ETH zürich

ETH Library

Tip-enhanced Raman spectroscopy

methodological development and nanoscale chemical analysis

Doctoral Thesis

Author(s):
Yeo, Boon Siang Jason

Publication date:
2008

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005722699

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

DISS. ETH NO. 18114

TIP-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY: METHODOLOGICAL DEVELOPMENT AND NANOSCALE CHEMICAL ANALYSIS

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

BOON SIANG JASON YEO

M. Sc., National University of Singapore

Born 5th October, 1976

citizen of Singapore

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Renato Zenobi, examiner

Prof. Dr. Vahid Sandoghdar, co-examiner

2008

Abstract

Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) is a promising technique for the in situ chemical analysis of samples with nanometer spatial resolution. In this work, a methodological development of TERS was first made. TERS was then applied to study some chemical problems.

The TERS tip is responsible for enhancing the Raman signals of the analyte, and is therefore the most critical component of TERS. In order that good TERS enhancement can be generated, the wavelengths of the incident laser light and the surface plasmon resonance (λ_{SPR}) of the enhancing metal nanoparticles must be in resonance. An important factor in improving the performance of the tip was identified: for a Ag-coated atomic force microscope (AFM) tip, its λ_{SPR} increases with increasing refractive index of the AFM tip. This means that the TERS enhancement afforded by the Ag nanoparticles on a tip can be tuned into, by varying the material of the underlying tip. Using this principle, TERS tips that strongly enhance the Raman signals of analytes at 488 nm were fabricated. The finding in this study is an important realization towards the use of TERS as a standard technique for rapid nanoscale chemical imaging.

TERS was then performed on cytochrome c (Cc). By virtue of its sensitivity and superior spatial resolution, TERS detected both the heme and amino acid vibrational bands of Cc using resonance excitation at 532 nm. This is in contrast to conventional Raman and SERS where only ensemble information is obtained, leading to the strongest Raman bands obscuring the weaker ones, i.e., protein bands are not observed. This work demonstrates that a collection of TER spectra gives a more complete description of large biomolecules.

The nanoscale chemical analysis of a mixed polyisoprene (PI) and polystyrene (PS) thin film was also carried out by TERS. PI and PS were identified at the surface and subsurface, respectively. Local differences in the thickness of the polymer layers, as well as nanopores at the subsurface of the polymer film were detected. The continuous PS subsurface layer and subsurface nanopores have not been previously identified.

TERS experiments of samples immersed in water were performed for the first time. A proof-of-principle study on a self-assembled monolayer of benzenethiol adsorbed on a Au surface was successfully performed. The TER spectrum of red blood cell membranes was also measured. These experiments are crucial steps in our route to achieving nanoscale TERS imaging of biological entities in their native physiological conditions.

Zusammenfassung

Spitzenverstärkte Ramanspektroskopie (*tip enhanced Raman spectroscopy*, TERS) ist eine vielversprechende Technik für die ortsaufgelöste *in-situ*-Analytik von Probenoberflächen mit einer räumlichen Auflösung auf der Nanometerskala. Die vorliegende Arbeit umfasst sowohl wichtige methodische Weiterentwicklungen von TERS als auch Anwendungen dieser Technik zur Untersuchung verschiedener chemischer Fragestellungen.

Die TERS-Spitze ist verantwortlich für die Verstärkung des Ramansignals der Analytmoleküle und ist damit die zentrale Komponente eines TERS-Experiments. Um eine möglichst hohe Signalverstärkung zu erzielen, müssen die Wellenlänge des zur Anregung eingesetzten Lasers und die der Oberflächenplansmonenresonanz (λ_{SPR}) miteinander in Resonanz sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein wichtiger Faktor bei der Optimierung der Signalverstärkung identifiziert: λ_{SPR} einer Ag-beschichteten Spitze eines Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope*, AFM) nimmt mit steigendem Brechungsindex des Materials der AFM-Spitze zu. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Resonanzeigenschaften durch Veränderung des Materials unter der Ag-Schicht gezielt durchgestimmt und so mit der Laserwellenlänge in Resonanz gebracht werden können. Mit Hilfe dieses Prinzips konnten Spitzen mit einer hohen Verstärkung bei der Laserwellenlänge 488 nm hergestellt werden. Dies stellt einen wesentlichen Schritt auf dem Weg zu einem routinemässig einsetzbaren TERS-Experiment zur schnellen chemischen Bildgebung von Oberflächen mit Nanometer-Auflösung dar.

Die Anwendung von TERS an Cytochrom c (Cc) zeigte, dass durch die hohe Empfindlichkeit und räumliche Auflösung sowohl die Schwingungsbanden des Häms als auch die des Apoproteins (Banden der aromatischen Aminosäuren) bei Anregung mit grünem Laserlicht ($\lambda = 532$ nm) detektiert werden können. Dies stellt einen Vorteil gegenüber konventioneller und oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie (*surface-enhanced Raman spectroscopy*, SERS) dar. Bei diesen Methoden überdecken die intensiven Ramansignale des Häms die schwache Aminosäuresignatur, wodurch letztere nicht nachgewiesen werden kann. Damit konnte gezeigt werden, dass die Aufnahme von TER-Spektren ein umfassenderes Bild grosser Biomoleküle liefern kann.

Mittels TERS wurde ebenfalls die ortsaufgelöste chemische Analyse eines gemischten Dünnschichtmaterials aus Polyisopren (PI) und Polystyrol (PS) mit einer räumlichen Auflösung im Nanometerbereich durchgeführt. PI und PS konnten an der Oberfläche bzw. unterhalb der Oberfläche der Probe nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurden lokale Unterschiede in der Schichtdicke der einzelnen Polymerschichten sowie Nanoporen innerhalb

des Probenmaterials mittels TERS detektiert. Eine durchgehende PS-Schicht unterhalb der Oberfläche sowie darin enthaltene Nanoporen waren für dieses Material bisher nicht bekannt.

Erstmals wurden TERS-Experimente auch an Proben in Wasser durchgeführt. Als erste Modellprobe diente eine selbstorganisierte Monoschicht Thiophenol auf einer Au-Oberfläche. Darüber hinaus konnte das TER-Spektrum der Membran eines roten Blutkörperchens in wässriger Umgebung gemessen werden. Diese Experimente stellen wesentliche Schritte auf dem Weg zur chemischen Bildgebung biologischer Systeme in ihrer nativen Umgebung mittels TERS dar.