

## MoS<sub>2</sub>及其金属复合表面增强拉曼散射基底的发展及应用

李金华 张思楠 翟英娇 马剑刚 房文汇 张昱

Development and application of MoS<sub>2</sub> and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates

Li Jin-Hua Zhang Si-Nan Zhai Ying-Jiao Ma Jian-Gang Fang Wen-Hui Zhang Yu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 68, 134203 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182113

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

聚甲基丙烯酸甲酯间隔的金纳米立方体与金膜复合结构的表面增强拉曼散射研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of composite structure with gold nano-cubes and gold film separated by polymethylmethacrylate film

物理学报. 2019, 68(3): 037301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190054>

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array

物理学报. 2018, 67(19): 197302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180650>

锥柱型光纤探针在表面增强拉曼散射方面的应用

Application of cone-cylinder combined fiber probe to surface enhanced Raman scattering

物理学报. 2017, 66(4): 044208 <https://doi.org/10.7498/aps.66.044208>

层数变化对堆叠生长的MoS<sub>2</sub>(1-x)Se<sub>2x</sub>电子结构的影响

Effect of layer variation on the electronic structure of stacked MoS<sub>2</sub>(1-x)Se<sub>2x</sub> alloy

物理学报. 2018, 67(24): 240601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181494>

掺杂对金属-MoS<sub>2</sub>界面性质调制的第一性原理研究

First principles investigation of the tuning in metal-MoS<sub>2</sub> interface induced by doping

物理学报. 2017, 66(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118201>

共焦腔增强的空气拉曼散射

Confocal-cavity-enhanced Raman scattering of ambient air

物理学报. 2017, 66(19): 190703 <https://doi.org/10.7498/aps.66.190703>

# MoS<sub>2</sub> 及其金属复合表面增强 拉曼散射基底的发展及应用\*

李金华<sup>1)</sup> 张思楠<sup>1)</sup> 翟英娇<sup>1)†</sup> 马剑刚<sup>2)</sup> 房文汇<sup>1)</sup> 张昱<sup>1)</sup>

1) (长春理工大学, 吉林省纳米光子学与生物光子学重点实验室, 国际纳米光子学与生物光子学联合研究中心, 长春 130022)

2) (东北师范大学, 紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 长春 130000)

(2018年11月29日收到; 2019年4月4日收到修改稿)

表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 作为一种超灵敏的无标签分析技术, 在分子检测领域得到了广泛的研究及发展, 而增强机理的探究及灵敏度、均匀性、稳定性等性能的提升一直是研究人员面临的重要挑战. 本文通过梳理 SERS 机理的国内外研究进展, 综述了单一金属基底、二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 基底及金属/MoS<sub>2</sub> 复合基底的机理及研究现状和存在的问题等; 总结介绍了二硫化钼基底及金属/二硫化钼复合基底制备方法的优缺点; 概述了二硫化钼及其金属复合基底在食品检测、生物医学、环境污染监测等方面的应用研究进展; 最后提出了 SERS 技术目前存在的不足并对其发展前景进行了展望.

**关键词:** 表面增强拉曼散射, 金属/MoS<sub>2</sub> 纳米复合结构, 应用, 综述

**PACS:** 42.62.Fi, 78.30.-j, 81.05.Ea

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182113

## 1 引言

SERS<sup>[1]</sup> 因其可提供更多分子的结构信息以及高灵敏度、高准确率等优势, 推动了拉曼光谱在材料的结构、成分等分析领域的应用<sup>[2,3]</sup>. 现已有诸多材料可作为 SERS 基底, 不同基底增强机制有所差异, 但主要为电磁增强<sup>[4]</sup> 及化学增强<sup>[5,6]</sup>. 其中电磁增强具有优越的拉曼增强效果, 但在作用过程中常常忽略检测分子与基底之间的化学作用, 并且随着检测分子的远离, 其信号将急剧衰减<sup>[7]</sup>; 而化学增强的效果虽远不如电磁增强, 却对检测分子具有一定选择性, 其增强效果主要由检测分子本身的化学性质及其与基底之间相互作用所决定<sup>[8]</sup>. 大量研究

表明, 由于 SERS 基底的复杂性, 诸多现象无法单纯用电磁增强或化学增强作出合理解释, 目前普遍认为这两种增强机制在增强过程中共同作用, 但至今仍没有一套完美的 SERS 理论能够从机理上解释实验中所观察到的所有现象. 机理的研究不仅是 SERS 研究中最基础的问题, 也是后续应用研究的焦点, 因此将两种增强机制相结合研究拉曼增强特性是非常有必要的.

过渡金属二元化合物 (MX<sub>2</sub>) 在光电器件、电化学、生物传感器等方面有着明显的优势. 其中 MoS<sub>2</sub> 作为典型的材料, 随层数的不同, 带隙可在 1.29—1.9 eV 之间调节<sup>[9]</sup>, 其在柔性、吸光性等方面优于其他半导体材料, 广泛应用于多个领域. 本研究组就此开展了一系列的实验研究, Li 等<sup>[10,11]</sup>

\* 教育部“111”创新引智项目(批准号: D17017)、国家自然科学基金资助项目(批准号: 21703017, 11604024)、装备预研基金重点项目(批准号: 6140414020102)、吉林省科技发展计划项目(批准号: 20180519017JH)、吉林省教育厅项目(批准号: JJKH20170611KJ, JJKH20181101KJ, JJKH20181106KJ)、长春理工大学科技创新基金(批准号: XQNJJ-2016-14) 和紫外光发射材料与技术教育部重点实验室开放课题资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaiyingjiao0613@cust.edu.cn

制备了大面积单层 MoS<sub>2</sub>、不同形貌的 MoS<sub>2</sub> 微纳结构及其复合材料, 着重研究了其光学性质随结构与温度的变化、高压和变温拉曼光谱及复合材料的光限幅性质, 为 MoS<sub>2</sub> 在光电领域的实际应用提供了研究基础; Zhai 等 [12–13] 制备了不同形貌的 MoS<sub>2</sub> 及其纳米复合材料, 并对 MoS<sub>2</sub> 材料的光学性质随层数和温度的变化规律、Au/MoS<sub>2</sub> 复合结构的 SERS 特性、Au/MoS<sub>2</sub> 复合材料的电化学生物传感特性及光化学传感特性等进行了研究; Shan 等 [14–15] 制备了高质量的少层 MoS<sub>2</sub> 纳米材料及 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结, 对其形貌、结构及光电特性进行研究, 并成功制备基于不同层数的 MoS<sub>2</sub> 薄膜及其异质结的背栅场效应晶体管 (FET), 首次利用此 FET 对极低浓度葡萄糖溶液实现了超灵敏检测, 以上研究为纳米材料在光电器件及生物传感器领域的应用提供了理论和实验基础. 本研究组多年研究发现, MoS<sub>2</sub> 具有优异的吸附能力及荧光淬灭作用 [16], 因而可应用于 SERS 研究, 但由于 MoS<sub>2</sub> 材料 SERS 基底以化学增强作用为主, 所以增强效果仅在两个数量级左右, 严重制约了单一

MoS<sub>2</sub> 基底的实际应用. 具有粗糙表面的金属纳米材料具备良好的 SERS 性能 [17,18], 但单一金属 SERS 基底吸附能力较弱且易团聚氧化, 从而影响其增强效果. 将 MoS<sub>2</sub> 与金属复合材料作为 SERS 基底, 可弥补二者不足, 从电磁增强、化学增强两方面提升 SERS 性能. 目前对于 SERS 相关综述研究虽然很多, 但对 MoS<sub>2</sub> 及其金属复合 SERS 基底的发展及应用的研究概述鲜见报道.

本文将通过介绍金属、MoS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>/金属复合 SERS 基底, 对此类材料发展现状及应用研究加以阐述.

## 2 MoS<sub>2</sub> 基 SERS 基底的发展

SERS 是研究拉曼信号增强的关键技术之一. 电磁增强及化学增强所表现的增强效果与基底的材料种类、形貌结构及检测分子之间的距离是密切相关的. 本部分将从单一金属 SERS 基底出发, 对 MoS<sub>2</sub> 及其金属复合 SERS 基底 (图 1) 的机理、研究现状、存在问题进行介绍.

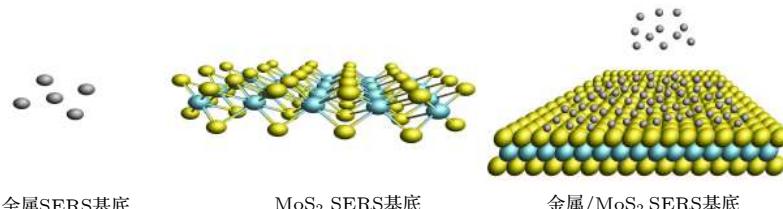


图 1 金属、MoS<sub>2</sub>、金属/MoS<sub>2</sub> SERS 基底

Fig. 1. Metal, MoS<sub>2</sub>, metal/MoS<sub>2</sub> SERS substrate.

### 2.1 单一金属 SERS 基底

#### 2.1.1 机理

V.Raman [19] 首次发现了拉曼散射 (Raman scattering) 现象, 由于可快速分析不同材料的结构及特性, 逐渐成为了重要的分析手段之一, 但检测分子产生的拉曼信号较弱, 难以进行有效的拉曼检测. Fleischmann 在粗糙 Ag 电极表面得到了高信噪比的拉曼信号, Jeanmaire 和 Van Duyne [20] 及 Albrecht 和 Creighton [21] 重复以上实验观察到拉曼信号的明显增强, 称这一现象为 SERS, 并首次提出电磁增强机理. 电磁增强机理被认为是产生 SERS 现象的主要因素, 如图 2 所示, 金属纳米粒子被入射光激发后, 导致其自由电子集体振荡, 当

入射光频率与振荡频率相匹配时, 将产生局域表面等离子体共振, 此时, 纳米粒子附近区域的电磁场将大幅度增强, 当检测分子处于此区域时, 拉曼信号将获得增强效果 [22].

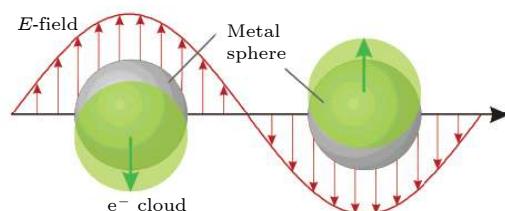


图 2 金属纳米球的局域表面等离子体共振示意图 [22]

Fig. 2. Schematic diagram of local surface isopoly resonance of metal nanospheres [22].

与单个具有 SERS 性能的金属纳米粒子相比,

由多个金属纳米粒子组成的阵列可产生表面等离子体耦合效应<sup>[23]</sup>, 阵列中纳米粒子的形貌、尺寸及阵列间距、排列方式等将对其产生影响。Kan<sup>[24]</sup>认为与单个 Au 纳米棒相比, Au 纳米棒阵列将引起纳米棒表面电荷的重新分布, 并在其间距处产生近场耦合效应大幅度提升增强效果。Brawley 等<sup>[25]</sup>通过实验及模拟探究了不同参数 Au 纳米线阵列对 SERS 性能的影响, 认为增强效果与衬底表面  $\text{SiO}_2$  厚度、纳米线宽度及线间距有关, 当  $\text{SiO}_2$  厚度为 60, 330, 590 nm, 纳米线宽度为 50 nm, 线间距为 10 nm 时, SERS 性能最为优越。

### 2.1.2 研究现状

最初研究认为贵金属纳米材料 (Au, Ag, Cu) 具有良好的拉曼增强效果。Kneipp 等<sup>[26]</sup>在 Ag 胶上采集了罗丹明 6G(R6G) 的 SERS 光谱, 并认为

SERS 可获得比荧光光谱更低的检测极限; Zhang<sup>[27]</sup>通过刻蚀法制备 Au 纳米盘阵列, 可检测低至  $10^{-8}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 溶液; Chirumamilla 等<sup>[28]</sup>利用电子束光刻技术 (electron beam lithography, EBL) 制备不同参数的 Au 矩形阵列, 其中 Au 纳米矩形尺寸为 40—65 nm、间隔为 20 nm 时, 可获得最大化的信号增强效果; Wu 等<sup>[29]</sup>以 Au 纳米圆盘及纳米圆环阵列作为 SERS 基底对 4-MBA 进行 SERS 检测及模拟 (图 3), 认为 Au 纳米圆盘阵列中较小的直径以及较小的间距有利于 SERS 增强, 而 Au 纳米圆环阵列中较大的直径及较小的间距有利于 SERS 增强。随着研究深入, 基底材料逐渐扩展至过渡金属, Tian 等<sup>[30]</sup>发现除贵金属外, 粗糙的过渡金属电极如 Pt, Ru, Ni 等同样具有良好的增强效果, 扩展了 SERS 基底材料。

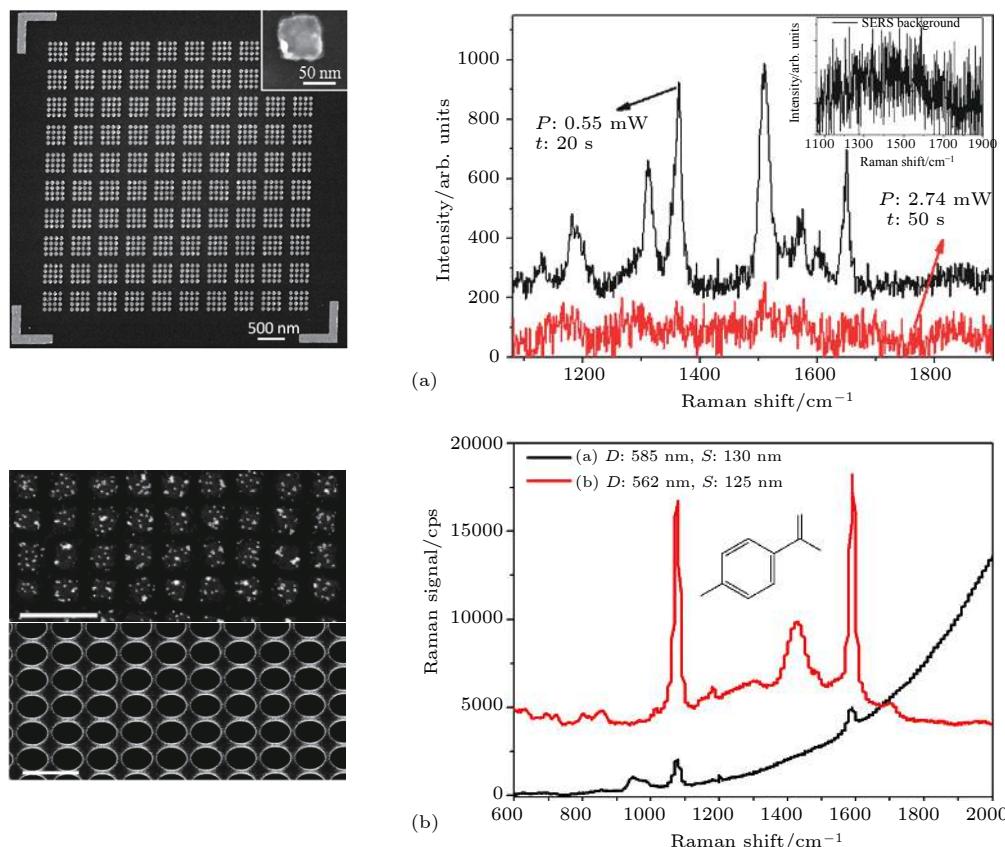


图 3 (a) Au 矩形阵列 SERS 基底对 R6G 的 SERS 检测<sup>[27]</sup>; (b) Au 纳米粒子、纳米圆环阵列基底对 4-MBA 的 SERS 检测<sup>[29]</sup>  
Fig. 3. (a) SERS detection of R6G by Au rectangular array SERS substrate<sup>[27]</sup>; (b) SERS detection of 4-MBA by Au nanoparticles and nanoring array substrates<sup>[29]</sup>.

### 2.1.3 存在的问题

单一金属 SERS 基底受入射光的作用产生增

强效果, 避免了直接与检测分子相互作用, 但检测分子所产生的背景荧光使得拉曼散射信号受到干扰, 同时可能损耗基底造成稳定性下降; 并且单一

的金属 SERS 基底吸附能力较弱, 导致其灵敏度较低, 无法在低浓度环境下获得检测分子的拉曼信号, 使其应用研究陷入了困境.

## 2.2 MoS<sub>2</sub> 材料 SERS 基底

### 2.2.1 机理

研究表明, 在诸多实验中仍存在无法通过单一电磁增强机理解释的拉曼增强现象. Moskovits 等<sup>[31]</sup>在采集 CO 和 N<sub>2</sub> 的 SERS 光谱时发现, CO 和 N<sub>2</sub> 拉曼峰强相差近 200 倍, 这一现象表明除电磁增强外, 还存在其他增强机制, 于是提出了化学增强. 化学增强是指检测分子与基底相互作用产生电荷共振跃迁, 从而引起拉曼信号增强<sup>[32]</sup>, 其增强强度由检测分子本身的化学性质决定, 是一种短程效应, 随着检测分子与金属表面距离的增加, 近场增强几乎呈指数衰减. Schlucker<sup>[33]</sup>认为, 与电磁增强不同的是, 化学增强主要考虑检测分子与基底之间

的相互作用, 由于基底的复杂性及检测分子种类的不同, 化学增强远比电磁增强复杂.

### 2.2.2 研究现状

随着化学增强机理的发展, SERS 基底材料不再局限于金属. 由于 MoS<sub>2</sub> 在 SERS 研究中展现了诸多优点, 使其成为 SERS 基底材料之一. Zang 等<sup>[34]</sup>合成了单层 MoS<sub>2</sub> 作为 SERS 基底 (图 4), 通过检测 R6G 发现拉曼信号增强了两到三个数量级, 并认为其中化学增强对增强效果起到主要贡献; Muehlethaler 等<sup>[35]</sup>报道了单层 MoS<sub>2</sub> 对近场中的 4-巯基吡啶的 SERS 检测, 他认为实验中的增强现象归因于 MoS<sub>2</sub> 与有机分子形成的电荷转移, 并且该方式无需将基底图案化. Xia<sup>[36]</sup>研究了 0°堆叠和 60°堆叠的双层 MoS<sub>2</sub> 的 SERS 性能, 并认为 0°堆叠的双层 MoS<sub>2</sub> 比 60°堆叠的双层 MoS<sub>2</sub> 具有更强的层间电子耦合, 因此其拉曼增强效果更为明显.

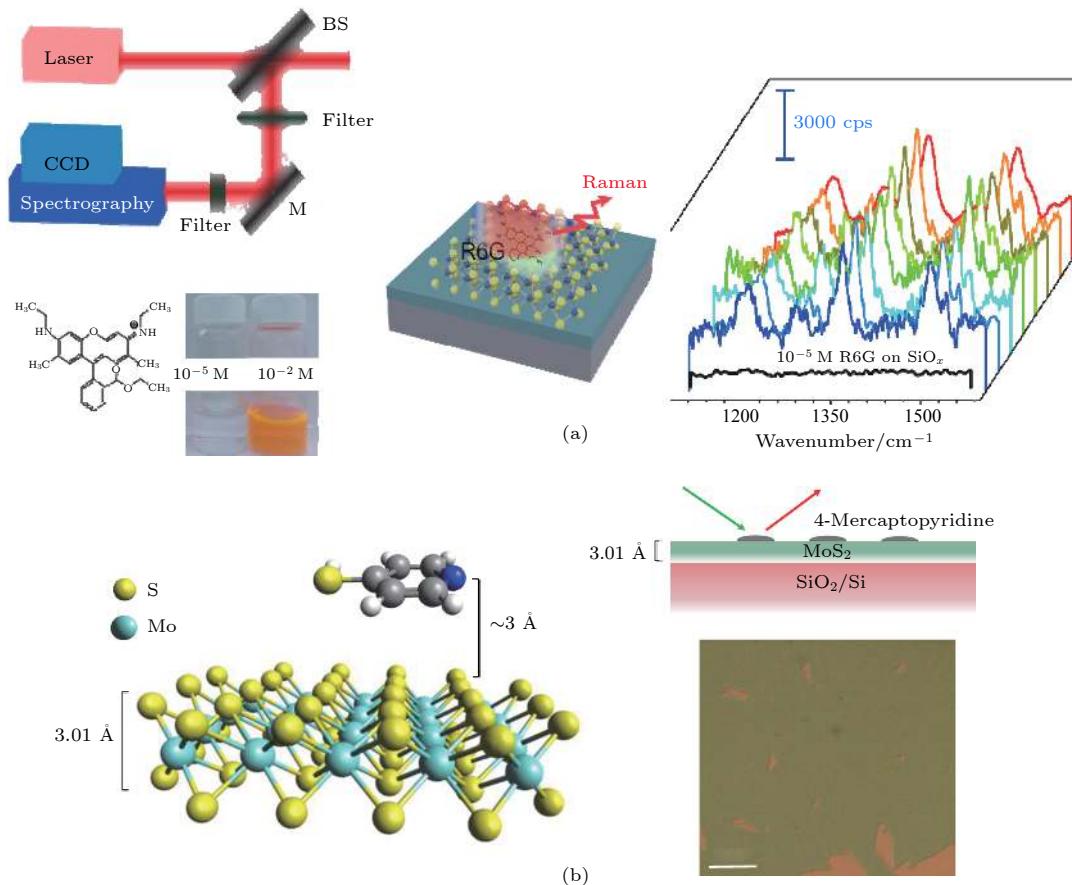


图 4 (a) 单层 MoS<sub>2</sub> 基底检测 R6G 流程图及 SERS 光谱<sup>[34]</sup>; (b) 单层 MoS<sub>2</sub> 基底对 4-巯基吡啶的 SERS 检测<sup>[35]</sup>

Fig. 4. (a) Flow chart and SERS spectra of single-layer MoS<sub>2</sub> substrate for detecting R6G<sup>[34]</sup>; (b) SERS detection of 4-mercaptopyridine by single-layer MoS<sub>2</sub> substrate<sup>[35]</sup>.

### 2.2.3 存在的问题

相比于单一金属 SERS 基底,  $\text{MoS}_2$  具有离域  $\pi$  键, 可与芳香结构分子通过  $\pi-\pi$  的相互作用而产生有效吸附, 改善检测分子与基底之间的距离, 且吸附后使芳香结构分子的荧光效应减弱, 从而可在低浓度环境下被有效检测, 提高其拉曼增强效果. 但其化学增强为  $\text{MoS}_2$  基底与检测分子之间产生的相互作用, 增强效果多由检测分子的化学性质决定, 不存在电磁增强, 因此其增强效果微弱, 严重制约了  $\text{MoS}_2$  材料 SERS 基底在各个方面的发展及应用.

## 2.3 金属/ $\text{MoS}_2$ 复合 SERS 基底

### 2.3.1 机理

关于金属/ $\text{MoS}_2$  复合 SERS 基底的增强机理, 普遍认为电磁增强对增强效果起到主要作用, 化学增强起到次要作用.

Liang 等<sup>[37]</sup> 利用 Ag/ $\text{MoS}_2$  纳米花复合结构进行 SERS 研究并对其增强机理进行了详细阐述, 他认为 Ag 的等离子体效应在其表面产生了一个局部增强电磁场(图 5 灰色区域), 但 Ag 与  $\text{MoS}_2$  的费米能级不同, 因此在其接触界面形成肖特基势垒, 阻碍电子从金属转移到半导体. 当 Ag 在激光照射下诱导强等离子体激发, 使电子能够从 Ag 转移到  $\text{MoS}_2$  的导带(CB), 产生大量的电子空穴对, 之后被激发的电子丧失相干性, 遵循非平衡的费米-狄拉克型分布, 克服金属和半导体之间形成的肖特基势垒后, 成功的转移到价带(VB), 整个过程中强烈的等离子体激发和电子转移过程放大了电磁增强和化学增强.

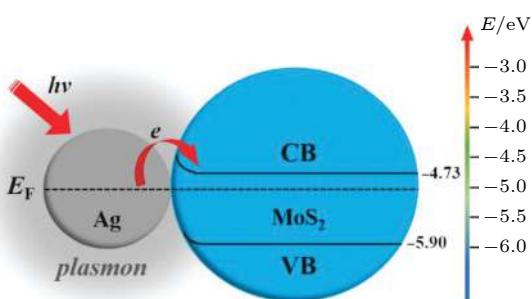


图 5 Ag/ $\text{MoS}_2$  纳米花复合 SERS 基底机理分析示意图<sup>[37]</sup>  
Fig. 5. Analysis schematic diagram of Ag/ $\text{MoS}_2$  nanoflower SERS substrate mechanism<sup>[37]</sup>.

而 Shakya 等<sup>[38]</sup> 则认为, 由于  $\text{MoS}_2$  的导带能

量高于 Au 纳米粒子的费米能级, 当  $\text{MoS}_2$  被 Au 纳米粒子的修饰后, Au 纳米粒子充当  $\text{MoS}_2$  导带中的电子捕获中心, 电子从  $\text{MoS}_2$  转移到 Au, 在  $\text{MoS}_2$  表面产生电位变化, 使得  $\text{MoS}_2$  形成 P 型掺杂(图 6)<sup>[39]</sup>, 导致  $\text{MoS}_2$  的费米能级逐渐向价带移动, 此过程与 Au 纳米粒子的电磁增强共同作用使拉曼信号增强.

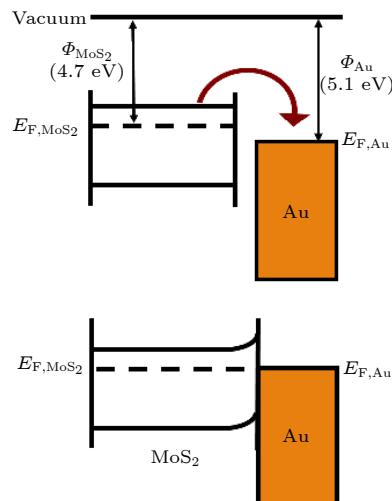


图 6 Au/ $\text{MoS}_2$  复合 SERS 基底的费米能级移动示意图<sup>[39]</sup>  
Fig. 6. Schematic diagram of Fermi level moving of Au/ $\text{MoS}_2$  composite SERS substrate<sup>[39]</sup>.

金属/ $\text{MoS}_2$  复合 SERS 基底可有效地将电磁增强机理及化学增强机理相结合, 目前仅探究了二者复合后电荷转移对 SERS 性能的影响, 而对于  $\text{MoS}_2$  材料自身的  $\pi-\pi$  结构引起拉曼横截面积的变化是否影响 SERS 活性尚未作出探索, 故  $\text{MoS}_2$  对金属电磁增强的影响以及  $\text{MoS}_2$  与金属的相互作用机理还有待进一步完善.

### 2.3.2 研究现状

目前金属/ $\text{MoS}_2$  纳米复合材料作为新型 SERS 基底已成为研究热点之一. 本研究组中, Zhai 等利用 EBL 技术在单层  $\text{MoS}_2$  薄膜上制备了半径为 50 nm、间距为 70 nm 的 Au 纳米圆盘阵列, 通过对 R6G 的 SERS 检测表明 Au/ $\text{MoS}_2$  复合基底增强效果明显优于单一  $\text{MoS}_2$  基底. Lu 等<sup>[40]</sup> 制备了超薄  $\text{MoS}_2$  薄膜与 Au 纳米粒子的复合基底, 实现了不同芳香结构分子的 SERS 检测; Hwang 和 Suh<sup>[41]</sup> 制备了卷轴状的金属/ $\text{MoS}_2$  复合基底, 并认为卷轴状复合基底增强效果强于片状复合基底, 其中卷轴状的 Ag/ $\text{MoS}_2$  复合基底增强效果最为优越(图 7); Jiang 等<sup>[42]</sup> 利用二次退火的方

法制备了金字塔形 Ag/MoS<sub>2</sub> 复合基底, 成功对  $10^{-6}$ — $10^{-11}$  mol·L<sup>-1</sup> 的 R6G 溶液进行 SERS 检测, 增强因子高达  $1.26 \times 10^{12}$ , 并且此基底在 30 d 内仍保持良好的 SERS 性能. Li 等<sup>[43]</sup> 在 Cu 纳米粒子表

面包裹 MoS<sub>2</sub>, 实验表明复合基底比单一 Cu 基底具备更高的灵敏度, 对 R6G 分子的检测浓度可低至  $10^{-9}$  mol·L<sup>-1</sup>, 并认为 MoS<sub>2</sub> 可有效保护 Cu 纳米粒子免受氧化, 从而提高其稳定性.

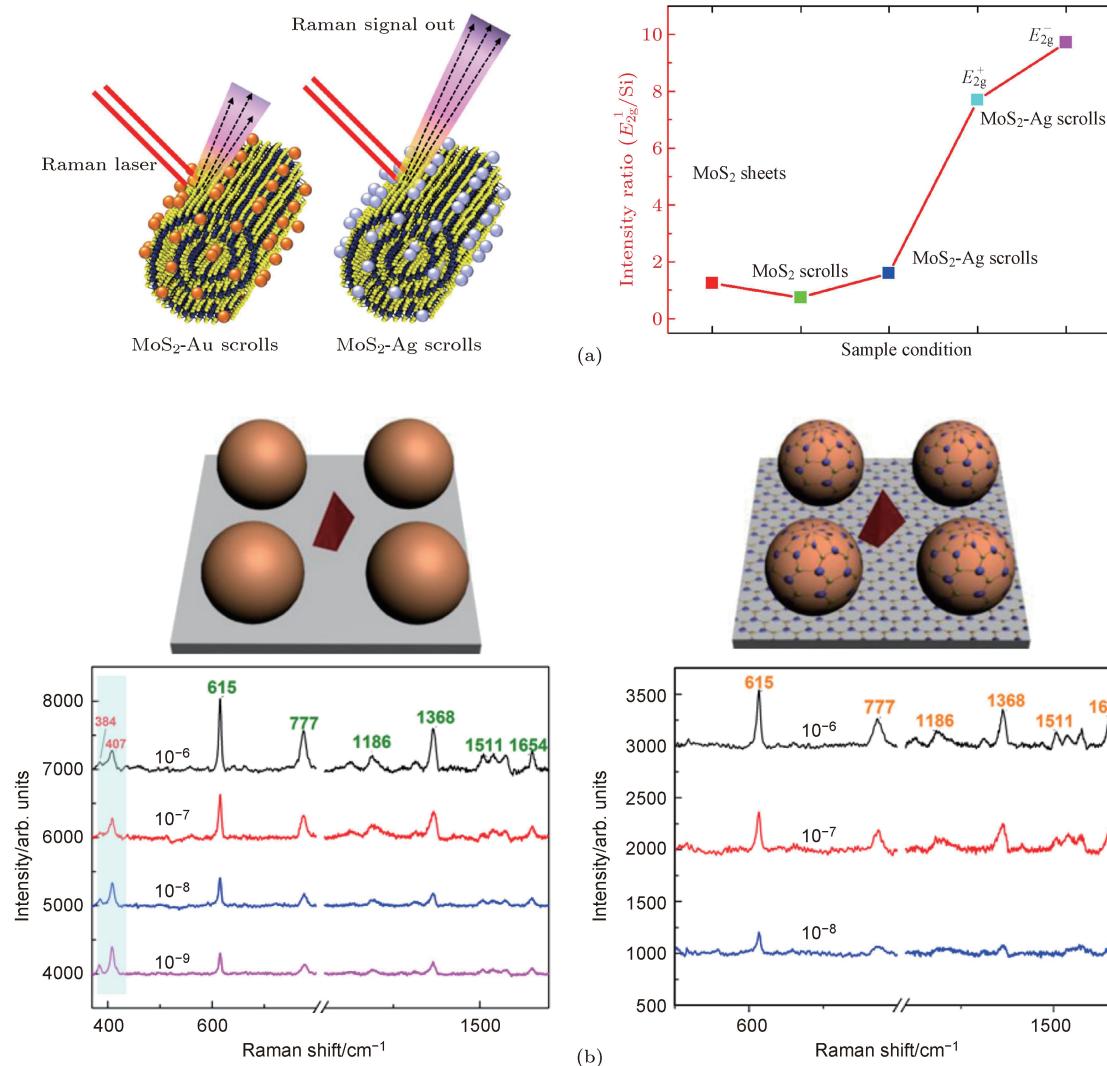


图 7 (a) 卷轴形貌的 Au/MoS<sub>2</sub>、Ag/MoS<sub>2</sub> 复合基底增强拉曼强度比<sup>[41]</sup>; (b) Cu/MoS<sub>2</sub> 复合基底、Cu 基底对 R6G 的 SERS 检测<sup>[43]</sup>

Fig. 7. (a) Reinforced Raman intensity ratio of Au/MoS<sub>2</sub>, Ag/MoS<sub>2</sub> composite substrate with reel profile<sup>[41]</sup>; (b) SERS detection of R6G by Cu/MoS<sub>2</sub> composite substrate and Cu substrate<sup>[43]</sup>.

### 2.3.3 存在的问题

金属/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底结合了金属基底及 MoS<sub>2</sub> 基底的优点, 具有良好的吸附性能及优异的增强效果, 对检测分子的检测浓度可扩展至  $10^{-9}$ — $10^{-14}$  mol·L<sup>-1</sup> 甚至更低, 并且其稳定性得到进一步提升, 可在较长时间内仍保持良好的拉曼增强效果. 但目前 MoS<sub>2</sub> 对金属的电磁增强影响以及 MoS<sub>2</sub> 与金属的相互作用机理尚不完善, 制备工艺及大范围应用也是未来研究中面临的重要问题.

## 3 MoS<sub>2</sub> 基 SERS 基底的制备

为获得更为高效且性能优异的 SERS 基底, 研究人员致力于开发不同的 MoS<sub>2</sub> 基 SERS 基底, 因此相应的制备技术不断更新. 下面将对目前较为成熟的制备技术进行简要的介绍.

### 3.1 MoS<sub>2</sub> 材料 SERS 基底的制备

关于 MoS<sub>2</sub> 材料 SERS 基底的制备技术层出

不穷, 目前水热/溶剂热法、微机械力剥离法、化学气相沉积法较为成熟常见.

### 3.1.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是在密闭反应容器中加入钼源及硫源, 以水溶液或有机溶剂作为反应体系, 在高温高压的环境中进行反应. 反应过程中可改变反应时间、反应温度等条件控制其生长, 得到不同形貌的 MoS<sub>2</sub> 基底. Shib<sup>[44]</sup> 以水热法制备了 MoS<sub>2</sub> 纳米花基底并对 Rh6G 进行了 SERS 检测; Fei 等<sup>[45]</sup> 采用水热法制备 MoS<sub>2</sub> 量子点, 以其为 SERS 基底成功对 CV 进行检测.

### 3.1.2 微机械力剥离法

微机械力剥离法采用一种特殊的黏性胶带剥离高晶相体材料 MoS<sub>2</sub>, 其原理是通过胶带的黏性

附着力, 克服 MoS<sub>2</sub> 分子层间的弱范德瓦耳斯力, 从而达到剥离的目的, 随着工艺不断改进, 如今已可剥离至少层甚至单层的 MoS<sub>2</sub> 薄膜. Yan 等<sup>[46]</sup> 将微机械力剥离法制备的 MoS<sub>2</sub> 薄膜进行不同温度的热处理, 认为温度为 425 °C 时, MoS<sub>2</sub> 材料 SERS 基底具有最佳灵敏度, 对 R6G 分子的最低检测浓度可达 10<sup>-8</sup> mol·L<sup>-1</sup>.

### 3.1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法通过前驱体在高温气态下发生化学反应, 从而将生成物沉积于衬底表面. Qiu 等<sup>[47]</sup> 利用化学气相沉积法在金字塔形 Si 衬底上生长 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 并与生长在平面 Si 基底上的 MoS<sub>2</sub> 薄膜相比, 认为金字塔形 MoS<sub>2</sub> 薄膜具备更为优异的 SERS 性能 (图 8).

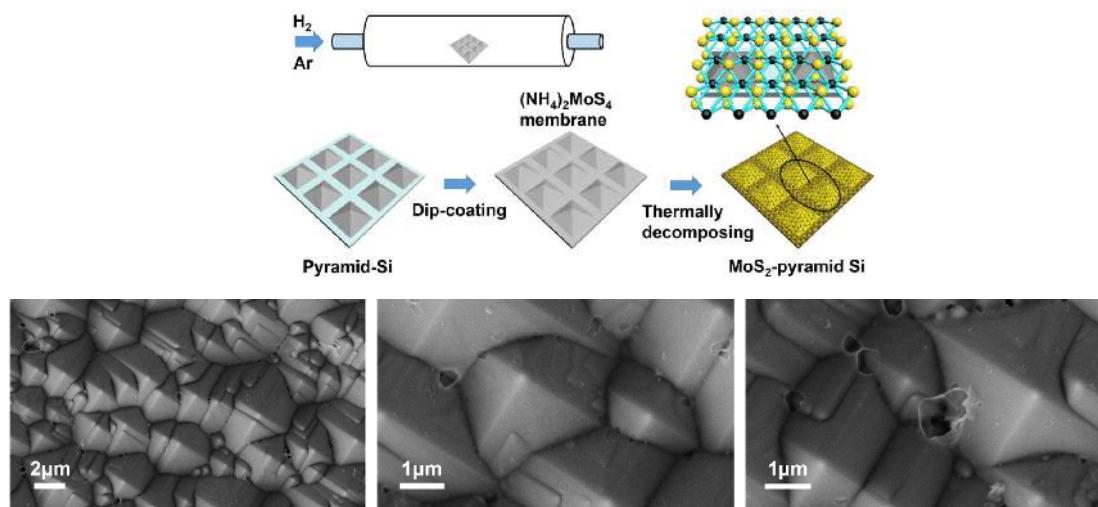


图 8 化学气相沉积法制备的金字塔形 MoS<sub>2</sub> 薄膜 SERS 基底<sup>[47]</sup>

Fig. 8. Pyramid-shaped MoS<sub>2</sub> film SERS substrate prepared by chemical vapor deposition<sup>[47]</sup>.

综上所述, 水热/溶剂热法制备过程简单、成本低廉、纯度较高, 被广泛应用于多种形貌 SERS 基底的研究. 而微机械力剥离法及化学气相沉积法均可制备高质量的 MoS<sub>2</sub> 薄膜 SERS 基底, 其中微机械力剥离法所制备的 MoS<sub>2</sub> 薄膜结晶度明显优于其他方法制备的同种结构, 但此方法操作过程复杂, 对剥离手法依赖程度高, 且产量较低、重复性差、无法形成大规模生产. 化学气相沉积法可通过调整反应条件, 制备不同厚度、层数的 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 但制备过程中存在污染环境的风险. 在研究 MoS<sub>2</sub> 基底时, 研究人员可根据自身研究内容选择

相应制备方式.

## 3.2 金属/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底的制备

制备金属/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底的技术可分为两类, 一类为自组装技术, 一般包括电化学法、热还原法、种子介导生长法等. 另一类为纳米刻蚀技术, 是指利用不同的工具或技术, 对所需纳米结构进行直接加工制备的方法, 一般包括电子束光刻、离子束刻蚀等.

### 3.2.1 电化学法

电化学法通过电化学的氧化还原周期, 使贵金属

属被氧化还原为金属纳米粒子沉积于 MoS<sub>2</sub>, 从而获得 SERS 性能. Xia 等<sup>[48]</sup>通过电化学法制备了 Ag/MoS<sub>2</sub> 复合基底, 并成功对邻氨基苯甲酸甲酯香精分子进行了 SERS 检测, 表明该基底在香精香料分子的检测方面具有潜在的应用价值.

### 3.2.2 热还原法

热还原法是在不同的还原条件下, 将金属从其化合物溶液中还原, 同时加入 MoS<sub>2</sub> 材料, 金属离子被 MoS<sub>2</sub> 表面的不饱和硫吸引形成化学键, 最终得到金属/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底, 此方法多与水热/溶剂热法相配合. Fei 利用水热法合成的 MoS<sub>2</sub> 量子点作为还原剂, 通过热还原法制备核壳结构的 Au/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底, 每隔 10 d 对 CV 分子进行 SERS 检测, 60 d 后此基底对 CV 分子仍保有良好的增强效果, 并成功在活细胞内获得了可区分的 SERS 图像.

### 3.2.3 种子介导生长法

此方法利用水溶液或有机溶剂作为反应体系,

在一定条件下添加相应还原剂, 通过粒子诱导聚集及二次成核技术形成相应化学键, 可改善纳米粒子间的分散性及纵横比, 使金属/MoS<sub>2</sub> 复合结构获得优异的增强效果. Liang 以 Au/MoS<sub>2</sub> 纳米花复合结构为基础, MoS<sub>2</sub> 表面的 Au 纳米粒子为晶种, 通过种子介导生长法合成了 Ag/MoS<sub>2</sub> 纳米花复合 SERS 基底, 并对 4-MPH 进行 SERS 检测.

### 3.2.4 电子束光刻技术

EBL 是配合薄膜沉积技术(电子束蒸发、磁控溅射等)将金属通过晶格匹配或静电吸附沉积在光刻后的衬底表面, 最后通过剥离技术在衬底上获得所需图案. 利用 EBL 技术, 研究人员陆续以 MoS<sub>2</sub> 薄膜作为衬底, 制备出多种形貌的金属纳米阵列(图 9), 如领结型阵列、矩形阵列<sup>[49]</sup>、圆柱状阵列<sup>[50]</sup>等. Lee 等<sup>[51]</sup>通过 EBL 在单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜上制备了 Ag 领结阵列, 实验表明复合结构 SERS 活性明显优于单一 Ag 领结基底及单一 MoS<sub>2</sub> 基底, 并认为可通过改变 Ag 领结与 MoS<sub>2</sub> 之间的耦合强度获得更佳增强效果.

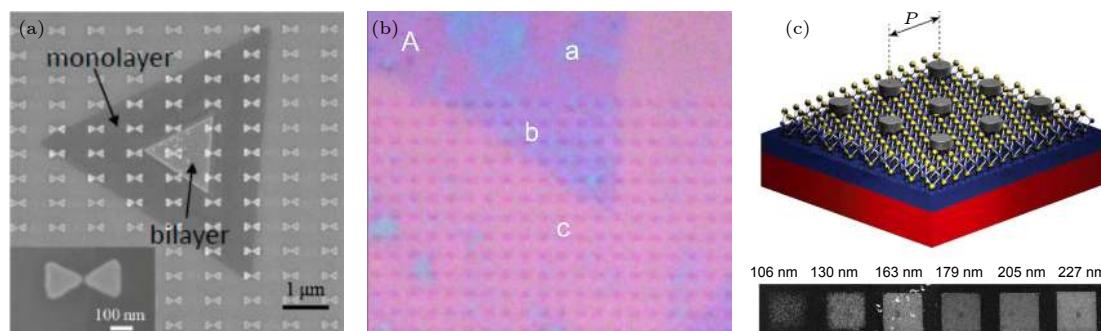


图 9 电子束光刻法制备的 Au 领结/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底 (a)<sup>[51]</sup>, Au 矩形/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底<sup>[49]</sup> (b) 和 Au 圆盘/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底 (c)<sup>[50]</sup>

Fig. 9. Au bow tie/MoS<sub>2</sub> composite SERS substrate prepared by electron beam lithography(a)<sup>[51]</sup>, Au rectangular/MoS<sub>2</sub> composite SERS substrate prepared by electron beam lithography(b)<sup>[49]</sup> and Au disc/MoS<sub>2</sub> composite SERS substrate prepared by electron beam lithography(c)<sup>[50]</sup>.

综上所述, 自组装技术操作方法简便、成本低廉, 可与多种形貌 MoS<sub>2</sub> 材料复合成 SERS 基底, 但此方法所制备的金属/MoS<sub>2</sub> 复合基底的形状及尺寸可控性较低, 需经大量实验摸索. 而纳米刻蚀技术具有高度可控性, 可制备形貌可控、粒子间间距可调、排布高度有序、重现性高的金属阵列/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底, 其中 EBL 技术较为常见, 但该技术仅适用于二维层状 MoS<sub>2</sub>, 并且由于电子束斑尺寸及邻近效应, 导致制备时间过长, 且阵列

参数过于精密时将产生边缘外扩及棱角不分明的情况, 此外, EBL 制备 SERS 基底复杂的操作及较高的成本使其发展受到了限制. 在研究金属/MoS<sub>2</sub> 基底复合基底时, 研究人员可根据研究内容选取合适的制备方案.

## 4 MoS<sub>2</sub> 基 SERS 基底的应用

目前关于金属/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底的研究已取得一系列优秀的成果, 下面着重介绍此基底在

食品安全、环境污染、生物医药方面的应用.

#### 4.1 食品安全检测

为牟取暴利, 不法商家在食品中添加非法化学添加剂, 严重影响消费者身心健康. 由于大部分非法添加剂具有拉曼活性, 因此可使用 SERS 技术进行检测. Xu 等<sup>[52]</sup>通过原位生长法成功合成了金字塔形 Au-Ag/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底, 实现了对低浓度三聚氰胺溶液的超灵敏检测 (图 10); Liang 等<sup>[53]</sup>制备了 Au/MoS<sub>2</sub> 纳米花复合 SERS 基底, 通过环境模拟的方式对牛奶中的三聚氰胺进行了有效的检测, 检测结果符合美国食品药品局规定的三聚氰胺含量.

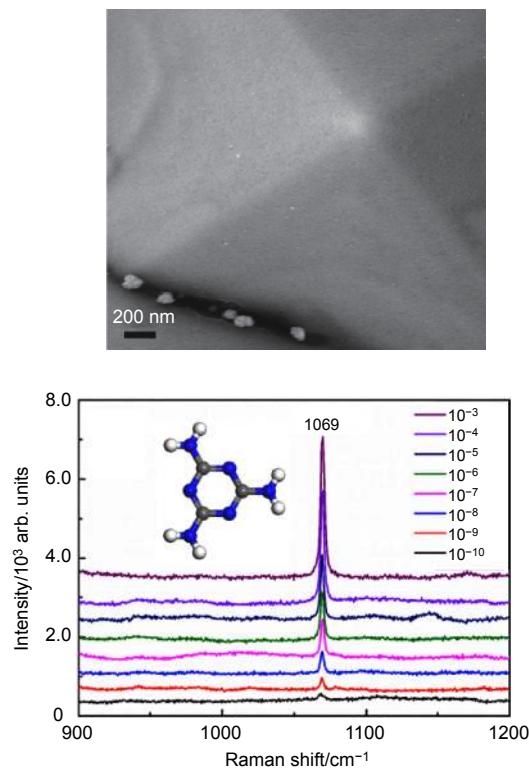


图 10 金字塔形 Au-Ag/MoS<sub>2</sub> 复合 SERS 基底检测三聚氰胺<sup>[52]</sup>

Fig. 10. Detection of melamine by pyramidal Au-Ag/MoS<sub>2</sub> composite SERS substrate.<sup>[52]</sup>

#### 4.2 生物医学

SERS 作为一种高灵敏无损耗的检测技术, 最初应用于生物医学, 随着研究的深入拓展, 到目前为止, 在生物医学方面的应用主要有两个方向: (1) 检测生物分子的组成及结构; (2) 医学诊断与目标探测. Jin 等<sup>[54]</sup>制备了 Au/MoS<sub>2</sub> 复合纳米基底,

将其与标记过的互补 DNA 相结合, 使用 SERS 技术快速并具有选择性的对 DNA 核苷酸长链进行探测; Shib 通过以 Ag/MoS<sub>2</sub> 纳米花复合结构作为 SERS 基底成功检测出人体血液内游离的胆红素, 未来将有望应用于关于黄疸的临床检测.

#### 4.3 环境检测

随着工业的迅速发展, 水污染问题日益严重, 其中各类污染物具有一定毒性, 且不易分解, 被生物体摄入后易致癌、致畸、致突变, 如何精准快速的检测水环境中的污染物, 成为目前的研究重点. 由于一般仪器设备体型过大, 检测时间过长、检测种类较少、前期处理复杂, 限制了其对污染物快速有效的检测, 而 SERS 因其灵敏度高、检测范围广泛, 响应迅速, 可联用现场快速分离技术 (TLC-SERS 等) 实现快速痕量检测. Zhao 等<sup>[55]</sup>在 3D 玻璃纤维上合成了 Au/MoS<sub>2</sub> 纳米复合材料 (图 11), 并以此作为 SERS 基底对水中的 CV 分子及 TB 分子进行无标记筛选和超灵敏检测, 成功将其分离, 在检测水环境污染方面有着极大的应用前景.

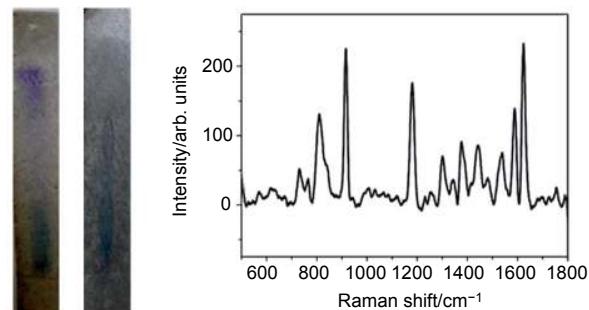


图 11 Au/MoS<sub>2</sub> 作为 SERS 基底检测水中分离出的 CV 和 TB 分子<sup>[55]</sup>

Fig. 11. Au/MoS<sub>2</sub> as SERS substrate for the detection of CV and TB molecules isolated from water<sup>[55]</sup>.

#### 5 过渡金属二元化合物及其金属复合结构 SERS 基底

部分其他过渡金属二元化合物及其金属复合结构同样具有 SERS 活性. Kim 等<sup>[56]</sup>研究了不同层数 WSe<sub>2</sub> 与 Au 复合后的 SERS 性能, 认为相较于多层 WSe<sub>2</sub>, Au 与单层 WSe<sub>2</sub> 的复合 SERS 基底具有更为显著的拉曼增强效果; Lu 等<sup>[57]</sup>制备了三维 Au/WS<sub>2</sub>/Au 复合 SERS 基底, 对  $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 进行了 SERS 检测, 并在 15 d 内增强效果

衰减微弱, 表明其具备优异的灵敏度及良好的稳定性; Nair 等<sup>[58]</sup>成功制备了 ZnS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag 复合 SERS 基底, 并对低浓度的 R6G 进行了 SERS 检测, 其增强因子可达 10<sup>9</sup>, 可广泛应用于极低浓度食品添加剂及环境污染物的痕量检测。过渡金属二元化合物及其金属复合基底与金属/MoS<sub>2</sub>复合基底有着类似的本征特性、作用机理、制备方法及实际用途, 在这里不在重复论述。

## 6 结 论

本文详细介绍了 MoS<sub>2</sub> 及其金属复合基底的发展及应用, 其不仅拓展了 SERS 基底的种类, 弥补了基底重现性低、稳定性差、吸附性弱等不足, 而且由于其具有荧光淬灭效应、灵敏度高、检测范围广、可联用现场快速分离技术等优点, 被广泛应用于食品中化学添加剂的快速痕量检测、人体内医学诊断与目标探测、自然界水源及土壤环境监测等, 是保障生产生活等多方面安全的必要检测手段之一。

目前, SERS 技术仍在不断发展, MoS<sub>2</sub> 及金属/MoS<sub>2</sub> 复合纳米材料拥有广阔的应用前景值得继续探索。例如, 在机理方面, 仍不能完善的解释 MoS<sub>2</sub> 对金属的电磁增强影响以及 MoS<sub>2</sub> 与金属的相互作用机理; 在制备方面, 如何实现降低成本的同时保证金属/MoS<sub>2</sub> 复合基底的重现性及均匀性; 在增强效果方面, 可否通过调整金属阵列的不同参数使金属/MoS<sub>2</sub> 复合基底实现更高的灵敏度等。MoS<sub>2</sub> 及其金属复合 SERS 基底还需不断创新发展, 未来将有望成为研究纳米科学及表面科学的重要工具, 得到更广泛的应用。

## 参考文献

- [1] Howard M W, Cooney R P, Mcquillan A J 2010 *J. Raman Spectrosc.* **9** 273
- [2] Hubbell J A, Chilkoti A 2012 *Science* **337** 303
- [3] Jin I L, Lee W K 2015 *Materials Lett.* **160** 139
- [4] Mulvihill M J, Ling X Y, Henzie J, Yang P 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 268
- [5] Otto A 2005 *J. Raman Spectrosc.* **36** 497
- [6] Sun Y, Wiederrecht G P 2007 *Small* **3** 1825
- [7] Willets K A, Van Duyne R P 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 267
- [8] Popp J, Mayerhöfer T 2009 *Annu. Rev. Anal. Chem.* **394** 1717
- [9] Conley H, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F, Pantelides S T, Bolotin K I 2013 *Nano Lett.* **13** 3626
- [10] Li X, Li J, Wang X, Hu J, Fang X, Chu X, Wei Z, Shan J, Ding X 2014 *Integ. Ferroelectr.* **158** 26
- [11] Li J, Li X, Wang X, Hu J, Chu X, Fang X, Wei Z 2016 *Surf. Eng.* **32** 245
- [12] Zhai Y, Li J, Chu X, Xu M, Jin F, Li X, Fang X, Wei Z, Wang X 2016 *J. Alloy. Compd.* **672** 600
- [13] Zhai Y, Li J, Chu X, Xu M, Jin F, Fang X 2016 *IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)* Chongqing, China, July 18-22, p287s
- [14] Shan J, Li J, Chu X, Xu M, Jin F, Fang X, Wei Z, Wang X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **443** 31
- [15] Shan J, Li J, Chu X, Xu M, Jin F, Wang X, Ma L, Fang X, Wei Z, Wang X 2018 *RSC Adv.* **8** 7942
- [16] Jiang S, Guo J, Zhang C, Li C, Wang M, Li Z, Gao S, Chen P, Si H, Xu S 2017 *RSC Adv.* **7** 5764
- [17] Hubbell J A, Chilkoti A 2013 *Nature Materials* **12** 963
- [18] Fears R, Gehr P 2012 *Nature* **488** 281
- [19] Singh R 2002 *Phys. Perspect.* **4** 399
- [20] Jeanmaire D L, Van Duyne R 1977 *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **84** 1
- [21] Albrecht M G, Creighton J A 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 5215
- [22] Banholzer M J, Millstone J E, Qin L, Mirkin C K A 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 885
- [23] Khlebtsov B N, Khlebtsov N G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11516
- [24] Li Y L, Kan C X, Wang C S, Liu J S, Xu H Y, Ni Y, Xu W, Ke J H, Shi D N 2014 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **30** 1827 (in Chinese) [李玉玲, 阚彩侠, 王长顺, 刘津升, 徐海英, 倪缘, 徐伟, 柯军华, 施大宁 2014 *物理化学学报* **30** 1827]
- [25] Brawley Z, Bauman S, Darweesh A, Debu D, Tork Ladani F, Herzog J 2018 *Materials* **11** 942
- [26] Kneipp K, Wang Y, Dasari R R, Feld M S 1995 *Appl. Spectrosc.* **49** 780
- [27] Zhang P, Yang S, Wang L, Zhao J, Zhu Z, Liu B, Zhong J, Sun X 2014 *Nanotechnology* **25** 245301
- [28] Chirumamilla M, Das G, Toma A, Gopalakrishnan A, Zaccaria R P, Liberale C, Angelis D F, Di Fabrizio E 2012 *Microelectron. Eng.* **97** 189
- [29] Wu T, Lin Y W 2018 *Appl. Surf. Sci.* **435** 1143
- [30] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9463
- [31] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
- [32] Natan M J 2006 *Faraday Discuss.* **132** 321
- [33] Schlticker S 2014 *Angew. Chem. Int. Edit.* **53** 4756
- [34] Zang X, Yao K, Yan A 2017 *International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)* Taiwan, China, June 18-22, 2017 p894
- [35] Muehlethaler C, Considine C R, Menon V, Lin W C, Lee Y H, Lombardi J R 2016 *Acs Photonics* **3** 1164
- [36] Xia M 2016 *Ph. D. Dissertation*(California: University of California)
- [37] Liang X, Wang Y S, You T T, Zhang X J, Yang N, Wang G S, Yin P G 2017 *Nanoscale* **9** 8879
- [38] Shakya J, Patel A S, Singh F, Mohanty T 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 013103
- [39] Bhanu U, Islam M R, Tetard L, Khondaker S I 2014 *Sci. Rep.* **4** 5575
- [40] Lu J, Lu J H, Liu H, Liu B, Gong L, Tok E S, Loh K P, Sow C H 2015 *Small* **11** 1792
- [41] Hwang D Y, Suh D H 2017 *Nanotechnology* **28** 025603
- [42] Zeng Z Q, Tang D, Liu L W 2016 *Nanotechnology* **27** 455301
- [43] Li Z, Jiang S, Xu S, Zhang C, Qiu H, Li C, Sheng Y, Huo Y,

- Yang C, Man B 2016 *Sensor. Actuat. B-Chem.* **230** 645
- [44] Singha S S, Mondal S, Bhattacharya T S, Das L, Sen K, Satpati B, Das K, Singha A 2018 *Biosens. Bioelectron.* **119** 10
- [45] Fei X, Liu Z, Hou Y, Li Y, Yang G, Su C, Wang Z, Zhong H, Zhuang Z, Guo Z 2017 *Materials* **10** 650
- [46] Yan D, Qiu W, Chen X, Liu L, Lai Y, Meng Z, Song J, Liu X Y, Zhan D 2018 *Phys. Chem. C* **122** 14467
- [47] Qiu H, Li Z, Gao S, Chen P, Zhang C, Jiang S, Xu S, Yang C, Li H 2015 *Rsc Adv.* **5** 83899
- [48] Xia H K, Zou L F, Ma N, Ji T H 2016 *J. Synthetic Cryst.* **45** 291 (in Chinese) [夏洪坤, 邹利锋, 马楠, 嵇天浩 2016 *人工晶体学报* **45** 291]
- [49] Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, Girard C, Léotin J, Lou J 2014 *Acs Nano* **8** 12682
- [50] Butun S, Tongay S, Aydin K 2015 *Nano Lett.* **15** 2700
- [51] Lee B, Park J, Han G H, Ee H S, Naylor C H, Liu W, Johnson A T, Agarwal R 2015 *Nano Lett.* **15** 3646
- [52] Xu J, Li C, Si H, Zhao X, Wang L, Jiang S, Wei D, Yu J, Xiu X, Zhang C 2018 *Opt. Express* **26** 21546
- [53] Liang X, Zhang X J, You T T, Yang N, Wang G S, Yin P G 2017 *J. Raman Spectrosc.* **49** 245
- [54] Jin K, Xie L, Tian Y, Liu D 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 11204
- [55] Zhao Y, Pan X, Zhang L, Xu Y, Li C, Wang J, Ou J, Xiu X, Man B, Yang C 2017 *Rsc Adv.* **7** 36516
- [56] Kim J Y, Kim J, Joo J 2016 *Opt. Express* **24** 27546
- [57] Lu Z, Si H, Li Z, Yu J, Liu Y, Feng D, Zhang C, Yang W, Man B, Jiang S 2018 *Opt. Express* **26** 21626
- [58] Nair R, Gummaluri V S, Gayathri P K, Vijayan C 2017 *Mater. Res. Express* **4** 015025

# Development and application of MoS<sub>2</sub> and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates\*

Li Jin-Hua<sup>1)</sup> Zhang Si-Nan<sup>1)</sup> Zhai Ying-Jiao<sup>1)†</sup> Ma Jian-Gang<sup>2)</sup>  
Fang Wen-Hui<sup>1)</sup> Zhang Yu<sup>1)</sup>

1) (*International Joint Research Center for Nanophotonics and Biophotonics, Jilin Key Laboratory of Nanophotonics and Biophotonics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

2) (*Key Laboratory of Ultraviolet Emitting Materials and Technology, Ministry of Education, Northeast Normal University, Changchun 130000, China*)

(Received 29 November 2018; revised manuscript received 4 April 2019)

## Abstract

Surface-enhanced Raman scattering is an ultra-sensitive molecular detection technology, and the exploration of its mechanism and the improvement of sensitivity, uniformity and stability have always been significant challenge to researchers. In this paper, the development of surface-enhanced Raman scattering mechanism and its research progress, and thus review the mechanism, research status and existing problems of single metal substrate, molybdenum disulfide substrate and metal/molybdenum disulfide composite substrate are summarized; The preparation method of the molybdenum disulfide substrate including hydrothermal/solvothermal method, micromechanical peeling method, chemical meteorological deposition method, and preparation method of metal/molybdenum disulfide composite substrate are briefly introduced, in which the electrochemical method, thermal reduction method, seed-mediated growth method, and electron beam lithography method are covered, and the advantages and disadvantages of the above preparation methods are evaluated; The research progress of the applications of molybdenum disulfide and its metal composite substrates in food testing, biomedicine, environmental pollution monitoring, etc. are briefly overviewed. The surface-enhanced Raman scattering study is extended to other transition metal binary compounds and their metal composite structures. Therefore, the metal/molybdenum disulfide composite substrate expands the types of surface-enhanced Raman scattering substrates, thereby making up for the deficiency of low reproducibility, poor stability, and weak adsorption. Moreover, it has the advantages of fluorescence quenching effect, high sensitivity, wide detection range, and it can be combined with on-site rapid separation technology, and thus has widespread application prospects. Finally, the shortcomings of surface-enhanced Raman scattering technology and prospects for its development are also pointed out.

**Keywords:** surface-enhanced Raman scattering, metal/MoS<sub>2</sub> nanocomposite structure, application, review

**PACS:** 42.62.Fi, 78.30.-j, 81.05.Ea

**DOI:** [10.7498/aps.68.20182113](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113)

\* Project supported by the “111” Innovation and Intelligence Initiation Project of Ministry of Education of China (Grant No. D17017), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21703017, 11604024), the Advance Research Project of Equipment (Grant No. 6140414020102), the Developing Project of Science and Technology of Jilin Province (Grant No. 20180519017JH), the Project of Education Department of Jilin Province (Grant Nos. JJKH20170611KJ, JJKH20181101KJ, JJKH20181106KJ), Science Foundation for Young Scientists of Changchun University of Science and Technology (Grant No. XQNJJ-2016-14), and Open Research Fund of Key laboratory of UV-Emitting Materials and Technology.

† Corresponding author. E-mail: [zhaiyingjiao0613@cust.edu.cn](mailto:zhaiyingjiao0613@cust.edu.cn)