

文章编号: 1000-7032(2026)02-0211-07

m-MoO₂ 薄膜中厚度依赖的拉曼光谱研究

龚之麟^{1,2}, 包有喆³, 单雨薇^{1,2*}, 辛 星^{3*}, 范焯铄⁴, 石芝铭⁴,
王韦茗¹, 常凯楠¹, 宋 颖⁵, 程晋罗^{1,2*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 特种发光科学与技术全国重点实验室,

微纳光子学与材料国际实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 东北师范大学 物理学院, 集成光电子学国家重点实验室, 紫外发光材料与技术教育部重点实验室, 吉林 长春 130024;

4. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 特种发光科学与技术全国重点实验室, 吉林 长春 130033;

5. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 光学系统先进制造全国重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 单斜晶相二氧化钼二维薄膜具备与贵金属相比拟的优异性能, 并可通过薄膜厚度进行调节, 在环境及污水监测探测器以及传感器等领域展现出极大的应用潜能。获得高性能二氧化钼二维薄膜器件的先决条件之一是能够对薄膜厚度实现原位、快速、无损检测。本文通过研究二氧化钼二维薄膜拉曼光谱对薄膜厚度的依赖关系, 给出一种可用于二氧化钼二维薄膜厚度原位无损检测的方式。使用 532 nm 作为激发光源, 二氧化钼二维薄膜的 127 cm⁻¹ 的拉曼特征峰位变化可以有效反映材料厚度的变化。通过改变激发光的偏振, 可以进一步对二氧化钼二维薄膜的晶轴取向进行标定。该拉曼光谱表征结果为监控二氧化钼二维薄膜器件中的膜厚提供了一种有效便利的手段。

关键词: 二氧化钼薄膜; 拉曼光谱; 原位无损检测

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250234

CSTR: 32170.14.CJL.20250234

Thickness-dependent Raman Spectroscopy of m-MoO₂ 2D Flakes

GONG Zhilin^{1,2}, BAO Youzhe³, SHAN Yuwei^{1,2*}, XIN Xing^{3*}, FAN Dashuo⁴, SHI Zhiming⁴,
WANG Weiming¹, CHANG Kainan¹, SONG Ying⁵, CHENG Jinluo^{1,2*}

(1. GPL Photonics Laboratory, State Key Laboratory of Luminescence Science and Technology, Changchun Institute of Optics,
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics and Key Laboratory of UV Light-Emitting Materials and Technology of
Ministry of Education, School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

4. State Key Laboratory of Luminescence Science and Technology, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

5. State Key Laboratory of Advanced Manufacturing for Optical Systems, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yuweis@ciomp.ac.cn; xinx902@nenu.edu.cn; jlcheng@ciomp.ac.cn

Abstract: Monoclinic-phase molybdenum dioxide (m-MoO₂) two-dimensional (2D) flakes exhibit outstanding properties comparable to those of noble metals, with tunable performance depending on flake thickness. This makes it highly promising for applications in areas such as environmental monitoring and wastewater sensing. One of prerequisites for

收稿日期: 2025-11-05; 修订日期: 2025-11-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(12034003); 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所“曙光”人才项目; 吉林省科技发展计划项目(20250102010JC)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12034003); the ‘Shu Guang’ Talent Program of CIOMP; Natural Scientific Foundation of Jilin Province Science and Technology Department(20250102010JC)

achieving high-performance MoO₂-based devices is the development of an *in-situ*, rapid, and non-destructive method for measuring flake thickness. In this work, the dependence of the Raman spectra of MoO₂ 2D thin flakes on flake thickness is investigated, providing a method for *in-situ*, non-destructive thickness characterization. Excited with 532 nm laser, the shift in the Raman characteristic peak at 127 cm⁻¹ effectively reflects the variation in flake thickness. Furthermore, by adjusting the polarization of the excitation light, the crystal axis orientation of the MoO₂ thin flake can be calibrated. The Raman spectroscopic results thus offer an effective and convenient approach for monitoring the flake thickness in MoO₂-based device fabrication.

Keywords: m-MoO₂ flakes; Raman spectroscopy; *in situ* non-destructive detection

二氧化钼(MoO₂)属于过渡金属氧化物材料^[1],具有低成本、易获得^[2-3]、与贵金属薄膜相比拟的优异性能^[2]等,在薄膜传感器^[2,4]、探测器^[5]领域表现出极大的应用潜力。特别是,单斜晶相的二氧化钼(m-MoO₂)^[6-9]二维薄膜具有优于其他同素异构体的空气稳定性、热稳定性及光学响应参数,在恶劣环境中仍能保持优越的器件性能。例如,得益于高电子迁移率和丰富的表面活性位点^[10-11],m-MoO₂二维薄膜传感器在环境与污染检测方面展现出卓越性能^[6,12],其对污水的检测极限是 5×10^{-8} mol/L^[10,12]。上述诸多优异的特性使得m-MoO₂二维薄膜成为一种构筑高性能器件的热门材料。

不同于范德华材料,非范德华材料中不存在范德华间隙,在三个维度上均由强共价键连接。两者不同的结合方式导致材料维数降低至二维时,非范德华材料与范德华材料表现出显著不同的特征^[13-15]。近期的研究显示,m-MoO₂二维薄膜的性能仍然与薄膜的厚度息息相关^[5-6,15],减薄材料的厚度可有效增强探测灵敏度与信号增益^[6],这可能来源于厚度对材料光吸收、表面反射率等关键光学参数的影响。因而,为了进一步提高器件的性能,需要明确厚度对m-MoO₂二维薄膜性能的影响,特别是其与二维范德华材料的差异。但是,在现有研究方法中,厚度是通过原子力显微镜(AFM)进行表征,无法获得厚度与材料光学特性的关联,而AFM扫描效率低且难以满足在实际应用场景下原位、无损、快速的表征应用需求^[16-17]。因此,面向器件制备与实际工况的应用需求,亟需发展厚度原位无损的监测新手段。

针对化学气相沉积(CVD)生长的m-MoO₂二维薄膜,本文研究了薄膜厚度对其拉曼光谱性质的影响。通过分析不同厚度样品的拉曼特征峰位变化,结合第一性原理计算以及不同激发光波长、不同偏振的拉曼光谱,明确了薄膜厚度对其振动

模式与晶体结构的响应机制。基于此,本文建立了一种对m-MoO₂二维薄膜的快速、精确、非破坏性的厚度评估方法,有利于推动m-MoO₂材料体系的基础研究和工程化应用。具体而言,本实验采用管式炉作为CVD的生长装置。前驱体采用三氧化钼粉末(MoO₃, Aladdin, 纯度为99.99%, 50 mg)和硒粉末(Se, Adamas, 纯度为99.999%, 35 mg),衬底为290 nm氧化层的硅衬底。将衬底置于MoO₃后端2 cm处,Se粉末置于MoO₃前端18 cm处,生长温度为900 °C,生长全程在90 mL/min的氩气气氛中进行,待生长15 min后骤冷,降至室温后将衬底取出。制备获得不同厚度的m-MoO₂二维薄膜。随后结合透射电镜形貌分析、结构解析以及元素分布测试,对MoO₂的元素组成与晶体结构进行了表征。首先在加速电压为300 kV的高分辨双球差校正透射电子显微镜上对MoO₂薄膜进行晶相表征。能谱分析采用Super X四探头能谱系统,对整个截面进行元素分布分析。样品厚度通过德国BRUKER公司的AFM进行表征。

拉曼光谱测量使用的是美国HORIBA公司的原位共聚焦拉曼光谱仪。测量时,激光功率为0.155 mW的532 nm线偏振光经过数值孔径(NA)为0.9的100倍物镜垂直入射到样品表面,样品表面反射得到的信号光经由同一个物镜由光谱仪收集,表征过程使用的是1 800条/mm的光栅。在偏振拉曼表征中,激发光路中加入可旋转的半波片用于调节入射光的偏振方向,收集光路中引入了格兰棱镜用于选择并限定收集光的偏振方向。本实验采用起偏偏振方向与检偏偏振方向平行的模式进行偏振拉曼光谱表征。偏振角定义为激发光偏振方向与样品短轴之间的夹角,通过旋转半波片调节角度,获得特定拉曼模式在不同激发光偏振方向下的响应。

我们首先对CVD制备的MoO₂薄膜的晶相和

厚度进行了表征和统计。本研究采用球差校正透射显微镜对CVD制备的m-MoO₂薄膜样品的晶体结构进行表征。图1(a)是m-MoO₂的高分辨率透射电子显微镜图像(HRTEM)。测得的晶格常数分别为 $a=0.561\text{ nm}$, $b=0.486\text{ nm}$, $c=0.562\text{ nm}$ 。晶体夹角 $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=121^\circ$, 符合在[010]方向(即 b 轴垂直于图像表面)下的晶体学特征^[6], 也与文献报道的m-MoO₂晶体参数一致^[9]。HRTEM结果表明, CVD制备的MoO₂薄膜为单斜晶相, 所测量样品的晶面为[010], 如图1(a)中的原子结构示意图所示。我们对图1(b)中不同区域的MoO₂薄膜样品均进行了HRTEM表征, 不同区域的样品均具有相同的晶格特征, 表明CVD制备获得的样品具有良好的

单晶度和均匀性。进一步地, 我们采用AFM对图1(b)中的MoO₂薄膜样品进行厚度表征与统计。如图1(c)所示, 不同区域的MoO₂薄膜样品呈现出显著的光学对比差异。利用AFM轻敲模式对I~VIII区域进行表征, 获得各区域的膜层厚度与均匀性信息, 如图1(b)所示。测量得到区域I~VIII的薄膜厚度分别为12.8 nm、16.1 nm、22.6 nm、26.8 nm、45.2 nm、61.9 nm、76.6 nm和97.4 nm。AFM表征结果显示, 白光照片中不同光学对比度的样品具有不同的厚度, 且同一区域的样品厚度均匀。因而, 本研究可以通过对AFM厚度标定的不同区域的m-MoO₂薄膜样品的拉曼光谱进行对比, 来探究厚度对m-MoO₂薄膜样品拉曼结果的影响。

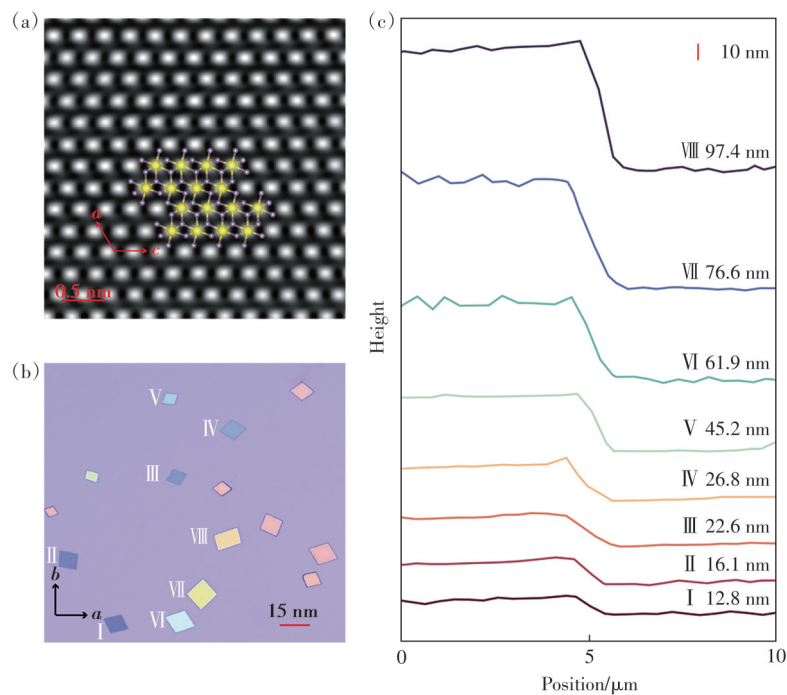


图1 晶体结构以及AFM表征。(a)高分辨透射电子显微镜图像及原子结构模型, 下层为高分辨透射电子显微镜图像, 白色原点对应Mo原子; 上层为原子结构示意图, 紫色球表示Mo原子, 黄色球表示O原子。比例尺为0.5 nm。(b) MoO₂薄膜的白光显微照片, 红色比例尺为15 nm。不同区域标记为I~VIII。(c) I~VIII区域AFM剖面线

Fig.1 Crystal structure and AFM characterization. (a) Atomic structural model (top, purple spheres: Mo; yellow spheres: O) and the corresponding HRTEM image (bottom, white dots: Mo). Scale bar, 0.5 nm. (b) Optical image of the m-MoO₂ flake. Red scale bar, 15 μm . Different regions are labeled as I~VIII and profiled by AFM in (c)

接着, 本研究针对I~VIII区域的MoO₂薄膜进行了拉曼光谱表征, 图2(a)展示了样品厚度范围为12.8~97.4 nm(编号I~VIII)的拉曼光谱, 与已有的文献一致^[6-8](详见补充文件表S1和图S1)。所有样品均在 127 cm^{-1} 、 205.1 cm^{-1} 和 211 cm^{-1} 附近具有拉曼特征峰, 说明不同区域的样品具有相同的晶体结构, 这也与HRTEM结果一致。对不同区域的拉曼特征峰位进行逐一分析, 发现随着

厚度的变化, 127 cm^{-1} 附近的拉曼特征峰表现出如图2(b)所示的明显峰位移动。图2(c)是II、V和VIII区域中 127 cm^{-1} 附近的拉曼特征峰的局部放大, 通过对获得的实验数据点进行高斯拟合, 在不同厚度下给定拉曼峰位的光谱 $I(\omega)$ 均可通过高斯函数拟合为 $I(\omega) = I_0 \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right]$ 。其中,

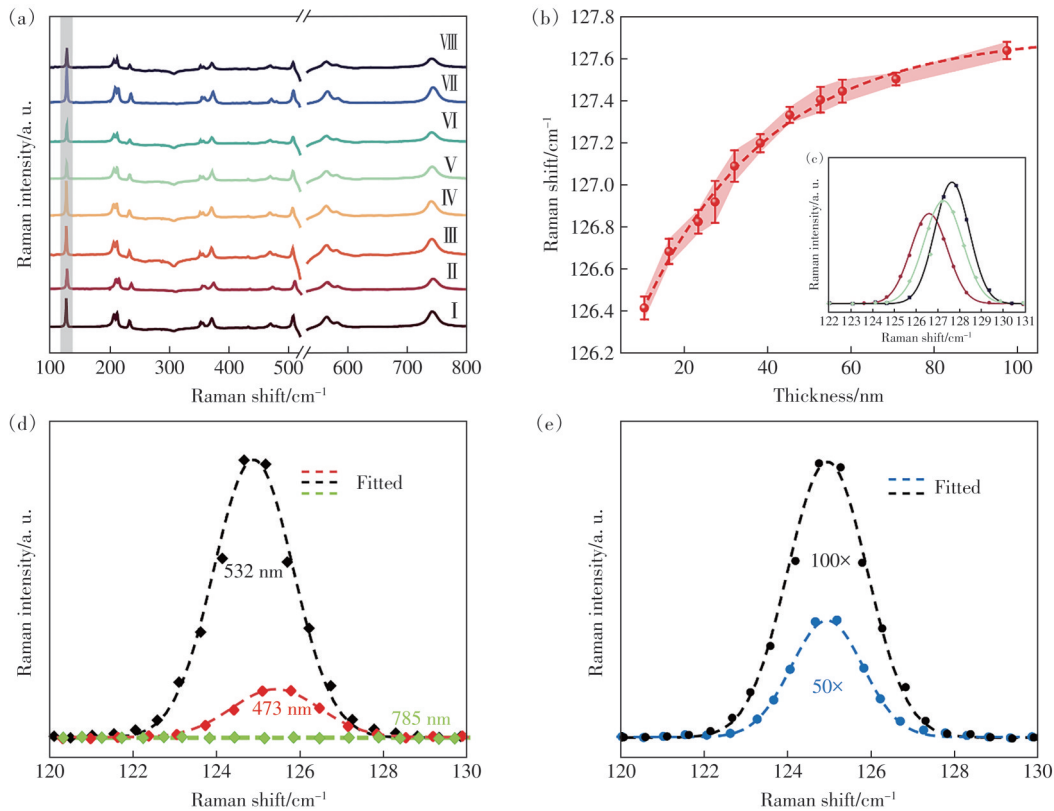


图2 $m\text{-MoO}_2$ 的厚度依赖拉曼光谱表征。(a) I ~ VIII 区域的 MoO_2 样品的拉曼光谱, 阴影区域为 $\sim 127\text{ cm}^{-1}$ (详见图 S4); (b) $\sim 127\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰位厚度依赖, 红色虚线为拟合曲线 ($\omega(d) = 127.72 - 1.827 \times e^{-0.0325d}$); (c) 图(a)中 II、V、VIII 三个样品 127 cm^{-1} 拉曼峰的局部放大图, 原点为实验数据, 实线为高斯拟合曲线; (d) 厚度为 45 nm 的样品的拉曼光谱, 红、黑及绿点依次对应激发光波长为 473 nm、532 nm 和 785 nm, 虚线对应高斯拟合曲线; (e) 厚度为 45 nm 的区域的拉曼光谱, 蓝和黑点依次对应 50 倍、100 倍物镜, 虚线对应高斯拟合曲线

Fig.2 Thickness-dependent Raman spectroscopy of $m\text{-MoO}_2$. (a) The Raman spectra of MoO_2 samples from regions I to VIII, with the shaded area highlighting the Raman mode at approximately 127 cm^{-1} (see Fig.S4). (b) Thickness dependence of the Raman peak at approximately 127 cm^{-1} . The red dashed line illustrates the fitted curve, defined by the equation $\omega(d) = 127.72 - 1.827 \times e^{-0.0325d}$. (c) Zoomed-in spectra of the $\sim 127\text{ cm}^{-1}$ Raman peaks for samples II, V, and VIII, as shown in panel (a). (d) Excitation wavelength-dependent Raman spectra of the 45-nm-thick sample. The red, black, and green dots represent excitation wavelengths of 473 nm, 532 nm, and 785 nm, respectively. The dashed lines denote Gaussian fits. (e) Objective-dependent Raman spectra of the 45-nm-thick sample. The blue and black dots correspond to measurements obtained using a 50-fold magnification objective and a 100-fold magnification objective, respectively. The dashed lines denote Gaussian fits

I_0 是峰值强度, ω_0 是拉曼特征峰的中心波数, σ 是标准差, ω 是自变量, 表征拉曼位移。进一步对 CVD 制备获得的厚度在 10~100 nm 范围内的 40 个样品在 127 cm^{-1} 附近的拉曼特征峰的峰位进行统计, 如图 2(b) 所示。在 10~60 nm 厚度区间内, 分析所有的拉曼特征峰随厚度的变化 (图 S2), 其中, 127 cm^{-1} 附近拉曼峰随厚度增加而发生蓝移, 表明该模式在这个厚度区间具有最为显著的厚度依赖特性。当厚度从 60 nm 增加至 100 nm, 127 cm^{-1} 附近的峰位随着厚度的变化不显著, 表现出明显的体块材料的拉曼特征。为获得拉曼峰位随厚

度变化的定量关系, 我们对实验数据进行了经验拟合^[18-19], 拟合结果为 $\omega(d) = 127.72 - 1.827 \times e^{-0.0325d}$, d 为样品厚度 (单位为 nm), 拟合曲线能够准确描述实验数据 (图 S3)。拟合结果表明, 对于薄膜 MoO_2 (小于 60 nm) 的样品, 127 cm^{-1} 附近的峰位可以很好地反映样品的厚度。为了明确不同特征峰的来源, 本研究基于密度泛函理论, 利用 VASP 软件包对块体 $m\text{-MoO}_2$ 的拉曼光谱进行了第一性原理计算, 得到了不同拉曼峰位的振动归属和物理归属, 如表 1 所示。我们发现, 计算得到的特征峰位和实验测得的拉曼峰位具有较好的一致性。

表 1 m-MoO₂ 样品实际拉曼特征峰与体相 MoO₂ 的第一性原理计算结果对比, 并标注其对应的振动模式

Tab. 1 Comparison of the experimental Raman peaks of a 100-nm-thick m-MoO₂ with the first-principles results of bulk MoO₂, including identified corresponding vibrational modes

实验峰位/ cm ⁻¹	理论峰位/ cm ⁻¹	名称	振动归属
127.60	127.55	A _g ¹	氧原子摆动、扭转、摇摆
205.92	206.35	A _g ²	钼原子伸缩
211.32	212.37	B _g ¹	钼原子扭转
228.61	227.69	A _g ³	钼原子伸缩
345.91	345.95	B _g ³	钼原子伸缩, 剪式振动

由此, 我们发现 127 cm⁻¹ 附近的峰位来源于 A_g¹ 模式, 与关于 MoO₂ 薄膜样品已报道的部分特征峰的结果一致^[11,6,20]。通过对晶体结构和拉曼声子振动模式的深入分析发现, 随着厚度增加, MoO₂ 薄膜的性质趋向于体块^[21-24], 表现为 A_g¹ 模式的振动频率升高, 拉曼峰位蓝移, 接近于体块的拉曼特征峰位。

拉曼光谱的特性还与测试条件有关^[25-26]。为了排除测试条件可能引入的拉曼峰的变化, 并获得更高的拉曼检测灵敏度, 采用不同激发光波长和物镜对 10~100 nm 厚度的样品进行了拉曼光谱测量。图 2(d) 展示了 45 nm 厚度样品在 473 nm、532 nm 和 785 nm 三种激发波长下的拉曼光谱。

结果显示, 激发光波长会显著影响 A_g¹ 模式的峰位、半高宽以及峰强。在激光功率为 0.155 mW 下, 532 nm 激发下的 A_g¹ 模式强度是 473 nm 激发下的 5 倍, 而 785 nm 激发下 A_g¹ 模式几乎观测不到。图 2(e) 进一步比较了在 532 nm 激发下 45 nm 厚度样品使用 50 倍与 100 倍的物镜收集(激发)的拉曼光谱的区别。结果显示, 物镜仅影响 A_g¹ 模式的峰强, 但是不会影响峰位, 其中, 100 倍物镜收集的信号强度是 50 倍物镜的 2.7 倍。因此, 采用 A_g¹ 模式拉曼光谱进行厚度判定时, 需要综合考虑空间分辨率与信噪比, 采用 532 nm 激发光以及更大倍数的物镜进行拉曼表征有利于厚度鉴别的准确性和效率。

本研究进一步表征了 A_g¹ 模式的偏振特性随厚度的变化。图 3(a)、(b) 分别展示了厚度为 16 nm 与 98 nm 的 m-MoO₂ 样品在 A_g¹ 模式处的偏振依赖的拉曼光谱。结合第一性原理计算结果, 该拉曼模式可归属于 A_g 对称类型, 具体表现为氧原子沿着 c 轴方向对称性的呼吸模, 是一种典型的面外振动模式, 如图 3(c) 所示。对于归属于 C_{2h} 点群的 m-MoO₂, 其拉曼张量元表示如下^[27]:

$$R(A_g) = \begin{pmatrix} A & 0 & D \\ 0 & B & 0 \\ D & 0 & C \end{pmatrix}, \quad (1)$$

在共偏振测试条件(入射光与散射光偏振方向一

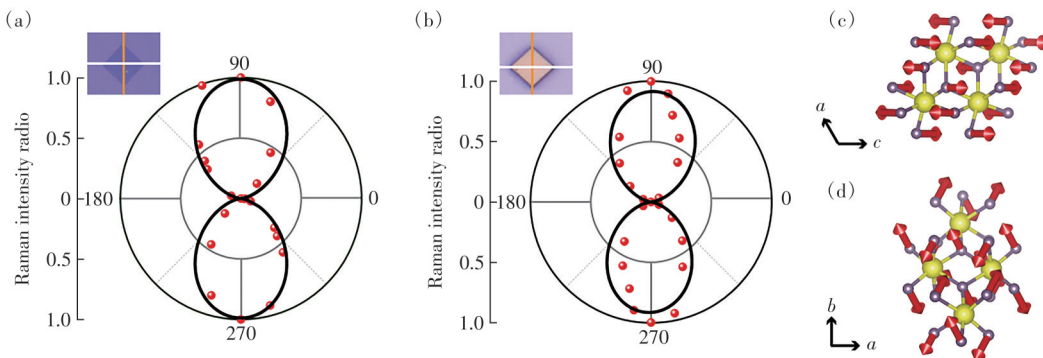


图 3 厚度依赖的 MoO₂ 薄膜偏振拉曼光谱。(a)~(b) 厚度为 16 nm 和 98 nm 的 MoO₂ 在 127 cm⁻¹ 拉曼峰的偏振依赖拉曼光谱, 红色圆点为实验测得的归一化拉曼强度比值, 黑色曲线为正弦平方函数拟合曲线, 左上角插图是 16 nm 和 98 nm 样品的白光显微照片, 黄线是主轴方向, 白线是 a 轴方向; (c)~(d) A_g¹ 振动模式的侧视图和俯视图, 展示了该模式下氧原子的弯曲、扭转

Fig.3 Thickness-dependent polarized Raman spectroscopy of MoO₂ flakes is presented. (a)~(b) The polarization-resolved Raman spectra of MoO₂ with thicknesses of 16 nm and 98 nm, focusing on the Raman mode near 127 cm⁻¹. The red circles indicate the experimentally measured normalized Raman intensity ratios, while the black curves represent squared-sinusoidal fits. The insets in (a) and (b) feature optical micrographs of the 16 nm and 98 nm samples, respectively, with yellow and white lines marking the crystallographic main axis and a-axis. (c)~(d) The side and top views of the A_g¹ vibrational mode, highlighting the wagging, twisting, and rocking motions of oxygen atoms associated with this vibration

致)下,拉曼光强 $I(\theta)$ 与偏振角 θ 可以表示为下式:

$$I(\theta) \propto |\mathbf{e}_i^T \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2, \quad (2)$$

其中, $\mathbf{e}_i = (\cos \theta, \sin \theta, 0)$ 为入射光偏振方向, $\mathbf{e}_s = (\sin \theta, \cos \theta, 0)$ 为共偏振探测方向。将拉曼张量元带入,则有:

$$I(\theta) \propto (A \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta)^2, \quad (3)$$

利用公式(3)对实验数据进行拟合,得到厚度为 16 nm 的样品拟合参数为 $A = 0.0027, B = 0.482$; 厚度为 98 nm 样品为 $A = 0.004, B = 0.475$ 。进一步说明该模式的偏振依赖性在厚度变化下几乎不变,具有稳定的各项异性响应特性,并且拉曼强度极大值的方向与样品主轴方向一致。因此,拉曼光谱可进一步用于识别样品主轴方向,为 m-MoO₂ 薄膜取向分析与各向异性调控提供了可靠依据。

本工作系统地研究了 m-MoO₂ 薄膜的厚度依赖拉曼响应特性。结果表明, A_g¹ 振动模式随薄膜

厚度的增加呈现出明显的规律,并揭示了该体系中厚度增加所引发的三维晶格耦合作用。这一发现为 m-MoO₂ 薄膜厚度的原位、无损表征提供了有效的光谱学工具,对器件的设计与应用具有重要参考价值。同时,本研究还发现, ~127 cm⁻¹ 拉曼峰表现出显著的各向异性特征。通过基于拉曼张量元推导散射强度与偏振角之间的关系,实现了对 m-MoO₂ 薄膜主轴方向的判定。进一步分析表明,偏振度与薄膜厚度无关,证实了偏振依赖拉曼光谱在低对称性氧化物薄膜结构取向识别中的稳定性与适用性。综上所述,本工作不仅为 m-MoO₂ 薄膜的厚度和晶轴取向表征提供了新的研究思路与实验手段,同时也为其在光电与传感器件中的性能优化与应用探索提供了参考依据。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250234>

参 考 文 献:

- [1] GU C J, LI D L, ZENG S W, *et al.* Synthesis and defect engineering of molybdenum oxides and their SERS applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13 (11): 5620-5651.
- [2] ZHUMASHEVA N, KUDREEVA L K, KOSYBAYEVA D E. Molybdenum oxide based sensors [J]. *Chem. Bull. Kaz. Nat. Univ.*, 2021, 101(2): 28-41.
- [3] HERMAWAN A, SEPTIANI N L W, TAUFIK A, *et al.* Advanced strategies to improve performances of molybdenum-based gas sensors [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2021, 13(1): 207.
- [4] ACHADU O J, ABE F, SUZUKI T, *et al.* Molybdenum trioxide nanocubes aligned on a graphene oxide substrate for the detection of norovirus by surface-enhanced Raman scattering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 43522-43534.
- [5] GUO Y X, ZHUANG Z F, LIU Z M, *et al.* Facile hot spots assembly on molybdenum oxide nanosheets *via in situ* decoration with gold nanoparticles [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 480: 1162-1170.
- [6] WU H R, ZHOU X C, LI J D, *et al.* Ultrathin molybdenum dioxide nanosheets as uniform and reusable surface-enhanced Raman spectroscopy substrates with high sensitivity [J]. *Small*, 2018, 14(37): 1802276.
- [7] ZHENG Q, REN P Y, PENG Y H, *et al.* In-plane anisotropic Raman response and electrical conductivity with robust electron-photon and electron-phonon interactions of air stable MoO₂ nanosheets [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(9): 2182-2190.
- [8] PU E Q, LIU D B, REN P Y, *et al.* Ultrathin MoO₂ nanosheets with good thermal stability and high conductivity [J]. *AIP Adv.*, 2017, 7(2): 025015.
- [9] ELKINS J, IYENGAR S A, VERMA O, *et al.* Spatially controlled growth of ultrathin MoO₂ polymorphs by physical vapor deposition [J]. *Nano Lett.*, 2025, 25(6): 2283-2289.
- [10] CHEN J L, SUN K, ZHANG Y, *et al.* Plasmonic MoO₂ nanospheres assembled on graphene oxide for highly sensitive SERS detection of organic pollutants [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, 411(13): 2781-2791.
- [11] JI J H, ALEISA R M, DUAN H, *et al.* Metallic active sites on MoO₂(110) surface to catalyze advanced oxidation processes for efficient pollutant removal [J]. *iScience*, 2020, 23(2): 100861.
- [12] ZHAN Y, LIU Y L, ZU H R, *et al.* Phase-controlled synthesis of molybdenum oxide nanoparticles for surface enhanced

- Raman scattering and photothermal therapy [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (13): 5997-6004.
- [13] DU L J, HUANG Y, WANG Y M, *et al.* 2D proximate quantum spin liquid state in atomic-thin α -RuCl₃ [J]. *2D Mater.*, 2019, 6(1): 015014.
- [14] GAO X, ZHANG H W, GUO E J, *et al.* Hybrid two-dimensional nickel oxide-reduced graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrodes [J]. *Microchem. J.*, 2021, 164: 105979.
- [15] GAO H Z, WANG Z F, CAO J, *et al.* Advancing nanoelectronics applications: progress in non-van der Waals 2D materials [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(26): 16343-16358.
- [16] GIESSIBL F J. Advances in atomic force microscopy [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, 75(3): 949-983.
- [17] MÜLLER D J, DUMITRU A C, GIUDICE CLO, *et al.* Atomic force microscopy-based force spectroscopy and multiparametric imaging of biomolecular and cellular systems [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(19): 11701-11725.
- [18] YANG Y, ZHANG Q, MI W B, *et al.* Lattice deformation in epitaxial Fe₃O₄ films on MgO substrates studied by polarized Raman spectroscopy [J]. *Chin. Phys. B*, 2020, 29(8): 083302.
- [19] LI S L, MIYAZAKI H, SONG H S, *et al.* Quantitative Raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7381-7388.
- [20] KUMARI L, MA Y R, TSAI C C, *et al.* X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nano-branched structure of 1D MoO₂ nanorods [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(11): 115717.
- [21] LUO X, ZHAO Y Y, ZHANG J, *et al.* Anomalous frequency trends in MoS₂ thin films attributed to surface effects [J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 88(7): 075320.
- [22] ALENCAR R S, LONGUINHOS R, RABELO C, *et al.* Raman spectroscopy polarization dependence analysis in two-dimensional gallium sulfide [J]. *Phys. Rev. B*, 2020, 102(16): 165307.
- [23] LEE C, YAN H G, BRUS L E, *et al.* Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2695-2700.
- [24] MOLINA-SÁNCHEZ A, WIRTZ L. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂ [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84(15): 155413.
- [25] LI X L, HAN W P, WU J B, *et al.* Layer-number dependent optical properties of 2D materials and their application for thickness determination [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(19): 1604468.
- [26] CONG X, LIU X L, LIN M L, *et al.* Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials [J]. *npj 2D Mater. Appl.*, 2020, 4(1): 13.
- [27] LOUDON R. The Raman effect in crystals [J]. *Adv. Phys.*, 2001, 50(7): 813-864.



龚之麟(2000-),男,上海人,硕士研究生,2023年于东北师范大学获得学士学位,主要从事光与物质相互作用的研究。

E-mail: gongzhilin23@mails.ucas.ac.cn



辛星(1991-),女,吉林白山人,博士,讲师,2019年于中国科学院金属研究所获得博士学位,主要从事二维材料的制备及其光电性能的研究。

E-mail: xinx902@nenu.edu.cn



单雨薇(1992-),女,山西长治人,博士,副研究员,2019年于复旦大学获得博士学位,主要从事表界面的非线性光学以及新型材料中的非线性光学研究。

E-mail: yuweis@ciomp.ac.cn



程晋罗(1980-),男,安徽淮南人,博士,研究员,2007年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事光与物质相互作用的研究。

E-mail: jlcheng@ciomp.ac.cn