

F₄TCNQ/MoS₂ 纳米复合异质材料的表面结构对 SERS 的影响*

刘文英 王公堂[†] 段鹏怡 张文杰 张灿 胡晓璇 刘玫[‡]

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2022 年 10 月 13 日收到; 2022 年 11 月 11 日收到修改稿)

表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 已广泛应用于食品和药物检测、生物和医学传感等领域. 而非金属 SERS 基底的研究近年来逐渐成为 SERS 领域研究的热点. 本文研究了 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基喹二甲烷 (F₄TCNQ) 对二硫化钼 (MoS₂) 薄膜 SERS 活性的调制作用. 不同纳米结构的 F₄TCNQ 可以影响从 MoS₂ 表面转移的电子的束缚能力, 从而改变 F₄TCNQ/MoS₂ 纳米复合材料表面局部功函数分布, 表现出不同的 SERS 敏感性. 在最优化的 F₄TCNQ/MoS₂ 纳米复合基底上 4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 分子的增强因子可达 6.9×10^4 , 检测极限浓度低至 10^{-6} mol/L. 本文所研究的 F₄TCNQ/MoS₂ 纳米复合材料不仅提供了一种良好的 SERS 活性基底, 而且为化学增强机理的基底研究提供了新的参考.

关键词: F₄TCNQ/MoS₂, 表面增强拉曼散射, 化学增强, 能级调控

PACS: 74.25.nd, 42.62.Fi, 81.05.Ea, 68.37.Uv

DOI: 10.7498/aps.72.20221958

1 引言

表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 是一种超灵敏的无损检测技术, 已广泛应用于食品^[1,2]和药物检测^[3]、生物^[4]和医学传感^[5]等领域. SERS 基底最初为金, 银, 铜等^[6]贵金属纳米材料, 其增强机制主要以物理增强为主, 主要源于入射光激发贵金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振引起电磁场增强 (electromagnetic enhancement, EM)^[7], 然而由于可选材料少、荧光背景强、稳定性差等问题限制了其应用. 随着 SERS 技术的不断发展, 基于化学增强 (chemical enhancement, CM) 的非贵金属 SERS 基底材料^[8,9]成为研究的热点. 其增强主要源于 SERS 基底与被吸附分子之间的电荷转移增强^[10-12], 因此可以通

过调节半导体 SERS 基底的能级分布来促进电荷转移效率进而增强基底的 SERS 活性.

二硫化钼 (MoS₂) 是一种电子迁移率高、比表面积大和带隙可调的典型的二维半导体材料. Ling 等^[13]证明: 相对于石墨烯和六方氮化硼等二维材料, MoS₂ 由于弱的电荷转移和界面偶极子相互作用, 表现出较弱的拉曼增强效果 (<100). Muehlethaler 等^[14]报道了在近场下单层 MoS₂ 基底上的 4-巯基吡啶分子增强因子达到 3×10^5 ; Li 等^[15]通过光诱导原位氧化的 MoS₂, 成功合成了 MoS₂/MoO_{3-x} 异质结构, 在可见光-近红外区表现出强烈的等离子体共振, 其对罗丹明 6G (rhodamine 6G, R6G) 分子的检测极限达到 10^{-9} mol/L, 增强因子约为 10^6 ; Zheng 等^[16]提出了氧掺杂增强 MoS₂ 的 SERS 活性的手段, 使 R6G 增强因子达到 10^5 , 检测极限低至 10^{-7} mol/L. 因此, MoS₂

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074229) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wanggt@sdu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: liumei@sdu.edu.cn

是一种具有研究前景的二维半导体材料, 近场调控和氧掺杂等手段可以用来提高基底的 SERS 活性, 但复杂的制备过程和苛刻的实验条件严重阻碍了它在 SERS 领域的发展, 而且其 SERS 活性与金属材料相比还有很大差距.

2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰二甲基对苯醌 (2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, F_4TCNQ , 分子式 $C_{12}F_4N_4$) 分子具有四个 4 个氰基, 具有很强的吸收电子的能力, 是一种强电子受体, 在有机电子学中广泛应用. Chen 等^[17]利用 F_4TCNQ 溶液处理的 MoO_x , 提高了器件效率和稳定性; Mun 等^[18]利用 F_4TCNQ 作为分子掺杂添加剂, 开发了具有高迁移率和稳定性的可拉伸半导体. F_4TCNQ 作为一种重要的有机 P 型掺杂材料, 其分子受体由于紧密排列的堆积, 倾向于在表面形成岛屿^[19], 以 Volmer-Weber 模式岛状生长. 将其吸附在 MoS_2 表面, 可有效地填充硫空位, 修复在化学气相沉积方法中 MoS_2 层状材料表面形成的硫缺陷偶然掺杂, 形成有机-无机范德瓦耳斯界面, 进而改变 MoS_2 的本征能带结构, 使其 SERS 活性产生变化.

本文通过研究在 MoS_2 薄膜上修饰生长不同纳米结构的 F_4TCNQ , 来探索二维层状材料吸附有机分子对其 SERS 活性改变的微观相互作用机制. 研究表明, 不同生长时间的 F_4TCNQ/MoS_2 基底由于表面结构的不同导致其表面电子密度分布变化, 使其与吸附的探针分子之间电荷转移效率改变, 从而导致不同的 SERS 活性. 而生成时间为 7 min 的 F_4TCNQ/MoS_2 基底由于表面具有最高的、最密集的分立 F_4TCNQ 纳米岛结构, 可以有效地收集 MoS_2 中的移动电子, 形成局域化电子, 从而具有最优异的基底 SERS 活性. 该基底显示出较高的增强因子和良好的普适性, 为基于化学增强机制的 SERS 研究提供了一种有效的能级调控优化方案, 并为进一步挖掘其功能性应用开辟了一条新途径.

2 实验

2.1 MoS_2 薄膜的制备

MoS_2 薄膜的制备采用传统的化学气相沉积方法在管式炉中进行, 氧化硅 (SiO_2/Si) 衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗干净, 干燥后等离

子体处理 90 s. 将四硫代钼酸铵溶液 (0.0125 g $(NH_4)_2MoS_4$, 1 mL 乙二醇) 旋涂 (500 r/min, 5 s; 3000 r/min, 15 s) 在处理好的 SiO_2/Si 表面, 然后放入管式炉, 采用氢气 (27 Pa, 40 sccm (1 sccm = 1 mL/min)) 作为保护气, 加热分解 (550 °C, 90 min) 得到 MoS_2 薄膜样品.

2.2 F_4TCNQ/MoS_2 纳米复合异质结构的制备

通过控制生长时间, 制备了不同表面结构的 F_4TCNQ/MoS_2 基底. 将高纯度 F_4TCNQ 粉末放在管式炉的中心, 然后将制备好的 MoS_2 薄膜基底面朝下垂直放在粉末上方. 粉末与基底之间的距离为 1 cm, 生长温度为 100 °C. 生长时间为 5, 7, 10, 15, 25 min 的 F_4TCNQ/MoS_2 样品名称分别用 T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 表示.

2.3 探针分子溶液准备

选择 4-巯基苯甲酸 (mercaptobenzoic acid, 4-MBA)、R6G 和亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 作为探针分子, 研究了不同生长时间的 F_4TCNQ/MoS_2 纳米复合异质基底的 SERS 活性. 根据分子的摩尔质量, 分别配置 4 mL 0.1 mol/L 的 4-MBA 乙醇溶液、R6G 水溶液和 MB 水溶液, 然后通过浓度稀释法获得不同浓度的 4-MBA 分子的乙醇溶液 (10^{-1} — 10^{-7} mol/L)、R6G (10^{-9} mol/L) 和 MB 分子的水溶液 (10^{-5} mol/L).

2.4 实验仪器

使用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, Zeiss, Sigma 500) 表征样品形貌, 加速电压为 3 kV. 样品的拉曼光谱、光致发光 (photoluminescence, PL) 谱和 SERS 光谱用拉曼光谱仪 (Horiba, HR Evolution) 进行表征, 衍射光栅为 600 grooves/mm, 积分时间为 4 s, 积分次数为 2; 拉曼光谱和 SERS 光谱激光波长为 532 nm, 激光激发功率保持在 0.48 mW, 镜头选用 50×物镜, 激光光斑尺寸约为 2 μ m; PL 光谱激光波长为 325 nm, 激光功率为 25 mW, 镜头选用 40×物镜, 表征 F_4TCNQ 粉末、 MoS_2 薄膜和 T_1 — T_5 样品的 PL 谱时的激光功率强度分别为 1%, 100%, 100%, 其他条件不变. 样品的表面电位用开尔文探针力显微镜

(Kelvin probe force microscopy, KPFM, Horiba, SmartSPM) 进行表征. 所有测试都在室温下进行.

3 讨论部分

图 1(a) 和图 1(b) 分别是纯 MoS₂ 薄膜和 SEM 测试时做过喷金处理的 MoS₂ 薄膜的 SEM 图, 可以看到纯的 MoS₂ 薄膜样品表面干净光滑且连续, 处理之后薄膜表面出现一些小的凸起则为金纳米颗粒. 图 1(c)—(g) 是 MoS₂ 基底上不同生长时间的 F₄TCNQ 纳米结构的表面形貌结果, 与纯 MoS₂ 基底相比, F₄TCNQ/MoS₂ 基底上可以明显观察到 F₄TCNQ 纳米岛的存在, 其表面纳米岛颗粒数

和直径的变化具体展示在图 1(h) 中. 通过对比可知, F₄TCNQ 在 MoS₂ 薄膜表面以典型的 Volmer-Weber 模式^[20] 生长. 随 F₄TCNQ 生长时间的增加, 在 MoS₂ 表面沉积形成纳米岛的粒径不断增加, 但形成纳米岛的数量呈现先增加后减小的变化趋势, 在 7 min 时达到最大. 在生长时间大于 25 min 情况下, 表面几乎无岛状结构, 形成连续薄膜.

图 2(a) 显示了 MoS₂ 薄膜边缘处的原子力显微镜 (AFM) 图像, 其相应的高度图 2(b) 中展示了边缘和凸起的高度差约为 4.55 nm, 说明此处为 3 层的 MoS₂ 薄膜^[21]. 图 2(c) 和图 2(d) 分别是 500 nm×500 nm 范围内 MoS₂ 薄膜的 AFM 图和相应的高度图, 在纳米尺度下可以观察到 MoS₂ 薄

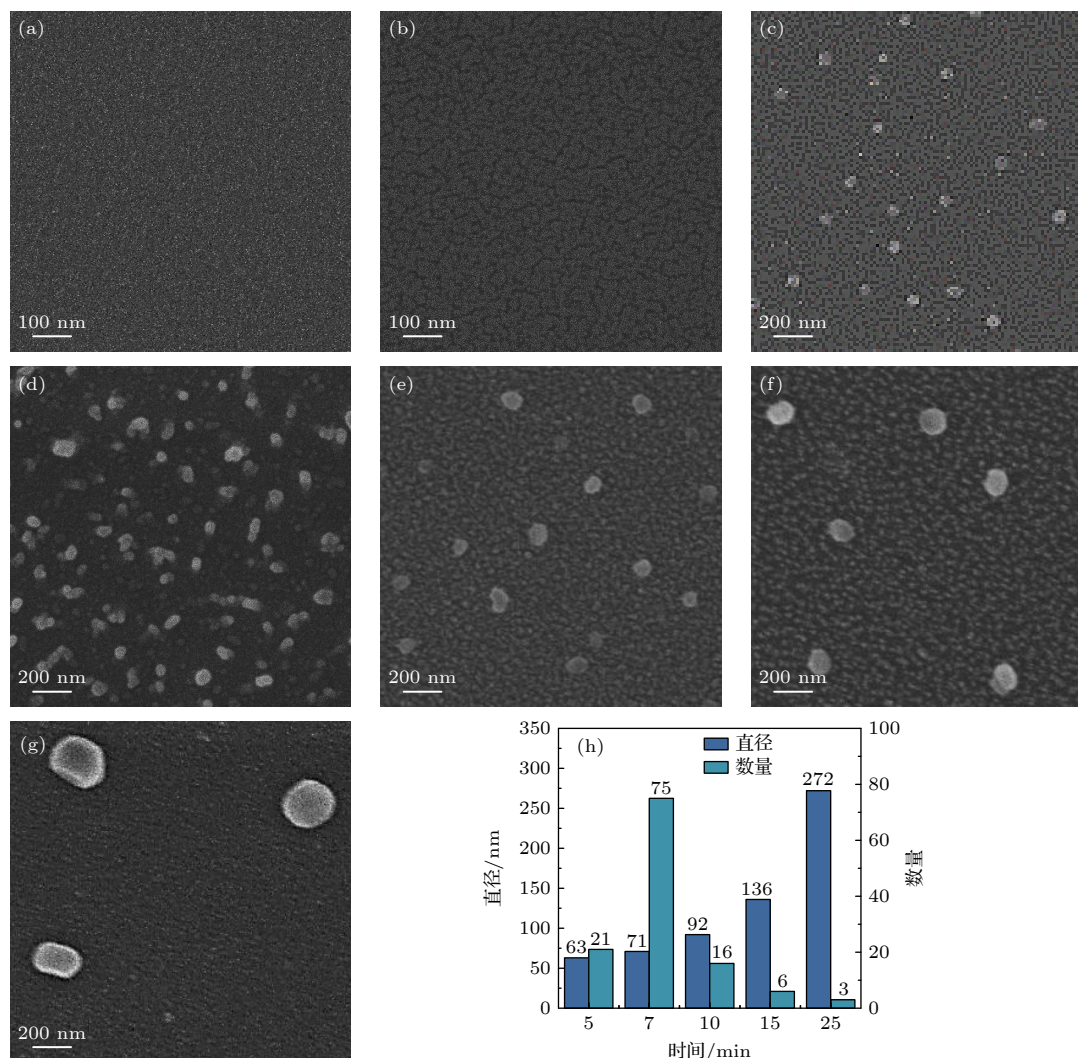


图 1 (a) 纯和 (b) 喷金 MoS₂ 薄膜的扫描电子显微镜图; (c)—(g) 不同生长时间的 F₄TCNQ/MoS₂ (T₁—T₅) 的扫描电子显微镜图 (喷金); (f) MoS₂ 薄膜上 F₄TCNQ 纳米岛的数量和直径随时间分布图

Fig. 1. SEM images of (a) pure MoS₂ and (b) gold-sprayed MoS₂ thin films; (c)—(g) SEM images of F₄TCNQ/MoS₂ (T₁—T₅) with different growth times (gold-sprayed); (f) the quantity and size distributions of F₄TCNQ nanoisland deposited on MoS₂ film over time.

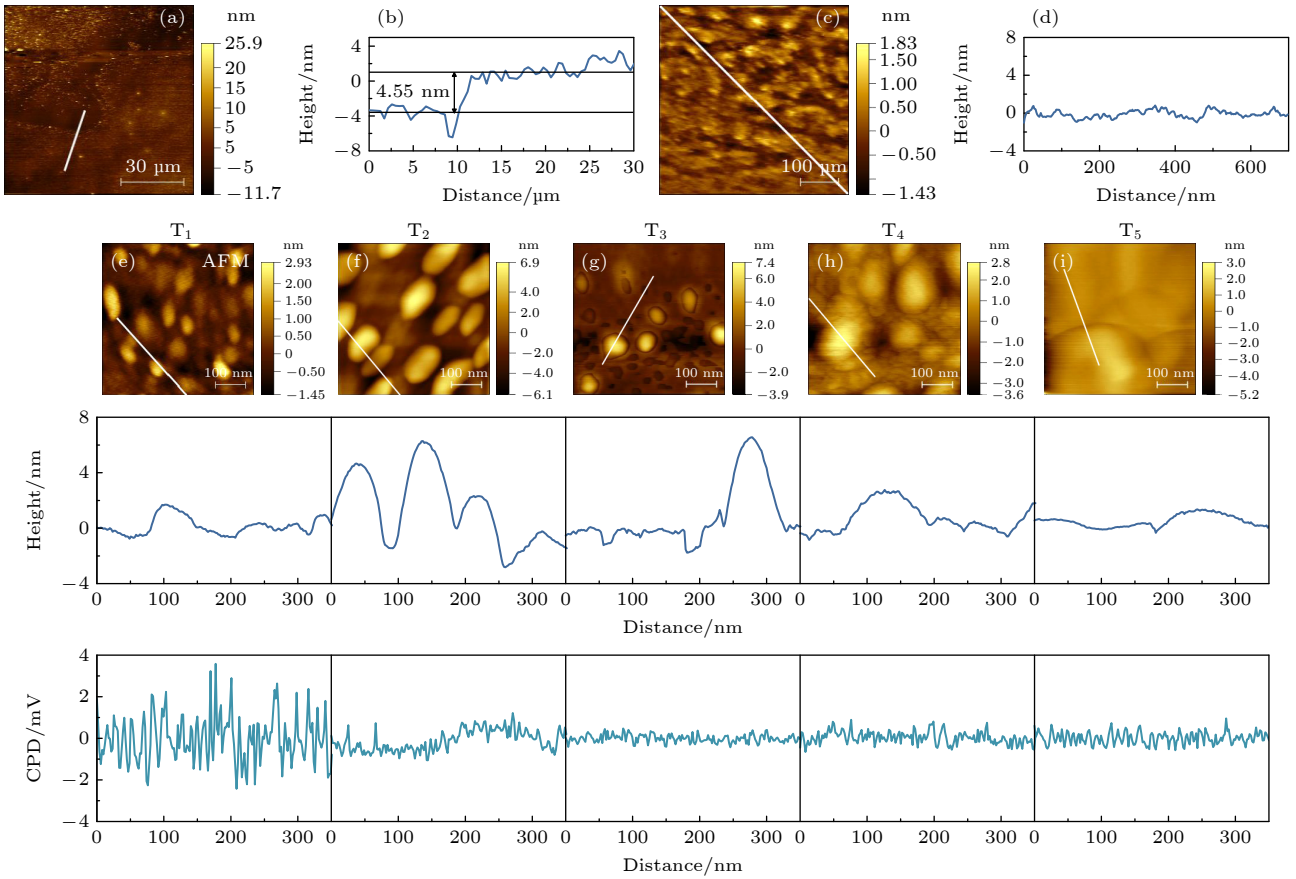


图 2 (a), (b) MoS₂ 薄膜边缘处的 AFM 图和相应的高度图; (c), (d) 小范围的 MoS₂ 薄膜表面的 AFM 图和相应高度图; (e)–(i) T₁–T₅ 样品的形貌图、沿图中直线扫描的高度和接触电势差谱线图

Fig. 2. (a), (b) The AFM image and the corresponding height profile of the edge of MoS₂ film, respectively. (c), (d) The AFM image and the corresponding height profile of the small range of MoS₂ film surfaces, respectively. (e)–(i) The topography of T₁–T₅ samples, height and CPD spectrum scanned along the line in AFM figures.

膜表面相对光滑, 其表面的微小凸起的尺寸约为 5–10 nm, 相比较 F₄TCNQ 纳米岛的尺寸 (50–100 μm), 尺寸差别较大, 在利用 AFM 测量 F₄TCNQ 纳米岛的尺寸时, 可忽略 MoS₂ 薄膜表面起伏对 F₄TCNQ 纳米岛粒径大小的影响. 图 2(e)–(i) 是 T₁–T₅ 纳米复合异质基底的形貌图和接触电势差 (contact potential difference, CPD) 图. MoS₂ 基底未处理前的 CPD 值和相应的费米能级的值被列在表 1 中. 与纯的 MoS₂ 薄膜相比, 可以明显地观察到 F₄TCNQ 纳米岛的存在. 并且随生长时间的增加, MoS₂ 薄膜上的 F₄TCNQ 纳米岛的高度变化与其直径变化趋势相同, 而基底的局部功函数、表面接触电势差与表面粗糙度之间的相关性不太明显. 在 T₁ 表面, CPD 噪音较大, 与纳米岛高度变化无相关性; T₂ 的 CPD 变化与基底表面粗糙度之间存在微弱的起伏关系; T₃–T₅ 的样品 CPD 值趋于平缓, 因为纳米岛高度的降低和直径的变大使

电子容易在 F₄TCNQ 层间移动, 没有形成表面局域电荷分布. MoS₂ 薄膜和 F₄TCNQ 纳米岛之间的 CPD 差值使从 MoS₂ 向 F₄TCNQ 纳米岛运输的界面电荷在 F₄TCNQ/MoS₂ 异质结构表面形成了局域电荷. 其受纳米岛高度和分立状态的影响, 在 T₂ 基底表面的电子局域化程度最高.

表 1 MoS₂ 和 T₁–T₅ 样品的水接触角、CPD 和相应的费米能级值

Table 1. Water contact angles, CPD values and corresponding Fermi level values on MoS₂ and T₁–T₅ substrates.

检测基底	角度/(°)	CPD/V	费米能级/eV
MoS ₂	47 ± 0.2	0.048	-5.08
T ₁	66.6 ± 1.1	-0.1	-5.23
T ₂	68 ± 0.9	-0.043	-5.17
T ₃	70.7 ± 1.6	-0.168	-5.3
T ₄	71 ± 2.8	-0.083	-5.21
T ₅	72.6 ± 2	-0.129	-5.26

固态 SERS 活性基底进行分子检测时, 被测分子的试剂溶液在基底上会被蒸发, 使被测试分子以固态形式保留在基底表面, 从而完成测试. 因此, SERS 活性基底与被测试剂之间的接触角和接触面积也会影响到检测灵敏度. 通过水接触角测量研究了 T_1 — T_5 基底的浸润性 (图 3(a)), 与未生长有机分子的纯 MoS_2 薄膜相比, 其接触角增加了 19° — 25° , 这是因为 F_4TCNQ 分子中疏水性的 C—F 键的存在增强了纳米复合结构的疏水性能, 液滴与基底表面接触面积的减小可以使溶液蒸发后探针分子高度富集, 从而放大 SERS 信号^[22]. 表 1 显示了不同时间的 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 的水接触角, 结果表明基底的疏水性随着有机分子生长时间的增加不断增强. 图 3(b) 为 MoS_2 , F_4TCNQ 和 T_1 — T_5 样品的拉曼光谱. 图 3(b) 中显示 382 cm^{-1} 和 405 cm^{-1} 处的两个拉曼峰分别对应于 MoS_2 薄膜的平面内振动模式 (E_{2g}) 和平面外振动模式 (A_{1g}). 两峰之间的频率差为 23 cm^{-1} , 进一步证明了制备的 MoS_2 为 3 层, 与之前的表征结果相符. 与纯的 MoS_2 薄膜相比, T_1 — T_5 样品的拉曼光谱中两个 MoS_2 拉曼峰强度明显降低, 对生长时间有明显的依赖性. F_4TCNQ 的拉曼峰分别为 1107 cm^{-1} (环拉伸)、 1249 cm^{-1} (C—C 环和环外 C=C 的拉伸)、 1389 cm^{-1} (环呼吸和环外 C=C 的拉伸)、 1449 cm^{-1} (C—C 环拉伸) 和 1640 cm^{-1} (C=C 环拉伸)^[23]. 这些拉曼峰强度随生长时间的增加而不断增强. 这不仅归因于 F_4TCNQ 分子数量的增加, 还有随着 F_4TCNQ 纳米岛的生长, MoS_2 中的移动电荷被转移的影响. 图 3(c) 显示了 F_4TCNQ , MoS_2 , T_1 — T_5 样品的 PL 谱. 根据 PL 结果可知, F_4TCNQ 粉末的 PL 峰位于 2.26 eV 附近的较宽能带处, MoS_2 的 PL 峰位

于 1.86 (A) 和 2.07 (B) eV. 在 T_1 — T_5 样品的复合 PL 谱中, 与原始 MoS_2 的 PL 峰相比, 复合样品的 A 峰蓝移了 0.02 eV , 其强度随生长时间的增加先增后减, 在 T_2 时强度达到最大; B 峰也出现了不同程度的蓝移现象, 并随生长时间的增加蓝移程度先减小后增大, 在 T_2 时峰位能量最小; 此外, T_1 — T_5 样品在 1.81 eV 处出现了一个新峰, 峰的强度和位置随生长时间分别表现出先增大后减小和先蓝移后红移的现象, 在 T_2 时峰位能量最低而峰值最强. 因为 A 峰是由 MoS_2 的中性激子峰和负激子峰形成, 由带电的负激子到中性激子的转变而产生的蓝移现象与 MoS_2 的电荷耗尽^[24] 或电荷局域化^[25] 有关, 是电荷向 F_4TCNQ 中转移的结果; 而 B 峰与 A 峰的能量差对应于强自旋-轨道作用的价带分裂, 峰位的移动反映了 K 点的 A 价带与 B 价带之间能量差随生成时间的变化, 这是 MoS_2 薄膜和 F_4TCNQ 纳米岛之间相互作用的影响; 位于 1.81 eV 处的新峰是复合之后出现, 并且强度在电子局域化程度更强时增加, 将其归因于与缺陷结合中性激子峰, 其与 A 峰之间的差值为缺陷能级与价带顶之间的距离^[26], 可作为与探针分子进行电荷转移的通道, 影响 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 纳米复合异质材料与探针分子之间的电荷转移效率.

图 4 显示了 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 纳米复合异质结构基底对 4-MBA 分子的 SERS 活性. 为了研究在 MoS_2 上生长 F_4TCNQ 分子的时间对基底 SERS 增强效果的影响, 在 T_1 — T_5 基底上滴入同样浓度的 4-MBA 分子 (10^{-3} mol/L) 溶液, 得到的 SERS 谱如图 4(a) 所示. T_1 — T_5 基底上 4-MBA 分子 1097 和 1593 cm^{-1} 处的拉曼峰 (图 4(b)) 随生长时间呈现先增加后减小的变化规律, 在 7 min 时, 达到最

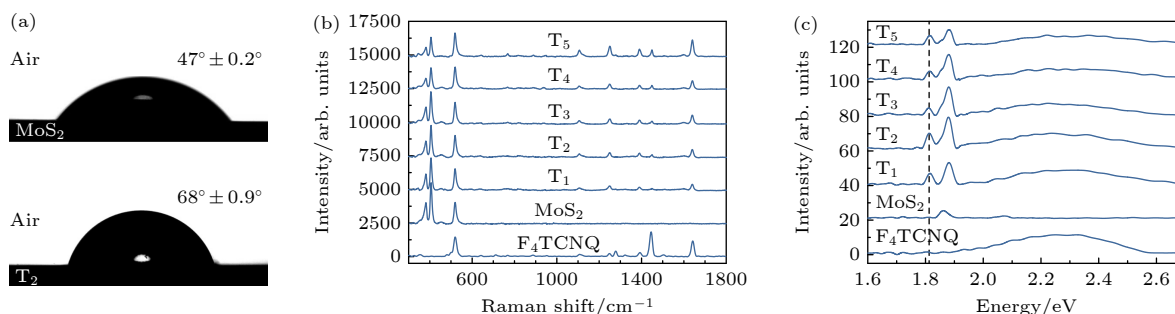


图 3 (a) $10\text{ }\mu\text{L}$ 水滴在纯 MoS_2 薄膜和 T_2 基底上的光学图像; (b) F_4TCNQ , MoS_2 和 T_1 — T_5 的拉曼光谱; (c) F_4TCNQ , MoS_2 和 T_1 — T_5 的光致发光谱

Fig. 3. (a) Optical images of $10\text{ }\mu\text{L}$ water droplet on pristine MoS_2 film and T_2 substrate; (b) Raman spectra of F_4TCNQ , MoS_2 and T_1 — T_5 ; (c) PL spectra of F_4TCNQ , MoS_2 and T_1 — T_5 .

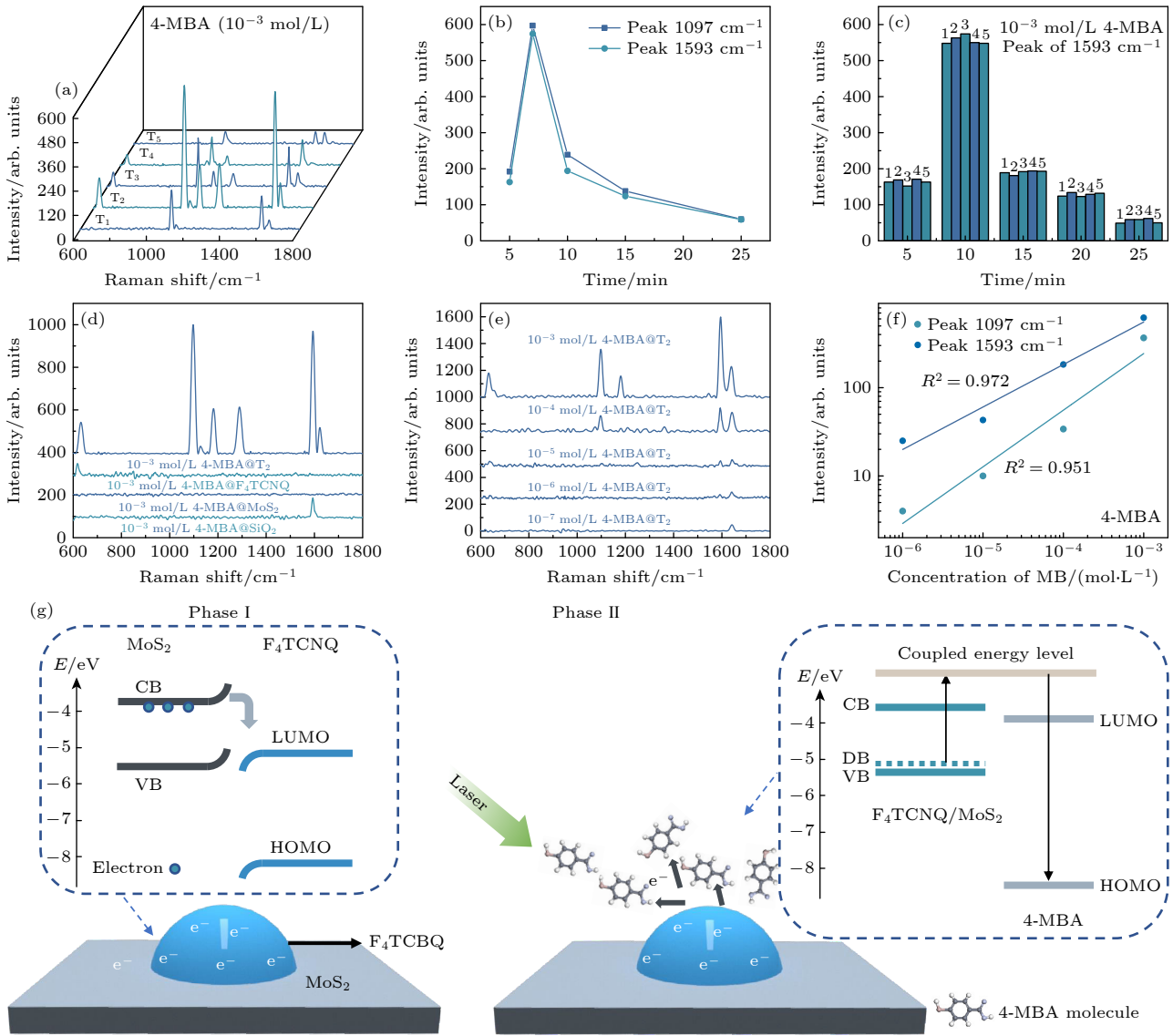


图 4 4-MBA 分子 (10^{-3} mol/L) 在 T_1 — T_5 上的拉曼光谱 (a) 及其拉曼峰强度与生长时间之间的关系 (b); (c) 5 组 4-MBA 分子 (10^{-3} mol/L) 在 T_1 — T_5 基底上的 1593 cm^{-1} 处的拉曼峰强度与生长时间之间的关系; (d) 10^{-3} mol/L 浓度的 4-MBA 分子在不同基底上的拉曼光谱; (e) 不同浓度 (10^{-7} — 10^{-3} mol/L) 的 4-MBA 分子在 T_2 上的 SERS 图谱; (f) T_2 基底上 4-MBA 分子的 1097 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 处的拉曼峰值强度与浓度之间的关系; (g) F_4TCNQ/MoS_2 纳米复合异质结构的电荷转移以及该基底与 4-MBA 探针分子的电荷转移示意图

Fig. 4. The Raman spectra (a) of 4-MBA molecules (10^{-3} mol/L) on T_1 — T_5 substrates; (b) the interrelationship between the corresponding Raman peak intensities and different growth times in the panel (a); (c) the relationship of the Raman peak intensity at 1593 cm^{-1} for 5 groups of 4-MBA molecules (10^{-3} mol/L) on T_1 — T_5 substrates and the growth times; (d) Raman spectra of 4-MBA molecules on different substrates; (e) SERS spectra of 4-MBA molecules on T_2 substrate with different concentrations (10^{-7} — 10^{-3} mol/L); (f) the relationship between the intensity of the SERS peak at 1097 and 1593 cm^{-1} and different 4-MBA concentrations; (g) the schematic of the charge transfer (CT) pathways in F_4TCNQ/MoS_2 nanocomposite heterostructures and the CT pathways between F_4TCNQ/MoS_2 substrate and 4-MBA probe molecule.

强. 这种变化趋势与 F_4TCNQ 纳米岛高度和电子局域化程度的变化相同, 说明 4-MBA 分子的峰强受 F_4TCNQ 纳米岛高度的影响, 并且其电子局域化程度越高, 基底的 SERS 活性越强. 在同样的生长环境下重复制备了 5 组 T_1 — T_5 样品, 滴入同种浓度的 4-MBA 分子 (10^{-3} mol/L) 进行拉曼测试,

选取其中在 1593 cm^{-1} 处最强的拉曼峰的结果进行分析 (图 4(c)). 其拉曼峰强度随生长时间的变化关系保持一致, 证明其 SERS 活性与基底生长时间的对应具有较高的重现性. $2\text{ }\mu\text{L}$ 浓度为 10^{-3} mol/L 的 4-MBA 分子溶液分别滴在 MoS_2 , F_4TCNQ 和 T_2 基底上, 测得的拉曼光谱如图 4(d) 所示, 与另

外两种基底上的探针分子拉曼信号相比, 在 T_2 上可以观察到极为明显的 4-MBA 分子的拉曼峰, 证明了该基底具有良好的 SERS 增强作用. 图 4(e) 显示了浓度梯度为 10^{-3} — 10^{-7} mol/L 的 4-MBA 分子溶液在最优化生长时间 7 min 的 T_2 基底上的 SERS 检测图谱. 可以清晰地观察到, 当溶液浓度为 10^{-6} mol/L 时, 4-MBA 分子的拉曼信号依然很明显. 证明 T_2 基底具有良好的 SERS 灵敏性, 对 4-MBA 分子的检测极限 (LOD) 可达 10^{-6} mol/L. 该 SERS 活性基底对 4-MBA 分子的增强因子 (E_F) 可以根据 (1) 式计算得出:

$$E_F = \frac{I_{\text{SERS}} \times N_{\text{RS}}}{I_{\text{RS}} \times N_{\text{SERS}}} \quad (1)$$

I_{SERS} 和 I_{RS} 分别是 4-MBA 分子在 T_2 (10^{-6} mol/L) 和 SiO_2 (10^{-1} mol/L) 基底上测得的拉曼峰强度, N_{SERS} 和 N_{RS} 分别是在上述两种基底上受拉曼激光激发的 4-MBA 分子数量. 通过计算可得 $I_{\text{SERS}}/I_{\text{RS}} = 0.69$, $N_{\text{RS}}/N_{\text{SERS}} = 10^5$, 则其增强因子为 6.9×10^4 , 其 SERS 活性高于某些氧化物和贵金属-氧化物基底 [27–29]. 图 4(f) 是根据图 4(e) 绘制的 4-MBA 分子 1097 和 1593 cm^{-1} 处的 SERS 峰值强度与浓度之间的关系, 在两峰位处的相关系数值 (R^2) 分别达到 0.951 和 0.972, 表明 4-MBA 的分子浓度与基底的 SERS 灵敏性有良好的线性关系.

为了解释 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 基底对探针分子的 SERS 增强机制, 根据实验及相关研究得到的 MoS_2 和 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 费米能级及电子能带 [16,28], $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 纳米复合异质结构内 MoS_2 薄膜和 F_4TCNQ 纳米岛之间的电荷转移以及该基底与 4-MBA 探针分子的电荷转移关系如图 4(g) 所示, 其中 CB 表示导带, VB 表示价带, LUMO 表示最低未占有轨道, HOMO 表示最高占有轨道. 在仅 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 体系 (phase I) 中, 由于 F_4TCNQ 中较高的亲和能 [30–32], 使得 MoS_2 薄膜中的可自由移动的电子向 F_4TCNQ 纳米岛中转移, 导致纳米岛表面电子的局域化. 由之前的 PL 的分析结果可知, $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 的复合体系中, 在靠近价带的附近出现缺陷能级. 当 4-MBA 分子吸附到基底表面时, 在入射光的激发下, 被束缚在纳米岛内的电荷促进了 phase II 半导体-分子体系中光诱导电子跃迁的可能. $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 的缺陷能级 (DB) 上的电子被激发到耦合能级, 受激电子通过耦合能级从

$\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 转移到 4-MBA 分子, 形成光诱导电荷转移增强. 在生长初期 ($t \leq 7$ min), F_4TCNQ 颗粒以三维岛状形式结合, F_4TCNQ 分子 [33] 是以鱼骨状形式堆积排列的. 纳米岛的形成有利于 F_4TCNQ 与 MoS_2 界面处发生相互作用, 使彼此的电荷发生转移, 形成局域化电子, 且局域化面积随生长时间增加而增加. 结合 PL 和 KPFM 的结果可知, 在此过程中, 复合体系的缺陷能级逐渐远离价带顶, 导致缺陷能级上分布的电子密度增加. 一旦被入射光激发, 从缺陷能级产生跃迁的激子数目增多, 使得复合体系对吸附探针分子的耦合作用增强, SERS 活性增加. 但随着生长时间的进一步增加 ($t > 7$ min), 三维岛直径逐渐扩大并相互结合, 在 MoS_2 表面形成连续的通道. 表面电子局域化状态被破坏, 导致复合体系的缺陷能级逐渐向价带靠近, 缺陷能级上束缚的电子数目减少, 致使复合体系与吸附分子间的光致电荷转移效率降低, SERS 活性降低. 因此, 通过改变 F_4TCNQ 在 MoS_2 上的生长时间可以影响其表面纳米结构从而调节基底表面电子密度分布, 利用其复合体系缺陷能级位置的改变, 改变缺陷能级上的电子密度, 使得 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 与 4-MBA 之间的电荷转移效率发生变化, 从而达到能级调控的目的及增强 SERS 的目的.

已有研究证明 R6G 分子的吸收带在绿光区, MB 分子的吸收带在红光区, 波长为 532 nm 的激光的光子能量位于 R6G 分子的吸收带能级内而高于 MB 分子的吸收带能级 [28,34], 激发光能量与探针分子吸收带能级的匹配程度影响基底对分子的 SERS 增强, 因此可用于进一步研究基底的 SERS 活性. 图 5(a) 和图 5(b) 为 T_1 — T_5 基底上的 R6G (10^{-9} mol/L) 和 MB (10^{-5} mol/L) 分子拉曼光谱, 图 5(c) 和图 5(d) 为 R6G (612, 773 cm^{-1}) 和 MB 分子 (1393, 1624 cm^{-1}) 的拉曼峰强度随基底生长时间的变化, 表现出了与 4-MBA 分子相同的时间依赖关系, 证明 F_4TCNQ 纳米岛对基底的调控效果具有普适性. 而在 T_2 基底上的 R6G (10^{-9} mol/L) 和 MB (10^{-5} mol/L) 分子的拉曼峰依然很明显, 证明了对于共振的 R6G 分子和非共振的 MB 分子 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 基底均具有良好的 SERS 增强效果并且 $\text{F}_4\text{TCNQ}/\text{MoS}_2$ 纳米复合异质结构基底对探针分子的 SERS 增强效果是可重复的.

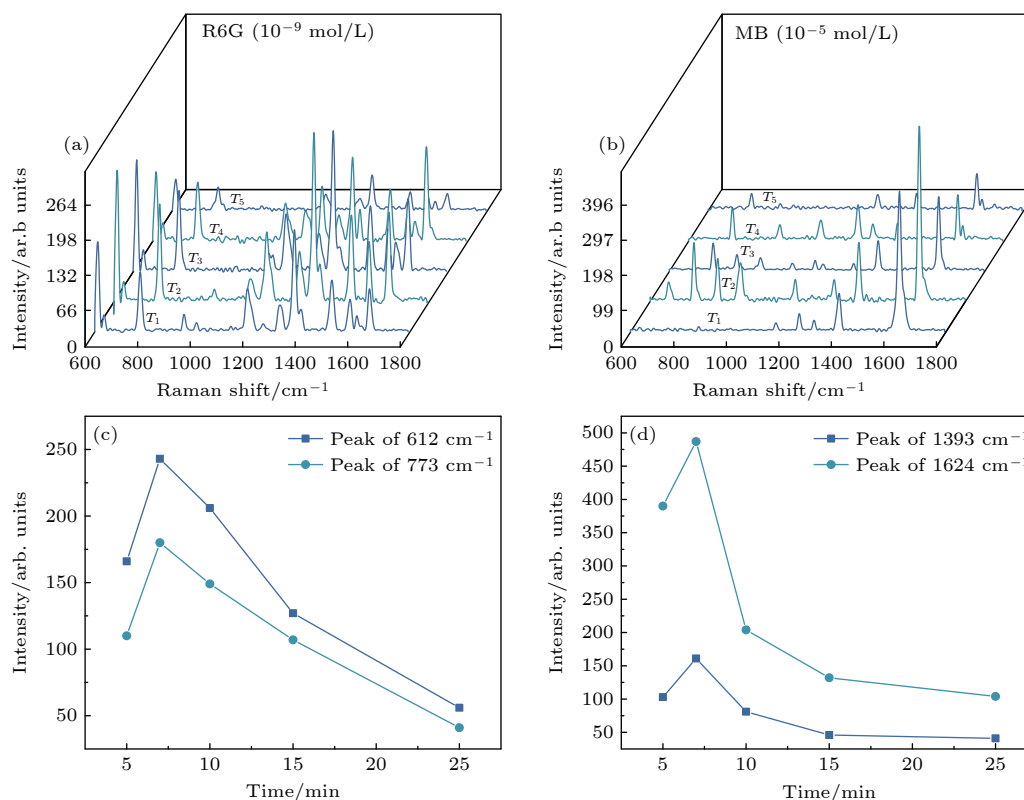


图 5 (a) R6G 分子 (10^{-9} mol/L) 在 T₁–T₅ 基底上的拉曼光谱; (b) MB 分子 (10^{-5} mol/L) 在 T₁–T₅ 基底上的拉曼光谱; (c) R6G 分子的拉曼峰强度与生长时间之间的关系; (d) MB 分子的拉曼峰强度与生长时间之间的关系

Fig. 5. (a) The Raman spectra of R6G molecules (10^{-9} mol/L) on T₁–T₅ substrates; (b) the Raman spectra of MB molecules (10^{-5} mol/L) on T₁–T₅ substrates; (c) the interrelationship between the Raman peak intensities of R6G molecules and growth times; (d) the interrelationship between the Raman peak intensities of MB molecules and growth times.

4 结 论

本研究利用有机共轭小分子 F₄TCNQ 修饰的二维少层 MoS₂ 薄膜实现了有机物/二维层状材料对探针分子的拉曼增强. 实验证明, 该基底不仅显示出较高的增强因子, 且其对共振 R6G 分子和非共振 MB 分子的 SERS 活性也显示出普适性. 电子局域化程度对不同结构纳米岛的依赖性以及衬底上探针分子的拉曼信号与电子局域化程度的关系, 使 F₄TCNQ/MoS₂ 局域化电子可很好地调节半导体-分子体系的电荷转移. 4-MBA 分子在 F₄TCNQ/MoS₂ 基底上的检测极限为 10^{-6} mol/L, 增强因子高达 6.9×10^4 , 其 SERS 增强效果随基底上 F₄TCNQ 生长时间先增加后减小. 该基底通过一种能级调控方案来影响 SERS 基底与探针分子之间的电荷转移效率, 实现了对衬底表面的探针分子的拉曼增强, 而且提供了一种新的研究化学增强机制的有效方案.

参考文献

- [1] Zhang W, Ma J, Sun D W 2021 *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **61** 2623
- [2] Zhang D, Pu H, Huang L, Sun D W 2021 *Trends Food Sci. Technol.* **109** 690
- [3] Zanchi C, Giuliani L, Lucotti A, Pistaffa M, Trusso S, Neri F, Tommasini M, Ossi P M 2020 *Appl. Surf. Sci.* **507** 145109
- [4] Premasiri W R, Lee J C, Sauer-Budge A, Theberge R, Costello C E, Ziegler L D 2016 *Anal. Bioanal. Chem.* **408** 4631
- [5] Perumal J, Wang Y, Attia A B E, Dinis U S, Olivo M 2021 *Nanoscale* **13** 553
- [6] Wei H, Peng Z, Yang C, Tian Y, Sun L, Wang G, Liu M 2021 *Nanomaterials* **11** 2026
- [7] Camden J P, Dieringer J A, Wang Y, Masiello D J, Marks L D, Schatz G C, Van Duyne R P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 12616
- [8] Shafi M, Zhou M, Duan P, Liu W, Zhang W, Zha Z, Gao J, Wali S, Jiang S, Man B, Liu M 2022 *Sensors and Actuators B: Chem.* **356** 131360
- [9] Wang G, Wei H, Tian Y, Wu M, Sun Q, Peng Z, Sun L, Liu M 2020 *Opt. Express* **28** 18843
- [10] Ling X, Xie L, Fang Y, Xu H, Zhang H, Kong J, Dresselhaus M S, Zhang J, Liu Z 2010 *Nano Lett.* **10** 553
- [11] Liu M, Shi Y, Zhang G, Zhang Y, Wu M, Ren J, Man B 2018 *Appl. Spectrosc.* **72** 1613
- [12] Tian Y, Wei H, Xu Y, et al. 2020 *Nanomaterials* **10** 1910

- [13] Ling X, Fang W, Lee Y H, Araujo P T, Zhang X, Rodriguez-Nieva J F, Lin Y, Zhang J, Kong J, Dresselhaus M S 2014 *Nano Lett.* **14** 3033
- [14] Muehlethaler C, Considine C R, Menon V, Lin W C, Lee Y H, Lombardi J R 2016 *ACS Photon.* **3** 1164
- [15] Li J, Xu X, Huang B, Lou Z, Li B 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 10047
- [16] Zheng Z, Cong S, Gong W, Xuan J, Li G, Lu W, Geng F, Zhao Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 1993
- [17] Chen L, Xie Q, Wan L, Zhang W, Fu S, Zhang H, Ling X, Yuan J, Miao L, Shen C, Li X, Zhang W, Zhu B, Wang H-Q 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 5862
- [18] Mun J, Kang J, Zheng Y, Luo S, Wu Y, Gong H, Lai J C, Wu H C, Xue G, Tok J B H, Bao Z 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 2000251
- [19] Wang H, Levchenko S V, Schultz T, Koch N, Scheffler M, Rossi M 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800891
- [20] Venables J, Spiller G, Hanbucken M 1999 *Rep. Prog. Phys.* **47** 399
- [21] Park J, Choudhary N, Smith J, Lee G, Kim M, Choi W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 012104
- [22] McHale G, Aqil S, Shirtcliffe N J, Newton M I, Erbil H Y 2005 *Langmuir* **21** 11053
- [23] Xiao K, Rondinone A J, Puzetzyk A A, Ivanov I N, Retterer S T, Geohegan D B 2009 *Chem. Mater.* **21** 4275
- [24] Newaz A K M, Prasai D, Ziegler J I, Caudel D, Robinson S, Haglund Jr R F, Bolotin K I 2013 *Solid State Commun.* **155** 49
- [25] Finkelstein G, Shtrikman H, Bar-Joseph I I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 976
- [26] Tongay S, Suh J, Ataca C, Fan W, Luce A, Kang J S, Liu J, Ko C, Raghunathanan R, Zhou J, Ogletree F, Li J, Grossman J C, Wu J 2013 *Sci. Rep.* **3** 2657
- [27] Ji P, Mao Z, Wang Z, Xue X, Zhang Y, Lv J, Shi X 2019 *Nanomaterials* **9** 983
- [28] Wu H, Wang H, Li G 2017 *Analyst* **142** 326
- [29] Jiang X, Sun X, Yin D, Li X, Yang M, Han X, Yang L, Zhao B 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 11212
- [30] Kuhrt R, Hantusch M, Buechner B, Knupfer M 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 18961
- [31] Wang J, Ji Z, Yang G, Chuai X, Liu F, Zhou Z, Lu C, Wei W, Shi X, Niu J, Wang L, Wang H, Chen J, Lu N, Jiang C, Li L, Liu M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1806244
- [32] Le O K, Chihaiia V, Van On V, Son D N 2021 *RSC Adv.* **11** 8033
- [33] Ji L F, Fan J X, Zhang S F, Ren A M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 3784
- [34] Deneme I, Liman G, Can A, Demirel G, Usta H 2021 *Nat. Commun.* **12** 6119

Surface structure effect of F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite heteromaterials on surface-enhanced Raman scattering*

Liu Wen-Ying Wang Gong-Tang[†] Duan Peng-Yi Zhang Wen-Jie
Zhang Can Hu Xiao-Xuan Liu Mei[‡]

(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 13 October 2022; revised manuscript received 11 November 2022)

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has been widely used in food and drug detection, biological and medical sensing. In recent years, the study of non-metallic SERS substrates has gradually become a hot field of SERS. Here, we investigate the modulation effect on SERS activities of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetrachyanoquindimethylene (F₄TCNQ) grown on molybdenum disulfide (MoS₂) films. The different nanostructures of F₄TCNQ can have an effect on the bound capability of charges transferred from the surface of MoS₂, which changes the electron density distribution on the surface of the F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite material. Therefore, the interface exhibits different charge localizations in the F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite. The charge transfer efficiency between the substrate and the adsorbed probe molecules leads the substrate to show a different SERS sensitivity. The enhancement factor of 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) molecules on the most optimized 7-min F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite substrate can reach 6.9×10^4 , and the detection limit concentration is as low as 10^{-6} mol/L. The result of research on F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite provides an effective optimization scheme of energy level regulation for SERS based on the chemical enhancement mechanism, and opens up a new way to further exploit its functional applications.

Keywords: F₄TCNQ/MoS₂, surface-enhanced Raman scattering, chemical enhancement, energy level modulation

PACS: 74.25.nd, 42.62.Fi, 81.05.Ea, 68.37.Uv

DOI: 10.7498/aps.72.20221958

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074229).

[†] Corresponding author. E-mail: wanggt@sdsu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liumei@sdsu.edu.cn



F_4 TCNQ/MoS₂纳米复合异质材料的表面结构对SERS的影响

刘文英 王公堂 段鹏怡 张文杰 张灿 胡晓璇 刘玫

Surface structure effect of F_4 TCNQ/MoS₂ nanocomposite heteromaterials on surface-enhanced Raman scattering

Liu Wen-Ying Wang Gong-Tang Duan Peng-Yi Zhang Wen-Jie Zhang Can Hu Xiao-Xuan Liu Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 037402 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221958

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221958>

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

MoS₂及其金属复合表面增强拉曼散射基底的发展及应用

Development and application of MoS₂ and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates

物理学报. 2019, 68(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113>

金属亚波长结构的表面增强拉曼散射

Surface-enhanced Raman scattering of subwavelength metallic structures

物理学报. 2019, 68(14): 147401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190458>

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>

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>

低温促进表面等离子共振效应及肌酐的超灵敏表面增强拉曼散射探测

Low temperature-promoted surface plasmon resonance effect and ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of creatinine

物理学报. 2022, 71(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220151>

单分子表面增强拉曼散射的光谱特性及分析方法

Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy (SM-SERS): characteristics and analysis

物理学报. 2021, 70(13): 137401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201447>