



非贵金属表面增强拉曼散射基底的研究进展

刘小红 姜珊 常林 张炜

Recent research progress of non-noble metal based surface-enhanced Raman scattering substrates

Liu Xiao-Hong Jiang Shan Chang Lin Zhang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 190701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200788

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200788>

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>

三维金字塔立体复合基底表面增强拉曼散射特性

Surface enhanced Raman scattering characteristics of three-dimensional pyramid stereo composite substrate

物理学报. 2020, 69(5): 058103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191636>

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>

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>

特邀综述

非贵金属表面增强拉曼散射基底的研究进展*

刘小红¹⁾²⁾ 姜珊²⁾ 常林²⁾ 张炜^{2)†}

1) (重庆青年职业技术学院, 重庆 400712)

2) (中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

(2020年5月25日收到; 2020年6月23日收到修改稿)

表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 在分析检测领域中具有重要地位, 然而随着其不断发展, 贵金属 SERS 基底在实际应用中受到限制. 基于 C, Ti, Zn, Cu, Mo, W 等非贵金属纳米材料的 SERS 基底相比于贵金属基底具有更优异的经济性、稳定性、选择性以及生物相容性等, 逐渐被广泛研究和应用. 并且由于其化学增强占主导的特性, 非贵金属基底为 SERS 化学增强机理的研究提供了理想的平台. 因此, 本文对近年来非贵金属 SERS 基底的发展进行了综述, 讨论了不同材料的增强机理及 SERS 性能, 并探讨了其未来的研究与发展方向.

关键词: 非金属材料, 表面增强拉曼散射基底, 半导体, 拉曼光谱

PACS: 07.07.Df, 33.20.Fb, 42.40.My, 42.50.Ct

DOI: 10.7498/aps.69.20200788

1 引言

拉曼光谱作为一种散射光谱, 是得到物质结构和分子振动信息的一种有效手段. 1974年 Fleischmann 等^[1]发现吸附在粗糙银电极上的吡啶分子具有高信噪比、高强度的拉曼光谱, 1978年 Moskovit^[2]将该现象定义为表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 效应. 1997年 Kneipp 等^[3]在银胶体溶液中实现了对结晶紫 (crystal violet, CV) 的单分子检测, 解决了一些分子的拉曼散射截面小、信号较弱的应用局限, 从而拓展了 SERS 在单分子检测上的应用. 近几十年, SERS 在环境、生物、安防等领域得到了长足的发展, 但随着 SERS 技术的不断进步, 其贵金属基底材料金、银等由于不能对目标分子进行选择

性识别, 且存在成本高、易氧化、光谱稳定性差、重复性差等问题^[4], 大大限制了 SERS 技术在实际应用中的发展.

因此, 近年来研究人员利用一些非贵金属纳米材料, 例如石墨烯^[5]、半导体材料^[6,7]、过渡金属^[8]等, 制备了新型的 SERS 基底. 非金属材料基底具有经济、稳定、生物相容性以及分子的选择性增强等特性, 并且其理化性能如激子玻尔半径、能带结构、电子密度等容易调控, 使其成为理想的 SERS 基底材料. 非贵金属基底的研究与发展大大拓展了 SERS 技术的应用范围^[9,10]. 因此, 本文对目前研究较为广泛的非贵金属 SERS 增强机理进行了介绍, 然后对基于不同元素 (C, Ti, Zn, Cu, Mo, W 等) 非贵金属纳米材料基底进行分类总结, 详细介绍了非金属材料基底在 SERS 领域的研究成果和应用情况, 最后总结展望了非金属材料基底的发展方向与前景.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61575196)、重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2019jcyj-msxmX0663)、重庆市教委科学技术研究项目 (批准号: KJQN201904102) 和北碚区基础研究与前沿探索项目 (批准号: 2019-2) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: andyzhangwei@163.com



张炜, 中国科学院重庆绿色智能技术研究院研究员, 博导. 2000—2004 年就读于苏州大学, 获学士学位. 2004—2008 年就读于新加坡国立大学, 获博士学位. 2008—2011 年在新加坡国立大学化学与生物分子工程系从事博士后研究. 2011 年加入中国科学院重庆绿色智能技术研究院. 主要从事功能化纳米材料与器件制备, 光谱分析技术理论与应用研究, 及相关仪器装置研制与应用.

2 增强机理

目前普遍公认的 SERS 增强机理包括电磁场增强 (electromagnetic enhancement, EM) 和化学增强 (chemical enhancement, CM). EM 为局域电磁场增强, 贵金属纳米颗粒由于其表面存在的自由电子与入射光耦合时产生了强局域表面等离子体共振 (local surface plasmaon resonance, LSPR) 效应, 从而使电磁场增强产生 SERS 增强效应, 且 EM 在 SERS 效应中占主要地位. 对于非贵金属 SERS 基底, EM 存在以下三种情形. 1) 对于大多数非金属材料而言, 其导带 (CB) 电子密度通常较低, 振荡频率位于红外区域, 价带 (VB) 的电子密度很高, 振荡频率在紫外区, 因此其电磁场增强作用一般较弱, 在 SERS 效应中贡献较低^[11]. 而这种现象的存在由于大大降低了 EM 增强效应的贡献, 可使非金属材料成为研究电荷转移机理的理想材料. 2) 对于一些材料, 如具有类金属性质的非金属材料 MoO_2 、过渡金属 Cu 等, 它们表面存在一定的自由电子, 并且可以通过改变其结构和厚度等来调控自由电子密度^[12], 因此能够产生表面等离子体, 可以在可见光区产生 LSPR 效应. 3) 对于一些没有等离子体效应的非金属材料, 其强散射特性主要来源于回音壁模式 (whispering gallery modes, WGM) 的光学共振, 也称为米氏共振^[13]. 通过对非金属材料的结构和尺寸控制, 在具有特殊微结构或腔体结构的材料中增强了光的吸收和多次散射现象, 可以增强非金属材料的 SERS 性能^[14].

非贵金属 SERS 基底的 CM 主要来源于电荷转移增强, 与被吸附分子的固有性质和非贵金属基底的表面性质密切相关. 当分子的最高已占据分子轨道 (HOMO)、最低未占据分子轨道 (LUMO) 与基底的价带导带能级相匹配时, 会产生有效的电荷转移, 改变分子的极化率张量和电子密度分布, 从而观察到 SERS 效应, 这是非金属材料具有选择

性和电荷转移过程具有方向性的主要原因. 对于吸附分子来说, 官能团的种类和位置影响了其在基底表面的吸附形式和其对电子的束缚能力^[15], 这直接影响了基底与分子之间的电荷转移方向和转移效率, 从而影响 SERS 增强效应. 通过对基底表面性质如晶态、尺寸、维度、表面态等的调节, 可以调控基底表面的电子束缚能力及能级分布, 从而调节非贵金属基底与分子之间的电荷转移效应.

3 非贵金属 SERS 基底

3.1 基于 C 的 SERS 基底

石墨烯材料由于具有理想的二维平面结构、芳香性、疏水性和化学惰性等性质而成为理想的 SERS 基底材料, 其拉曼增强效应通常称为石墨烯增强拉曼散射 (graphene enhanced Raman scattering, GERS). 研究表明, GERS 基底的增强机理为电荷转移, 其强度主要与石墨烯层数、掺杂程度、探针分子结构、激发光能量和“首层效应”等有关. Ling 等^[5] 不仅证明了石墨烯表面存在拉曼增强效应, 还证明了其拉曼强度与石墨烯层数具有相关性, 即层数越少 SERS 效应越强. 单层石墨烯的 SERS 效应在激发光波长为 514.4 nm 下, 对罗丹明 6G (rhodamine 6G, R6G) 的检测限可达 8×10^{-10} M, 而原卟啉 IX (protoporphyrin IX, PPP) 的检测限可达 2×10^{-8} M. 他们对石墨烯的“首层效应”进行研究, 证明了第一层探针分子的 SERS 效应最强. Jung 等^[16] 对吸附和插入石墨烯的碘离子进行拉曼检测, 同样获得了拉曼信号强度随着石墨烯层数增加而减弱的结果. Feng 等^[17] 使用常压化学气相沉积 (AP-CVD) 法, 在铜箔上合成了大面积单分子层石墨烯 (pristine graphene, PG) 和氮掺杂石墨烯 (nitrogen-doped graphene, NG), 研究发现, 通过对石墨烯进行氮掺杂可以使石墨烯的费米能级发生变化, 当其变化到与分子的 LUMO 轨道能级相一致时, 电荷转移就会增强, 从而显著放大分子 SERS 信号, 以 NG 为 SERS 基底对罗丹明 B (rhodamine B, RhB)、结晶紫 (crystal violet, CV)、亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 等染料分子进行检测, 检测限可达 10^{-11} M. Huang 等^[18] 对石墨烯的 SERS 效应及其对分子的选择性进行了研究, 证明其选择性和增强因子不仅与分子能级和石墨烯费米能级的匹配度有关, 还与分子结构

(D_{nh} 型) 和石墨烯结构 (D_{6h} 型) 的相容度有关. 当结构相似时, 分子能够平行地吸附在石墨烯上且距离较小, 具有更高的电荷转移效率以及拉曼增强效应. 同时, 他们也证明了 SERS 强度与激发光能量的相关性, 即当入射光子的能量与石墨烯的费米能级和分子 HOMO/LUMO 能级的能量差之间的匹配程度越高时, 分子的 SERS 信号越强. 石墨烯还可以淬灭荧光背景, 提高信噪比, 实现对拉曼信号的有效增强. Begliarbekov 等^[19] 分别用单层、双层、三层天然石墨薄片制备了石墨烯超晶格, 发现随着反点填充率的增加, 超晶格表面 R6G 的荧光发生淬灭, 而其拉曼信号却得到了增强.

此外, 具有更大比表面积和片层结构的氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 材料, 常被用在非贵金属复合材料基底中. GO 具有的大量氧基官能团使石墨烯的表面活性和亲水性 (羧基、羟基) 等性质有所改变, 因此拓展了 SERS 的应用范围. Papadakis 等^[20] 制备了纳米氧化石墨烯-二氧化钛光子膜基底. 该基底具有高吸附能力和慢光效应, 这两种作用的叠加可获得 5×10^4 的增强因子 (enhancement factors, EFs), 对 MB 进行检测, 其检测限为 6×10^{-7} M, 此外该基底还具有良好的自清洁性能, 可重复使用.

3.2 基于 Ti 的 SERS 基底

在基于 Ti 的非贵金属材料的 SERS 研究中, TiO₂ 基底的研究相对较广泛, 其 SERS 增强机理主要为电荷转移机理和电磁场增强机理. Yang 等^[15] 对 TiO₂ 纳米粒子的 SERS 性能进行了验证, 并以 4-MBA, 4-Mpy, p-ATP 作为拉曼信号分子, 得出信号分子在 TiO₂ 基底上的 SERS 信号与 TiO₂ 相连的巯基对位基团的吸电子能力成正相关, 即当吸附分子吸引电子的能力越强时, 界面电荷转移的能力就越强, 其 SERS 强度越高. 除了对分子官能团的电子束缚能力进行研究外, Yang 等^[21] 还研究了分子与基底的吸附强弱对 SERS 的影响. 他们对 4-MBA 溶液的 pH 值进行调节, 发现 pH 值的变化主要影响 4-MBA 在 TiO₂ 纳米粒子上结合位点, 从而影响电荷转移效率和 SERS 信号的强弱. 实验结果表明当 pH = 6 时, 吸附在 TiO₂ 上的 4-MBA 只有羧基被质子化, 而具有更强的吸电子能力的巯基使得电荷转移过程更易发生, 因此 SERS 效应更强 (如图 1(a)), 且在 150 °C 的较高温度下 TiO₂

对 4-MBA 分子仍具有较高的吸附稳定性. TiO₂ 纳米粒子作为基底, 其 SERS 效应对尺寸也具有一定的依赖性. Xue 等^[6] 系统地研究了 TiO₂ 粒径对拉曼光谱增强性能的影响. 在 514.5 nm 激发波长下, 当 TiO₂ 晶粒直径在 6.8—14.2 nm 范围内, 4-MBA 的 SERS 强度随 TiO₂ 晶粒直径的增加而先增强后减弱, 在晶粒直径为 10.9 nm 附近, 4-MBA 的 SERS 强度最大, 其 EFs 为 3.5×10^3 .

Yang 等^[22] 采用溶胶-水热法制备了不同浓度 Zn 离子掺杂的 TiO₂ 纳米粒子 SERS 基底, 实验表明 3% Zn 掺杂的 TiO₂ 纳米粒子的 SERS 性能最好, 其对 4-MBA 分子的增强效应最高可比未掺杂的 TiO₂ 纳米粒子高 6 倍 (如图 1(b)). 引入 Zn 掺杂剂可以丰富 TiO₂ 的表面态 (缺陷) 和提高光生载流子 (电子和空穴) 在 TiO₂ 中的分离效率, 利于 TiO₂ 与分子间的电荷转移, 从而增强 SERS 效应. 此外 Zn 掺杂的 TiO₂ 纳米粒子的热稳定性也更高. Keshavarz 等^[23] 制备了一种自组装量子尺寸结构的 Q-TiO_x, 该基底在生物分子检测上具有超高灵敏度, 在 785 nm 激发波长下对 CV 的检测限为 1 nM, 其 EFs 可达 3.4×10^7 . 该 Q-TiO_x 对成纤维细胞、海拉细胞和乳腺癌细胞 3 种不同的细胞系也可以进行检测.

此外, Wang 等^[24] 发现 TiO₂ 晶体与非晶体的 SERS 效应存在着巨大的差异, 他们制备的二维非晶 TiO₂ 纳米片 (2D a-TiO₂ NSs) 的 EFs 高于二维 TiO₂ 晶体纳米片 (2D c-TiO₂ NSs), 可达 1.86×10^6 . 这主要是由于 a-TiO₂ NSs 材料具有对分子束缚能力较弱的亚稳态和与 c-TiO₂ NSs 相比较小的带隙和较高的电子态密度 (DOS), a-TiO₂ NS 的这些性质使分子与基底的界面转移电荷增强 (如图 1(c)). 在癌症的诊断与治疗方面, Lin 等^[25] 合成了具有超高 SERS 活性的晶体-非晶核-壳结构的 black-TiO₂ 纳米颗粒, 其对 4-NBT 探针分子进行检测, EFs 可达 10^5 , 并且经 SERS 活性分子和抗体蛋白修饰可以快速诊断耐药乳腺癌细胞 MCF-7/ADR. 此外, 这种纳米颗粒的光热效应可以有效地杀死耐药乳腺癌细胞.

通过对 TiO₂ 的表面结构进行改进或者通过复合等方法制备具有空腔的材料基底也可以获得强的 SERS 效应. Alessandri^[26] 将 SiO₂ 核以单晶或多层的形式组装在平面基底 (单晶 Si 或玻片) 上, 然后通过原子层沉积 (ALD) 方法, 在其上涂覆 5,

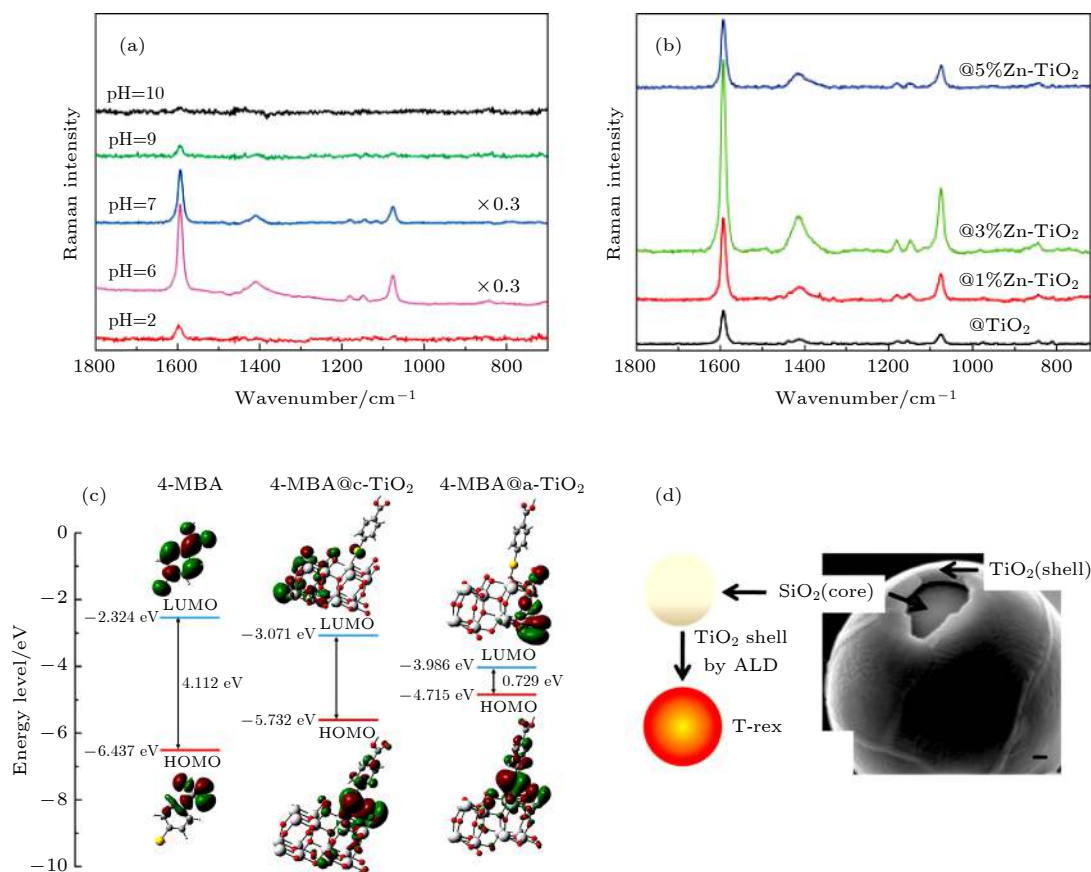


图 1 (a) 不同 pH 下, 4-MBA 分子在 TiO₂ 基底上的 SERS 光谱^[21]; (b) 4-MBA 分子在不同 Zn 掺杂程度 TiO₂ 基底上的 SERS 光谱^[22]; (c) 4-MBA 分子在不同体系中的能级图^[24]; (d) TiO₂ 球形谐振器 (T-rex) 的制备流程和 T-rex 100 样品的 SEM 图像^[26]

Fig. 1. (a) SERS spectra of 4-MBA adsorbed on TiO₂ nanoparticles under the different pH values^[21]; (b) SERS spectra of 4-MBA adsorbed on TiO₂ and Zn-doped TiO₂^[22]; (c) schematic diagram of the HOMO and LUMO of 4-MBA, 4-MBA@c-TiO₂, and 4-MBA@a-TiO₂^[24]; (d) scheme of preparation of TiO₂ spherical resonators (T-rex). SEM image of T-rex100 sample^[26].

10, 20, 50 和 100 nm 不同厚度的非晶 TiO₂ 壳层, 制备了单分散的核壳 SiO₂-TiO₂ 微球谐振器 (T-rex). 在球体界面上, 光的全内反射和多重光散射得到了增强, 从而提高了 TiO₂ SERS 基底的灵敏度 (如图 1(d)). Qi 等^[27] 发现, 没有等离子体共振效应的反蛋白石结构 TiO₂ 微阵列, 在一定的波长范围内具有光子带隙, 可使光在光子带隙 (PBG) 边缘附近以较低速度传播, 产生慢光效应, 即激光在 TiO₂ 光子微阵列的周期性空隙中进行了多次光散射. 这种现象改善了光与物质的相互作用, 产生了 SERS 增强效应. 以 MB 为拉曼探针分子, 其检测限为 6×10^{-6} M.

此外, Ti 的碳化物也具有 SERS 活性, 如 Ti₃C₂T_X 等. 它们是 MXene(过渡金属碳化物、氮化物、碳氮化物) 材料的一种, 是一类新兴的半导体材料, 其 SERS 活性的研究也逐渐受到关注. Sarycheva 等^[28] 喷涂制备了 Ti₃C₂T_X 基底, 在 EM

和 CM 的协同作用下, EFs 约为 10^5 — 10^6 . 这种 MXene 材料可以选择性地增强带正电的分子, 而且能在胶体溶液中表现出 SERS 效应, 因此在生物医学或环境领域具有应用潜力. Ye 等^[29] 利用化学剥落和微波加热法合成的单层 Ti₃C₂ 纳米片, 具有无核二维电子气的独特电子结构, 为理想的无核散射提供了传输通道. 该基底在 LSPR 效应和电子转移的协同作用下, EFs 可达 3.82×10^8 , 并能实现近似单分子成像. 此外, 该单层 Ti₃C₂ 纳米片的毒性很低, 对典型的环境污染物 (如偶氮染料、三氯酚和双酚 A) 的检测限为 10^{-11} M.

3.3 基于 Zn 的 SERS 基底

基于 Zn 材料基底的研究主要为 ZnO 材料, 其 SERS 效应也具有尺寸依赖性. Wen 等^[30] 研究了吸附在 ZnO 胶体上的 D266 染料分子的 SERS 光谱, 其 EFs 约为 50, 研究认为其 SERS 增强机

理主要为电荷转移作用. 此外, Sun 等^[31]以 4-MBA 与 4-Mpy 为探针分子, 观察其吸附在不同粒径 (18.2, 23.8, 25.2, 27.7 和 30.6 nm) 的 ZnO 纳米粒子上的 SERS 活性, 发现当粒径为 27.7 nm 时, SERS 效应最强. Ji 等^[14]以 13 nm ZnO 的初级纳米晶原位组装制备了亚微米级的 ZnO 粒子的二次超结构, 通过调控超结构尺寸来诱导 Mie 共振, 获得高电磁场, 增强 SERS 效应. 同时, 从 ZnO 的初级纳米晶结构中获得的高效电荷转移也能够增强 SERS 信号, 因此在 CT 和 Mie 共振的协同作用下其 EFs

可达 10^5 . Wang 等^[32]通过控制煅烧温度制备了 EFs 达 6.62×10^5 的非晶 ZnO 纳米笼 (a-ZnO NCs). 首先, 利用高度均匀的 Cu_2O 纳米底物作为模板自组装合成中空的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ NCs, 然后在 250°C 下对制备好的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ NCs 进行脱水反应, 得到 a-ZnO NCs, 最后将 a-ZnO NCs 在 450°C 下煅烧获得 c-ZnO NCs 样品. 将制备的两种基底在 633 nm 下对 10^{-4} M 的 4-MBA, 4-MPY, 4-ATP 分子进行 SERS 检测, 并与理论计算结果进行对比, 得出 a-ZnO NCs 的 SERS 活性明显高于 c-ZnO NCs (如图 2).

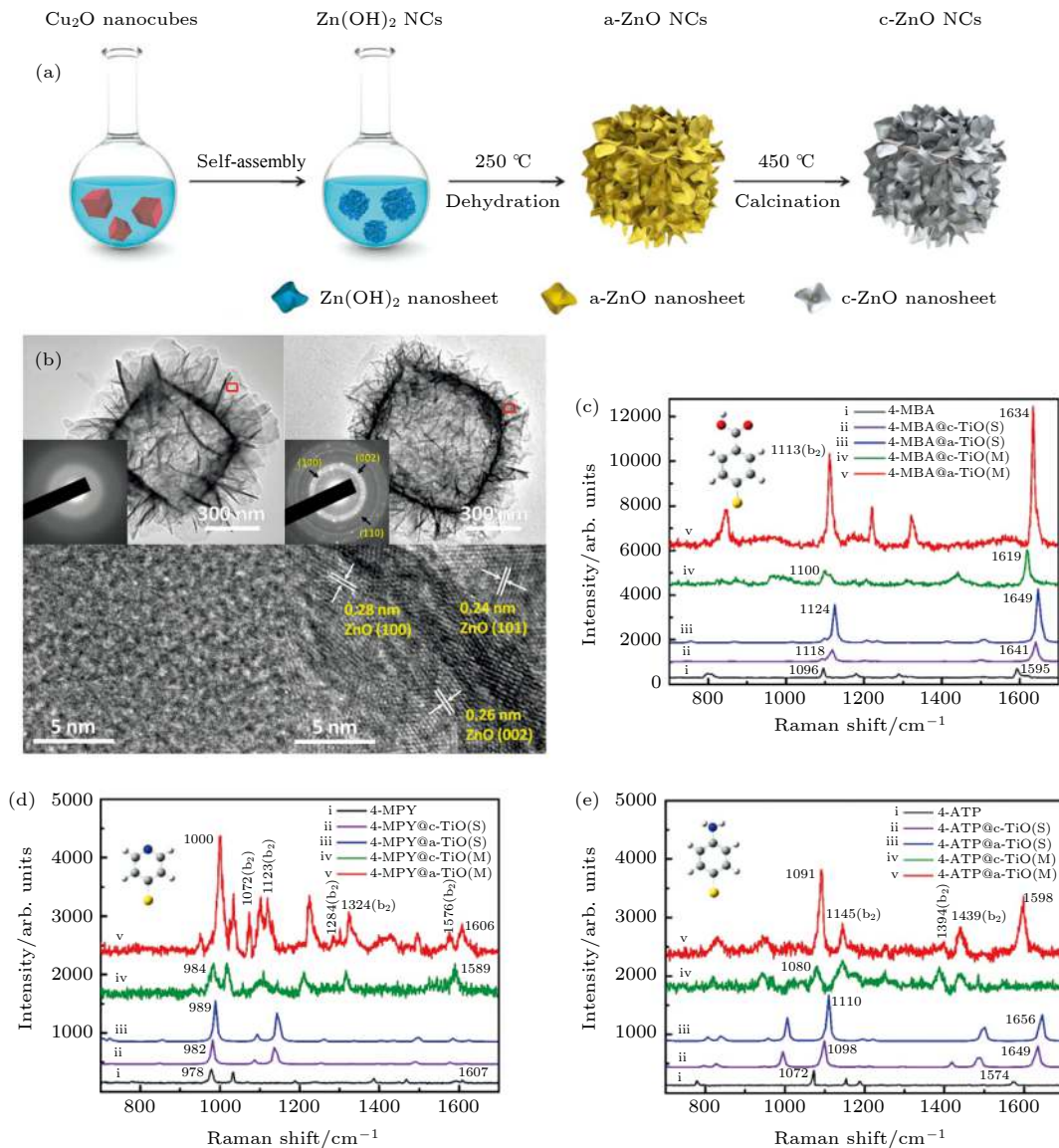


图 2 (a) a-ZnO NCs 和 c-ZnO NCs 的制备过程; (b) a-和 c-ZnO NCs 的 TEM 图像和高分辨透射电镜 (High-resolution TEM, HRTEM) 显微照片; (c)–(e) 单个 a-和 c-ZnO NCs 上的 4-MBA, 4-MPY, 4-ATP 分子 (10^{-4} M) 的 SERS 光谱, 实测的 (M) 和模拟的 (S)^[32]

Fig. 2. (a) A schematic of the fabrication of a- and c-ZnO NCs; (b) SEM and TEM images of a- and c-ZnO NCs.; (c)-(e) SERS spectra of 4-MBA, 4-MPY, and 4-ATP (10^{-4} M) molecules adsorbed onto a single a- and c-ZnO NC, Measured (M) and simulated (S)^[32].

3.4 基于 Cu 的 SERS 基底

Cu 作为具有 SERS 效应的过渡金属备受关注. Zhao 等^[33] 在铝基底上, 以葡萄糖为还原剂还原 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 通过改变 HDA 的浓度调节表面自由能, 制备了不同形貌的 3D Cu 纳米晶. 这些独特的三维结构以及由此产生的等离子体耦合效应, 将“热点”集中在晶体尖端和缝隙, 因此 3D Cu 纳米晶具有较强的 SERS 效应. 其中三维剑型 Cu 纳米晶的尺寸分布和排列相对均匀, 其增强因子可达 10^7 . 在生物分子的检测方面, Tan 等^[8] 以蝴蝶翅鳞为生物模版复制了 CuO 晶体, 用 H_2 还原后得到高纯度且形态有序的三维 Cu 等离子体结构, 在 μmol 浓度水平上实现了 DNA 碱基的无标记检测. Li 等^[34] 直接在铜箔基底的石墨烯上热蒸发沉积 Cu 纳米颗粒, 制备了 Cu 纳米颗粒/石墨烯/铜箔结构的 SERS 复合基底, 该基底由于 Cu 纳米粒子和铜箔间强烈的耦合会在石墨烯纳米片层间产生大量“热点”而具有很高的增强因子, EFs 可达 1.89×10^7 .

此外, Cu 氧化物相关的半导体材料作为 SERS 基底也逐渐被研究和应用. Li 等^[35] 采用电沉积法制备了单晶 Cu 纳米枝晶, 并对其进行处理制备了 Cu-Cu₂O 核-壳型纳米枝晶. Cu 枝晶与 Cu-Cu₂O 核-壳纳米枝晶在 532 nm 激发下对氨基苯硫酚 (4-aminobenzenethiol, 4-ABT) 分子进行检测, Cu-Cu₂O 芯壳纳米枝晶由于近共振激发和形状效应比 Cu 枝晶的 SERS 效应更强. Wang 和 Li^[36]

制备了具有清晰表面原子结构高均匀的 {100} 立方、{110} 菱形十二面体和 {111} 八面体 Cu₂O 微晶 (MCs) (如图 3(b)), 比较了 4-NBT (10^{-3} M) 在不同晶面上的 SERS 增强活性, 结果表明 {100} 面相对于 {110} 和 {111} 面而言, 具有最低的电子功函数和最强的面偶极矩, 可以将更多的电子从 Cu₂O MCs 转移到分子中, 界面电荷转移效率最高, 因此 {100} 面具有最强的 SERS 活性 (如图 3(a)). 此外还对 4-NBT, 4-MBA, 4-ATP 和 4-MBT 4 种分子在 {100}-Cu₂O MCs 表面的 SERS 强度进行了比较, 结果表明, 当分子都通过 S—Cu 键与基底表面键合时, 增强效果的不同主要是由于 4 个分子中官能团的吸电子能力不同 ($-\text{NO}_2 > -\text{COOH} > -\text{NH}_2 > -\text{CH}_3$), 因此 4 种分子的 SERS 增强顺序为 4-NBT > 4-MBA > 4-ATP > 4-MBT.

Lin 等^[37] 通过重结晶诱导自组装 (recrystallization-induced self-assembly, RISA) 策略制备了具有大量 Cu 空位的三维立方 Cu₂O 超结构 SERS 基底 (如图 3(c)). 这种 RISA 策略的关键在于动态地控制 CuCl 前体水解和重结晶速率的平衡, 当 CuCl 的水解速率接近重结晶速率时, 较大的 CuCl 微晶随着水解作用逐渐分解成 CuCl 凝胶, 从而生成了嵌有 Cu₂O 纳米颗粒的 CuCl 胶体球 (CSs). 随后, 将 CSs 连接成网状结构和准三维开放的笼形结构. 通过连续的原位水解, CuCl 被耗尽, 生成的 Cu₂O 纳米粒子获得最终的构型, 与表面活性剂胶束协同生成介孔结构. 最后, 以 Cu₂O 介孔球为基础结构构建立方体状 Cu₂O 超结

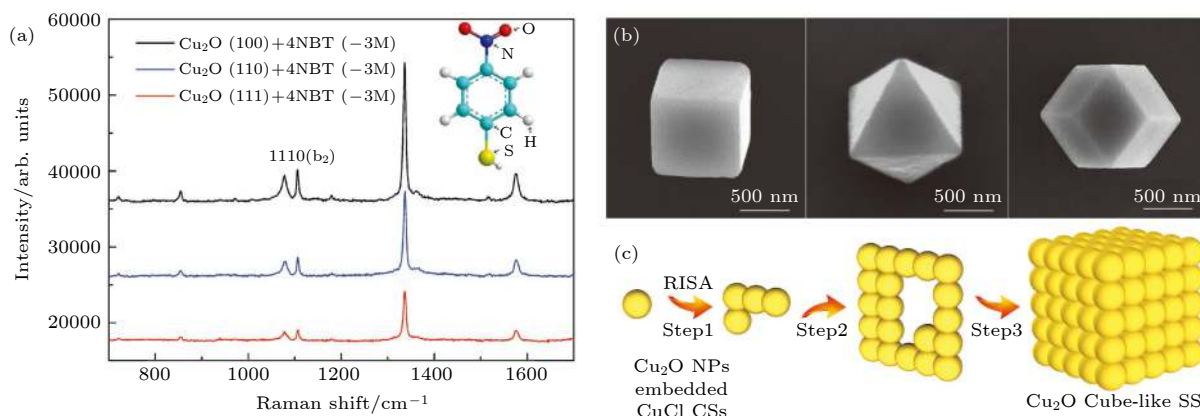


图 3 (a) 4-NBT 分子分别在 {100} 单立方、{110} 十二面体和 {111} 八面体 Cu₂O 粒子上的 SERS 谱^[36]; (b) 分别为立方 Cu₂O、八面体 Cu₂O、十二面体 Cu₂O 结构的 SEM 图^[36]; (c) Cu₂O 立方型超结构的自组装过程^[37]

Fig. 3. (a) SERS spectra of 4-NBT molecule obtained on single {100}-cubic, {110}-dodecahedral, and {111}-octahedral Cu₂O particle, respectively^[36]; (b) the SEM images of the cubic Cu₂O, octahedral Cu₂O, and dodecahedral Cu₂O structures^[36]; (c) self-assembly process for the formation of Cu₂O cube-like superstructures^[37].

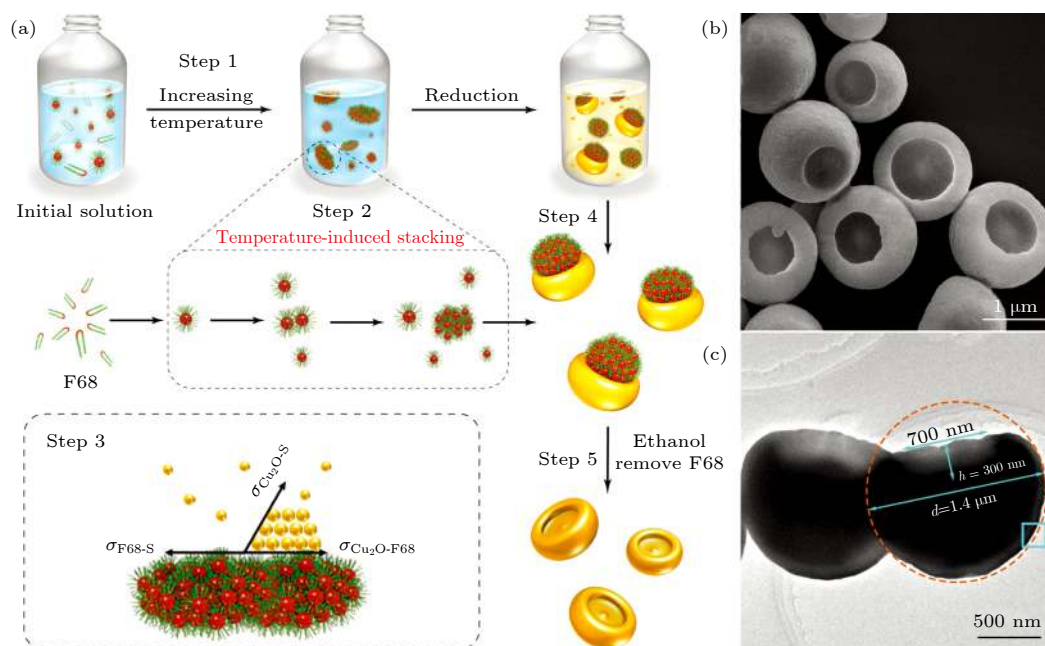


图 4 (a) TIS 方法制备 Cu_2O CSs 的流程; (b), (c) Cu_2O CSs 的 SEM 图和 TEM 图^[40]

Fig. 4. (a) Scheme illustration of the TIS process for the formation of Cu_2O CSs; (b), (c) SEM and TEM images of Cu_2O CSs^[40].

构. 该结构中的 Cu 空位缺陷诱导产生的静电吸附效应和复合物之间的共振耦合效应协同促进了电荷转移过程, 增强了 SERS 效应. 单个 Cu_2O 超结构粒子的 EFs 为 8×10^5 , 对 R6G 和 CV 分子的检测限为 10^{-9} M.

Lin 等^[38]以 4-ATP 为探针分子, 系统地研究了层级多孔结构 Cu_2O 纳米晶的 SERS 效应, 在电荷转移增强、局域电磁场增强以及纳米结构独特的分级孔隙度的协同作用下, 其增强因子为 10^4 — 10^5 . 此外, Cu_2O 也可以作为表面催化剂, 促进 4-ATP 的二聚反应生成二巯基偶氮苯 (dimercaptoazobenzene, DMAB) 分子, DMAB 拉曼散射截面更大且与 Cu_2O 表面相互作用方式不同, 从而产生了更强的拉曼信号.

Qiu 等^[39]通过实验和模拟计算, 表明在 Cu_2O 纳米球表面存在强局域电磁场, 且 4-MBA 分子与 Cu_2O 纳米球之间存在电荷转移. Jiang 等^[40]提出一种温度诱导堆积 (temperature induced stacking, TIS) 方法制备了可控凹度的 Cu_2O 球. 在不同的反应温度下, 通过聚集形成大小不同的 F68 胶束, 将其作为软模板来控制 Cu_2O 球体的凹度形状 (如图 4). 由于 Cu_2O 凹面球 (CS) 具有的独特光腔结构可以有效地吸收光和进行多次光散射, 使其光散射能力得以提高, 加之其表面积的增加和电荷转移

过程, 使其具有接近贵金属的增强因子, 最高可达 2.8×10^5 , 对 CV 分子的检测限为 2×10^{-8} M.

3.5 基于 Mo 的 SERS 基底

MoO_2 具有高稳定性、抗氧化性、抗强酸强碱性和高导电性, 具有丰富的自由电子能够产生 LSPR 效应. Zhang 等^[12]采用无表面活性剂的水热法合成了具有尖角和纳米尺度间隙的哑铃状 MoO_2 纳米晶, 该哑铃状 MoO_2 纳米晶含有高浓度的自由电子和低电阻率, 这使得它们在可见光区域具有很强的 LSPR 特性, 其 EFs 可达 3.75×10^6 , 以双酚 a (BPA)、二氯酚 (DCP)、五氯酚 (PCP) 等为拉曼探针分子进行 SERS 检测, 检测限为 10^{-7} M (如图 5(a)). 此外, Zhang 等^[41]还采用水热法合成了一种表面粗糙的新型 MoO_2 纳米微球, 其从近紫外到近红外区域都具有强的 LSPR 效应. 对瘦肉精和甲基对硫磷等有机化合物进行检测, 检测限为 10^{-8} M, EFs 可达 4.8×10^6 . Wu 等^[42]以化学气相沉积法 (CVD) 合成超薄 MoO_2 纳米薄片, 对 R6G、甲基紫等进行检测, 检测限为 4×10^{-8} M, 增强因子可达 2.1×10^5 . 实验和理论计算表明, 其拉曼增强的主要原因是 SPR 效应. 该 MoO_2 纳米薄片高密度的自由电子为入射激光激发 LSPR 提供了可能, MoO_2 纳米片的厚度越薄其 SERS 增强效果越好. Cao 等^[43]

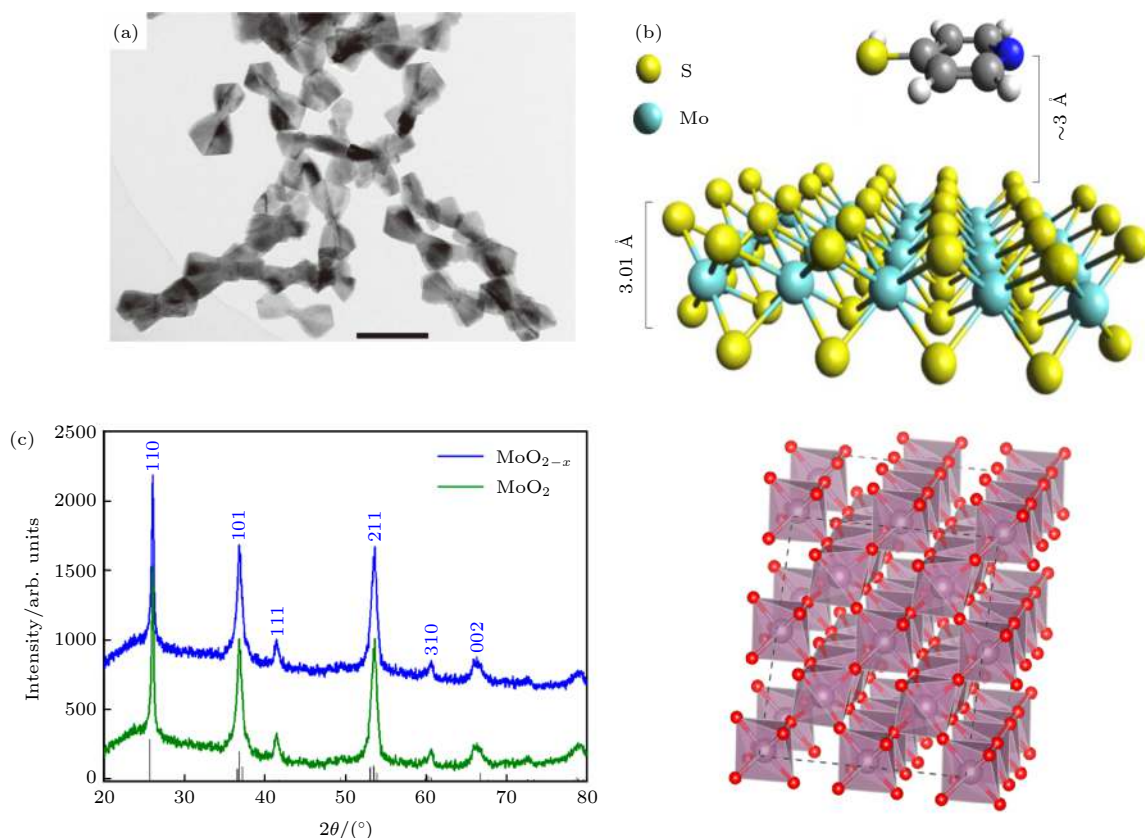


图 5 (a) 哑铃状 MoO_2 纳米晶的 TEM 图^[12]; (b) 2D MoS_2 上 4-MPY 的范德瓦耳斯相互作用的模型示意图^[7]; (c) MoO_2 , MoO_{2-x} 纳米粒子的 XRD 图谱和单斜 MoO_2 晶体结构示意图^[43]

Fig. 5. (a) TEM images of the MoO_2 powders^[12]; (b) schematic model of the van der Waals interaction of 4-MPY on top of the 2D MoS_2 ^[7]; (c) XRD patterns of MoO_2 and MoO_{2-x} nanoparticles; Schematic illustrating the crystal structure of monoclinic MoO_2 ^[43].

通过 Li 粉还原法实现了对二氧化钼 (MoO_2)SERS 基底中氧空位浓度的调节, 制备了具有缺陷的 MoO_{2-x} 晶体结构, 对 R6G 进行检测, 检测限可达 10^{-8} M. 该研究也证实了氧空位的存在使基底存在缺陷能级, 从而促进半导体材料与分子间的共振耦合和电荷转移, 使拉曼信号强度得到了大幅增强 (如图 5(c)).

氧掺杂是另一种非贵金属材料的结构/电子调控策略, 是获得氧空位的逆过程. 一些研究证明氧掺杂可调节电荷转移跃迁和激子跃迁的位置产生共振效应, 从而提高非金属材料对特定分子的 SERS 信号. Zheng 等^[44] 在 MoS_2 中掺入氧使其增强因子比未掺入氧的提高了 10^5 倍, 该基底对 R6G 的检测限达 10^{-7} M. 用 MoS_2 、部分氧化的 MoS_2 和完全氧化的 MoO_3 对 R6G 进行 SERS 检测发现, 部分氧化的 MoS_2 有明显的增强效果. 部分氧化的 MoS_2 晶体的电子结构发生变化, 更小的带隙使得电荷转移共振容易发生, 此外其表面的电子约束较弱, 提高了电荷转移效率. 事实上, 只要

MoS_2 的相结构不被破坏, EFs 值就会随着氧掺入浓度的增加而不断增加; 但如果发生相变, EFs 会迅速下降到一个非常小的值. 二维半导体材料 MoS_2 具有可调带隙、较大的比表面积、良好的电子流动性和高 DOS, 此外 MoS_2 的带隙宽度随着其厚度的减少而增加, 当到达单层 MoS_2 时, 其带隙可从 1.29 eV 增至 1.9 eV, 由间接带隙转变成了直接带隙, 这些特性使其成为优异的 SERS 基底. Muehlethaler 等^[7] 在二维 MoS_2 单分子层上对 4-MPY 分子进行检测, 出现了明显拉曼信号, 其 EFs 为 3×10^5 . 研究表明该基底的 SERS 增强效果主要来自于二维单层 MoS_2 的激子共振以及在 4-MPY 与 MoS_2 界面发生的电荷转移 (如图 5(b)).

3.6 基于 W 的 SERS 基底

基于 W 的 SERS 基底比较常见的是 W 的氧化物. W 的氧化物是一类重要的半导体材料, 尤其是亚化学计量的 W 的氧化物, 是研究空位或缺陷对 SERS 效应影响机制的理想体系. 2015 年, Cong

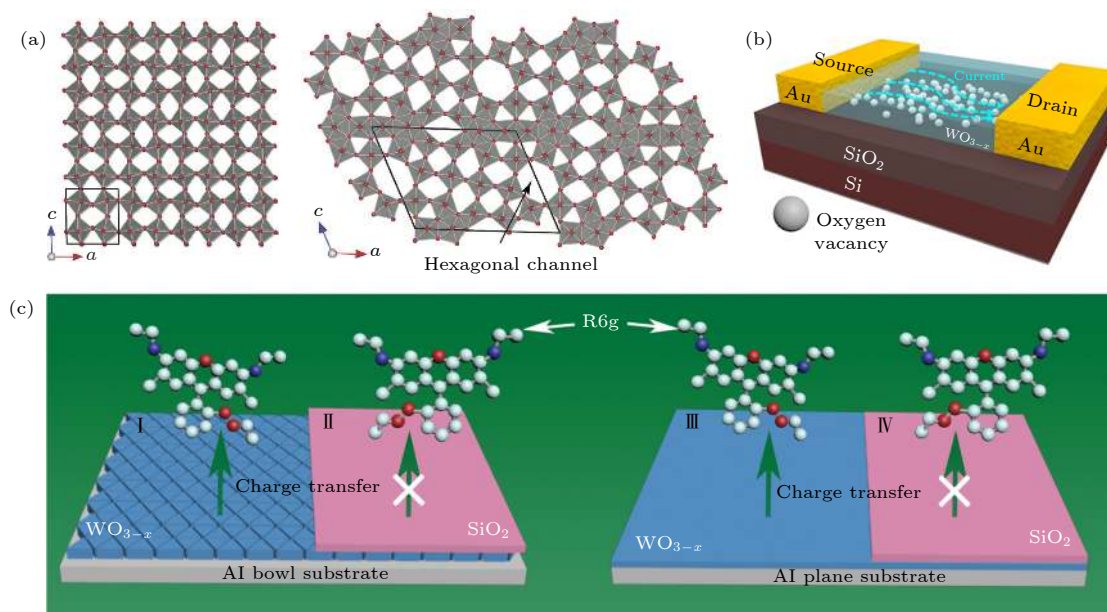


图 6 (a) WO_3 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的结构示意图^[45]; (b) WO_{3-x} SERS 基底 3D 结构示意图^[47]; (c) 4 种不同增强模式实验设置示意图^[49]

Fig. 6. (a) Structure illustration for WO_3 and $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ^[45]; (b) 3D schematic structure of the WO_{3-x} SERS substrate^[47]; (c) schematic illustration of the experiment settings for four different enhancement mode^[49].

等^[45]通过水热法,在 Si/SiO_2 基底上制备了 EFs 可达 3.4×10^5 的海胆状 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线(如图 6(a)),该材料通过在 Ar/H_2 条件下进行退火形成了大量的氧空位,增加了基底对分子的吸附能力,促进了电荷转移,对 R6G 进行检测,检测限可达 10^{-7} M. 之后,基于 W 的 SERS 基底研究开始受到关注.

2019 年, Fan 等^[46]采用高还原性铝基底,在 H_2 条件下进行退火制备了富有氧空位的非晶 WO_{3-x} 薄膜. 该基底与吸附分子之间的高效电荷转移和强振动耦合的协同作用,提高了该薄膜的 SERS 活性,其对 R6G 的检测灵敏度很高,检测限可达 10^{-9} M. 同年, Zhou 等^[47]通过控制电压的方式原位调节氧化钨 (WO_{3-x}) 的氧空位缺陷密度(如图 6(b)),使该 SERS 基底的 EFs 可以在 3.01×10^5 — 1.14×10^6 的范围内进行调整,能够对不同分子浓度进行自适应检测. Ye 等^[48]通过微纳米印刷制备了非金属等离子体 SERS 基底,该基底由高度有序的 1 nm 以下的 WO_{3-x} 纳米线组成同心圆超结构,对探针分子 R6G 的检出限为 10^{-10} M, EFs 为 8.3×10^7 . 该纳米线超结构组成的 SERS 基底,除了通常的电荷转移增强外,纳米线中的氧空位导致载流子密度较高,从而产生了强的 LSPR 效应,并能有效地淬灭荧光,这使得 SERS 光谱更易于识别. 更重要的是, WO_{3-x} SERS 基底可以对多组分复杂的样

品进行有效的分离和检测.

Hou 等^[49]基于铝纳米碗阵列薄膜制备了高度有序的六边形梅花状 WO_{3-x} 纳米阵列 (HPWNs) 基底. 通过控制 H_2 退火处理下 W 的磁控溅射时间可以调控该 SERS 基底的 LSPR 效应. 此外,他们通过在没有微结构的抛光 Al 基质上沉积 WO_{3-x} 膜、磁控溅射 SiO_2 来实现 LSPR 效应、光致电荷转移 (PICT) 效应的屏蔽,设置了 4 组不同增强效应模式(如图 6(c)),并对体系的增强机理进行了深入研究,发现体系的 LSPR 效应和 PICT 两者之间会相互影响.

3.7 其他非金属材料基底

除了以上介绍的研究较为广泛的非金属材料外,还有一些其他非金属材料基底也具有 SERS 效应,例如 Si, Ge, Sn, Fe, V, Re 等相关半导体及量子点材料等. Wang 等^[50]采用氢氟酸对制备的 Si, Ge 阵列进行处理,得到具有 H 端的 Si 纳米线 (H-SiNW) 和 Ge 纳米管 (H-GeNT) 阵列. 由于 SiNW 和 GeNT 阵列表面终止端具有大量的氢原子,从而为分子的共价吸附提供了化学结合位点,且 H 原子的存在促进了电子移动,提高了电荷转移效率,进而增强了 532 nm 激发波长下 R6G 分子的 SERS 效应,其检测限达 10^{-6} M.

侯近龙等^[51]采用溶胶-水热合成法制备了

SnO₂ 纳米粒子, 实验表明 SnO₂ 纳米粒子的表面氧空位和缺陷的含量越高对 4-MBA 分子的 SERS 效应就越强, 估算其 EFs 在 3.4×10^3 左右.

Miao 等^[52]以 3 种不同相结构的 VO₂ 为基底对 R6G, MB, CV 等一系列有机染料进行 SERS 检测, 发现富缺陷单斜晶体 VO₂(B) 纳米片增强作用最强, 检测限为 10^{-7} M. 此外 Miao 等^[53]还制备了二维 1T'相二硫化铼 (ReS₂) 纳米薄片, 其对染料分子如 R6G 和 MB 的检测限可达 10^{-9} M. 将能够有效阻断电子传递的 5 nm 厚的 Al₂O₃ 绝缘层通过原子层沉积 (ALD) 沉积在 ReS₂ 薄膜上, 通过对比实验证明二维 1 T'相 ReS₂ 纳米薄片的拉曼增强机制是电荷转移机制 (如图 7(a)). 此外他们也研究了材料的厚度对 SERS 的影响, 例如片状的比体状的 VO₂(B) 具有更多的结合位点和表面缺陷, 能够促进分子与基底间的电荷转移; 发现 ReS₂ 纳米片的拉曼增强与其层数成反比, 单层的 ReS₂ 纳米片 SERS 效应最强, 大于 5 层其 SERS 效应将变得极弱甚至没有.

Gao 等^[54]以制备好的八面体 Cu₂O 为模板,

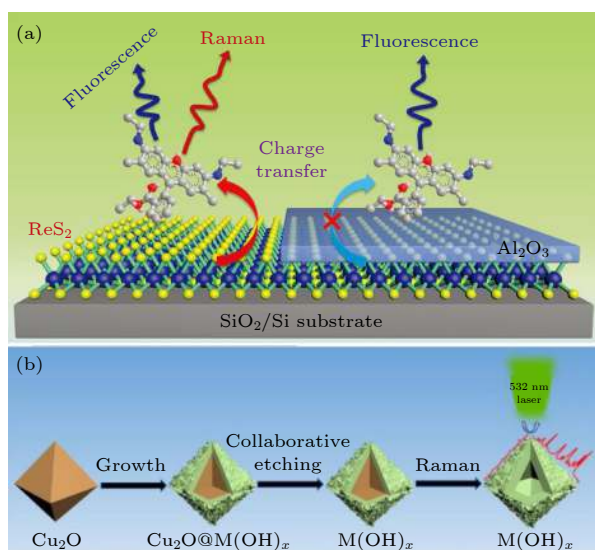


图 7 (a) ReS₂ 纳米片 SERS 效应示意图^[53]; (b) 空心 M(OH)_x (M = Fe, Co, Ni) 八面体的制备流程^[54]

Fig. 7. (a) Schematic illustration of the experimental setup for understanding the Raman enhancement mechanism on ReS₂ nanosheets^[53]; (b) schematic illustration of preparation of hollow M(OH)_x (M = Fe, Co, Ni) octahedra^[54].

根据皮尔逊原理 (Pearson's principle) 合成了非晶形 M(OH)_x (M = Fe, Co, Ni) 空心八面体微笼 SERS 活性基底 (如图 7(b)). M(OH)_x 基底与探针分子之

间的电荷转移过程是其具有 SERS 效应的主要来源. 其中 Ni(OH)₂ 的 SERS 活性最佳, 因为它具有最强的耦合效应, 可以促进电子的转移, 并引起分子极化率的变化, 提高 SERS 活性, 其对多种染料分子具有 SERS 效应, EFs 为 2.35×10^3 .

磁铁矿作为具有导电性铁的混合价态氧化物, 具有等离子体效应, 能够对多种表面吸附的有机分子产生 SERS 效应. Lee 等^[55]制备了磁铁矿 Fe₃O₄ 纳米粒子, 并通过电场增强作用对草酸和半胱氨酸分子进行了 SERS 检测. 磁铁矿降低了对特定分子结构和结合机制的要求, 大大扩展了金属氧化物界面吸附反应的研究范围.

硫化铅 (PbS) 由于具有较大的激子玻尔半径 (18 nm) 和较小的带隙 (0.41 eV), 相对容易获得其量子点. Fu 等^[56]制备了 PbS 量子点, 研究了量子约束效应对 4-Mpy 吸附在 PbS 量子点上电荷转移现象的影响. 实验证明电荷转移的程度与粒子大小和激发波长有关, 量子点的尺寸越小该系统的有效电荷转移越高. 并由纳米粒子的尺寸计算了禁带宽度, 得到了当 PbS 尺寸为 8.2 nm 时的禁带宽度与激发光 (514.5 nm) 能量得到了最大程度的匹配, 使 SERS 活性得到了最大程度的增强. Quagliano^[57]用分子束外延法制备了 InAs/GaAs 量子点, 以吡啶分子为拉曼探针分子进行 SERS 检测研究, 发现其主要为电荷转移增强机制, 并估算其 EFs 在 10^3 左右. Livingstone 等^[58]观察到了在 CdSe/ZnBeSe 量子点上吡啶分子的 SERS 现象, 并证明了电荷转移共振是一个与尺寸相关的共振, 是吡啶分子拉曼光谱增强的一个重要因素, 其 EFs 在 10^4 — 10^5 之间.

4 总结与展望

非金属材料作为 SERS 基底材料的一类分支, 其研究大大拓展了 SERS 基底材料的种类 (这也是目前 SERS 技术面临的主要问题之一). 此外, 由于大部分非贵金属 SERS 基底 EM 效应较小, CM 效应为主导, 因此其为 CM 机理的研究提供了理想的平台. 然而基于非金属材料 SERS 基底作为一个较新的研究领域, 还有很多方面需要深入研究.

一方面, 目前非贵金属 SERS 基底的增强效应普遍不高, 主要通过增加材料表面缺陷等方法来获得较高的 EFs, 这样会使材料的稳定性变差, 难以

开展应用. 因此, 制备稳定性高且增强效果好的非贵金属 SERS 基底仍具有挑战性. 发现具有高增强效应的材料、与其他材料如贵金属等复合、制备具有特殊微纳米结构或光腔结构的基底或许能在一定程度上解决这类问题.

另一方面, 作为一种化学增强机理研究的理想介质, 目前对于非金属材料 SERS 机理研究仍不够完善和全面. 相比于金属材料基底, 非金属材料种类繁多, 加上多种材料的掺杂, 对其机理研究也提出了更大的挑战. 此外, 大部分非贵金属 SERS 基底的增强效应具有选择性, 仅对少数分子能够增强. 因此未来仍需继续深入研究并完善各类非贵金属 SERS 基底的选择性增强规律, 拓展其应用范围.

其次, 大部分非贵金属基底的 SERS 增强源于 CM 机理中电荷转移产生的增强效应, 因此其对电荷转移具有高度敏感性. 未来, 非贵金属 SERS 基底在构筑光电模型、感应界面电荷转移等方面将具有潜在的应用. 例如通过非贵金属 SERS 基底构建太阳能电池模型, 研究其光电转化机理并实现性能提升.

另外, 非金属材料相对于金属材料具有更强的生物相容性, 在生物分子检测和药物控释等生物医学领域更具应用前景. 目前, 此方面的研究较少, 因此非金属材料基底的实际应用性还需要进一步的完善与发展.

参考文献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J 1974 *Chem. Phys. Lett.* **26** 163
- [2] Moskovits M 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4159
- [3] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1667
- [4] Ji W, Zhao B, Ozaki Y 2016 *J. Raman Spectrosc.* **47** 51
- [5] Ling X, Xie L, Fang Y, Xu H, Zhang H, Kong J, Dresselhaus M S, Zhang J, Liu Z 2010 *Nano Lett.* **10** 553
- [6] Xue X, Ji W, Mao Z, Mao H, Wang Y, Wang X, Ruan W, Zhao B, Lombardi J R 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8792
- [7] Muehlethaler C, Considine C R, Menon V, Lin W C, Lee Y H, Lombardi J R 2016 *ACS Photonics* **3** 1164
- [8] Tan Y, Gu J, Xu W, Chen Z, Liu D, Liu Q, Zhang D 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9878
- [9] Daglar B, Khudiyev T, Demirel G B, Buyukserin F, Bayindir M 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 7842
- [10] Zhao B, Xu W Q, Ruan W D, Han X X 2008 *Chem. J. Chin. Univ.* **29** 2591 (in Chinese) [赵冰, 徐蔚青, 阮伟东, 韩晓霞 2008 高等学校化学学报 **29** 2591]
- [11] Wang X, Guo L 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 4231
- [12] Zhang Q, Li X, Ma Q, Zhang Q, Bai H, Yi W, Liu J, Han J, Xi G 2017 *Nat. Commun.* **8** 14903
- [13] Shi L, Tuzer T U, Fenollosa R, Meseguer F 2012 *Adv. Mater.* **24** 5934
- [14] Ji W, Li L, Song W, Wang X, Zhao B, Ozaki Y 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 14452
- [15] Yang L, Jiang X, Ruan W, Zhao B, Xu W, Lombardi J R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 20095
- [16] Jung N, Crowthe A C, Kim N, Kim P, Brus L 2010 *ACS Nano* **4** 7005
- [17] Feng S, Santos M C D, Carvalho B R, et al. 2016 *Sci. Adv.* **2** 1600322
- [18] Huang S, Ling X, Liang L, Song Y, Fang W, Zhang J, Kong J, Meunier V, Dresselhaus M S 2015 *Nano Lett.* **15** 2892
- [19] Begliarbekov M, Sul O, Santanello J, Ai N, Zhang X, Yang E H, Strauf S 2011 *Nano Lett.* **11** 1254
- [20] Papadakis D, Diamantopoulou A, Pantazopoulos P A, et al. 2019 *Nanoscale* **11** 21542
- [21] Yang L, Jiang X, Ruan W, Zhao B, Xu W, Lombardi J R 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 2004
- [22] Yang L, Zhang Y, Ruan W, Zhao B, Xu W, Lombardi J R 2010 *J. Raman Spectrosc.* **41** 721
- [23] Keshavarz M, Kassanos P, Tan B, Venkatakrisnan K 2020 *Nanoscale Horiz.* **5** 294
- [24] Wang X, Shi W, Wang S, Zhao H, Lin J, Yang Z, Chen M, Guo L 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5856
- [25] Lin J, Ren W, Li A, Yao C, Chen T, Ma X, Wang X, Wu A 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 4204
- [26] Alessandri I 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5541
- [27] Qi D, Lu L, Wang L, Zhang J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 9886
- [28] Sarycheva A, Makaryan T, Maleski K, et al. 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 19983
- [29] Ye Y T, Yi W C, Liu W, Zhou Y, Bai H, Li J F, Xi G C 2020 *Sci. China Mater.* **63** 794
- [30] Wen H, He T J, Xu C Y, Zuo J, Liu F C 1996 *Mol. Phys.* **88** 281
- [31] Sun Z, Zhao B, Lombardi J R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 221106
- [32] Wang X, Shi W, Jin Z, Huang W, Lin J, Ma G, Li S, Guo L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 9851
- [33] Zhao X, Deng M, Rao G, et al. 2018 *Small* **14** 1802477
- [34] Li X, Shang Y, Lin J, Li A, Wang X, Li B, Guo L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801868
- [35] Li X, Ren X, Zhang Y, Choy W C, Wei B 2015 *Nanoscale* **7** 11291
- [36] Wang R C, Li C H 2011 *Acta Mater.* **59** 822
- [37] Lin J, Hao W, Shang Y, Wang X, Qiu D, Ma G, Chen C, Li S, Guo L 2018 *Small* **14** 1703274
- [38] Lin J, Shang Y, Li X, Yu J, Wang X, Guo L 2017 *Adv. Mater.* **29** 10
- [39] Qiu C, Zhang L, Wang H, Jiang C 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 651
- [40] Jiang L, You T, Yin P, Shang Y, Zhang D, Guo L, Yang S 2013 *Nanoscale* **5** 2784
- [41] Zhang Q, Li X, Yi W, Li W, Bai H, Liu J, Xi G 2017 *Anal. Chem.* **89** 11765
- [42] Wu H, Zhou X, Li J, Li X, Li B, Fei W, Zhou J, Yin J, Guo W 2018 *Small* **14** 1802276
- [43] Cao Y, Liang P, Dong Q, Wang D, Zhang, Tang L, Wang L, Jin S, Ni D, Yu Z 2019 *Anal. Chem.* **91** 8683
- [44] Zheng Z, Cong S, Gong W, Xuan J, Li G, Lu W, Geng F, Zhao Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 1993
- [45] Cong S, Yuan Y, Chen Z, Hou J, Yang M, Su Y, Zhang Y, Li L, Li Q, Geng F, Zhao Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 7800

- [46] Fan X, Li M, Hao Q, Zhu M, Hou X, Huang H, Ma L, Schmidt O G, Qiu T 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1901133
- [47] Zhou C L, Sun L F, Zhang F Q, Gu C J, Zeng S W, Jiang T, Shen X, Ang D S, Zhou J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 34091
- [48] Ye Y T, Bai H, Li M C, Tian Z, Du R F, Fan W H, Xi G C 2019 *Adv. Mater. Technol.* **4** 1900282
- [49] Hou X Y, Luo X G, Fan X C, Peng Z H, Qiu T 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 2611
- [50] Wang X, Shi W, She G, Mu L 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 16518
- [51] Hou J L, Jia X F, Xue X X, Chen L, Song W, Xu W Q, Zhao B 2012 *Chem. J. Chin. Univ.* **33** 139 (in Chinese) [侯近龙, 贾祥非, 薛向欣, 陈雷, 宋微, 徐蔚青, 赵冰 2012 高等学校化学学报 **33** 139]
- [52] Miao P, Wu J, Du Y, Sun Y, Xu P 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 10855
- [53] Miao P, Qin J K, Shen Y, Su H, Dai J, Song B, Du Y, Sun M, Zhang W, Wang H L, Xu C Y, Xu P 2018 *Small* **14** 1704079
- [54] Gao M, Miao P, Han X, Sun C, Ma Y, Gao Y, Xu P 2019 *Inorg. Chem. Front.* **6** 2318
- [55] Lee N, Schuck P J, Nico P S, Gilbert B 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 970
- [56] Fu X, Pan Y, Wang X, Lombardi J R 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 024707
- [57] Quagliano L G 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 7393
- [58] Livingstone R, Zhou X, Tamargo M C, Lombardi J R, Quagliano L C, Jean M F 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 17460

INVITED REVIEW

Recent research progress of non-noble metal based surface-enhanced Raman scattering substrates*

Liu Xiao-Hong¹⁾²⁾ Jiang Shan²⁾ Chang Lin²⁾ Zhang Wei^{2)†}

1) (Chongqing Youth Vocational & Technical College, Chongqing 400712, China)

2) (Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

(Received 25 May 2020; revised manuscript received 23 June 2020)

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is of great importance in analytical science, the noble-metal such as gold and silver are widely used in SERS research and applications. However, noble-metal based substrates are hampered in practical application. As for comparison, the Non-noble metal especially the semiconductor materials are the emerging SERS research frontier. Non-noble metal (such as C, Ti, Zn, Cu, Mo, W, etc.) nanomaterials based SERS substrate have been widely studied and applied due to their superior stability, selectivity, biocompatibility and low cost comparing to noble metal materials. As the chemical enhancement dominate its total SERS signals, it also provides an ideal platform for the investigation of chemical enhancement mechanism. In this review, we explored the development of non-noble metal SERS substrates, focusing on its enhancement mechanism and SERS performance of different materials as well as the future development direction.

Keywords: non-noble metal materials, surface-enhanced Raman scattering substrate, semiconductor, Raman spectroscopy

PACS: 07.07.Df, 33.20.Fb, 42.40.My, 42.50.Ct

DOI: 10.7498/aps.69.20200788

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61575196), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2019jcyj-msxmX0663), the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. KJQN201904102), and the Scientific and Technological Program Project of Beibei, China (Grant No. 2019-2).

† Corresponding author. E-mail: andyzhangwei@163.com