

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520100153664

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

针尖增强拉曼光谱:

针尖制备和应用研究

Tip-enhanced Raman Spectroscopy:

Fabrication of Tips and Applications

李茂华

指导教师姓名: 任斌教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015年11月

论文答辩日期: 2015年12月

学位授予日期: 2015年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015年11月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Tip-enhanced Raman Spectroscopy:
Fabrication of Tips and Applications**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Mao-Hua Li

Supervised by

Prof. Bin Ren

Department of Chemistry

Xiamen University

November, 2015

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2015年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2015年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
§ 1.1 表面等离子激元光学	1
§1.1.1 表面等离子激元.....	1
§1.1.2 局域表面等离子激元的特点和应用.....	2
§ 1.2 表面增强拉曼光谱	3
§1.2.1 拉曼光谱.....	3
§1.2.2 表面增强拉曼光谱的起源和特点.....	4
§1.2.3 表面增强拉曼的增强机理.....	5
§1.2.4 SERS 基底制备	6
§ 1.3 针尖增强拉曼光谱	15
§1.3.1 针尖拉曼光谱的原理.....	16
§1.3.2 针尖拉曼光谱的仪器.....	17
§1.3.3 针尖增强拉曼光谱的针尖制备.....	26
§1.3.4 针尖拉曼光谱的典型应用.....	31
§ 1.4 本论文的研究目的和思路	43
参考文献	46
第二章 实验	58
§ 2.1 化学试剂	58
§ 2.2 仪器设备.....	58
§2.2.1 共聚焦拉曼光谱仪.....	59
§2.2.2 针尖增强拉曼光谱系统.....	61
§ 2.3 SPM 和常用测试技巧.....	70
§2.3.1 SPM 仪器.....	70
§2.3.2 常用测试技巧.....	75

§ 2.4 其他实验方法	77
§2.4.1 金单晶样品制备.....	77
§2.4.2 金纳米粒子合成.....	77
§2.4.3 STM-TERS 针尖包封	78
参考文献	79
第三章 新型 gap-mode SERS 技术.....	80
§ 3.1 Gap-mode SERS 技术简介.....	80
§ 3.2 新型 gap-mode SERS 技术	83
§3.2.1 水/油界面自组装法制备金纳米粒子单层膜	83
§3.2.2 新型 gap-mode SERS 的 FDTD 计算和实验验证	89
§3.2.3 新型 gap-mode SERS 技术的应用	95
§ 3.3 基于新型 gap-mode SERS 的 SERS 检测方法	98
§3.3.1 纳米粒子单层膜直接作为 SERS 基底.....	98
§3.3.2 基于 gap-mode SERS 的新型 SERS 检测方法	105
§ 3.4 本章小结	110
参考文献	112
第四章 电化学刻蚀制备金和银 STM-TERS 针尖.....	114
§ 4.1 电化学刻蚀技术简介	115
§ 4.2 电化学刻蚀制备金和银针尖的现状	115
§ 4.3 金和银针尖制备和表征.....	117
§4.3.1 金针尖制备和表征.....	118
§4.3.2 50 微米银针尖制备和表征.....	119
§4.3.3 250 微米银针尖制备和表征.....	126
§ 4.4 本章小结	129
参考文献	130
第五章 全金属 AFM-TERS 针尖制备和应用.....	132
§ 5.1 AFM 和 AFM 针尖简介.....	132

§ 5.2 AFM-TERS 针尖制备现状.....	135
§ 5.3 采用金属丝制作全金属 AFM-TERS 针尖.....	137
§5.3.1 制备方法.....	137
§5.3.2 针尖力学参数调控.....	144
§5.3.3 针尖性能测试.....	147
§ 5.4 本章小结.....	155
参考文献.....	156
第六章 SFM-TERS 针尖制备和应用.....	157
§ 6.1 SFM 和 SFM-TERS 简介.....	157
§ 6.2 SFM-TERS 针尖的制备和应用.....	160
§ 6.3 悬臂式 SFM-TERS 针尖的制备和应用.....	167
§ 6.4 STM、AFM 和 SFM-TERS 针尖对比.....	172
§ 6.5 本章小结.....	175
参考文献.....	176
第七章 蒽醌类分子的电化学和拉曼光谱研究.....	178
§ 7.1 2-AQ 的单晶电化学和 STM 研究.....	180
§ 7.2 2-AQ 的 EC-SERS 测试.....	185
§ 7.3 2-AQ 的 EC-TERS 测试.....	190
§ 7.4 电位阶跃和激光照射对 2-AQ 样品的影响.....	194
§ 7.5 本章小结.....	199
参考文献.....	201
总结和展望.....	203
正式发表与会议交流的论文.....	206
致谢.....	209

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Surface plasmonics	1
§1.1.1 Surface plasmon.....	1
§1.1.2 Features and applications of localized surface plasmon resonance	2
§ 1.2 Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)	3
§1.2.1 Raman spectroscopy	3
§1.2.2 Development and features of SERS.....	4
§1.2.3 Enhancement mechanisms of SERS	5
§1.2.4 Fabrication of SERS substrates.....	6
§ 1.3 Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS)	15
§1.3.1 Principle of TERS	16
§1.3.2 TERS setups.....	17
§1.3.3 Fabrication of TERS tips	26
§1.3.4 Typical applications of TERS	31
§ 1.4 Objective and plan of this thesis	43
References	46
Chapter 2 Experiments	58
§2.1 Reagents	58
§2.2 Instruments	58
§2.2.1 Confocal Raman microscopies	59
§2.2.2 TERS setups.....	61
§2.3 SPM and common skills	70
§2.3.1 Principle of SPM.....	70
§2.3.2 Common skills	75
§2.4 Other methods	77
§2.4.1 Preparation of gold single crystal	77
§2.4.2 Synthesis of gold nanoparticles	77
§2.4.3 Coating of STM-TERS tips	78

References	79
Chapter 3 A new gap-mode SERS	80
§3.1 Introduction to gap-mode SERS.....	80
§3.2 A new gap-mode SERS.....	83
§3.2.1 Fabrication of gold nanoparticles film through a water/oil assembly strategy	83
§3.2.2 FDTD simulation and experimental proofs of new gap-mode SERS.....	89
§3.2.3 Applications of new gap-mode SERS.....	95
§3.3 SERS detection method based on the new gap-mode SERS	98
§3.3.1 Using gold nanoparticles film as SERS substrate.....	98
§3.3.2 SERS detection method based on the new gap-mode SERS	105
§3.4 Summary.....	110
References	112
Chapter 4 Electrochemical fabrication of gold and silver tips for STM-TERS	114
§4.1 Electrochemical etching of metal wires.....	115
§4.2 Challenges in fabrication of STM-TERS tips.....	115
§4.3 Fabrication and characterization of gold and silver tips	117
§4.3.1 Fabrication and characterization of gold tips.....	118
§4.3.2 Fabrication and characterization of 50 μm silver tips.....	119
§4.3.3 Fabrication and characterization of 250 μm silver tips.....	126
§4.4 Summary.....	129
References	130
Chapter 5 Fabrication and applications of all metal AFM-TERS tips	132
§5.1 Introduction to AFM and AFM tips.....	132
§5.2 Challenges in fabrication of AFM-TERS tips	135
§5.3 Fabrication of all metal AFM-TERS tips from metal wires	137
§5.3.1 Method	137
§5.3.2 Adjustment of mechanical parameters of AFM-TERS tip	144

§5.3.3 Performance tests	147
§5.4 Summary.....	155
References.....	156
Chapter 6 Fabrication and applications of SFM-TERS tips.....	157
§ 6.1 Introduction of SFM and SFM-TERS	157
§ 6.2 Fabrication and applications of SFM-TERS tips.....	160
§ 6.3 Fabrication and applications of cantilevered SFM-TERS tips.....	167
§ 6.4 Comparison of STM, AFM and SFM-TERS tips	172
§ 6.5 Summary.....	175
References.....	176
Chapter 7 Electrochemical and Raman studies of anthraquinone derivative	178
§7.1 Electrochemical and STM studies of 2-AQ adsorbed on Au (111).....	180
§7.2 EC-SERS measurements	185
§7.3 EC-TERS measurements	190
§7.4 The effect of multi-potential steps and laser illumination on 2-AQ	194
§7.5 Summary.....	199
References.....	201
Summary of the thesis and outlook.....	203
Publications during Ph. D study.....	206
Acknowledge.....	209

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.