



面向世界科技前沿, 面向国家重大需求, 面向国民经济主战场, 率先实现科学技术跨越发展,
率先建成国家创新人才高地, 率先建成国家高水平科技智库, 率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针



官方微博



官方微信

首页 组织机构 科学研究 人才教育 学部与院士 资源条件 科学普及 党建与创新文化 信息公开 专题

搜索

首页 > 科研进展

苏州纳米所半导体SERS研究取得进展

文章来源: 苏州纳米技术与纳米仿生研究所 发布时间: 2017-12-15 【字号: 小 中 大】

我要分享

有一种元素, 以单质分子形式构成大气体积的21%、以化合物形式构成地壳总质量的48.6%, 这就是氧。因其活泼的化学性质及其较大的电负性, 成就了自然界物种的多样性。自1777年由拉瓦锡发现以来, 氧元素一直都是化学家的宠儿。如今在新兴的半导体SERS领域, 它的重要性再一次被体现。

上世纪70年代, 表面增强拉曼光谱(SERS)面世后, 贵金属基底的引入将拉曼检测灵敏度提升百万倍, 克服了传统拉曼光谱与生俱来的信号微弱等缺点, 使拉曼检测在食品安全、环境监测、生命科学等领域得到广泛应用, 并迅速成长为最灵敏的表面物种现场谱学检测技术之一。然而, 人们欣喜的同时却遗憾地发现, SERS仅在金、银、铜等贵金属的粗糙表面才具有高活性, 即需依赖贵金属表面电磁增强的“热点”效应, 基底的选择十分有限; 且实际应用中这种精细调制的材料结构易受环境因素干扰, 稳定性差强人意。事实上, 探索新型、高性能的非金属基底是SERS技术中最重要的研究方向之一。尤其近年来半导体化合物被证实具有SERS活性, 其丰富的种类与化学组成引起人们极大的兴趣, 但此类化合物作为SERS基底普遍较低的增强因子似乎成为难以突破的科研瓶颈。基底材料所表现出的SERS性能来源于探针分子与其表面的相互作用, 包括电磁增强(EM)与化学增强(CM)两种方式。通常认为金属材料中以电磁增强为主, 而半导体化合物表面化学增强则起决定作用。正因为机制不同, 半导体材料用作SERS基底的设计应遵循完全不同于现有的贵金属材料的研究理念。

近日, 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员赵志刚率领的研究团队, 发现氧分子可以作为开启半导体化合物SERS性能宝藏的钥匙, 即利用化合物化学组成可调的特点, 巧妙地通过氧元素调控过渡金属化合物的化学计量组成或表面晶格氧浓度, 来增强非(弱)SERS活性材料表面物种的信号。

在此学术思想指导下, 该研究团队首先选择自身富氧缺陷的 $W_{18}O_{49}$ 海胆状纳米粒子作为SERS基底, 获得了高灵敏度和低探测极限的优异SERS性能。这种首次作为SERS基底的半导体材料对R6G分子的检测极限可低至 $10^{-7}M$, 通过还原气氛(H_2 、Ar)处理的方法进一步改变 $W_{18}O_{49}$ 的表面氧缺陷浓度, 将材料的SERS增强因子提升至 3.4×10^5 , 是现已报道的性能最为优秀的半导体SERS基底材料之一, 并已接近无“热点”的贵金属材料。相比之下, 化学计量比 WO_3 几乎没有SERS活性, 这说明氧缺陷对于半导体氧化物的SERS性能有重要作用。

既然从晶格中拖出氧对材料SERS如此重要, 那么反过来向晶格中插入氧又将如何? 带着这个疑问, 赵志刚团队选择了硫化钼(MoS_2)这种本身SERS性能微弱的硫族半导体材料, 通过取代和氧化两种方式方便地实现其晶格中氧的插入。结果证实, 适量的氧插入可使硫化钼的SERS活性提升100,000倍, 但过量的氧掺杂会导致SERS活性大幅下降。此外, 通过这种氧插入方法, 碲化钨、硫化钨、碲化钼等多种化合物的SERS性能均可获得大幅增强, 也就是说, 这种晶格氧调控的手段在提升半导体SERS性能方面颇具普适性潜力。

至此, 晶格中的“氧缺陷”与“插入氧”对半导体SERS的增强作用已被统一, 而理论计算结果更是指向了同一结论。该团队研究人员将化学增强的理论模型应用于半导体-有机分子体系, 发现半导体材料晶格氧的增减可作为调控其能级结构的有效手段; 其中“氧缺陷”会引入深能级作为电子跃迁的“弹跳板”, 而“插入氧”将直接增加带边附近的电子态并伴随着禁带变窄; 这些都将显著增加激光激发下半导体中电子跃迁的可能, 并进一步通过振动耦合(Vibronic Coupling)作用于半导体-有机分子之间的电荷跃迁(Charge Transfer), 影响基底表面所吸附有机分子的极化张力, 从而增强其拉曼光谱响应。

以上工作证实了恰当地调制半导体化合物中的晶格氧, 可作为显著提升其SERS性能的一种有效手段, 突破常规SERS技术中贵金属基底的局限性, 进一步拓宽半导体化合物作为基底材料在SERS检测中的应用范畴。系列研究成果分别以Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies与Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation为题在线发表在Nature Communications上。

研究工作得到国家自然科学基金、江苏省优秀青年基金、中科院青年创新促进会等的支持。

热点新闻

中国科大建校60周年纪念大会举行

中科院召开党建工作推进会
驻中科院纪检监察组发送中秋国庆节期间廉...
中科院党组学习贯彻习近平总书记在全国...
国科大举行2018级新生开学典礼
中科院党组学习研讨药物研发和集成电路...

视频推荐



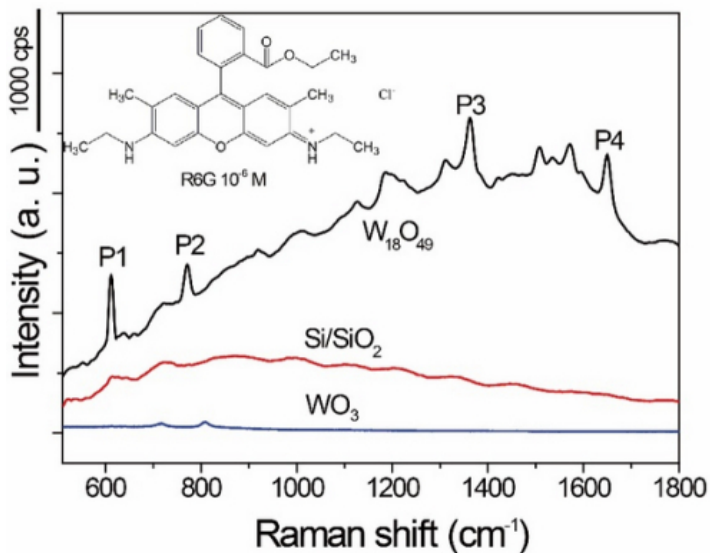
【新闻联播】“率先行动”计划 领跑科技体制改革



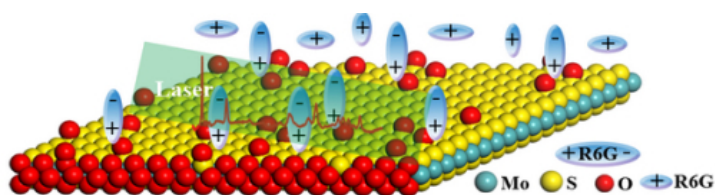
【新闻直播间】中国载人航天工程应用成果发布

专题推荐





氧缺陷 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粒子作为SERS基底性能优秀



氧插入 MoS_2 材料作为基底SERS性能提升显著

(责任编辑: 侯茜)



© 1996 - 2018 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号 京公网安备110402500047号 联系我们
地址: 北京市三里河路52号 邮编: 100864