

采用光纤技术实现拉曼光谱和扫描隧道显微镜实时联用测试*

李五湖 陈捷光** 毛秉伟 卓向东 王 铎 谢兆雄
郑 炜** 颜恩柔 穆纪千 田中群

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 化学系, 厦门 361005)

摘 要 设计并制作了与扫描隧道显微镜(STM)探头和拉曼光谱仪相适配的光纤探测装置, 该装置采用配有很短焦距的自聚焦透镜以获得较大的相对孔径, 并使用多束光纤以充分利用扫描隧道显微镜探针周围有限空间, 提高了拉曼散射光的收集效率, 获得具有较高信噪比的拉曼谱图。在该装置基础上进一步建立了拉曼-扫描隧道显微镜联用系统。初步实验表明该联用系统用于实时研究固/气和固/液界面体系是可行的, 即利用扫描隧道显微镜可获得固体表面的微观形貌, 同时利用拉曼光谱可获得表面吸附(反应)物种的分子结构信息, 它为表面科学研究提供一种新方法。

关键词 光纤, 拉曼光谱, 扫描隧道显微镜, 联用技术。

1 引 言

近年来不仅在扫描隧道显微镜原理基础上发明了一系列新型显微镜, 而且扫描隧道显微镜与各种谱学技术(如: 红外^[1]、拉曼^[2]、LEED^[3]、RBS^[4]等)相结合研究各种表面(界面)体系已成为一重要发展趋势, 但由于扫描隧道显微镜测试极易受机械、电磁和热的干扰, 建立扫描隧道显微镜与其它谱学技术实时联用系统困难大, 目前仅见有关扫描隧道显微镜-扫描电子显微镜(SEM)^[5]和扫描隧道显微镜-荧光显微镜^[6]联用的报导。在表面科学研究中, 扫描隧道显微镜和拉曼光谱技术是进行原位(in-situ)研究固/气和固/液界面的重要的谱学技术^[7~10], 并且它们的研究对象基本为互补关系: 扫描隧道显微镜主要研究固体一侧的微观形貌, 拉曼光谱主要研究液相或气相一侧的吸附(反应)物种的分子结构信息。将这两种技术联用, 可实时原位地研究在不同条件下固体表面的微观形貌和吸附(反应)物种的分子结构信息, 从而可从分子(原子)水平上深入了解固/气和固/液界面的结构与反应机理, 研究表面的各种复杂的吸附(反应)活性位等微观结构。值得指出的是, 光纤由于具有传输损耗小、待测样品能够远离拉曼谱仪以及由于光纤探头小巧可应用于非整直空间和小空间的采样等特点已广泛应用于拉曼光谱研究的各个领域^[11], 这些较成熟的光纤技术为开展拉曼-扫描隧道显微镜联用研究

* 国家教委优秀教师基金和国家自然科学基金资助项目。

** 厦门大学科学仪器工程系, 厦门 361005。

收稿日期: 1995年1月23日; 收到修改稿日期: 1995年4月6日

提供了有利条件,最近作者首次报道了运用光纤技术建立拉曼-扫描隧道显微镜联用系统^[12],本文将着重介绍该联用系统中的光纤探测装置的研制和拉曼-扫描隧道显微镜联用系统初步实验。

2 拉曼-扫描隧道显微镜联用系统的概述

为了清楚地了解拉曼-扫描隧道显微镜联用系统,首先对该系统作一简单介绍,其示意框图如图 1(a)所示,拉曼谱仪和扫描隧道显微镜仪分别放置在相邻的实验室。与扫描隧道显微镜仪联用的拉曼谱仪为配置光学多道分析仪(OMA III, EG&G 公司)的 S3000 型谱仪(Jobin-Yvon 公司),由 Innova 200 型氩离子激光器(Coherent 公司)提供波长为 514.5 nm 的激光经滤波、聚焦后进入 12 m 长的入射光纤,再经聚焦照射到扫描隧道显微镜针尖端处的样品表面上(图 1(b)),到达样品的激光功率可依所研究体系而调整,一般为 70 mW。由于选用配置光学多道分析仪的拉曼光谱仪可在较短的时间(几十毫秒至几秒)内摄取样品的拉曼谱,既大大地减小了激光照射对扫描隧道显微镜测试中的热干扰,又使得扫描隧道显微镜和拉曼光谱测试可以基本同时进行,从而实现两种技术的实时联用测试。与拉曼光谱仪联用的自制扫描隧道显微镜由可与光纤探头匹配的特制探头、电子控制系统、计算机控制系统等部分组成,联用系统的核心是可安装在扫描隧道显微镜探头上的光纤探测装置。

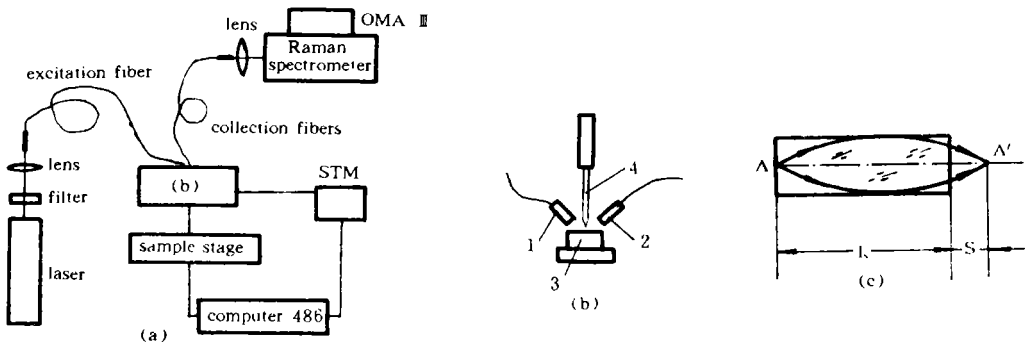


Fig. 1 Schematic diagrams of (a) a base combined Raman spectroscopy with STM, (b) the position of optical fibers surrounding STM tip and sample; 1, 2-GRIN lens; 3-sample; 4-STM tip, (c) An optical layout for GRIN lens in the front of the fiber; A-objective point; A'-image point

3 光纤探测装置的研制及结构特点

由于光纤及扫描隧道显微镜探针部分十分接近样品的表面,影响了拉曼信号的收集效率,并且拉曼谱的摄取时间很短,这将进一步影响谱图的信噪比,因此提高拉曼信号强度是联用成败的关键之一。在综合前人有关光纤拉曼光谱工作^[11, 13, 14]的基础上,考虑到本系统的特殊性(即光纤不能采取大多数文献报道的在垂直于样品的方向入射和收集拉曼散射光的方式^[11, 14]),作者设计并制作了围绕扫描隧道显微镜探针的多束光纤收集装置以增大拉曼信号的收集立体角,研制了适合于联用系统的光纤探测装置。

1) 入射部分:采用单根入射光纤,为了提高激光与入射光纤的耦合效率,在激光器输出端采用 20×的聚光镜将激光聚焦会聚进入入射光纤,并用五维微调架固定入射光纤实现与激光的耦合。在入射光纤的输出端接一个自聚焦透镜(图 1(c)),激光光束通过自聚焦透镜聚

焦于样品上。实验表明，该光路的光耦合效率可达 80%。

2) 收集部分：由于拉曼散射信号通常很弱，因此要提高信号的收集效率，就必须设计一有效的收集装置。为了克服单根光纤收集效率低的缺点，作者设计了围绕扫描隧道显微镜探针的多束光纤收集装置以增大拉曼信号的收集立体角。它由五根收集光纤组成，每个输出光纤在靠近样品的一端各自配上一个自聚焦透镜(图 1(c))，通过自聚焦透镜收集样品产生的拉曼散射光。并且在输出光纤靠近样品的一端都带有一微调结构，可灵活调节其倾斜角以达到最佳效果。将此光纤束与入射光纤一并固定于半圆盆状部件(图 2(a))上，此部件安装固定在放置扫描隧道显微镜探头的底座上，而后通过调节三维微调机构(图 2(b))接近样品。为了进一步提高收集效率，将五个收集光纤的输出端互相毗连排成一条直线，因此从输出光纤出射的光束排成一直线，通过聚光镜会聚在拉曼光谱仪的入射狭缝上，正好与狭缝的长度相匹配，使光束全部进入狭缝，达到充分利用其光强的目的。

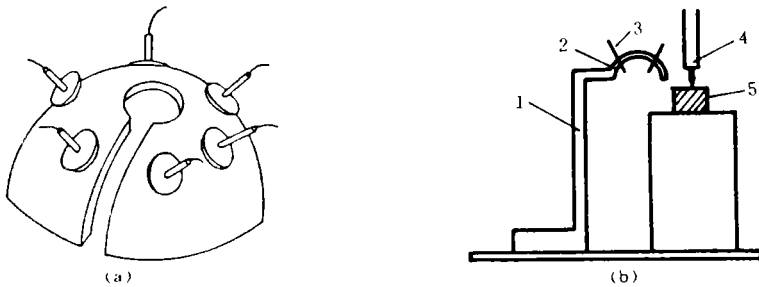


Fig. 2 (a) multi-fibers holder, (b) Positioner for the adjustment of the probe; 1-X, Y, Z positioner; 2-multi-fibers holder; 3-fiber; 4-STM tip; 5-sample

由于自聚焦透镜(图 1(c))是一种梯度型光纤，这种光纤对于入射的傍轴光线具有自聚焦性质，其径向折射率分布满足于：

$$n_r = n_0(1 - 0.5 A^2 r^2) \tag{1}$$

式中 n_r 为距中心轴线为 r 处的折射率， n_0 为自聚焦透镜中心的折射率， A 为自聚焦透镜特性的参数。当光束沿轴线方向入射时，光束在自聚焦透镜内的轨迹是一条空间周期长为 $L_p = 2\pi/A$ 的余弦曲线，如果自聚焦透镜的长度取为 $L_p/4$ ，则光束的聚焦点位于自聚焦透镜的后端面中心处。反之，从自聚焦透镜前端面中心处发出的光束，其轨迹是一条空间周期长度为 L_p 的正弦曲线，如果取自聚焦透镜的度为 l_s ，并使 $L_p/4 < l_s < L_p/2$ ，这时位于自聚焦透镜前端中心处发出的光束经过长度为 l_s 的自聚焦透镜后，其成像是是在后端面之外的一个点上(图 1(c))，像点距自聚焦透镜后端面的距离为：

$$S = [n_0 A \tan (A l_s - \pi/2)]^{-1} \tag{2}$$

像的放大率：

$$M = [\cos (A l_s) - n_0 A S_0 \sin (A l_s)]^{-1} \tag{3}$$

式中的 S_0 为物距，当物点位于自聚焦透镜前端面的位置时， $S_0 = 0$ ，则 $M = 1/\cos (A l_s)$ ，自聚焦透镜的数值孔径：

$$NA = \sqrt{n_0^2 - n^2} \tag{4}$$

将选用的石英光芯光纤和自聚焦透镜的参数(石英光纤芯径 $d = 0.5 \text{ mm}$ ， $NA = 0.4$ ，自聚焦透镜直径 $2r_0 = 2 \text{ mm}$ ， $n_0 = 1.590$ ， $A = 0.2856 \text{ mm}^{-1}$)代入上述公式计算得出： $L_p = 5.5 \text{ mm}$ ，

$l_0 = 7.7 \text{ mm}$, $S = 3 \text{ mm}$, $NA = 0.44$, $M = 1.24$, 结果表明, 激光光束在样品上的照射面积是一个直径为 $0.5 \times 1.24 = 0.62 \text{ mm}$ 的小圆, 每一个输出光纤收集拉曼散射光束的聚光本领为 $2r_0/S = 2/3 = 1:1.5$ 。

本文研制的光纤探测装置主要特点为 ① 充分利用扫描隧道显微镜探针周围的有限空间, 采用多束收集光纤提高了收集拉曼散射光的收集效率; ② 采用自聚焦透镜容易做到很短的焦距 ($f \approx 2.2 \text{ mm}$), 获得很大的相对孔径而用一般透镜很难达到; ③ 自聚焦透镜与石英光纤耦合较为方便, 尤其是利用光纤端面与自聚焦透镜的一个端面相接触, 使耦合定位可靠, 提高耦合效率。

4 实验结果与讨论

图 3(a)和图 3(b)分别为采用该光纤探测装置和常规方法所获得的 BiO_3 固体样品的拉曼

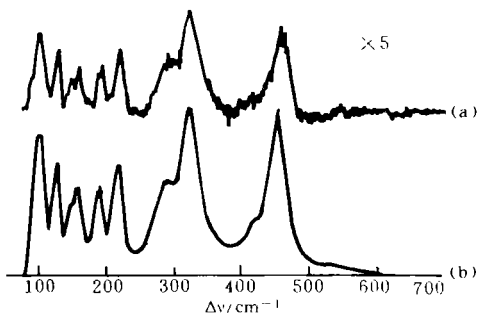


Fig. 3 Raman spectra of solid BiO_3 obtained by using the optical fiber probing system (a) and normal Raman system (b)

谱图。实验所采用的激光激发线为 514.5 nm , 到达样品上的激光功率均为 20 mW , 积分时间均为 1 sec 。从谱图可知, 尽管采用该光纤探测装置获得的拉曼信号较常规方法弱, 但其仍可获得具有较高质量的理想的拉曼谱图。

作者采用配制该光纤探测装置的拉曼-扫描隧道显微镜联用系统以气/固体系为研究对象进行联用系统初步实验。为了获得表面增强拉曼散射信号, 银电极首先在 $1.0 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液中进行氧化还原预处理, 然后转移到 0.1 mol l^{-1} 吡啶 + $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ 体系中在激光照射下进行现场

氧化还原粗糙化处理, 使之具有较强的表面增强拉曼散射活性, 再将电解池的溶液抽干进行实时联用测试。扫描隧道显微镜针尖材料为 Pt-Ir 丝, 扫描隧道显微镜工作于恒电流和交流采样模式。图 4 给出了采用拉曼-扫描隧道显微镜联用系统获得的经氧化还原处理银电极的扫描隧道显微镜图象及对应的表面增强拉曼散射信号, 扫描隧道显微镜扫描范围为 $1200 \text{ nm} \times 1200 \text{ nm}$, 隧道电流 $I_t = 1 \text{ nA}$, 隧道偏压 $V_b = -20 \text{ mV}$ 。拉曼谱图积分时间为 5 sec , 拉曼测试时激光照射时间约为 10 sec 。图 4(a)是在进行扫描隧道显微镜测试时(图 4(c))时所获得的银电极的表面增强拉曼散射信号, 1005 cm^{-1} 和 1034 cm^{-1} 谱峰代表电极表面吸附物种吡啶吸附于银电极表面的表面增强拉曼散射谱峰, 图 4(b)~图 4(d)分别是进行拉曼测试前、测试时和测试后所获得的氧化还原银电极的图象, 它们表明经过氧化还原处理的银电极具有粒度为 $75 \sim 750 \text{ nm}$ 的粗糙表面。进一步比较图 4(b)和图 4(d)可知, 激光照射前、后的扫描隧道显微镜图象漂移很小 ($< 5\%$), 说明拉曼谱图测试(即激光照射)对扫描隧道显微镜图象影响较小, 这是由于拉曼测试所需时间很短(约 10 sec), 有效地减小了激光照射所产生的热效应对扫描隧道显微镜测试的影响。以上实验结果表明利用该拉曼-扫描隧道显微镜联用系统开展联用实验是可行的。可以预见, 如果采用更为有效的手段(如: 用电脉冲同时触发光学多通道分析仪并控制激光光路)以缩短激光照射样品的时间, 该联用实验中的拉曼测试可以在更短的时间内完成, 而扫描隧道显微镜测量则可获得更高稳定性的图象。

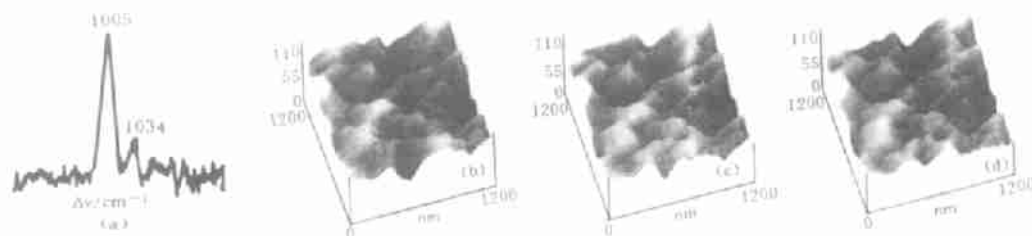


Fig. 4 SERS spectrum of pyridine adsorbed on Ag electrode (a) and STM images of the electrode recorded before the Raman measurement (b), during the Raman measurement (c) and after the Raman measurement (d). $I_s = 1 \text{ nA}$, $V_s = -20 \text{ mV}$. The scanning region is $1200 \text{ nm} \times 1200 \text{ nm}$

应当指出, 该拉曼-扫描隧道显微镜联用系统仍存在一定的局限性, 尽管激光作为拉曼光谱的光源具有聚焦好的优点, 但其入射在样品上的光斑远大于扫描隧道显微镜图象范围, 因此如何正确地将扫描隧道显微镜图象与拉曼光谱结果联系起来是十分重要的。

参 考 文 献

- [1] C. Stuhlmann, J. Villegas, M. J. Weaver, Scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy as combined in situ probes of electrochemical adlayer structure-cyanide on Pt(111). *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 210(3~4): 319~324
- [2] J. S. Chen, T. M. Devine, D. F. Ogletree *et al.*, In situ electrochemical scanning tunnelling microscopy study of the structural changes of silver surfaces following an oxidation-reduction cycle in 1M KCl. *Surf. Sci.*, 1991, 258(1~3): 346~358
- [3] A. Barbieri, D. Jentz, N. Materer *et al.*, Surface crystallography of $\text{Re}(0001)-(2 \times 2)-\text{S}$ and $\text{Re}(0001)-(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ-6\text{S}$; a combined LEED and STM study. *Surf. Sci.*, 1994, 312(1): 10~20
- [4] L. Pleth. Nielsen, I. Stensgaard, E. Legsgaard *et al.*, Combined STM and RBS investigation of the nucleation and growth of Au on Ni(110). *Surf. Sci.*, 1994, 307~308: 544~550
- [5] A. O. Golubok, V. A. Timofeev, STM combined with SEM without SEM capability limitations. *Ultramicroscopy*, 1992, 42B: 1558~1563
- [6] C. A. J. Putman, H. G. Hansma, H. E. Gaub *et al.*, Polymerized LB films imaged with a combined atomic force microscopy-fluorescence. *Langmuir*, 1992, 8(12): 3014~3019
- [7] A. J. Bard, F. R. Fan, Studies of the liquid/solid interface by scanning tunnelling microscopy and scanning electrochemical microscopy. *Faraday Discuss.*, 1992, 94: 1~22
- [8] A. Gonzalez-Martin, R. C. Bhardwaj, J. O'M. Bockris, Some in situ STM contributions to the characterization of electrochemical systems. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23(1~6): 531~546
- [9] 田中群, 李五湖, 表面增强拉曼散射光谱在电化学中的应用. *光散射学报*, 1991, 3(1,2): 24~31
- [10] C. Gutierrez, C. Melendres, *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry*. First edition, Kluwer Academic Publishers, 1990: 155~180
- [11] 李五湖, 田中群, 光导纤维拉曼光谱技术及其在化学中的应用. *光散射学报*, 1993, 5(1): 50~56
- [12] 田中群, 李五湖, 穆纪千等, Raman STM 联用系统及其初步实验. *物理化学学报*, 1994, 10(12): 1062~1065
- [13] G. R. Trott, T. E. Furtak, Angular resolved Raman scattering using fiber optic probes. *Rev. Sci. Instrum.*, 1980, 51(11): 1493~1496
- [14] J. Y. Ma, Z. Lin, A low stray light Raman microprobe using optical fibers and GRIN lenses. *Appl. Spectrosc.*, 1991, 45(8): 1302~1304

Simultaneous Raman-STM Measurements Using Optical Fiber Technique

Li Wuhu Chen Jieguang* Mao Bingwei Zhuo Xiangdong Wang Duo
Xie Zhaoxiong Zheng Wei* Yan Enrou Mu Jiqian Tian Zhongqun

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005*)

(* *Department of Scientific Instrumentation Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005*)

(Received 23 January 1995, revised 6 April 1995)

Abstract An optical fiber probing system has been designed and manufactured with special consideration for simultaneous measurement of Raman signal and scanning tunneling microscopy (STM) image. In order to improve the collection efficiency of Raman signal, the optical fiber probe carrying one excitation fiber and five collection fibers are surrounded the STM tip to fully make use of the limited space. Moreover, the graded refractive index (GRIN) lens with very short focal length has been used to ensure larger relative aperture. With the aid of this probing system, Raman spectra with good signal-to-noise (S/N) ratio have been obtained, and a combined base of Raman spectroscopy and STM was constructed. The preliminary results have shown that the combined base provides a new method for in-situ and real time studies on solid/gas and solid/liquid interfaces, by which the topography of the solid surfaces and the detailed structural information of adsorbed species can be obtained simultaneously.

Key words optical fiber, Raman spectroscopy, scanning tunneling microscopy, combined technique