

飞秒激光制备的银纳米花结构及其表面增强拉曼散射效应

何 敏 戴 晔 余光军 武国睿 卞华栋 金钻明 王立华

(上海大学理学院物理系, 上海 200444)

摘要 通过聚焦后的 1 kHz 飞秒激光直接辐照玻璃衬底上的金属银膜,使得辐照区域形成了织网状的纳米花结构。通过调节入射飞秒激光脉冲的能量、脉冲数目、辐照距离和能量密度等参数来研究纳米花结构的形成条件和机理,结果表明这种银膜表面结构形成的原因可能是由于飞秒激光辐照引起的薄膜烧蚀和随后的熔体凝固等效应共同作用的结果。此外,由于飞秒入射光场与银膜表面的局域等离子波会形成干涉叠加,从而有可能在金属熔体区域造成织网状纳米结构的出现。进一步的实验发现这种制得的银纳米花结构经过若丹明染料分子溶液浸泡后,具有明显的拉曼增强散射效应。

关键词 银纳米花;表面增强拉曼散射;飞秒激光;银膜

中图分类号 O439 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.s106005

Silver Nanoflower Fabricated by Femtosecond Laser Pulses and Its SERS Effect

He Min Dai Ye Yu Guangjun Wu Guorui Bian Huadong
Jin Zuanming Wang Lihua

(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract A nanoflower structure is fabricated on the silver film by a focused 1 kHz femtosecond laser irradiation. By controlling the laser irradiation parameters such as pulse energy, number of pulses and out-of-focus distance, a series of silver nanostructures with respective characteristics are produced. According to the optics and scanning electron microscope (SEM) observations, the formation process of silver nanoflower should be due to the combination of femtosecond laser ablation and successively solidified flow dynamics in molten material. Besides, a possible interference modulation between the incident light field and the induced surface plasmon wave also can be responsible for the formation of silver nanoflower. In the application, the irradiated silver film showed strong surface enhanced Raman scattering (SERS) effect after soaked in R6G solution.

Key words silver nanoflower; surface enhanced Raman scattering (SERS); femtosecond laser; metal film

OCIS codes 190.7110; 240.6695; 310.1860; 310.6628

1 引 言

纳米花结构是近年来研究较广泛和深入的一个纳米学领域^[1~6]。纳米花结构以其疏水性、光催化性能和太阳能保温性能等特殊的表面材料特性,吸引了

众多关注的目光。它在防水材料、太阳能面板等方面都有巨大的应用前景。目前世界上已制备出来的纳米花形状千姿百态,种类有几百种。纳米花的材料也多种多样,如氧化物纳米花、硫化物纳米花、金属与碳

收稿日期: 2011-08-01; 收到修改稿日期: 2011-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(60908007)和上海市重点学科项目(S30105)资助课题。

作者简介: 何 敏(1986—),女,硕士研究生,主要从事飞秒激光制备 SERS 衬底方面的研究。

E-mail: colorfulangel@163.com

导师简介: 戴 晔(1980—),男,博士,主要从事飞秒激光与凝聚态物质相互作用等方面的研究。

E-mail: yedai@shu.edu.cn(通信联系人)

材料纳米花,硅化物、半导体材料与无机化合物纳米花,以及生物与有机物纳米花等。纳米花的制备多是使用某种物质颗粒作为“种子”,然后将“种子”置于气体或液体中,加热气体或液体,利用凝结吸附作用在“种子”周围生长纳米结构的方法^[4~6]。

飞秒激光具有超高峰值功率、超短脉冲长度等特点,使得飞秒激光在材料微加工领域具有其独特的优势,近些年来关于飞秒激光在材料表面或者内部诱导功能性微结构的研究十分活跃^[7~20]。目前在多种介质或者金属上已经制备得到了多种纳米结构,如纳米孔洞^[9]、纳米光栅^[10]和纳米针尖^[11]等。特别是把飞秒激光作用于金属材料时,由于金属具有均质性和晶格结构相对较规则等特点,因此通过精确调节飞秒激光的功率、脉冲数和偏振方向等参数以操控辐照区域的材料烧蚀速率和熔融固化过程,从而得到微纳尺度的金属微结构,实现特征纳米结构的一步制备^[12~20]。

本文使用 1 kHz 飞秒激光经显微物镜聚焦后直接辐照玻璃衬底上的银膜,通过变化飞秒激光的功率、脉冲数、辐照距离等辐照参数,在薄膜的辐照区域得到了织网状的纳米花等不同的纳米结构。通过分析飞秒激光诱导银膜纳米结构的形成过程,推测该结构是由于飞秒激光诱导的气泡成核和随后形成的纳米熔体固化共同作用的结果。由于该纳米花结构中包含有银纳米凸起和银纳米颗粒,进一步研究了纳米花结构的表面增强拉曼散射(SERS)效果,实验表明它对于若丹明 R6G 分子具有很好的拉曼增强散射效应,其增强因子约为 10^5 ,因此该纳米花结构可作为良好的表面增强拉曼散射衬底材料。

2 实 验

使用磁控溅射(JGP-450a, SKY Technology Development Co., Ltd)的方法在普通硼酸盐玻璃片上镀得厚度约为 200 nm 的银膜,使用的银靶材纯度为 99.99%,磁控溅射时间为 20 min。一个可再生放大的自锁模掺钛蓝宝石激光器(Spitfire, Spectra-Physics Co.)发出脉宽为 120 fs,波长 800 nm,重复频率为 1 kHz 的高斯脉冲序列。飞秒激光脉冲依次经过可调中性密度衰减片、电子快门,然后经 20 倍显微物镜(数值孔径为 0.3)聚焦到银膜表面。使用一个电脑控制的 XYZ 方向可移动平台来调节飞秒激光脉冲辐照银膜的位置以及激光焦点距离银膜表面的距离,中性密度衰减片和电子快门分别用来控制飞秒激光的功率和脉冲数目。用光

学显微镜(Nikon 80I)和扫描电子显微镜(JSM-6700F)来观察激光辐照点的形貌。

飞秒激光辐照完银膜样品后,将样品浸泡于浓度为 10^{-7} mol/L 的若丹明(R6G)去离子水溶液中静置 30 min。同时为了稳定样品表面对若丹明(R6G)分子的吸收,在溶液中添加了浓度为 10^{-3} mol/L 的 NaCl 溶液。作为对照样品,一个未被飞秒激光辐照过的银膜样品被浸泡在浓度为 10^{-3} mol/L 的若丹明(R6G)去离子水溶液中静置 30 min,溶液中同样添加了 10^{-3} mol/L 的 NaCl。浸泡完后分别垂直取出两个样品,待样品自然晾干后,用激发光波长为 514 nm 的显微拉曼光谱仪(Renishaw Invia)对两个样品分别进行拉曼光谱测试。

3 实验结果及分析

图 1 显示了不同辐照距离和不同数目的飞秒脉冲辐照银膜表面后辐照区域的光学照片,其中单个飞秒脉冲的能量为 $7.5 \mu\text{J}$,从左至右脉冲数依次为 2, 5, 10, 50, 100;从上至下,离焦距离分别为 0, 20, 40, 60, 80, 100 和 $120 \mu\text{m}$ 。发现辐照区域的颜色明显变深,说明辐照区域的表面形貌比较粗糙,导致薄膜表面的漫反射增强或者照明光被强烈吸收;此外,一些辐照点表面的薄膜被完全烧蚀,使得玻璃衬底裸露出来。为了进一步观测辐照区域的微观结构,选取一系列点用扫描电镜进行观测,如图 2 所示。

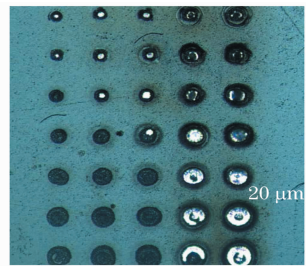


图 1 飞秒激光辐照银膜后的光学显微镜照片

Fig. 1 Optical picture of the silver film after 1 kHz femtosecond laser irradiation

当脉冲能量为 $7.5 \mu\text{J}$ 时,随着激光能量密度的变化,银膜表面出现了如下五种典型的形貌结构(图 2):(a)当飞秒激光脉冲数为 10,离焦距离为 $80 \mu\text{m}$,脉冲能量密度为 1.93 J/cm^2 时,飞秒激光银膜辐照点处产生了织网状的纳米花结构,放大后观察会发现织网上端有一些纳米小颗粒,而且织网的中心部分结构比周围稀疏,这种结构应该这是由于飞秒激光脉冲能量的高斯分布造成的。飞秒激光脉冲中心部分有着最高的温度,因此脉冲中心辐照区域

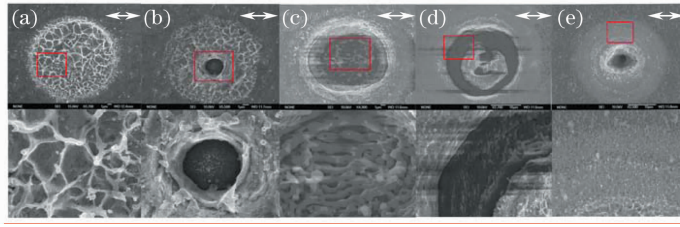


图 2 飞秒激光辐照银膜形成的五种纳米结构扫描电镜照片及局部放大图。(a) $N=10$, $d=80 \mu\text{m}$; (b) $N=2$, $d=20 \mu\text{m}$;

(c) $N=50$, $d=60 \mu\text{m}$; (d) $N=100$, $d=120 \mu\text{m}$; (e) $N=100$, $d=0 \mu\text{m}$ 。图中箭头方向代表入射激光的偏振方向

Fig. 2 SEM pictures of the irradiated silver film. (a) $N=10$, $d=80 \mu\text{m}$; (b) $N=2$, $d=20 \mu\text{m}$; (c) $N=50$, $d=60 \mu\text{m}$;

(d) $N=100$, $d=120 \mu\text{m}$; (e) $N=100$, $d=0 \mu\text{m}$. Direction of arrows shows the polarization direction of the incident laser

的银膜有着最大的熔融扩张速度,当融化的银膜冷却收缩时,中心部分形成的空缺也越大。后续而来的飞秒激光脉冲给银膜表面带来累积的熔融冷却作用,使得银膜表面的纳米织网和纳米颗粒凸起的密度增加,进而逐渐在银膜表面形成比较均匀的织网状结构;(b) 当飞秒脉冲数为 2,激光离焦距离减小到 $20 \mu\text{m}$,激光能量密度增大到 4.71 J/cm^2 时,飞秒激光会烧蚀穿透脉冲中心位置的银膜,形成一个火山口状的微结构孔洞,银膜下面的玻璃尚完好无损;(c) 当飞秒激光脉冲数为 50,离焦距离为 $60 \mu\text{m}$,脉冲能量密度为 2.32 J/cm^2 时,飞秒激光脉冲烧蚀穿透银膜后,进而辐照到银膜下方的玻璃衬底,在玻璃中形成了与飞秒激光偏振方向一致的条柱,虽然这种条件下脉冲能量密度没有(b)中的高,但是由于辐照脉冲数目的增加,使得衬底玻璃受到飞秒激光诱导的等离子体冲击波的反复冲击,进而形成熔融分层结构,且这些条纹的间距大都在微米量级,远远大于入射激光的波长,因此这种条纹状结构可能与玻璃的烧蚀、熔融、固化过程有关,而与入射激光偏振方向无关;(d) 当飞秒激光脉冲数为 100,离焦距离增大到 $120 \mu\text{m}$,激光能量密度为 2.48 J/cm^2 时,激光脉冲辐照区域出现了银膜与玻璃交替分布的环状结构。这是因为飞秒激光脉冲离焦距离过远,产生了菲涅耳衍射效应,激光脉冲能量不再符合高斯分布,因此银膜上激光辐照区域会出现如图所示的环状结构。放大后观察会发现,银膜的环形区域有纳米花结构,玻璃环中有沿与飞秒激光偏振方向垂直分布的周期约为 260 nm 的纳米光栅;(e) 当飞秒激光脉冲数为 100,离焦距离为 $0 \mu\text{m}$,激光脉冲功率密度为 3.6 J/cm^2 时,激光脉冲烧蚀穿透银膜在玻璃上形成很深的孔洞,并且会在孔洞周围形成由纳米颗粒组成的环状结构,放大后观察发现环状结构中的银纳米颗粒大致沿与飞秒激光的偏

振方向垂直的方向排列。不少研究小组报道了很多关于使用单光束飞秒激光在金属、半导体、电解质中形成周期条纹的现象,所给出的原理解释是入射飞秒激光光波和飞秒激光诱导的介质表面等离子体波发生干涉,从而使得等离子体冷却固化后在介质表面形成了纳米级的周期条纹^[14~20]。这里我们推测在本实验中,没有在银膜表面形成清晰的周期光栅条纹的原因可能是银膜太薄。另外,飞秒激光脉冲数不足以及银具有的高热传导率也是导致纳米光栅没有在银膜上形成的潜在原因^[12]。因此认为形成银纳米光栅的条件应该是在低激光脉冲功率密度下进行多脉冲数的辐照。

对银膜表面形成的织网状纳米花结构进行了系统的研究。通过变化飞秒激光的各个参数,研究了织网结构的变化规律。图 3(a)~(e)中,固定飞秒激光能量为 $6 \mu\text{J}$,脉冲数为 2 不变。通过增大飞秒激光离焦距离 d 的方法,逐渐增大了银膜上激光辐照点的面积,因此激光脉冲能量密度 F 逐渐减小。通过 SEM 照片可见,辐照点处的织网状纳米结构随着离焦距离 d 的增大而越来越密,面积也越来越大。不过需要注意的是,如果离焦距离 d 过大,飞秒激光辐照点处则会因菲涅耳衍射现象的出现而形成圆环状结构。图 3(f)~(j)中,固定飞秒激光脉冲数为 2,离焦距离 d 为 $60 \mu\text{m}$ 不变,逐渐增大入射激光的能量。结果发现产生的织网状结构越来越明显,密度越来越稀疏,这可能是由于更高的人射激光能量让银膜熔融扩张更加剧烈,冷却收缩之后便形成更加稀疏明显的织网。在图 3(k)~(o)中,固定飞秒激光能量为 $1 \mu\text{J}$,离焦距离 d 为 $10 \mu\text{m}$,脉冲数由 1 逐个增加。单个飞秒激光脉冲辐照银膜后,银膜表面形成了很稀疏的冠状网结构,脉冲数增加后由于多脉冲累积效应,织网结构逐渐变得密集均匀。

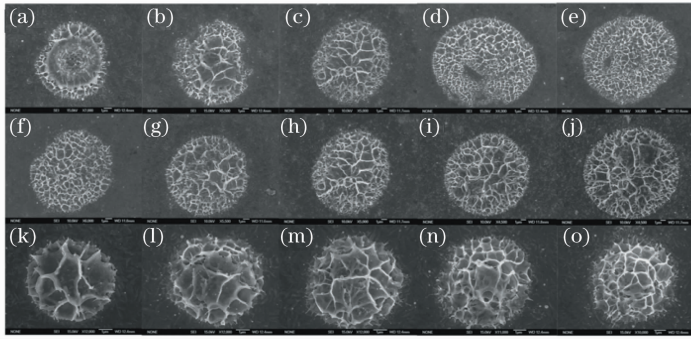


图 3 织网状银纳米花结构随飞秒激光脉冲不同参数变化的变化趋势。(a)~(e)中, $E=3 \mu\text{J}$, $N=2$, $d=0, 20, 40, 60, 80 \mu\text{m}$; (f)~(j) 中, $d=60 \mu\text{m}$, $N=2$, $E=1, 2, 3, 5, 7.5 \mu\text{J}$; (k)~(o) 中, $E=1 \mu\text{J}$, $d=10 \mu\text{m}$, $N=1, 2, 3, 4, 5$

Fig. 2 Dependencies of the silver nanoflower structure on the femtosecond laser irradiation parameters. (a)~(e) $E=3 \mu\text{J}$, $N=2$, $d=0, 20, 40, 60, 80 \mu\text{m}$; (f)~(j) $d=60 \mu\text{m}$, $N=2$, $E=1, 2, 3, 5, 7.5 \mu\text{J}$; (k)~(o) $E=1 \mu\text{J}$, $d=10 \mu\text{m}$, $N=1, 2, 3, 4, 5$

关于织网状纳米结构的形成, 一个普遍接受的机理解释是: 当飞秒激光入射到金属薄膜表面时, 由于薄膜表面存在缺陷, 激光辐照在这些缺陷位置后容易形成纳米尺度的熔体^[11~13], 并且在这一过程中, 激光脉冲能量的不均匀分布同样会帮助定位这些纳米熔体。如果这些纳米尺度的熔体又被加热产生快速的体积膨胀, 一个明显的沸腾效应将会出现, 这个过程伴随着很多气泡的爆裂, 最后在激光辐照区域处留下大量类似于火山坑状的结构, 这些结构交织混杂在一起, 形成了有很多纳米空洞和凸起的粗糙表面结构。这一假设基本符合上述的实验结果, 飞秒激光辐照点中心形成的孔洞明显比周围大, 因为中心更高的激光脉冲功率密度带来了更高的温度, 产生了更大的气泡。此外, 另一个可能的机理解释是, 入射飞秒激光光波和银膜表面的等离体波 (SPW) 之间的空间调制^[19~22]。在这一概念中, 金属薄膜中的缺陷结构被认为是表面等离子“热点源”并会发出表面等离体波。这些 SPW 波在金属和电介质的界面上会以电磁波的方式传播, 并且当两束传播方向相反的 SPW 波相遇时会发生干涉。这样的空间调制增加了相干叠加的局域载流子的密度。一旦入射光场和局部的载流子通过强共振吸收而耦合, 在激光辐照区域将会出现被调制的能量分布, 这个结果也等于是改变了飞秒激光强度的空间分布。除了以上的两个机理解释, 多个脉冲造成的累积烧蚀效应和金属银膜的厚度也可能一定程度上影响了形成的纳米花结构的尺寸和形态。下一步计划采用超快时间分辨成像技术来弄清楚这种纳米结构复杂的凝固过程^[23]。

由于 SEM 观察发现银织网状纳米花具有由凸起和颗粒构成的粗糙银膜表面结构, 所以决定检验

一下辐照区域的表面增强拉曼散射效应。对样品进行拉曼光谱检测时, 为了避免拉曼光谱仪的激发光过强导致出现光致漂白作用, 将激发光的功率调低至 1 mW。同时, 还准备了一块未经飞秒激光辐照的银膜样品进行对比测量, 发现织网状结构银膜样品的拉曼光谱中, 若丹明 (R6G) 分子的典型峰更加明显, 且光谱强度远远高于对比样品的拉曼光谱强度, 如图 4 所示。根据公式^[24] $f_E = (I_{RS}^{ENH}/I_{RS}^{REF}) \times (C^{REF}/C^{ENH})$ 算出其拉曼增强因子 (f_E), 其中 I_{RS}^{ENH} 和 I_{RS}^{REF} 分别是织网状纳米花样品和对比样品的拉曼信号强度, C^{ENH} and C^{REF} 分别是织网状纳米花样品和对比样品浸泡的 R6G 溶液的浓度, 其中对比样品浸泡的若丹明 (R6G) 溶液浓度为 10^{-3} mol/L , 银纳米花样品浸泡的若丹明 (R6G) 溶液浓度为 10^{-7} mol/L 。经过计算得知在拉曼峰 1361, 1501 和 1646 cm^{-1} 处, 银织网状纳米花结构的 f_E 分别为 4.6×10^5 , 4.7×10^5 和 4.1×10^5 , 因此银织网状纳米花样品的拉曼增强因子约为 10^5 , 说明银织网状纳

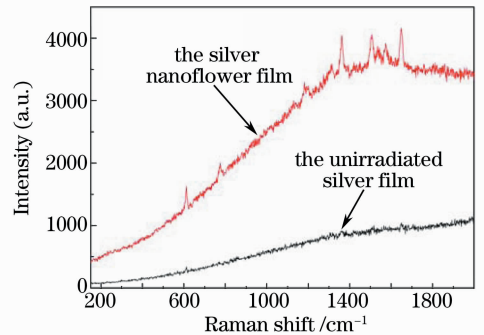


图 4 未被飞秒激光辐照过的银膜样品和飞秒激光辐照制备的银织网状纳米花样品的拉曼光谱曲线

Fig. 4 SERS signals of the irradiated silver film and the unirradiated sample

米花结构具有很好的表面增强拉曼散射效果。因此认为飞秒激光直写制备银织网状纳米花的技术为 SERS 衬底的制作提供了一种新的方法。

4 结 论

通过飞秒激光直接辐照银膜的方法,在银膜表面制得了包括织网状纳米花在内的几种不同的表面微纳结构。经过系统研究飞秒激光的能量、脉冲数和离焦距离等参数的变化对于银纳米花结构的影响后,认为银织网状纳米花结构的出现是飞秒激光辐照导致银膜烧蚀后引起的沸腾效应与随之的熔体固化过程共同作用的结果。此外,飞秒入射光场与在银膜表面诱导的表面等离子体波干涉会促进辐照区域形成织网状的结构。对这种织网状纳米花结构进行了拉曼光谱检测,发现织网状纳米花样品有很强的拉曼共振增强散射效应,其对于若丹明分子的拉曼增强因子约为 10^5 ,表明该种银纳米结构可以作为很好的 SERS 衬底。这种飞秒激光直写制备银织网状纳米花结构的技术,丰富了纳米花家族的成员,为纳米花结构的制备提供了一种新的简便快捷方法,同时也为银 SERS 衬底的制作提供了一种新的方法。

参 考 文 献

- 1 B. I. Kharisov. A review for synthesis of nanoflowers[J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2008, **2**(3): 190~200
- 2 J. M. Wu, B. Huang, M. Wang *et al.*. Titania nanoflowers with high photocatalytic activity[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(8): 2660~2663
- 3 X. D. Guo, Q. Z. Zhao, R. X. Li *et al.*. Synthesis of ZnO nanoflowers and their wettabilities and photocatalytic properties[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(17): 18401~18406
- 4 A. C. Chen, X. S. Peng, K. Koczur *et al.*. Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers[J]. *Chem. Commun.*, 2004, **17**: 1964~1965
- 5 L. S. Zhong, J. S. Hu, H. P. Liang *et al.*. Self-assembled 3D flowerlike ironoxide nanostructures and their application in water treatment[J]. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(18): 2426~2431
- 6 Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg. MoS₂ nanoflowers and their field-emission properties[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(12): 1962~1964
- 7 E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang *et al.*. Three-dimensional optical storage inside transparent materials[J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(24): 2023~2025
- 8 K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto *et al.*. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser[J]. *Opt. Lett.*,

- 1996, **21**(21): 1729~1731
- 9 B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte *et al.*. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids[J]. *Appl. Phys. A*, 1996, **63**(2): 109~135
- 10 Q. Z. Zhao, S. Malzer, L. J. Wang. Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses[J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(13): 1932~1934
- 11 J. Bonse, S. Baudach, J. Kruger *et al.*. Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology[J]. *Appl. Phys. A*, 2002, **74**(1): 19~25
- 12 A. Y. Vorobyev, C. L. Guo. Enhanced energy coupling in femtosecond laser-metal interactions at high intensities[J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(26): 13113~13119
- 13 J. Koch, F. Korte, T. Bauer *et al.*. Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics[J]. *Appl. Phys. A*, 2005, **81**(2): 325~328
- 14 Han Zehua, Zhou Changhe, Dai Engwen. Microripple structures induced by femtosecond laser pulses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(5): 715~718
韩泽华, 周常河, 戴恩文. 飞秒激光诱导波纹状微突起结构[J]. *中国激光*, 2007, **34**(5): 715~718
- 15 A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, C. L. Guo. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(3): 034903
- 16 J. Bonse, M. Munz, H. Sturm. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(1): 013538
- 17 T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang *et al.*. Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(12): 125429
- 18 Wu Xiaojun, Jia Tianqing, Zhao Fuli *et al.*. Fabrication of nanostructures on 6H-SiC crystal induced by femtosecond laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 105~110
吴晓君, 贾天卿, 赵福利 等. 飞秒激光在 6H-SiC 晶体表面制备纳米微结构[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 105~110
- 19 K. Katayama, H. Yonekubo, T. Sawada. Formation of ring patterns surrounded by ripples by single-shot laser irradiation with ultrashort pulse width at the solid/liquid interface[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(24): 4244~4246
- 20 M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng *et al.*. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser[J]. *ACS Nano*, 2009, **9**(12): 4062~4070
- 21 Z. Liu, Q. Wei, X. Zhang. Surface plasmon interference nanolithography[J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(5): 957~961
- 22 A. Kubo, K. Onda, H. Peter *et al.*. Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nano-structured silver film[J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(6): 1123~1127
- 23 T. Y. Hwang, A. Y. Vorobyev, C. L. Guo. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced nanostructure formation on metals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(12): 123111
- 24 J. B. Jackson, N. J. Halas. Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2004, **101**(52): 17930~17935