

低维光电材料缺陷与界面增强拉曼散射

侯翔宇 邱腾

Defects- and interface-enhanced Raman scattering in low-dimensional optoelectronic materials

HOU Xiang-yu, QIU Teng

引用本文:

侯翔宇, 邱腾. 低维光电材料缺陷与界面增强拉曼散射[J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 170–181. doi: 10.37188/CO.2020–0145

HOU Xiang-yu, QIU Teng. Defects- and interface-enhanced Raman scattering in low-dimensional optoelectronic materials[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 170-181. doi: 10.37188/CO.2020-0145

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0145>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电荷转移的钙钛矿单晶和多晶材料表面增强拉曼散射研究

Charge transfer induced surface enhanced Raman scattering of single crystal and polycrystal perovskites
中国光学. 2019, 12(5): 952 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.0952>

ZnO/ZnS核壳纳米线界面缺陷的形成及发光特性研究

Formation of interface defects of ZnO/ZnS core-shell nanowires and its optical properties investigations
中国光学. 2019, 12(4): 872 <https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0872>

基于激光多普勒频移的钢轨缺陷监测

Rail defect monitoring based on laser Doppler frequency shift theory
中国光学. 2018, 11(6): 991 <https://doi.org/10.3788/CO.20181106.0991>

远程紫外拉曼光谱检测技术研究进展

Research progress of remote detection with ultraviolet Raman spectroscopy
中国光学. 2019, 12(6): 1249 <https://doi.org/10.3788/CO.20191206.1249>

基于第一性原理的钙钛矿材料空位缺陷研究

Investigation of self-doping in perovskites with vacancy defects based on first principles
中国光学. 2019, 12(5): 1048 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1048>

新型二维材料在固体激光器中的应用研究进展

Advances in new two-dimensional materials and its application in solid-state lasers
中国光学. 2018, 11(1): 18 <https://doi.org/10.3788/CO.20181101.0018>

文章编号 2095-1531(2021)01-0170-12

低维光电材料缺陷与界面增强拉曼散射

侯翔宇, 邱 腾*

(东南大学 物理学院, 江苏南京 211189)

摘要:近年来,一系列新型低维光电材料相继涌现,展现出优异的性能。这些光电材料与表面增强拉曼散射 (SERS) 技术相结合,显示出巨大的应用潜力,有望成为高灵敏 SERS 活性基底。缺陷与界面调控是低维光电材料 SERS 应用的重要策略,本文将重点介绍新型低维光电材料缺陷与界面增强拉曼散射的种类和增强机理。通过对缺陷与界面增强拉曼散射的应用和研究前景的展望,启发人们对 SERS 研究的再思考和再认识。

关键词:缺陷;界面;表面增强拉曼散射;低维光电材料

中图分类号:O433 文献标志码:A doi: 10.37188/CO.2020-0145

Defects- and interface-enhanced Raman scattering in low-dimensional optoelectronic materials

HOU Xiang-yu, QIU Teng*

(School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)

* Corresponding author, E-mail: tqiu@seu.edu.cn

Abstract: In recent years, a series of new low-dimensional optoelectronic materials with excellent properties have emerged. Combined with surface-enhanced Raman scattering (SERS) technology, they show great application potential and are expected to become highly sensitive SERS substrates. Defects and interface regulation of low-dimensional optoelectronic materials are important strategies for their applications in SERS technology. In this paper, the types and enhancement mechanisms of defects- and interface-enhanced Raman scattering in new low-dimensional optoelectronic materials are introduced. By looking forward to the application and research prospect of defects- and interface-enhanced Raman scattering, this work might inspire people to reconsider and further understand the study of SERS.

Key words: defects; interface; surface-enhanced Raman scattering; low-dimensional optoelectronic materials

收稿日期:2020-08-18; 修订日期:2020-09-11

基金项目:国家自然科学基金面上项目 (No. 11874108); 国家重点研发计划项目 (No. 2017YFA0403600)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 11874108); National Key R&D Program of China (No. 2017YFA0403600)

1 引言

表面主要指物体与外界接触的最外层。在科学研究中,从自然界物质常见相态出发,表面被定义为气相(或真空)与凝聚相(包括固相、液相)之间的分界面。以气固相中周期性排列的晶格为例,由于界面处体系的边界条件发生改变,周期性势场被中断,不同体态的晶格排列或电子电荷密度分布将导致表面层的形成。表面层原子为了满足能量最低原则,常发生弛豫和再构,其化学组分也会不同于体态发生偏析或分凝,这都使得固体表面具有不同于固体内部的物理和化学性质。对表面物化性质和微观结构的研究逐渐形成表面科学这一研究领域,成为涉及化学、材料、物理、生物等多学科工程的交叉领域,对各学科的发展有着重要影响。材料物理学领域的领先科学家厄尔·沃德·普拉默教授在其课题组主页上就用“Surfaces are the playground of Solid State Physics”来形容表面对于固体物理学的重要性。随着科学技术和进步,表面科学的研究在不断深入,对于表面层尺度的定义和认识也在不断更新和发展中。起初表面是指晶体三维周期结构与气相(或真空)之间的过渡区,是不具备三维结构特征的最外原子层,Honig 将其定义为“键合在固体最外面的原子层”。随着研究深入,表面层尺度的量化定义被提出,Vickerman 将表面指定为固体外表约一至十个单原子层。目前广泛接受的观点认为表面是指固体最外层的一个或几个原子层,厚度约为十分之几至几纳米。

表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 作为表面科学中重要研究方向,在生物分子检测、细胞捕获和环境污染监测等方面具有重要应用。1974年,Fleischmann 等研究人员最先发现吸附在粗糙银电极表面的吡啶分子具有强的拉曼散射现象^[1]。随后, Van Duyne 及其合作者通过实验和计算证明吸附在粗糙银表面的每个分子都具有比溶液中更强的拉曼散射信号,认为这是一种与粗糙表面有关的表面增强效应,从而提出 SERS 的概念^[2]。可以看出,此时人们对 SERS 中表面的定义是宏观上气固相间界面的概念。1997年,聂书明教授发现吸附在

银颗粒聚集体上的单分子有拉曼增强效应,从而提出了与多级等离激元共振有关的活性位置即“热点”的新概念^[3]。至此之后,利用纳米金属颗粒间增强局域电磁场实现吸附分子的拉曼增强效应成为 SERS 研究的主要手段,表面也因此被认为是纳米尺度下金属颗粒与气相(或真空)间的分界面。近年来,随着材料科学的发展,特别是对低维光电材料研究的深入,涌现了越来越多的低维光电材料用于 SERS 的报道^[4-6]。由于它们的拉曼增强效应无法用电磁场增强机制来解释,化学增强机制的作用被广泛关注。目前认为光致诱导电荷转移 (Photoinduced Charge Transfer, PICT) 是低维光电材料实现拉曼增强效应的主要过程,它们通过改变体系的极化率达到调节 SERS 的目的^[7,8]。由于电荷转移受能带、态密度等基底物化性质的影响,为了提高低维光电材料的拉曼增强效应,缺陷和界面工程被引入其中。这些缺陷和界面结构作用于低维光电材料内部,可以影响电荷转移过程,达到提高 SERS 活性的目的,但这些现象难以用 SERS 中已有的表面概念来理解和认识。程光煦先生在《也谈光散射增强》中提到:“增强”不仅仅发生在表面,对于体内结构也有该现象^[9]。这启发人们对于 SERS 中的表面是否需要重新理解和认识,其尺度范围是否需同前文一样进行科学有效的定义。

基于上述思考,本文将着重介绍近年来低维光电材料中不同缺陷和界面类型增强拉曼散射的研究进展,展望缺陷与界面增强拉曼散射的应用前景和发展方向,希望对人们进一步理解和认识 SERS 中表面的概念有所启发。

2 缺陷增强拉曼散射

如图 1 所示,低维光电材料结构中存在着多种缺陷类型,包括吸附原子、替换原子、边界、晶界和空位等^[10]。这些缺陷可以在低维光电材料能带中产生相应的缺陷能级,调节材料与吸附分子间的电荷转移过程,实现增强拉曼散射的目的。目前,通过掺杂原子可以实现吸附原子或替换原子型缺陷增强拉曼散射,制造空位可以实现空位型缺陷增强拉曼散射,下文将具体介绍这些缺陷类型增强拉曼散射的研究。

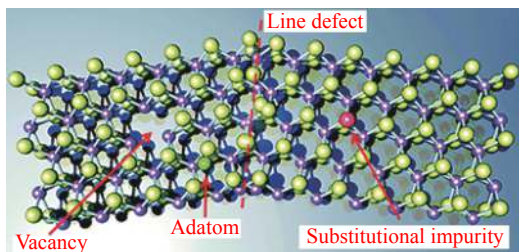


图 1 以单层硫化钼为代表的低维光电材料晶体结构中存在的缺陷类型示意图^[10]

Fig. 1 Schematic diagram of the defect types in the crystal structure of low-dimensional optoelectronic materials represented by monolayer molybdenum sulfide^[10]

2.1 吸附原子增强拉曼散射

吸附原子型缺陷可通过掺杂原子与低维光电材料晶体结构中的原子成键形成。2010 年首次提出石墨烯基于化学机制增强拉曼散射, 增强因子在 10^3 左右, 难以媲美传统贵金属材料的增强效果^[11]。为了提高化学机制的增强作用, 2011 年, 首次报道了通过紫外臭氧处理石墨烯增强拉曼散射^[12]。图 2(a) (彩图见期刊电子版) 中, 紫外光诱导产生的臭氧与石墨烯反应, 在石墨烯表面形成氧原子吸附, 实现 p 型掺杂。掺杂后石墨烯的费

米面会发生下移, 调节其与分子(如罗丹明 B, 罗丹明 6G 和结晶紫)间的电荷转移过程, 增强分子的拉曼散射信号, 将增强因子提高到 10^4 。氧气等离子体轻度处理石墨烯也可以增强拉曼散射^[13]。与紫外臭氧处理石墨烯类似, 氧气等离子体处理后石墨烯表面会吸附氧原子, 费米面产生下移, 使能带接近入射激光的光子能量, 增强电荷转移过程。氙气或氧气等离子体处理可在硫化钼中实现氧原子吸附型缺陷增强拉曼散射^[14]。通过吸附氧原子实现价态降低和空穴掺杂, 降低的价态增强了硫化钼与分子能带间的电荷转移过程并抑制了分子的荧光过程, 使得处理后的硫化钼有更强的拉曼散射活性。除了氧原子吸附型缺陷外, 氟原子吸附型缺陷增强拉曼散射也有报道^[15]。图 2(b) (彩图见期刊电子版) 中, 四氟化碳等离子体处理完全氧化石墨烯, 可在氧化石墨烯表面吸附氟原子, 实现氟还原氧化石墨烯。与氧吸附型缺陷通过费米面的下移调节拉曼散射活性不同, 氟吸附型缺陷主要改变电荷浓度利用强的局域偶极子增强拉曼散射。

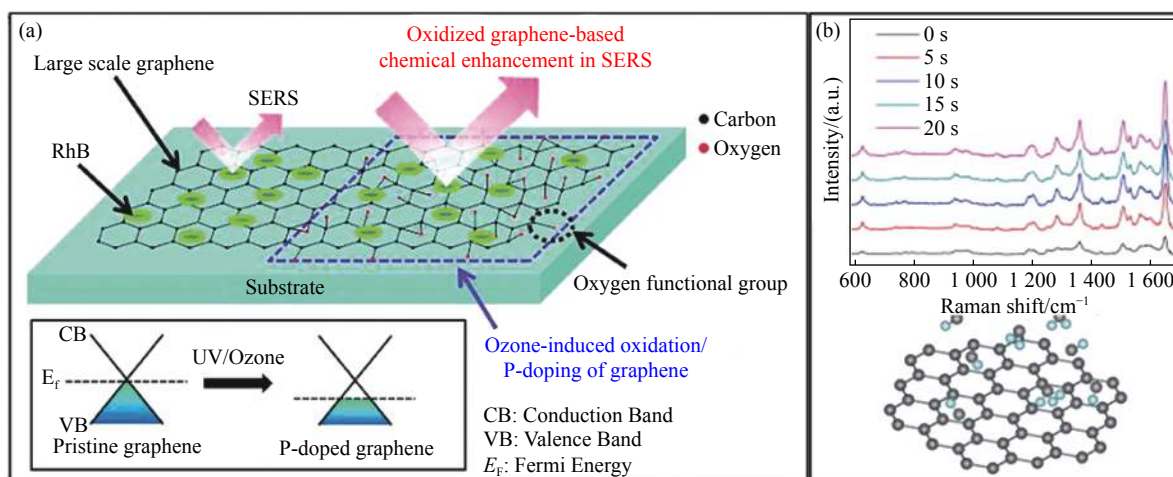


图 2 (a) 氧化石墨烯中缺陷增强拉曼散射示意图^[12]; (b) 氟还原氧化石墨烯中缺陷增强拉曼散射的示意图^[15]

Fig. 2 Schematic diagram of defects-enhanced Raman scattering in (a) graphene oxide^[12] and (b) fluorinated reduced graphene oxide^[15]

2.2 替换原子增强拉曼散射

替换原子型缺陷主要通过掺杂原子替换低维光电材料晶格中的原子形成。目前, 氮掺杂在替换原子型缺陷增强拉曼散射中应用最为广泛。Lv 等研究人员发现氮掺杂石墨烯可以增强罗丹明 B 的拉曼散射, 扫描隧道显微镜图像及其光谱

说明氮掺杂石墨烯存在着大量双氮原子替换晶格中碳原子的缺陷类型^[16], 如图 3(a) (彩图见期刊电子版) 所示。掺杂后的石墨烯与罗丹明 B 分子间形成强的 π - π 堆叠, 在增强电荷转移的同时也猝灭了荧光背底。通过控制掺杂条件, 如温度和反应时间等, 可以调节石墨烯晶格中单氮原子或双

氮原子的替换比例, 达到控制氮掺杂浓度的目的^[17]。调节氮掺杂浓度后的石墨烯可以进一步增强罗丹明 B 的拉曼散射信号并增强更多分子(如罗丹明 6G 和原卟啉 IX) 的拉曼信号。Ren 等研究人员利用脉冲激光沉积技术直接生长不同浓度的氮掺杂石墨烯也可以调控缺陷增强拉曼散射活性^[18]。通过拉曼和 X 射线光电子能谱的结果证明存在氮原子替换石墨烯晶格中碳原子的缺陷类型, 且氮掺杂浓度可以通过控制生长环境中的氮气气压来调节。通过氮掺杂的方式也可实现二维碳纳米片和石墨烯量子点等低维材料缺陷增强拉曼散射^[19-20]。除了氮掺杂外, 近期也有关于钠掺杂铋量子点增强拉曼散射的报道^[21]。电化学剥离和同步掺杂策略可以实现钠原子替换铋晶格结构中的原子, 形成钠掺杂铋的量子点, 如图 3(b) (彩图见期刊电子版) 所示。掺杂后的量子点能带从掺杂前的间接型带隙转变成直接带隙, 促进电荷转移, 实现缺陷增强拉曼散射。

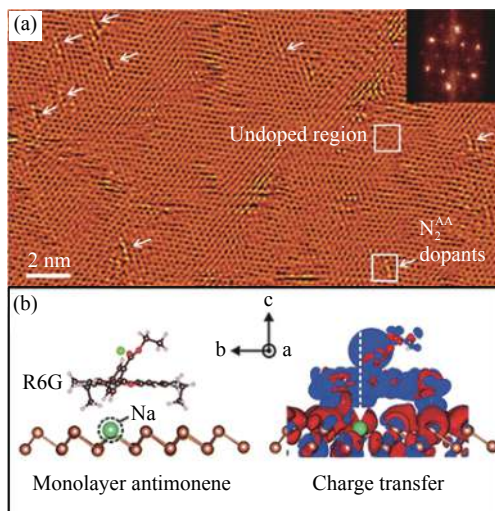


图 3 (a) 双氮原子替换石墨烯中碳原子的扫描隧道显微镜图像^[16]; (b) 钠掺杂铋量子点的电荷密度分布^[21]

Fig. 3 (a) Scanning tunneling microscopic image of nitrogen doped graphene in which double carbon atoms are replaced by nitrogen atoms^[16]; (b) 3D charge density distribution of sodium-doped antimonene quantum dots^[21]

2.3 空位增强拉曼散射

空位型缺陷是由于低维光电材料完美晶格中原有原子缺失形成的。自从富含氧空位的半导体材料可以实现媲美贵金属的拉曼增强效果^[22-24], 在低维材料中氧空位型缺陷增强拉曼散射被广泛

研究。目前制造氧空位的方式大致可分为两类: 一类是直接合成富含氧空位的低维光电材料; 另一类则是通过处理手段在已合成低维光电材料中引入大量氧空位。这两种方式制造氧空位用于增强拉曼散射的研究均有报道。在二维材料中, 直接制备的富含缺陷的二氧化钒纳米片具有比其块体材料更强的 SERS 活性^[25]。纳米片晶格中周期性氧空位 (图 4(a) (彩图见期刊电子版)) 增强电荷转移过程被认为是二氧化钒强 SERS 活性的主要原因。对于一维材料, 溶液法可以直接合成富含氧空位的定向密集排列的氧化钨纳米线, 如图 4(b) (彩图见期刊电子版) 所示^[26]。这些纳米线的两端及纳米线之间存在着强的局域等离激元共振效应, 它们与氧空位辅助实现电荷转移效应耦合, 协同增强拉曼散射。在更低维度中, 氧化钨可以通过激光诱导或一锅溶液法直接合成富含氧空位的量子点^[27-28]。与富含氧空位的氧化钨纳米线相似, 这些具有氧空位的量子点在可见或近红外区间内存在着局域等离激元共振效应 (图 4(c)、4(d) (彩图见期刊电子版)), 它们耦合电荷转移效应协同增强拉曼散射, 使得富含氧空位的氧化钨量子点具有强的 SERS 活性。利用处理手段在已合成材料中引入氧空位的方法目前主要用于氧化物纳米线中。如图 5(a) (彩图见期刊电子版) 和 5(b) (彩图见期刊电子版) 所示, 已合成的氧化钨纳米线可以通过在氩气和氢气混合气中经退火处理引入大量氧空位, 二氧化钛纳米线则通过水热反应制造大量氧空位^[29-30]。吸收光谱说明这些富含氧空位的纳米线同样存在着局域等离激元共振与电荷转移之间的协同作用, 实现氧空位增强拉曼散射。

除了氧空位外, 在非氧化物中硫空位增强拉曼散射的研究也有报道。如图 4(d) (彩图见期刊电子版) 所示, 利用锂溶液直接剥离的二维硫化钨具有丰富的硫空位, 比缺陷较少的硫化钨材料具有更高的金属性, 有利于增强电荷转移过程, 提高 SERS 活性^[31]。飞秒激光可以直接在单层硫化钨中诱导产生硫空位, 由第一性原理计算出的能带说明硫空位产生后硫化钨的能带发生了变化, 与锂溶液中剥离的硫化钨一样具有更强的金属性, 有利于增强拉曼散射 (图 5(c) (彩图见期刊电子版))^[32]。

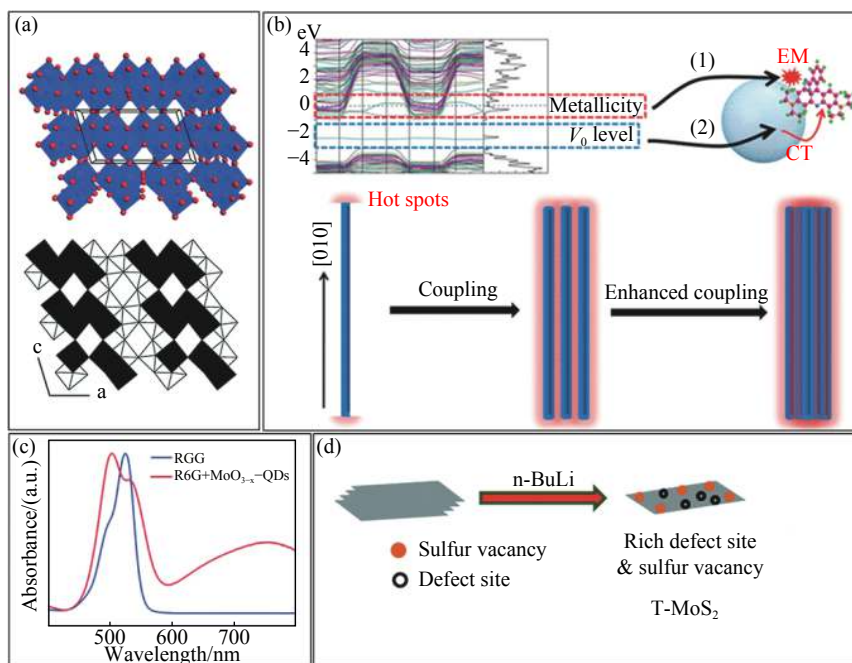


图 4 (a) 本身具有周期性氧空位的二氧化钒纳米片的晶体结构示意图^[25]; (b) 合成富含氧空位的氧化钨纳米线利用电荷转移和等离子元共振协同增强拉曼散射的示意图^[26]; (c) 合成富含氧空位的氧化钨量子点与吸附分子体系的吸收光谱^[28]; (d) 锂溶液直接剥离富含硫空位的二维硫化钼示意图^[31]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of crystal structures of vanadium dioxide nanosheets with periodic oxygen vacancies^[25]; (b) schematic diagram of enhanced Raman scattering caused by the synergistic effect of surface plasmon resonance coupling and charge transfer in tungsten oxide nanowires with oxygen vacancies^[26]; (c) UV-vis spectra of adsorbed molecules and molybdenum trioxide quantum dots with oxygen vacancies^[28]; (d) schematic diagram of lithium-exfoliated molybdenum disulfide with sulfur vacancies^[31]

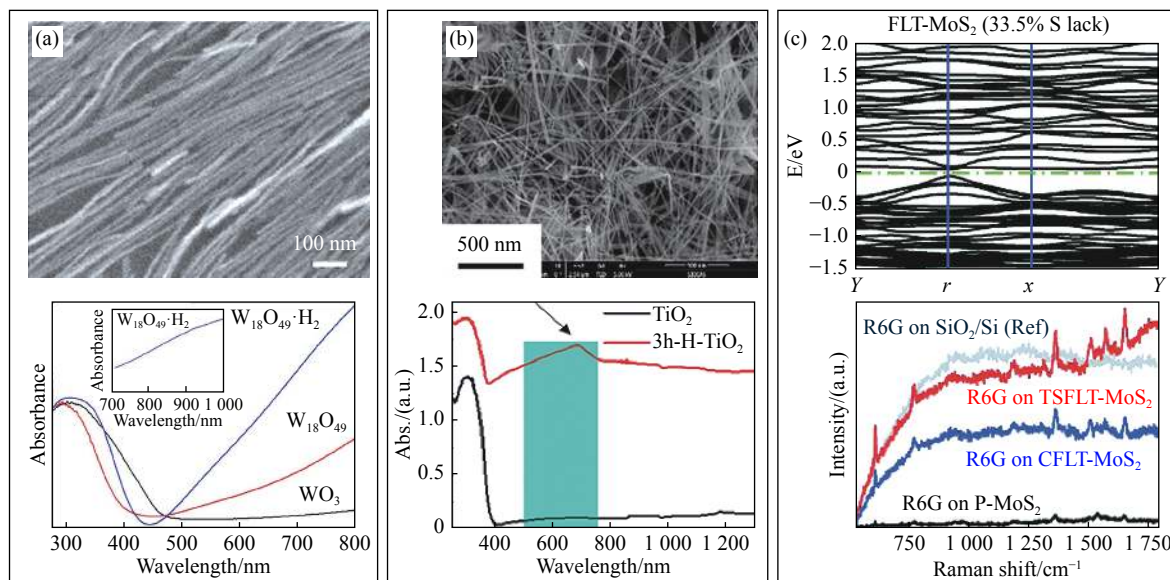


图 5 (a) 退火形成富含氧空位的氧化钨纳米线的扫描电子显微镜图像(上)和吸收光谱(下)^[29]; (b) 水热反应制造富含氧空位的二氧化钛纳米线的扫描电子显微镜图像(上)和吸收光谱(下)^[30]; (c) 激光诱导富含硫空位的单层硫化钼的能带(上)和增强拉曼散射谱图(下)^[32]

Fig. 5 (a) Scanning electron microscopy image (top) and UV-vis spectra (bottom) of tungsten oxide nanowires rich in oxygen vacancies formed by annealing^[29]; (b) scanning electron microscopy image (top) and UV-vis spectra (bottom) of titanium dioxide nanowires rich in oxygen vacancies produced by a hydrothermal reaction^[30]; (c) bandgaps (top) and surface-enhanced Raman spectra (bottom) of femtosecond laser-treated molybdenum sulfide rich in sulfur vacancies^[32]

3 界面增强拉曼散射

与缺陷工程不同, 界面工程是一种不需要破坏晶体结构实现电荷浓度调节的非缺陷掺杂方式^[10]。界面处的相互作用实现低维光电材料的能带调节和表面电荷掺杂, 使得低维界面结构满足增强拉曼散射的要求。下面将主要介绍低维界面增强拉曼散射的研究进展。

3.1 二维层状结构界面增强拉曼散射

在二维层状结构中, 异质结由于具有特殊的化学和物理性质而被广泛研究。不同层状二维材料利用范德华力实现纵向堆叠可形成异质结构。如图 6(a)(彩图见期刊电子版) 所示, Tan 等研究人

员发现通过碳离子照射形成的石墨烯和硒化钨异质结比单独的石墨烯或硒化钨具有更强的 SERS 活性^[33]。第一性原理计算态密度说明异质结具有比单独材料更高的态密度, 泵浦探测实验证明这一更高的态密度来源于层间电荷转移。态密度的提高使得异质结与吸附分子间发生电荷转移的几率变大, 是异质结具有更高 SERS 活性的主要原因。考虑到上层硒化钨下层石墨烯异质结具有比单层硒化钨强但比石墨烯弱的 SERS 活性, 研究人员认为增强效果依赖异质结中上层材料的性质。除此之外, 构筑的四层异质结构具有与双层结构类似的增强效果, 从而说明异质结增强拉曼散射具有表面效应, 超过两层的异质结构对于电荷转移的影响与双层异质结类似。

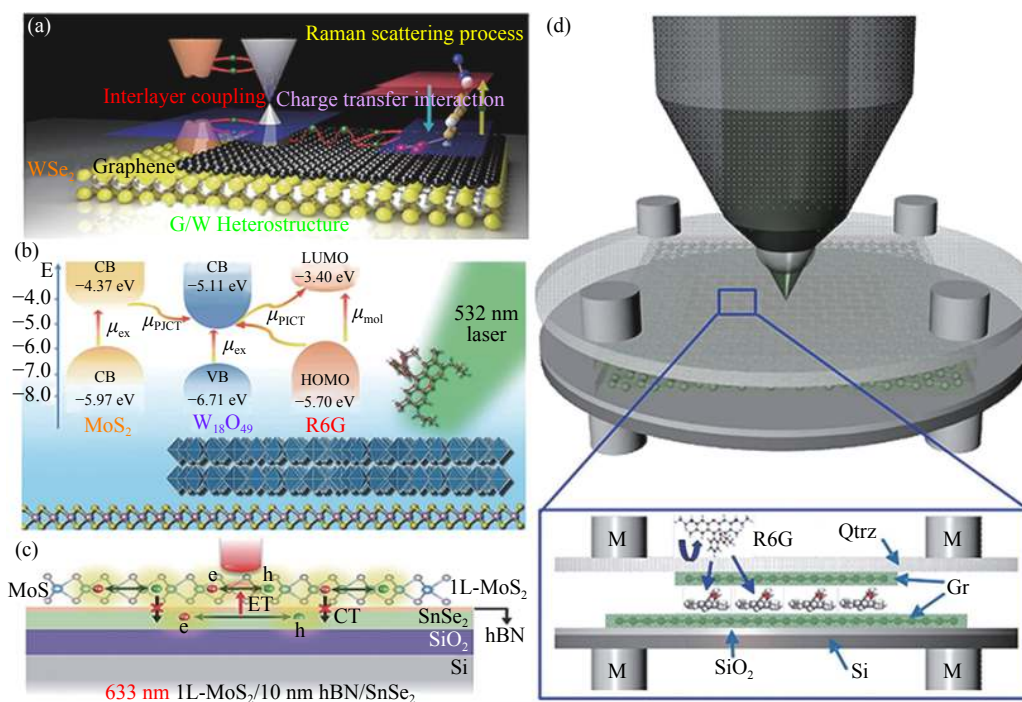


图 6 (a) 石墨烯与二硒化钨异质结利用层间电荷转移实现增强拉曼散射的示意图^[33]; (b) 富含氧空位的氧化钨与单层硫化钼异质结利用层间电荷转移和多种激子共振实现增强拉曼散射的示意图^[34-35]; (c) 单层硫化钼和二硒化锡异质结利用非辐射能量转移效应增强拉曼散射的示意图^[36-37]; (d) 外加磁场下形成的石墨烯和罗丹明 6G 三明治结构的示意图^[38]

Fig. 6 Schematic diagram of enhanced Raman scattering caused by (a) the interlayer charge transfer in the graphene and tungsten disulfide heterojunction^[33], (b) the interlayer charge transfer and multiple exciton resonances in tungsten oxide rich in oxygen vacancies and with a monolayer molybdenum sulfide heterojunction^[34-35], and (c) nonradiative energy transfer effect in monolayer molybdenum sulfide and tin diselenide heterostructure^[36-37]; (d) pressure-induced surface enhanced Raman scattering in graphene-molecule-graphene sandwich structures under an external magnetic field^[38]

由于异质结增强拉曼散射的效果受结构上层材料性质的影响较大, 为了提高 SERS 活性, 具有更强 SERS 活性的层状光电材料被用来构建异质结。在上一节中提到缺陷可以提高低维材料的 SERS 活性, 因此具有缺陷的层状材料也被用于

构筑异质结构。如图 6(b)(彩图见期刊电子版) 所示, 具有丰富氧空位的氧化钨可通过磁控溅射和氢气退火在单层硫化钼表面沉积形成异质结^[34]。异质结中由于存在层间电荷转移和多种激子共振, 使得 SERS 活性强于单独的氧化钨和硫化钼,

对罗丹明 6G 的检测极限可达 10^{-9} M。氧化硫化铼和石墨烯的异质结构可以通过液相沉积的方式构建, 由于层间电荷转移对上层氧化硫化铼电子结构的调节, 使得异质结中存在强的激子共振和电荷转移共振耦合, 对罗丹明 6G 的检测极限提高到 10^{-15} M^[35]。异质结中除了存在层间电荷转移外, 其它层间效应增强拉曼散射也有报道。如图 6(c)(彩图见期刊电子版) 所示, Dandu 等研究人员发现在单层硫化物和二硒化锡异质结中非辐射能量转移效应可增强拉曼散射^[36]。通过调节异质结所处环境温度可以实现拉曼增强效果的调节, 这种变化被认为是异质结中非辐射能量转移效应导致的。Ren 等研究人员报道氧化钨纳米片中存在避雷针效应增强拉曼散射的情况^[37]。他们通过将二氧化钨纳米片在空气中退火处理可在表面形成三氧化钨, 构筑成氧化钨异质结构。由于表面三氧化钨是粗糙非连续的, 间隙处存在的避雷针效应可增强局域电磁场, 从而提高异质结的 SERS 活性。

除了二维异质结外, 三明治结构也可增强拉曼散射。如图 6(d)(彩图见期刊电子版) 所示, 通过外加磁场形成的静压可以构筑石墨烯-罗丹明 6G-石墨烯的三明治结构^[38]。与二维异质结仅有表面与吸附分子接触不同, 三明治结构中上下层石墨烯和罗丹明 6G 直接接触增加了化学连接,

双层石墨烯与吸附分子间的接触面都起到了增强拉曼散射的作用。另一方面在压力作用下可以有效地猝灭荧光, 进一步增强拉曼散射。这都使得石墨烯和罗丹明 6G 的三明治结构具有比非三明治结构更强的 SERS 活性。

3.2 其它低维结构界面增强拉曼散射

在更低维度和不同维度间存在着多种结构可实现界面增强拉曼散射。如图 7(a)(彩图见期刊电子版) 所示, 硫化钨量子点由于量子限制效应展现出不同于半导体的金属性质, 可以与二维还原氧化石墨烯形成界面结构^[39]。在界面处的电荷转移导致整体结构的费米面低于单纯硫化钨量子点的费米面, 从而提高了异质结与吸附分子间的电荷跃迁几率, 实现拉曼散射增强。混杂二氧化钨和碳纳米线束状界面结构在表面等离激元共振和电荷转移协同作用下, 具有 10^{-8} M 的检测极限(图 7(b)(彩图见期刊电子版))^[40]。同种石墨烯量子点组成的一维纳米线具有比石墨烯量子点薄膜更强的 SERS 活性, 形状的不同使得石墨烯量子点组成的纳米线与吸附分子可以更充分的接触连接, 充分有效的电荷转移过程被认为是其具有更高 SERS 活性的主要原因(图 7(c)(彩图见期刊电子版))^[41]。不同种材料(如 CdSe/Zn_{1-x}Be_xSe, InAs/GaAs)组成的半导体量子点由于带间跃迁和电荷转移的贡献也可实现增强拉曼散射^[42-43]。

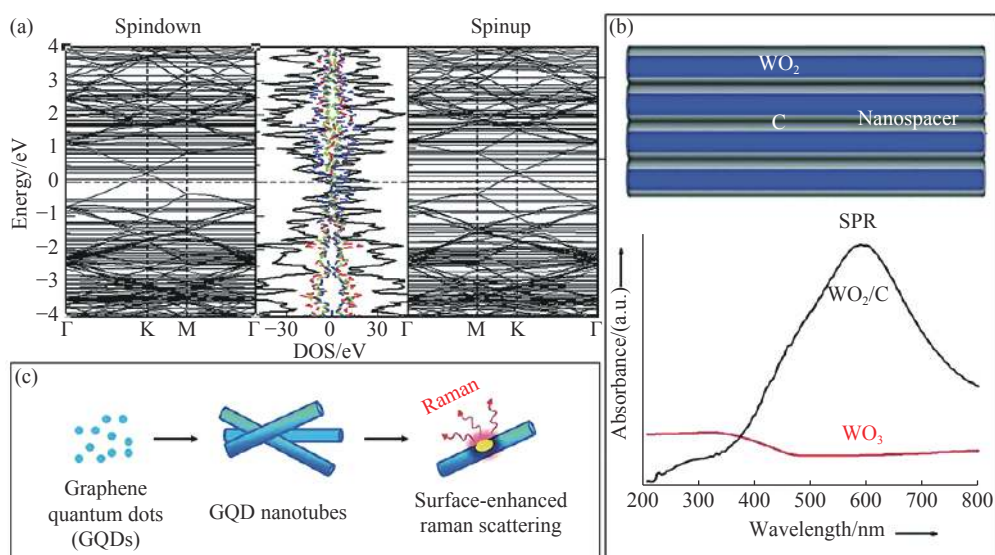


图 7 (a) 硫化钨量子点和二维还原氧化石墨烯界面结构的能带和态密度^[39]; (b) 混杂二氧化钨和碳纳米线束状界面结构的吸收光谱^[40]; (c) 石墨烯量子点形成一维纳米管和其表面增强拉曼散射的示意图^[41]

Fig. 7 (a) The energy band and density of the states of the interface structure between a molybdenum disulfide quantum dot and reduced graphene oxide^[39]; (b) UV-vis spectra of hybrid tungsten dioxide/carbon ultrathin nanowire beams^[40]; (c) scheme of the fabrication of graphene-quantum-dot assembled nanotubes and their SERS function^[41]

4 可增强吸附分子对象

与传统金属材料通过增强局域电磁场实现拉曼增强效应不同, 低维光电材料主要依赖 PICT 过程增强吸附分子的拉曼散射。增强机制的不同导致低维光电材料不能像贵金属一样对表面吸附的分子均有增强效应, 存在着选择性增强分子拉曼散射现象。缺陷与界面增强拉曼散射在机制上主要是对 PICT 过程的调节, 因此合理选择吸附分子对整个体系的增强性能至关重要。本节将先从增强机制的角度说明合理选择吸附分子的重要性, 再对缺陷与界面增强拉曼散射中常用吸附分子对象进行总结归纳, 并给出选择意见。

4.1 电荷转移增强机制

电荷转移是 SERS 化学增强理论中的重要机制, 由于在金属材料 SERS 中的贡献较弱, 长期以来并未受到广泛关注和研究。近年来随着非贵金属 SERS 材料的发展, 电荷转移增强机制的研究才不断深入, 多种研究模型被提出。对于低维

光电材料而言, 电荷转移机制多从能带角度出发, 基于 Lombardi 教授提出的电荷转移模型来进行研究和分析^[7,44]。本文将主要介绍这一电荷转移模型。该模型认为电荷转移过程主要影响体系的极化张量 (α), 拉曼峰的强度正比于 α^2 。如公式 (1) 所示, α 由 A 、 B 、 C 三种形式相加组成:

$$\alpha = A + B + C, \quad (1)$$

其中, A 形式主要考虑单一电荷转移过程, 满足 Franck-Condon 选择定则, 用来描述完全对称模式。一般性模式 (Q_k) 受 B 和 C 形式的影响, B 形式主要考虑从分子到基底的 PICT 过程与其它过程的耦合, C 形式主要考虑从基底到分子的 PICT 过程与其它过程的耦合。如图 8 所示, 从分子的最高占据分子轨道 (the Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 到分子的最低未占据分子轨道 (the Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 间的电荷跃迁相关的共振形式被称为分子共振 (μ_{mol}), 半导体中与价带到导带间的电荷跃迁相关的共振形成激子共振 (μ_{ex})。

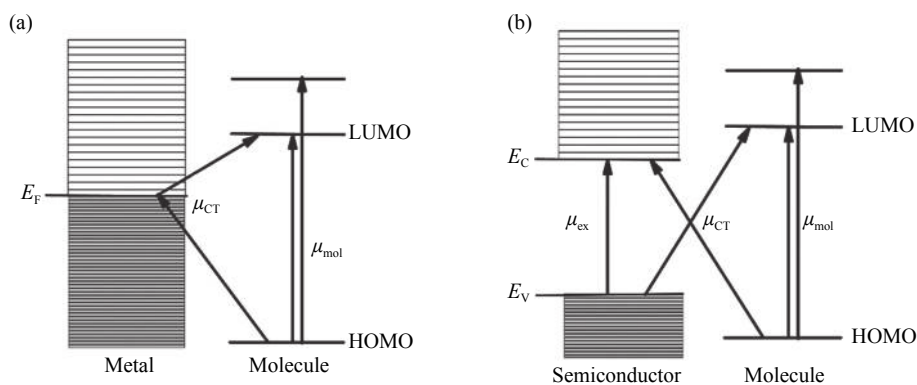


图 8 电荷转移在 (a) 金属-分子体系和 (b) 半导体-分子体系^[44]

Fig. 8 Charge transfer in (a) a metal-molecule system and (b) a semiconductor-molecule system^[44]

在 B 和 C 形式中都包含着 PICT 共振与 μ_{mol} (或 μ_{ex}) 间的耦合, 以吸附分子相关的 μ_{mol} 与 PICT 共振耦合为例, 其表达形式如公式 (2):

$$R_{\text{mol-PICT}}(\omega) = \frac{(\mu_{\text{mol}} \cdot \mathbf{E})(\mu_{\text{PICT}} \cdot \mathbf{E})h_{\text{mol-PICT}} \langle i|Q_k|f \rangle}{[(\omega_{\text{Mic}}^2 - \omega^2) + \gamma_{\text{Mic}}^2][(\omega_{\text{PICT}}^2 - \omega^2) + \gamma_{\text{PICT}}^2][(\omega_{\text{mol}}^2 - \omega^2) + \gamma_{\text{mol}}^2]}, \quad (2)$$

其中, $h_{\text{mol-PICT}}$ 为 Herzberg-Teller 耦合常数, 用来描述耦合情况。当频率 ω 分别等于 ω_{PICT} 或 ω_{mol} 时, 将产生 PICT 共振或 μ_{mol} 。若两者共振频率相

接近则具有强的耦合增强效果。在实际实验中, 当入射激光频率选定时, 同时可以产生 PICT 共振和 μ_{mol} 的系统实现增强拉曼散射的几率会大大提高。这也就说明合理选择吸附分子在电荷转移增强机制中的重要性。

对于低维光电材料而言, 具有金属性的材料可以用图 8(a) 中的金属-分子体系来分析, PICT 过程主要发生在分子与材料的费米能级之间, 由于没有 μ_{ex} 过程只需要考虑 PICT 共振与 μ_{mol} 间的

耦合。缺陷与界面可改变其费米能级的位置,调节 PICT 过程从而增强拉曼散射。对于具有半导体性质的低维光电材料而言,主要利用图 8(b) 中的情况来分析。缺陷可改变其原有能带,或在 其能带中产生缺陷能级改变原有的电荷转移过程,达到增强拉曼散射的目的。界面则多从整体能带的变化说明对拉曼散射的影响。

除了本文主要介绍的缺陷与界面调节电荷转移过程实现增强拉曼散射外,其它因素例如外加电场、调节测试温度等也可调节电荷转移过程。石墨烯的费米能级可以通过输入不同的门极电压进行调节,费米能级的变化导致电荷转移过程的改变从而达到调节拉曼散射强度的目的^[45]。钠掺杂铈的量子点同样受外加门极电压的影响,随着输入的负电压值的提高,更多空穴被注入量子点中,从而提高电荷转移的几率,实现增强拉曼散射^[21]。在源极和漏极间通入电流也可调节拉曼散射强度,具有氧空位的氧化钨材料在电流调节下使得空位数量增加,从而降低能级促进电荷转移过程,实现拉曼散射增强^[46]。降低测试温度被认为可以提高有效的电荷转移过程,在具有缺陷的氧化锌纳米片中,随着测试温度的降低,光子辅助非辐射复合将减少,PICT 的数量将提高,达到增强拉曼散射的目的^[47]。

4.2 缺陷与界面可增强分子对象

从前文机制介绍中可以看出,电荷转移过程受基底与吸附分子间的能带关系影响,只有当入射激光光子能量大于跃迁所需能量时,电荷转移过程才会产生。除此之外 μ_{mol} 与 PICT 共振能否很好的耦合,对于整个体系的增强性能也有较大影响。这都表明在低维光电材料缺陷与界面增强拉曼散射中除了需要关注基底的情况外,对于吸附分子的选择也至关重要。吸附分子的能带与基底能带间的关系直接决定了在特定入射激光光子能量下,PICT 过程是否可以产生。而吸附分子的带隙则决定了在入射激光波长选定的情况下是否可以与基底间形成有效的共振耦合,从而提高增强性能。因此,对低维光带材料缺陷与界面增强拉曼散射中经常使用的吸附分子的 HOMO、LUMO 能级位置、带隙大小进行总结归纳,对各吸附分子最适用的入射激光波长给出建议,希望对具体实验中选择最佳可增强分子提供帮助。如表 1 所示。

表 1 可增强分子特点总结

Tab. 1 Summary of the characteristics of the enhanced molecules

分子名称	HOMO 能级(eV)	LUMO 能级(eV)	能带带隙 (eV)	建议选用激光波长 (光子能量)	参考文献
罗丹明6G	-5.70	-3.40	2.30	532 nm (2.33 eV)	[48]
罗丹明B	-5.45	-3.08	2.37	514 nm (2.41 eV)	[49]
结晶紫	-6.00	-4.10	1.90	633 nm (1.96 eV)	[23]
甲基蓝	-6.32	-4.50	1.82	633 nm (1.96 eV)	[48]

5 展 望

目前,已知的缺陷和界面增强拉曼散射的研究仍有限,关于它们和其它结构增强拉曼散射的研究和应用期待被报道。在缺陷增强拉曼散射中,仅研究了几种吸附原子、替换原子和空位缺陷的情况,更多缺陷类型包括尚未报道的晶界和边界期待被用于增强拉曼散射的研究中。现有研究已经定性说明缺陷有利于增强拉曼散射,通过控制特定缺陷产生的位置和缺陷的数量等方法来定量研究缺陷对拉曼增强的影响可作为今后的研究方向。对于界面增强拉曼散射而言,利用二维材料形成界面结构的研究较为系统,但在更低维度中可增强拉曼散射的界面结构种类较少,其增强机制尚不清晰,系统研究更多低维界面结构增强拉曼散射也是重要研究方向之一。由于缺陷与界面增强拉曼散射的应用鲜为人知,我们认为它们是研究缺陷演化和证明是否有效构筑了界面结构的重要手段,将它们与传统贵金属相结合,希望可用于生物医学等应用中。

6 结 束 语

综上所述,本文介绍了低维光电材料中多种缺陷和界面类型增强拉曼散射的研究,探讨了它们的应用前景和今后的研究方向。需指出的是缺陷与界面增强拉曼散射的概念仍属于 SERS 范畴,但无法用之前表面的观点去理解和认识。希望通过本文的报道,让大家对 SERS 中表面的概念进一步思考和认识,从而扩展 SERS 的研究领域,实现更深远的研究价值。

参考文献:

- [1] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [2] JEANMAIRE D L, VAN DUYN R P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977, 84(1): 1-20.
- [3] NIE SH M, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [4] HOU X Y, ZHANG X Y, MA Q W, *et al.*. Alloy engineering in few-layer manganese phosphorus trichalcogenides for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1910171.
- [5] TAO L, CHEN K, CHEN Z F, *et al.*. 1T' transition metal telluride atomic layers for plasmon-free SERS at femtomolar levels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(28): 8696-8704.
- [6] KARTHICK KANNAN P, SHANKAR P, BLACKMAN C, *et al.*. Recent advances in 2D inorganic nanomaterials for SERS sensing[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): 1803432.
- [7] ALESSANDRI I, LOMBARDI J R. Enhanced Raman scattering with dielectrics[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(24): 14921-14981.
- [8] LOMBARDI J R. The theory of surface-enhanced Raman scattering on semiconductor nanoparticles; Toward the optimization of SERS sensors[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 205: 105-120.
- [9] 程光煦. 也谈光散射增强[J]. *光散射学报*, 2016, 28(4): 374-390.
CHENG G X. Also talking about the enhanced in light scattering[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2016, 28(4): 374-390. (in Chinese)
- [10] HU Z H, WU ZH T, HAN C, *et al.*. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Interface and defect engineering[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(9): 3100-3128.
- [11] LING X, XIE L M, FANG Y, *et al.*. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement?[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 553-561.
- [12] HUH S, PARK J, KIM Y S, *et al.*. UV/ozone-oxidized large-scale graphene platform with large chemical enhancement in surface-enhanced Raman scattering[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9799-9806.
- [13] MAO H Y, WANG R, ZHONG J Q, *et al.*. Mildly O₂ plasma treated CVD graphene as a promising platform for molecular sensing[J]. *Carbon*, 2014, 76: 212-219.
- [14] SUN L F, HU H L, ZHAN D, *et al.*. Plasma modified MoS₂ nanoflakes for surface enhanced raman scattering[J]. *Small*, 2014, 10(6): 1090-1095.
- [15] YU X X, LIN K, QIU K Q, *et al.*. Increased chemical enhancement of Raman spectra for molecules adsorbed on fluorinated reduced graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4512-4517.
- [16] LV R T, LI Q, BOTELLO-MÉNDEZ A R, *et al.*. Nitrogen-doped graphene: Beyond single substitution and enhanced molecular sensing[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 586.
- [17] FENG S M, CRISTINA DOS SANTOS M, CARVALHO B R, *et al.*. Ultrasensitive molecular sensor using N-doped graphene through enhanced Raman scattering[J]. *Science Advances*, 2016, 2(7): e1600322.
- [18] REN P Y, PU E Q, LIU D B, *et al.*. Fabrication of nitrogen-doped graphenes by pulsed laser deposition and improved chemical enhancement for Raman spectroscopy[J]. *Materials Letters*, 2017, 204: 65-68.
- [19] SUN Y S, LIN C F, LUO S T. Two-dimensional nitrogen-enriched carbon nanosheets with surface-enhanced raman scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(27): 14795-14802.
- [20] DAS R, PARVEEN S, BORA A, *et al.*. Origin of high photoluminescence yield and high SERS sensitivity of nitrogen-doped graphene quantum dots[J]. *Carbon*, 2020, 160: 273-286.
- [21] HU L, XU ZH Y, LONG F CH, *et al.*. Direct bandgap opening in sodium-doped antimonene quantum dots: an emerging 2D semiconductor[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(6): 1588-1596.
- [22] CONG SH, YUAN Y Y, CHEN ZH G, *et al.*. Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7800.
- [23] HOU X Y, FAN X C, WEI PH, *et al.*. Planar transition metal oxides SERS chips: a general strategy[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry C*, 2019, 7(36): 11134-11141.
- [24] HOU X Y, LUO X G, FAN X C, *et al.* Plasmon-coupled charge transfer in WO_{3-x} semiconductor nanoarrays: toward highly uniform silver-comparable SERS platforms[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(5): 2611-2618.
- [25] MIAO P, WU J, DU Y CH, *et al.* Phase transition induced Raman enhancement on vanadium dioxide (VO_2) nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(40): 10855-10860.
- [26] LIU W, BAI H, LI X SH, *et al.* Improved surface-enhanced raman spectroscopy sensitivity on metallic tungsten oxide by the synergistic effect of surface plasmon resonance coupling and charge transfer[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(14): 4096-4100.
- [27] YU H H, ZHUANG ZH F, LI D L, *et al.* Photo-induced synthesis of molybdenum oxide quantum dots for surface-enhanced Raman scattering and photothermal therapy[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(5): 1040-1048.
- [28] ZHANG J J, PAN Y M, CHEN Y F, *et al.* Plasmonic molybdenum trioxide quantum dots with noble metal-comparable surface enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(9): 2216-2220.
- [29] WANG X Y, LI J, SHEN Y H, *et al.* An assembled ordered $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowire film with high SERS sensitivity and stability for the detection of RB[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144073.
- [30] YANG L L, PENG Y S, YANG Y, *et al.* Green and sensitive flexible semiconductor SERS substrates: hydrogenated black TiO_2 nanowires[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(9): 4516-4527.
- [31] ANBAZHAGAN R, VADIVELMURUGAN A, TSAI H C, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering of alkyne-conjugated MoS_2 : a comparative study between metallic and semiconductor phases[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(5): 1071-1082.
- [32] ZUO P, JIANG L, LI X, *et al.* Enhancing charge transfer with foreign molecules through femtosecond laser induced MoS_2 defect sites for photoluminescence control and SERS enhancement[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(2): 485-494.
- [33] TAN Y, MA L N, GAO Z B, *et al.* Two-dimensional heterostructure as a platform for surface-enhanced raman scattering[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(4): 2621-2626.
- [34] LI M Z, FAN X C, GAO Y M, *et al.* $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ /monolayer MoS_2 heterojunction-enhanced raman scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(14): 4038-4044.
- [35] SEO J, LEE J, KIM Y, *et al.* Ultrasensitive plasmon-free surface-enhanced raman spectroscopy with femtomolar detection limit from 2D van der waals heterostructure[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(3): 1620-1630.
- [36] DANDU M, WATANABE K, TANIGUCHI T, *et al.* Spectrally tunable, large raman enhancement from nonradiative energy transfer in the van der waals heterostructure[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(2): 519-527.
- [37] REN P Y, ZHOU W CH, REN X P, *et al.* Improved surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensitivity to molybdenum oxide nanosheets via the lightning rod effect with application in detecting methylene blue[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(22): 224002.
- [38] LEE Y, KIM H, LEE J B, *et al.* Pressure-induced chemical enhancement in Raman scattering from graphene-Rhodamine 6G-graphene sandwich structures[J]. *Carbon*, 2015, 89: 318-327.
- [39] WU D, CHEN J L, RUAN Y E, *et al.* A novel sensitive and stable surface enhanced Raman scattering substrate based on a MoS_2 quantum dot/reduced graphene oxide hybrid system[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(46): 12547-12554.
- [40] HE CH Y, BAI H, YI W C, *et al.* A highly sensitive and stable SERS substrate using hybrid tungsten dioxide/carbon ultrathin nanowire beams[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(13): 3200-3205.
- [41] CHENG H H, ZHAO Y, FAN Y Q, *et al.* Graphene-quantum-dot assembled nanotubes: a new platform for efficient Raman enhancement[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2237-2244.
- [42] LIVINGSTONE R, ZHOU X C, TAMARGO M C, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy of pyridine on CdSe/ZnBeSe quantum dots grown by molecular beam epitaxy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(41): 17460-17464.
- [43] QUAGLIANO L G. Observation of molecules adsorbed on III-V semiconductor quantum dots by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(23): 7393-7398.
- [44] LOMBARDI J R, BIRKE R L. The theory of surface-enhanced Raman scattering[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(14): 144704.
- [45] XU H, XIE L M, ZHANG H L, *et al.* Effect of graphene Fermi level on the Raman scattering intensity of molecules on

- graphene[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5338-5344.
- [46] ZHOU C L, SUN L F, ZHANG F Q, *et al.*. Electrical tuning of the sers enhancement by precise defect density control[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34091-34099.
- [47] LIN J, YU J, AKAKURU O U, *et al.*. Low temperature-boosted high efficiency photo-induced charge transfer for remarkable SERS activity of ZnO nanosheets[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(35): 9414-9420.
- [48] WU H, WANG H, LI G H. Metal oxide semiconductor SERS-active substrates by defect engineering[J]. *Analyst*, 2017, 142(2): 326-335.
- [49] QIU H W, WANG M Q, ZHANG L, *et al.*. Wrinkled 2H-phase MoS₂ sheet decorated with graphene-microflowers for ultrasensitive molecular sensing by plasmon-free SERS enhancement[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128445.

作者简介:



侯翔宇(1995—),男,安徽宣城人,博士研究生,2017年于东南大学获得学士学位,主要从事微纳结构与低维材料表面增强拉曼散射的研究。E-mail: houxu2061@163.com



邱腾(1979—),男,江苏南通人,博士,教授,博士生导师,2002年、2007年于南京大学分别获得学士、博士学位,主要从事表面增强光谱的研究。E-mail: tqiu@seu.edu.cn