及探测信号的重复性,2007年Pettinger等人<sup>[21]</sup>发展了工作在超高真空环境下(Ultrahigh Vacuum, UHV)的TERS技术,使得容易氧化但是在可见光波段SERS性能最好的银探针可以作为近场增强探针. 在超高真空



环境中可以极大地减小待测分子的光漂白和防止银探针针尖的氧化,进而提高测试结果的重复性.他们使用该装置对单晶 Au(111) 基底上的 Brillant Cresyl Blue(BCB) 分子进行 TERS 测试,获得约为  $10^6$  的拉曼增强因子. UHV-TERS 技术在随后得到了飞速发展. 2012 年徐红星课题组<sup>[22]</sup> 用自制的 UHV-TERS 设备,通过对化学反应中分子的拉曼散射特征峰强度及峰位变化的监视,原位观测了由针尖尖端与基底构成的纳米级腔体内的强局域等离子体场驱动的 4-nitrobenzenethiol (4NBT) 二聚成 Dimercaptoazobenzene(DMAB) 的化学反应. 2013 年,董振超课题组<sup>[11]</sup> 在超高真空 ( $\sim 10^{-10}$  torr) 及低温 (80 K) 环境下,通过调节 STM 探针针尖尖端与基底之间的纳米级腔体的宽频等离子共振频段,在低的激光功率激发下,对卟啉分子实现了亚分子尺度的化学成像,其空间分辨率达到了 0.5 nm. 如图 3 (a) 所示,他们对在单晶 Ag(111) 基底上的单个卟啉分子不同位置的 TERS 光谱进行了研究,在分子外部的花瓣状 (红色) 和中心中空 (蓝色) 部分 (图 3 (c) 右上角插图) 都能得到卟啉分子的拉曼散射特征峰,同时发现在花瓣状区域的特征峰的强度强于中心处. 如图 3 (b) 上列图所示,在对单个卟啉分子在不同拉曼散射特征峰波段的 TERS 成像中,得到当成像所用的波数小于  $1\ 210\text{ cm}^{-1}$  时,TERS 成像图中的四个花瓣状结构清晰可见且与中心处的明暗对比度较强,当成像所用波数大于  $1\ 210\text{ cm}^{-1}$  时,四个花瓣状结构变得模糊且与中心部分的成像对比度下降. 这是由于低波数的振动模式主要分布于花瓣状区域,而高波数振动模式则主要分布在卟啉分子中心,与理论模拟情况一致. 为了比较 TERS 成像与 STM 成像的分辨率 (图 3 (c) 和(d)),他们分别对单个卟啉分子进行了 TERS 和 STM 成像,都获得了小于 1 nm 的分辨率. TERS 能对单个分子内的化学特性进行成像,估计其 TERS 的光学成像分辨率为 0.5 nm. 是迄今为止光学空间分辨率最高的光谱学成像. 目前 Chen 等人<sup>[23]</sup> 在常温常压的环境中对碳纳米管成像也获得了 1.7 nm 的超高光学空间分辨率.

由于纯水对紫外—可见—近红外波段的光几乎是透明的,而且 TERS 技术的激发光源和待测分子散射出的相对于入射光有一定频率移动的拉曼信号也处于紫外—可见—近红外波段,而且 AFM 也能工作在水环境下,所以基于 AFM 的 TERS 技术可以很容易的实现液体环境下 TERS 光谱测试,表现出了在生物科学领域中能对处在生理环境下的生物体系

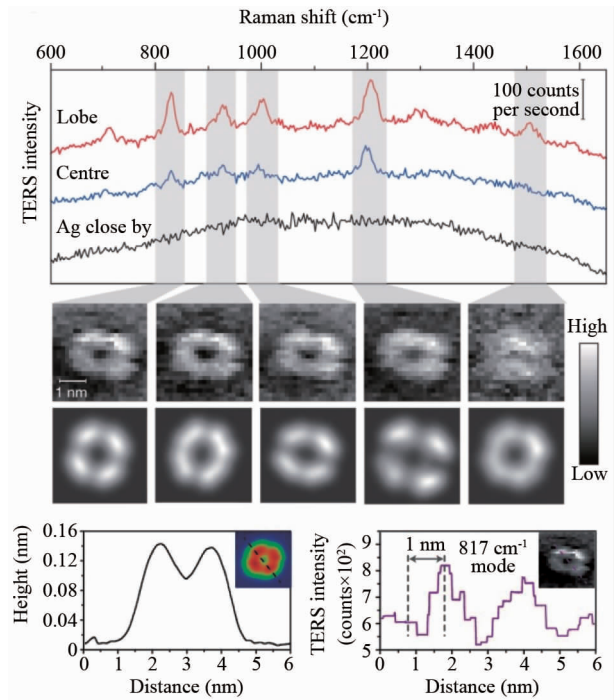


图3 Ag(111)基底上的单个卟啉分子的 TERS 成像. (a) 红色和蓝色的光谱分别为平躺在单晶 Ag(111) 基底上的单个卟啉分子在花瓣状区域和中心处的 TERS 光谱,黑色光谱为单晶 Ag 基底的 TERS 光谱. (b) 上图为实验获得的单个卟啉分子在不同拉曼散射特征谱段的 TERS 成像,下图为理论模拟的相应波段的 TERS 成像图. (c) STM 对单个卟啉分子成像的高度特性图. (d) 与右上角插图虚线对应的单个卟啉分子在  $817\text{ cm}^{-1}$  (对  $800\sim 852\text{ cm}^{-1}$  频段进行积分) 特征峰位的 TERS 强度特性图. 图片来自文献 11, reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature], copyright(2013)

Fig. 3 TERS mapping of a single H2TBPP molecule on Ag(111). (a) Representative single-molecule TERS spectra on the lobe (red) and centre (blue) of a flat-lying molecule on Ag(111). The TERS spectrum on the bare Ag about 1nm away from the molecule is also shown in black. (b) The top panels show experimental TERS mapping of a single molecule for different Raman peaks. The bottom panels show the theoretical simulation of the TERS mapping. (c) Height profile of a line trace in the inset STM topograph. (d) TERS intensity profile of the same line trace for the inset Raman map associated with the  $817\text{ cm}^{-1}$  Raman peak, integrated over  $800\sim 852\text{ cm}^{-1}$ . Adopted from reference 11, reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature], copyright (2013)

进行实时光谱观测的巨大潜力. 2013 年 Nakata 等人<sup>[24]</sup> 用 W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag 探针,在水环境下对 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DPPC) 及 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DOPC) 两种不同的磷脂双分子层中尺寸小于 100 nm 的脂质及膜蛋白等组成单元的结构变化及流动性进行了原位实时观测,通过观测特定基团的 TERS 峰位及其强度随测试时间的变化,发现处于层状-液晶态的 DOPC 双分子层的结构及构象发生着连续的变化,而处于

层状-凝胶态的 DPPC 双分子层的结构在 30 nm 的尺度范围内是均一的。

### 3 Nano-FTIR 技术的基本原理及研究现状

#### 3.1 Nano-FTIR 基本理论

如图 2 右侧所示,红外吸收光谱是指待测样品中分子在连续波长的红外光源照明下会吸收某些特定谱线的光子使得分子从能量较低振动能级跃迁到较高振动能级-振动吸收(中红外区域,波长范围为 2.5 ~ 25  $\mu\text{m}$ ,对应的波数范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ );分子也有可能吸收光子从较低转动能级跃迁到较高转动能级-转动吸收,由于转动能级的间隔比振动能级小,转动吸收光谱一般体现在远红外区域(波长范围为 25 ~ 300  $\mu\text{m}$ ,对应的波数范围为 33.3 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ).然而在振动跃迁中总是伴随着转动跃迁,因此在红外吸收光谱中的谱线一般为振转吸收光谱.红外吸收光谱为线性吸收,信号增强因子与分子所处电场强度的平方成正比( $\propto E^2$ ),也可以利用基于贵金属材料的微纳结构的可调局域表面等离子体特性来对吸附在贵金属表面的分子的红外吸收截面(单位面积上单个分子对入射光的吸收几率)实现增强.1980 年 Hartstein 等人<sup>[25]</sup>利用金、银岛状薄膜获得了分子的表面增强红外吸收光谱(Surface Enhanced Infrared Absorption, SEIRA).目前基于十字天线等金属结构的增强因子已达到  $10^4 \sim 10^5$ <sup>[26]</sup>.传统的 FTIR 光谱仪在中红外波段的空间分辨率一般在微米量级,远远不能满足对纳米级大小的物体进行指纹光谱识别.

目前,将 S-SNOM 技术与 FTIR 光谱仪相结合的 Nano-FTIR 技术已经实现了对纳米级大小物质的指纹探测<sup>[27]</sup>.Nano-FTIR 的基本原理和 TERS 技术有一定相似性,只是在 Nano-FTIR 中激发光源通常为宽频的热辐射源,探测器一般则为 Mercury Cadmium Tellurium(MCT)探测器,而在 TERS 中激发光源为单色的激光,探测器一般为 CCD.在 TERS 技术中可以利用光栅等衍射元件将带有样品特征指纹信息不同频率的光波分开,再通过 CCD 等元件测量不同频率光波的强度信息来获得样品的增强拉曼散射光谱.而由于在 Nano-FTIR 测试中,入射光和散射光的频率相同,探测器探测的是同频的散射光的强度总和,从金属化探针悬臂、针尖锥形主体散射出来的强的背景信号占据了探测器探测到的主要信号,而从探针针尖尖端散射出来的弱的近场信号就湮没在背景信号中,因此必须对散射的近场信号的光强进行

调制来提取近场信息.由于针尖尖端的局域电场与样品的相互作用远大于探针锥形主体等其他部分,当针尖在  $z$  方向以一个固定的机械振动频率  $\Omega$  振动时,会对针尖尖端散射出来的近场信号的强度进行周期调制,此时从金属化探针悬臂、针尖锥形主体散射出来的背景信号未受调制(直流部分),最终对所探测到的信号在该振动调制频率  $\Omega$  或者高次谐波  $n\Omega$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) 进行锁相放大处理就可以用电子学方法实现对未受调制的直流背景信号进行剔除,从而获得空间分辨率与探针针尖曲率半径相当的纯近场指纹光谱信号,该信号与待测样品的介电特性密切相关,基于此方法可以获得样品的特征指纹光谱.因为在 Nano-FTIR 技术中需要探针以频率  $\Omega$  振动,一般将具有轻敲模式的 AFM 与 FTIR 光谱仪进行联用,探针多为金属化的商用 AFM 探针.

Keilmann 领导的小组在 Nano-FTIR 方面做出了重要的工作,实现了许多技术突破并且提出了相应的近场基本理论,定量阐释了探测到的散射信号与待测样品的介电特性之间的关系<sup>[28]</sup>.在他们的理论中,对针尖-样品耦合体系进行了合理近似.如图 4 所示,由于探针针尖最尖端部分与样品的相互作用远大于针尖锥形主体部分与样品的相互作用,可以将探针针尖看作是一个靠近针尖尖端的复介电常数为  $\epsilon_t$ ,半径为  $a$  的金属极化小球;同时假设复介电常数为  $\epsilon_s$  的待测样品占据了下半平面,并且在下半平面只由小球的极化电场极化.因此,可以得到针尖-样品耦合复杂体系的有效极化率为:

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha(1 + \beta) / \{1 - \alpha\beta[16\pi(a+z)^3]\} \quad (1)$$

$$\alpha = 4\pi a^3(\epsilon_t - 1) / (\epsilon_t + 2) \quad (2)$$

$$\beta = (\epsilon_s - 1) / (\epsilon_s + 1) \quad (3)$$

式中  $z$  为针尖尖端离样品的距离, $\alpha$  为金属球的极化率, $\beta$  为样品的介电响应函数.所以收集到的样品散射信号:

$$I_s = \alpha_{\text{eff}}^2 I_i \quad (I_i \text{ 为入射光光强}) \quad (4)$$

根据公式(1)可知有效极化率  $\alpha_{\text{eff}}$  与针尖尖端离样品的距离  $z$  呈非线性变化,由于  $z$  随着时间呈周期变化(探针以频率  $\Omega$  振动),根据傅里叶级数展开,可知受周期调制的散射信号由频率为  $\Omega$  的信号和高次谐波  $n\Omega$  信号组成,因此可以通过对机械振动调制频率  $\Omega$  或者高次谐波  $n\Omega$  进行解调和放大获得纯的近场信号.从公式(1)、(2)、(3)、(4)中可以知道在针尖曲率半径  $a$  及材质  $\epsilon_t$ 、针尖尖端与样品的距离  $z$  确定的情况下,探测到的从针尖尖端散射出来的近场样品信号只与待测样品本身的介电特性

$\epsilon_s$  相关. 因为  $\epsilon_t, \epsilon_s$  都为复数, 所以有效极化率也为复数且可以表示为  $\alpha_{\text{eff}} = s e^{i\varphi}$ , 式中  $s$  代表的物理意义为散射光的相对幅度大小,  $\varphi$  为入射光与散射光的相位差, 同时  $\epsilon_s$  为波长的函数, 所以不同的待测样品可以在不同波段得到不同的散射强度及近场相位信息, 一般  $s_{\text{声子}} \gg s_{\text{金属}} > s_{\text{半导体}} > s_{\text{有机物}}$ <sup>[29]</sup>. 在红外波段因为针尖的曲率半径  $a$  远小于激发波长  $\lambda$ , 所以根据 Mie 氏散射理论可知针尖尖端的吸收截面 ( $C_{\text{abs}}$ ) 和散射截面 ( $C_{\text{sca}}$ ) 分别为:

$$C_{\text{abs}} = 2\pi \text{Im} |\alpha_{\text{eff}}| / \lambda, C_{\text{sca}} = 8\pi^3 |\alpha_{\text{eff}}|^2 / (3\lambda^4) \quad (5)$$

根据公式(1)、(2)、(3)和(5), 可以得到针尖的  $C_{\text{abs}}$  和  $C_{\text{sca}}$  与所用针尖的曲率半径  $a$  及所使用的激发光源的波长  $\lambda$  相关.

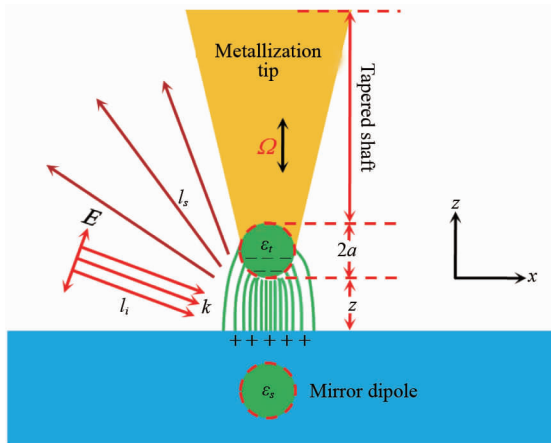


图4 针尖-样品复杂体系近场偶极子耦合模型. 其中  $I_i$  和  $I_s$  分别为入射到探针针尖尖端的光强和从针尖-样品耦合体系散射出的光强;  $E, \kappa$  分别为入射光的电矢量振动方向及传播波矢;  $\Omega$  为探针的机械振动频率

Fig. 4 The near-field dipole coupling model of the tip-sample complex system. Where  $I_i$  and  $I_s$  are, respectively, the light intensity incidence on the tip apex and scattering from tip-sample system;  $E, \kappa$  are, respectively, electric vector and wave vector of the incident light;  $\Omega$  is the mechanical vibration frequency of cantilever

### 3.2 Nano-FTIR 的应用及研究现状

1999 年 Keilmann 等人<sup>[30]</sup> 利用波长连续可调的  $\text{CO}_2$  红外激光源激发, 采用探针的机械振动对近场信号进行调制及后续对信号进行锁相放大的方法, 首次测得表面平整的不相融的 Polymethylmethacrylate (PMMA) 和 Polystyrene (PS) 混合物在各自红外振动吸收波段的对比度成像, 发现当激发波长调节到材料相应红外共振吸收波段时, 测得材料的近场散射信号较低. 如在 PS 的红外振动吸收波段 ( $\lambda = 9.68 \mu\text{m}$ ), 有 PS 的区域在红外成像图中表现为暗点; 当激发光波长在 PMMA 红外振动吸收波段 ( $\lambda =$

$10.17 \mu\text{m}$ ) 时, 在红外成像图中有 PS 的区域比 PMMA 更亮, 同时获得了约为  $\lambda/100$  (分辨率为 100 nm) 的光学空间分辨率. 2000 年 Hillenbrand 等人<sup>[31]</sup> 在 S-SNOM 中采用外差相干检测法首次获得了与材料共振吸收和散射相关的纳米级光学相位信息, 同时增强检测的散射信号达 3 个数量级, 这为后续的近场红外光谱探测提供了有效的检测方法. 红外吸收是宽频的线性吸收, 宽频且高功率的激发光源也一直是 Nano-FTIR 的研究重点. 2011 年 Hillenbrand 等人<sup>[32]</sup> 利用宽频且发射功率较低的加热线圈作为红外光源和具有信号增强的非对称傅里叶变换光谱仪, 实现了对纳米级半导体器件中不同折射率成分和不同掺杂浓度的检测 (分辨率为 100 nm); 通过掺杂区域的近场等离子体光谱可以定量测得半导体器件的掺杂浓度, 其相对精度优于 20%. 2012 年他们用差频生成的波长连续可调的光源在中红外指纹区域对 PMMA 分子的振动吸收进行分析, 探测频段范围宽达  $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , 光学空间分辨率为 20 nm; 其近场的红外特征吸收峰位与传统远场 FTIR 所测得的红外特征吸收谱符合得很好, 意味着可以通过将 Nano-FTIR 测得的分子的红外吸收光谱与已经建立好的远场 FTIR 数据库进行简单对比来实现纳米级分辨率的化学鉴定. Nano-FTIR 在单个病毒、细胞膜、生物大分子及其二级结构检测方面意义重大. 2013 年 Hillenbrand 等人<sup>[33]</sup> 对生物大分子的酰胺 I, II 振动吸收峰进行了测量及成像, 得到了纳米级大小的单个烟草花叶病毒、铁血红蛋白质复合物、紫膜和胰岛素原纤维的高分辨近场对比成像, 获得 30 nm 的空间分辨率. 他们验证了通过 Nano-FTIR 能很好地区分在 AFM 成像下高度、形貌上都相似的烟草花叶病毒和胰岛素原纤维. 酰胺作为构成蛋白质的氨基酸之间连接的共价键, 在不同的二级结构下其酰胺 I ( $C=O$ ) 的振动吸收峰位不同. 通过对  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -片层结构中酰胺 I 的不同振动吸收峰的测量, 实现了对单个胰岛素原纤维的构象分析. 图 5 (a) 为在硅基底上的胰岛素原纤维的 AFM 形貌图, 其中高度约为 3 nm 的为 I 型胰岛素原纤维 (箭头标注为 I, 由 2 个原纤维组成), 高度为 9 nm 的为较厚型胰岛素原纤维 (箭头标注为 X, 由多个原纤维组成). 通过将掠角入射 (Grazing Incidence, 入射角为  $80 \sim 85^\circ$ ) 傅里叶变换红外光谱仪 (GI-FTIR) 测得的金基底上的单层胰岛素膜的红外吸收光谱 (蓝色虚线) 与图 5 (a) 图中的红点圆形标注处的较厚型胰岛素原纤维的 Nano-FTIR 光谱 (红色实线) 进行



比较(图 5 (b)),可知单层的胰岛素最主要由  $\alpha$ -螺旋构成,而较厚型胰岛素原纤维主要由  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -片层共同构成. 基于 5 个特征吸收带( $1\ 609\ \text{cm}^{-1}$  (侧链的吸收带),  $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$  ( $\beta$ -片层的吸收带),  $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$  (无序结构的吸收带),  $1\ 671\ \text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -螺旋的吸收带),  $1\ 697\ \text{cm}^{-1}$  ( $\beta$ -转角的吸收带))对所测得的 Nano-FTIR 光谱进行谱带解析,结果表明较厚型胰岛素原纤维主要由  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -片层组成,同时包含了  $\beta$ -转角结构,没有发现其他课题组报道的无序结构(图 5 (d)). 在对不同激发波长下进行 S-SNOM 相位成像中,发现 I 型和较厚型胰岛素原纤维都有明显的近场对比度(图 5 (e)). 通过对 5 (a) 图中相应的标记位置(图 5 (f))在不同激发波长的局域红外吸收的强度拟合, X、R、I 三个位置的近场局域红外吸收光谱特性与用 Nano-FTIR 测得的该三个位置的光谱相似. 从蓝色正方形标记处拟合的曲线可以推测 I 型胰岛素原纤维是由中心为  $\beta$ -片层和高度有序的  $\alpha$ -螺旋外壳构成的(图 5 (c)). 他们推测的 I 型胰岛素原纤维外壳是  $\alpha$ -螺旋结构,这一结果也与 I 型胰岛素原纤维倾向于积聚的性质相一致.

由于液态水对中红外的某些波段(波数  $\nu = 1\ 644\ \text{cm}^{-1}$ ,  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ )和太赫兹波宽频段都有强烈的吸收,目前为止还没有关于 Nano-FTIR 和 S-SNOM 技术工作在水环境下的报道. 在传统的 FTIR 光谱仪中,利用衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)附件来减少光波与水的作用距离,进而减少了光波在水溶液中传播时由强烈吸收造成的损耗. 2007 年 Brucherseifer 等人<sup>[34]</sup>将 IR-ATR 与 AFM 联合使用,通过 AFM 对样品进行三维形貌成像和 IR-ATR 对样品进行红外特征吸收峰位强度变化的监测,从三维形貌和指纹光谱上同时原位地观测了环己烷/丁醇溶液中溶质—尿素的溶解过程. 虽然 AFM 对三维形貌的成像分辨率达到了纳米级,然而 ATR-FTIR 的空间分辨率仍与传统的 FTIR 相同,因此未能同时在形貌成像和指纹光谱方面对水环境下的样品实现纳米级水平的分析.

## 4 S-SNOM 技术的基本原理及研究现状

### 4.1 太赫兹时域光谱技术简介

太赫兹波是指频率在  $0.1 \sim 30\ \text{THz}$  范围内的电磁波,介于微波与红外波之间,同时兼具红外波段的指纹光谱识别及微波波段通信的特点.  $1\ \text{THz}$  对应的波长为  $300\ \mu\text{m}$ ,周期为  $1\ \text{ps}$ ,相应的光子能量为

$4\ \text{meV}$ . 由于太赫兹波具有较高的时间分辨率、较低的光子能量、较强的穿透能力等特性,使其在天文观测、雷达通信、国家安全、材料检测、药物筛选和医学成像等方面有重要的应用.

太赫兹光谱是红外吸收光谱在远红外方向的补充,其基本原理与红外吸收光谱相同,都与分子能级跃迁相关. 只是所检测的能级之间的间隔更低,多为分子的转动能级. 许多生物大分子的集体振动模式及构象变化,生物体系中氢键等弱相互作用都是处于太赫兹波段,使得太赫兹光谱技术在生物医学领域具有实时、无标记、无损检测等特性. 太赫兹波与导体及半导体相互作用时多表现为与自由载流子的相互作用. 基于 Drude 模型可以得到物质的等离子体振荡频率  $\omega_p = (ne^2/m^* \epsilon_\infty \epsilon_0)^{1/2}$  ( $n, e, m^*, \epsilon_\infty, \epsilon_0$  分别为自由载流子浓度,电子电荷量,自由载流子有效质量,高频介电常数,真空介电常数. 对同一物质来说  $e, m^*, \epsilon_\infty, \epsilon_0$  均为常数),从而可以知道自由载流子浓度  $n \approx 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  的半导体材料的等离子体振荡频率  $\omega_p \approx 6\ \text{THz}$ ,刚好在太赫兹波段. 同时物质的复介电常数  $\epsilon(\omega)$  为  $\omega_p$  的函数,所以不同自由载流子浓度的半导体材料在不同的太赫兹波段具有不同的成像对比度,因此太赫兹光谱技术在半导体器件的非接触电子学特征检测方面表现出了极大的应用前景<sup>[35]</sup>.

基于光导天线太赫兹波产生和光导天线太赫兹波探测的太赫兹时域光谱(Terahertz Time-domain Spectroscopy, THz-TDS)技术具有宽频,相干探测,高的信噪比,易于系统集成等特点,是目前应用最广泛的太赫兹技术. 虽然 FTIR 与 THz-TDS 都是基于对所采集到的光波的时域信号通过傅里叶变换得到光谱的频域信息,然而太赫兹波的脉冲宽度为皮秒级,具有较高的时间分辨率,所以基于飞秒脉冲延迟取样的 THz-TDS 可以直接探测太赫兹波脉冲的电场,因此可以直接获取经过样品后各太赫兹频段的振幅和相位等光学信息. 基于开关探测的 FTIR 的时间分辨率只有纳秒级别,所探测的信号只有振幅信息,所以必须借助 Kramers-Kronig 关系<sup>[36]</sup>才能实现对样品光学参数的提取.

一般 THz-TDS 系统是基于透镜组的远场探测,所以在成像时也不能突破传统的衍射极限. 太赫兹波的波长为百微米级,其远场成像分辨率很低,远远不能实现纳米级半导体器件或纳米级生物大分子的特征探测. 因此突破衍射极限,实现纳米级分辨率的太赫兹光谱成像是太赫兹光谱检测技术发展的必然



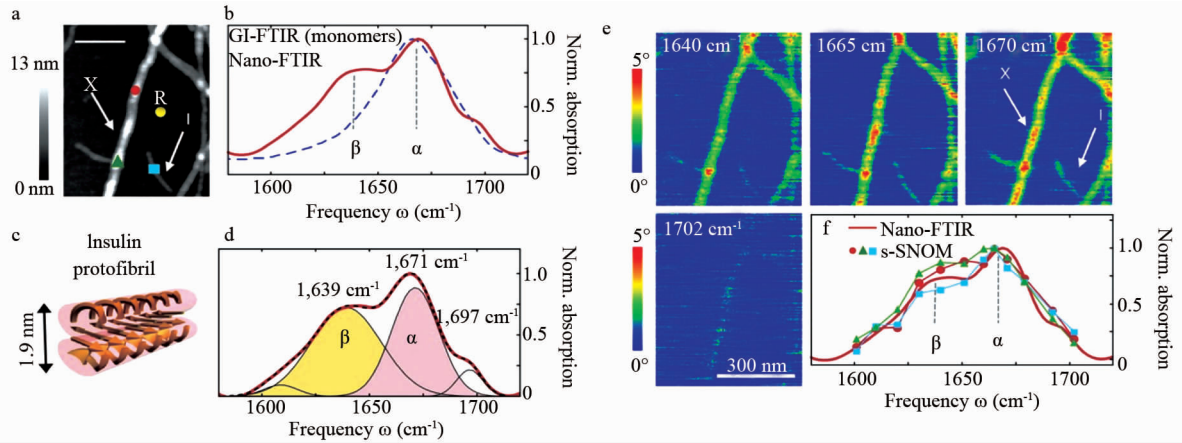


图5 单个胰岛素原纤维的二级结构的纳米级分辨红外光谱及成像。(a)硅基底上的胰岛素原纤维 AFM 形貌图,其中箭头 I 标注的地方为 I 型胰岛素原纤维,箭头 X 为较厚型,R 为近场光谱参考点。(b)红色实线为 Nano-FTIR 测得的位于 a 图中红色圆形处的光谱,蓝色虚线为传统 GI-FTIR 光谱仪测得的在金基底上的单层胰岛素的红外吸收谱。(c)类淀粉体状-I 型胰岛素原纤维的模型图。(d)对 Nano-FTIR 光谱(红色实线)基于 5 个吸收带(淡黑实线)进行谱带解析,其中黑色虚线为拟合结果。(e)为不同激发波长下胰岛素原纤维的 s-SNOM 相位成像图。(f)图 a 中红色圆形,绿色三角形,蓝色正方形标注各点的归一化局域红外吸收光谱拟合。图片来自文献 33, reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature communications], copyright (2013)

Fig. 5 Infrared nanospectroscopy and nanoimaging of secondary structure in individual insulin fibrils. (a) Topography of insulin fibrils on a silicon substrate. The arrows indicate a type I fibril (I) and a 9-nm-thick fibril composed of several protofilaments (X), respectively. (b) Nano-FTIR spectrum of a 9-nm-thick insulin fibril recorded at the position marked by the red symbol in a. The dashed blue line shows for comparison a GI-FTIR spectrum of insulin monomers on a gold substrate. (c) Illustration of the structure of an amyloid-like insulin protofibril (a type I fibril consists of two protofibrils). (d) Band decomposition of the nano-FTIR spectrum (red curve) based on five absorption bands (thin black curves). The dashed black curve shows the resulting fit. (e) s-SNOM phase images of the fibrils shown in a. (f) Local infrared absorption spectra (symbols) depicting the normalized imaginary part of the near-field signal at the positions marked in a (red, green, blue symbols). Adopted from reference 33, reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Nature communications], copyright (2013)

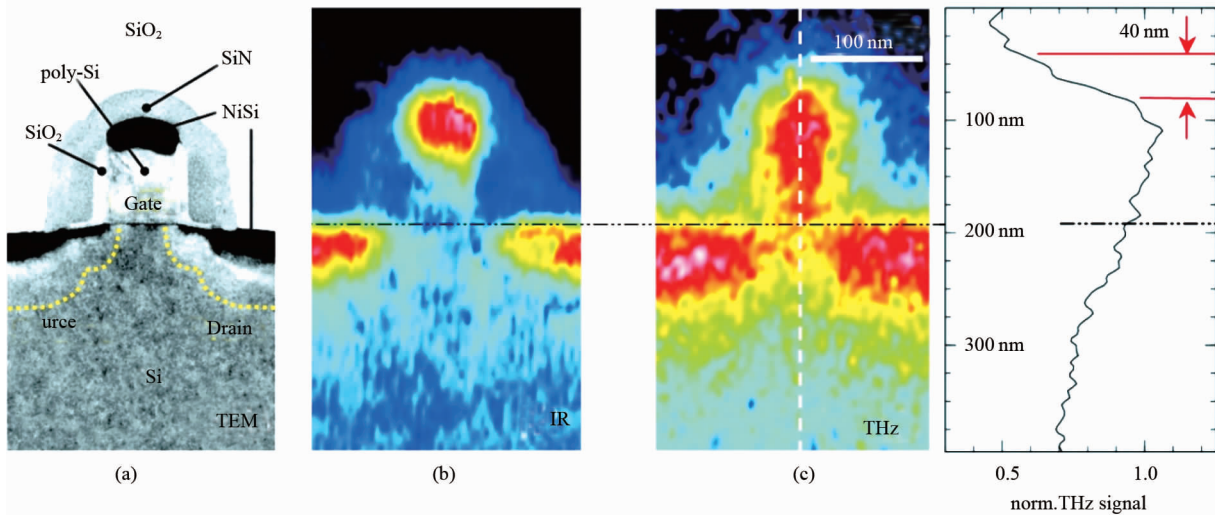


图6 (a) 半导体晶体管各个区域的 TEM 图,图中虚线部分上面为高掺杂区域。(b)和(c)分别是在  $11 \mu\text{m}$  ( $\nu = 28 \text{ THz}$ ) 和  $118 \mu\text{m}$  ( $\nu = 2.54 \text{ THz}$ ) 波长激发下对探针振动频率的 3 次谐波进行解调后的单个晶体管的近场振幅成像图。图片来自文献 13, reprinted by permission from American Chemical Society, copyright (2008)

Fig. 6 (a) TEM image of a single transistor. The highly doped regions below the source and drain NiSi contacts are marked by dashed yellow lines. (b) Infrared image ( $\lambda \approx 11 \mu\text{m}$ ,  $\nu = 28 \text{ THz}$ ) and (c) high-resolution THz image ( $\lambda \approx 118 \mu\text{m}$ ,  $\nu = 2.54 \text{ THz}$ )  $s_3$  of the single transistor. Adopted from reference 13, reprinted by permission from American Chemical Society, copyright (2008)

趋势。在借鉴 S-SOM, TERS 及 Nano-FTIR 方面研究工作的基础上,2003 年 Kersting 等人<sup>[37]</sup>提出了实现

S-SNTS 技术的方案,该技术在后续工作中得到了很好的发展。S-SNTS 技术只是激发及探测方式上与

Nano-FTIR 有所不同,因此 Nano-FTIR 中提到的针尖-样品近场耦合体系基本物理原理也适用于 S-SNTS 技术中. 根据公式(5)可知,由于太赫兹的波长比红外更长,所以在太赫兹波段针尖散射出的携带样品信息的近场信号比红外波段更弱,这使得近场太赫兹光谱探测更为困难.

#### 4.2 S-SNTS 的应用及其研究现状

2005 年 Planken 等人<sup>[38]</sup>利用他们研制的水冷的高效砷化镓(GaAs)太赫兹发射器和常用的电光取样检测方法首次在近场太赫兹显微技术中测得了 CsI 微米级晶粒在 1.8 THz 处的声子振动吸收光谱. 该方法中应用的近场的电光晶体偏振检测技术使得无需靠探针的机械振动来调制及提取样品的近场信号,然而电光取样探测方法使得该近场技术的最佳光学空间分辨率与探测的飞秒激光的光斑大小相当( $\sim 1 \mu\text{m}$ ),仍不能突破传统的光学衍射极限. 2008 年 Ribbeck 等人<sup>[39]</sup>对不同掺杂浓度的硅基底的散射光谱进行了测量,得到高掺杂硅( $n > 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )的近场散射光谱在 0.2 ~ 3 THz 波段比较平缓并且散射强度较高;由于等离子体吸收特性,低掺杂硅( $n = 8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ )的近场散射光谱有明显的等离子体边缘. 同年 Huber 等人<sup>[13]</sup>在太赫兹波段对半导体晶体管进行成像,获得了约为 40 nm( $\lambda/3000$ )的近场光学空间分辨率(如图 6(c)所示),是目前 S-SNTS 技术获得的最佳光学空间分辨率. 他们用甲醇气体激光器产生的频率为 2.54 THz( $\lambda = 118 \mu\text{m}$ )的连续太赫兹波照射曲率半径为 30 nm 的 AFM 探针(表面溅射有 20 nm 厚度的金属 Pt),对单个半导体晶体管中不同区域中的自由载流子浓度进行成像,在  $n = 10^{16} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$  范围内获得了很好的近场对比度. 他们解释如此高的近场对比度来自于激发了掺杂区域的近场太赫兹等离子体. 如图 6(b)和(c)所示,他们从实验上验证太赫兹波段对自由载流子浓度的检测比远红外波段更敏感,同时太赫兹近场成像能清晰地分辨单个半导体晶体管内部的源极、漏极和栅极等纳米级大小的结构. 因此 S-SNTS

在纳米级半导体器件检测方面表现出了巨大的潜力. S-SNTS 在半导体量子点的子带能级之间的跃迁检测方面也得到了很好的应用. 2012 年 Jacob 等人<sup>[40]</sup>对包埋在厚度约为 79 nm 砷化镓层下的单个砷化镓量子点进行了 S-SNTS 成像. 当入射光子的能量与电子导带中 p-d(84 meV), s-d(120 meV)子带之间的跃迁能量相符时,在 S-SNTS 成像中有砷化镓量子点的地方较暗,测得它的共振跃迁线宽为 5 ~ 8 meV,远小于量子点群体的线宽(30 meV),表现出 S-SNTS 能对  $100 \text{nm}^3$  体积内单个电子进行探测的能力. 由于金属材料的自由载流子浓度很高,其等离子体振荡频率在紫外 ~ 可见光波段,远远偏离太赫兹波段,所以金属探针针尖只是相当于宽频天线起到对太赫兹波的接收和发射作用. 根据公式(2)可知,在太赫兹波段,当探针针尖材料的介电常数  $\epsilon_i$  的绝对值比 1 大很多时(比如  $\epsilon_i > 10$ ),探针针尖的有效极化率  $\alpha$  与材料是金属( $\epsilon_i \sim -\infty$ )的时候相当,即  $\alpha \sim 4\pi a^3$ ,因此可以获得与金属探针针尖相当的近场散射信号. 另一方面,鉴于在太赫兹波段很容易找到介电常数较大的材料,2013 年 Kurihara 等人<sup>[41]</sup>从理论和实验上验证了使用介电常数为 16 的钕铁氧体陶瓷介电材料作为 S-SNTS 的探针针尖在 THz 近场成像方面具有与金属探针针尖相当的近场局域化增强效果和散射近场信号强度,其时间响应快于金属探针针尖,进而拓宽了探针针尖材料的选择范围及太赫兹近场技术的应用范围.

### 5 TERS、Nano-FTIR 和 S-SNTS 三种技术的对比与总结

如表 1 所示,我们对 TERS、Nano-FTIR、S-SNTS 三种超空间分辨指纹光谱技术在应用波段、激发源和探测器、成像空间分辨率、成像灵敏度、基于的 SPM 工作模式等方面进行了对比与总结. 首先三种技术的应用波段不同,所以在激发源和探测器方面也有所不同. TERS(应用波段 260 ~ 1064 nm)技术要求单色性好的激光作为激发源,一般选择对可见

表 1 TERS、Nano-FTIR、S-SNTS 三种技术的对比

Table 1 Comparison of TERS, Nano-FTIR and S-SNTS

各项指标	TERS	Nano-FTIR	S-SNTS
应用波段	260 ~ 1064 nm	0.78 ~ 300 $\mu\text{m}$	10 ~ 3000 $\mu\text{m}$
常用激发源和探测器	单色激光和 CCD	宽频的热辐射源和 MCT 探测器	宽频太赫兹脉冲和光导天线探测器
目前最佳光学空间分辨率	0.5 nm	20 nm	40 nm
探测的信号	非弹性散射	弹性散射	弹性散射
信号增强因子与针尖电场强度的关系	$\propto E^4$	$\propto E^2$	$\propto E^2$
基于的 SPM 工作模式	AFM 的接触模式或 STM 的恒电流模式	AFM 的轻敲模式	AFM 的轻敲模式

光敏感的 CCD 作为探测器,而在 Nano-FTIR(应用波段  $0.78 \sim 300 \mu\text{m}$ ) 和 S-SNTS(应用波段  $10 \sim 3000 \mu\text{m}$ ) 技术中需要宽频的源作为激发源才能获得待测物质的指纹光谱信息,所以激发源一般分别为宽频的热辐射源和宽频的太赫兹脉冲,探测器则多为对相应波段敏感的 MCT 探测器和光导天线探测器.在光学成像空间分辨率方面,目前 TERS 技术的最佳空间分辨率( $0.5 \text{ nm}$ )已经能实现亚分子水平化学成像,而目前 Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术的最佳空间分辨率分别为  $20 \text{ nm}$  和  $40 \text{ nm}$ .在成像灵敏度方面,TERS 技术比 Nano-FTIR 和 S-SNTS 更灵敏,TERS 技术探测的是待测分子的非弹性散射,分子拉曼散射的频率与激光的频率不同,无需探针的机械振动来滤掉分子和探针的弹性散射,同时拉曼散射的增强因子正比于电场强度的四次方( $\propto E^4$ ),且针尖尖端局域增强电场随着离针尖尖端距离的增加呈指数衰减,因此在 TERS 技术中要求针尖与样品尽可能接近,所以 TERS 技术是基于 AFM 的接触模式或 STM 的恒电流模式(针尖尖端离样品的距离  $< 1 \text{ nm}$ ).而 Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术探测的是针尖-样品耦合体系的弹性散射信号,其增强吸收因子正比于电场强度的平方( $\propto E^2$ ),同时需要探针的机械振动来调制近场信号,因此 Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术一般基于 AFM 的轻敲模式(振幅一般为几十纳米).

## 6 结论

目前 TERS、Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术都已经能实现纳米级光学空间分辨率的指纹探测,同时在化学组分识别、化学反应检测、超分辨成像、半导体器件检测、生物医学等各个方面展现出了广泛的应用前景.在近场成像灵敏度及近场光学空间分辨率方面,基于 AFM 接触模式或者 STM 恒电流模式的 TERS 技术明显优于基于 AFM 轻敲模式的 Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术.现阶段 TERS 技术已经能实现水环境下物质的指纹探测,亟待开发工作在水环境下的 Nano-FTIR 和 S-SNTS 技术.作为较晚发展起来的 S-SNTS 技术,还得扩展在各方面的应用,特别是特征振动频率与太赫兹波段覆盖较大的生物大分子检测方面的应用,以便发挥 S-SNTS 技术在揭示重大病理研究中的作用.目前三种超空间分辨指纹光谱技术都仍是实验室研究和开发的重要技术,已经能对待测物质进行很好的指纹光谱定性测试,亟待开发在物质定量检测以及对物质相互作用动态过程进行

实时观测方面的技术.

## References

- [1] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, *et al.* Tunneling through a controllable vacuum gap [J]. *Applied Physics Letters*, 1982, **40**(2): 178–180.
- [2] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope [J]. *Physical Review Letters*, 1986, **56**(9): 930–933.
- [3] Muller D J, Engel A. The height of biomolecules measured with the atomic force microscope depends on electrostatic interactions [J]. *Biophysical Journal*, 1997, **73**(3): 1633–1644.
- [4] Wang H B, Wilksch J J, Lithgow T, *et al.* Nanomechanics measurements of live bacteria reveal a mechanism for bacterial cell protection: the polysaccharide capsule in *Klebsiella* is a responsive polymer hydrogel that adapts to osmotic stress [J]. *Soft Matter*, 2013, **9**(31): 7560–7567.
- [5] Wang H B, Wang X Y, Li H B, *et al.* Molecular expansion of an individual coiled DNA on a graphite surface [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(6): 2405–2410.
- [6] XU Yun, WANG Yi-Ming, WU Jing-Zhu, *et al.* Detecting the melamine of pure milk by near infrared spectra [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (徐云, 王一鸣, 吴镜珠, 等. 用近红外光谱检测牛奶中的三聚氰胺. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(1): 53–56.
- [7] CAO Bing-Hua, HOU Di-Bo, YAN Zhi-Gang, *et al.* Method for detection of pesticide residue based on terahertz time domain spectroscopy [J]. *Infrared Mill Waves* (曹丙花, 侯迪波, 颜志刚, 等. 基于太赫兹时域光谱技术的农药残留检测方法. *红外与毫米波学报*), 2008, **27**(6): 429–432.
- [8] Ishihara K, Ohashi K, Ikari T, *et al.* Terahertz-wave near-field imaging with subwavelength resolution using surface-wave-assisted bow-tie aperture [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(20): 201120.
- [9] Pohl D W, Denk W, Lanz M. Optical stethoscopy-image recording with resolution  $\lambda/20$  [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, **44**(7): 651–653.
- [10] Michaels C A, Stranick S J, Richter L J, *et al.* Scanning near-field infrared microscopy and spectroscopy with a broadband laser source [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(8): 4832–4839.
- [11] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, *et al.* Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering [J]. *Nature*, 2013, **498**(7452): 82–86.
- [12] Huth F, Govyadinov A, Amarie S, *et al.* Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at  $20 \text{ nm}$  spatial resolution [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(8): 3973–3978.
- [13] Huber A J, Keilmann F, Wittborn J, *et al.* Terahertz near-field nanoscopy of mobile carriers in single semiconductor nanodevices [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(11): 3766–3770.
- [14] Thomas S, Kruger M, Forster M, *et al.* Probing of optical near-fields by electron rescattering on the  $1 \text{ nm}$  scale [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(10): 4790–4794.
- [15] Knoll B, Keilmann F. Mid-infrared scanning near-field optical microscope resolves  $30 \text{ nm}$  [J]. *Journal of Microscopy-Oxford*, 1999, **194**: 512–515.
- [16] Fleischmann M, Hendra P J, McQuilla. Aj. Raman-spec-

- tra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, **26**(2): 163 – 166.
- [17] Jeanmaire D L, Vanduyne R P. Surface Raman spectro-electrochemistry .1. heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1977, **84**(1): 1 – 20.
- [18] Pettinger B, Schambach P, Villagomez C J, *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy: near-fields acting on a few molecules [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2012, **63**: 379 – 399.
- [19] Chan K L A, Kazarian S G. Tip-enhanced Raman mapping with top-illumination AFM [J]. *Nanotechnology*, 2011, **22**(17): 175701.
- [20] Stadler J, Schmid T, Zenobi R. Developments in and practical guidelines for tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(6): 1856 – 1870.
- [21] Steidtner J, Pettinger B. High-resolution microscope for tip-enhanced optical processes in ultrahigh vacuum [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, **78**(10): 103104.
- [22] Sun M T, Zhang Z L, Zheng H R, *et al.* In-situ plasmon-driven chemical reactions revealed by high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2012, **2**: 647.
- [23] Chen C, Hayazawa N, Kawata S. A 1.7 nm resolution chemical analysis of carbon nanotubes by tip-enhanced Raman imaging in the ambient [J]. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3312.
- [24] Nakata A, Nomoto T, Toyota T, *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy of lipid bilayers in water with an alumina- and silver-coated tungsten tip [J]. *Analytical Sciences*, 2013, **29**(9): 865 – 869.
- [25] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers [J]. *Physical Review Letters*, 1980, **45**(3): 201 – 204.
- [26] Brown L V, Zhao K, King N, *et al.* Surface-enhanced infrared absorption using individual cross antennas tailored to chemical moieties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(9): 3688 – 3695.
- [27] Pollard B, Muller E A, Hinrichs K, *et al.* Vibrational nano-spectroscopic imaging correlating structure with intermolecular coupling and dynamics [J]. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3587.
- [28] Knoll B, Keilmann F. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy [J]. *Optics Communications*, 2000, **182**(4-6): 321 – 328.
- [29] Hillenbrand R, Taubner T, Keilmann F. Phonon-enhanced light-matter interaction at the nanometre scale [J]. *Nature*, 2002, **418**(6894): 159 – 162.
- [30] Knoll B, Keilmann F. Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy [J]. *Nature*, 1999, **399**(6732): 134 – 137.
- [31] Hillenbrand R, Keilmann F. Complex optical constants on a subwavelength scale [J]. *Physical Review Letters*, 2000, **85**(14): 3029 – 3032.
- [32] Huth F, Schnell M, Wittborn J, *et al.* Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source [J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(5): 352 – 356.
- [33] Amenabar I, Poly S, Nuansing W, *et al.* Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy [J]. *Nature Communications*, 2013, **4**: 3587.
- [34] Brucherseifer M, Kranz C, Mizaikoff B. Combined in situ atomic force microscopy-infrared-attenuated total reflection spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(22): 8803 – 8806.
- [35] Buergens F, Kersting R, Chen H T. Terahertz microscopy of charge carriers in semiconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(11): 112115.
- [36] Yamamoto K, Ishida H. Optical theory applied to infrared-spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1994, **8**(1): 1 – 36.
- [37] Chen H T, Kersting R, Cho G C. Terahertz imaging with nanometer resolution [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(15): 3009 – 3011.
- [38] Planken P C M, van Rijmenam C, Schouten R N. Opto-electronic pulsed THz systems [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20**(7): S121 – S127.
- [39] von Ribbeck H G, Brehm M, van der Weide D W, *et al.* Spectroscopic THz near-field microscope [J]. *Optics Express*, 2008, **16**(5): 3430 – 3438.
- [40] Jacob R, Winnerl S, Fehrenbacher M, *et al.* Intersublevel spectroscopy on single InAs-quantum dots by terahertz near-field microscopy [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(8): 4336 – 4340.
- [41] Kurihara T, Yamaguchi K, Watanabe H, *et al.* Dielectric probe for scattering-type terahertz scanning near-field optical microscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(15): 151105.

(上接 62 页)

- [13] Chang Jintao, Nan Zeng, He Honghui, *et al.* Single-shot spatially modulated Stokes polarimeter based on a GRIN lens [J]. *OPTICS LETTERS*, 2014, **39**(9): 2656 – 2659.
- [14] Meenal Kulkarni, Viktor Gruev, Integrated spectral-polarization imaging sensor with aluminum nanowire polarization filters [J]. *OPTICS EXPRESS*, 2012, **20**(21): 22997 – 23012.
- [15] Ambirajan A, Look Jr D C. Optimum angles for a polarimeter: part I [J]. *Optical Engineering*, 1995, **34**(6): 1651 – 1655.
- [16] Ambirajan A, Look Jr D C. Optimum angles for a polarimeter: part II [J]. *Optical Engineering*, 1995, **34**(6): 1656 – 1658.
- [17] Dennis H. Goldstein. Polarized Light, 2nd revised and expanded [M]. Marcel Dekker, Inc., 1993, 27.6.
- [18] Tyo J S. Design of optimal polarimeters: maximization of signal-to-noise ratio and minimization of systematic error [J]. *APPLIED OPTICS*, 2002, **41**(4): 619 – 630.
- [19] Gurton K P, Yuffa A J, Videen G W. Enhanced facial recognition for thermal imagery using polarimetric imaging [J]. *OPTICS LETTERS*, 2014, **39**(13): 3857 – 3859.