

# 紫外-可见光还原控制银纳米周期结构与形貌及其在表面增强拉曼散射中的应用

白 石 周伟平 马 颖 侯婷琇 石晓敏 李双浩 陈 涛 胡安明

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

**摘要** 光还原特别是激光还原金属离子制备纳米结构作为一种化学成分纯净和工艺可控性高的微纳制造手段,已经得到了广泛的研究与应用。目前,该方法加工出的金属结构已应用于光谱检测、生物荧光成像、三维微纳结构制造等领域。针对当前基于双(多)光子吸收效应直写技术无法解决的加工效率低等问题,采用紫外纳秒激光双光束干涉法,提出了一步原位光还原银离子的制造方法。结合紫外和可见光辐照还原银离子,成功制备出大面积具有不同表面形貌的纳米级周期的光栅结构。详细讨论了激光还原时间、银离子浓度、不同波长光辐照等条件对光还原的影响,对双束光干涉以及光还原机制进行了分析。另一方面,银离子还原后形成的结构是由大量的尺寸为几十纳米的颗粒构成,排列紧密,因而具有显著的表面增强拉曼效应。对萘普生分子进行检测后,证实了该纳米结构具有较优的表面增强效果。

**关键词** 激光干涉; 周期结构; 光还原; 纳米颗粒; 表面增强拉曼

中图分类号 TN24 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0303013

## Ag Periodic Nanostructures and Morphology Controlled by Ultraviolet-Visual Photoreduction for Surface-Enhanced Raman Scattering

Bai Shi Zhou Weiping Ma Ying Hou Tingxiu Shi Xiaomin

Li Shuanghao Chen Tao Hu Anming

*Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

**Abstract** Photoreduction, especially laser-reduction, is a clean and controllable micro- and nano-fabrication method which has been applied in the field of spectroscopy, fluorescent imaging and three dimensional (3D) fabrication. The *in situ* reduction of  $\text{Ag}^+$  with ultraviolet nanosecond laser lithography is focused, which is much time-effective compared with two(multi)-photon absorption reduction. Combined with ultraviolet and visible light reduction, different sub-micron gratings with large area and different surface morphology are fabricated. The reduction mechanism based on the roles of laser reduction time is discussed,  $\text{Ag}^+$  concentration and light wavelength. The gratings compose of a large number of close-packed Ag nanoparticles which are of importance for surface-enhanced Raman scattering. The performance of surface-enhanced Raman scattering is demonstrated by tracing naproxen.

**Key words** laser interference; periodic structure; photoreduction; nanoparticle; surface-enhanced Raman scattering

**OCIS codes** 140.3390; 240.6695; 300.6450

收稿日期: 2014-08-07; 收到修改稿日期: 2014-11-16

基金项目: 北京市自然科学基金(KZ20141000500)

作者简介: 白石(1989—),男,博士研究生,主要从事激光干涉加工方面的研究。E-mail: baishi@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 胡安明(1968—),男,教授,博士生导师,主要从事超快激光加工与制造等方面的研究。

E-mail: anminghu@bjut.edu.cn(通信联系人)

## 1 引言

光还原金属离子制备金属纳米颗粒与结构由于其工艺中无需掺杂过多化学试剂而备受纳米技术研究者的青睐<sup>[1]</sup>。早在20世纪,研究者们就已经开始研究采用紫外光还原溶液中的银离子,并将还原后的银胶体应用于表面增强拉曼<sup>[2]</sup>。由于激光所具有的高功率,较好的方向性以及较易实现在亚微米尺度下的金属还原等特点,因而目前光还原的研究工作更多集中于激光还原。光还原的另一优势是金属离子的基体选择范围较大:在溶液内直接还原可以制备金属纳米颗粒胶体,通过对激光的辐照时间与功率的选择,即实现对还原出的金属颗粒的大小进行调控<sup>[3]</sup>;在硅或玻璃表面进行金属离子还原可形成平面或曲面二维(2D)图案,其中单点的还原直径最小尺寸低至20 nm,单线的还原也可实现宽度为80 nm的线还原<sup>[4-5]</sup>。在聚合物中进行还原可以在聚合物内部形成立体三维(3D)结构,3D结构的分辨尺寸可达到百纳米级<sup>[6]</sup>。但无论2D或者3D结构的加工,均需要精确控制光斑位置,以及需要还原光的高功率和低热效应,因而当前通常采用飞秒激光(多光子效应)直写的方法进行金属离子的还原<sup>[7]</sup>。但是,激光直写方法加工效率较低,尤其不适用于大面积、周期性结构的加工。激光干涉加工方法则能在某些程度上有效地解决这一问题,如Kaneko等<sup>[8]</sup>在聚合物中采用飞秒干涉光实现了金光栅的制作,分析了光功率对光栅尺寸的影响。当前,对多光束干涉方法进行光还原的研究和对于干涉光所能加工的尺寸控制以及周期图形的研究较少。另一方面,相对于需要较高实验条件的飞秒激光来说,采用成本较低的纳秒脉冲激光进行干涉光还原加工非常具有吸引力,本文针对这一问题进行了相关实验与分析,证实了采用纳秒激光在聚合物中可实现周期结构的制作。

1974年,英国科学家在粗糙的银电极表面上发现表面增强拉曼现象后<sup>[9]</sup>,各国科学家对于此现象进行了深刻而广泛的研究。21世纪初,研究者发现当两个纳米球相距仅为几个纳米时将在此区域里产生极高的电磁场增强,即所谓“热点”,在此范围内甚至可以实现单分子水平的拉曼检测<sup>[10]</sup>。这一增强主要与纳米颗粒表面产生的局域等离子体增强有关,而局域等离子体增强则与纳米颗粒的材料、尺寸、形状以及排列方式有着很大关系,因此对纳米颗粒形貌与排列进行控制就显得尤为重要<sup>[11-12]</sup>。在各种加工方法中,激光制造表面增强拉曼衬底已成为一种被广泛应用的技术手段<sup>[13-15]</sup>。本文采用紫外可见光还原的方法,以激光还原出的银纳米颗粒为生长模板,制作出不同表面形貌的周期结构。对萘普生药物分子进行表面增强拉曼的检测后,增强系数可达到 $10^4$ 以上。

## 2 实验方法与设备

### 2.1 银薄膜制备

硝酸银(质量分数为99%+,下同),柠檬酸三钠(99%+),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30和K90, 99%+),乙醇(99%+),购自天津福晨化学试剂厂。萘普生(99%+)购自阿达玛斯。首先将0.25 g PVP (K30)溶于10 ml乙醇,0.4 g硝酸银(3.8%)溶于2 ml去离子水中,再将二者于暗室中混合搅拌30 min。另将1 g PVP (K90)溶于40 ml乙醇中,0.2 g (1.9%),0.4 g(3.8%),0.6 g(5.6%)和0.8 g(7.3%)硝酸银分别溶于2 ml去离子水中,均与PVP乙醇10 ml溶液混合,暗室搅拌30 min。将混合溶液旋涂在硅或者玻璃衬底上,转速为1500 r/min,时间为30 s。之后将涂覆后的基底置于100 °C下加热10 min形成薄膜。

### 2.2 纳秒激光还原

激光光源为三倍频固体激光器,光源波长为355 nm,脉宽为5 ns,重复频率为10 Hz,激光能量密度为 $480 \text{ mJ/cm}^2$ ,光干涉周期为600 nm,激光光路设置如图1所示,并可参看文献[16]。对于PVP(K30)配置的样品

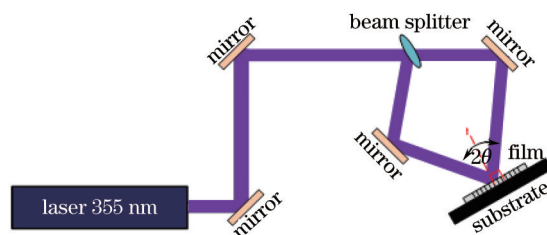


图1 紫外纳秒激光干涉光路系统

Fig.1 Ultraviolet nanosecond laser interference lithography system

均经过激光还原 1 min;对于 PVP(K90)配置的样品,分别经过激光还原 1、2、3、4 min。还原后,样品依次经过乙醇和去离子水冲洗。

### 2.3 光辐照还原

425 mg 硝酸银和 36.8 mg 柠檬酸钠溶于 250 ml 去离子水中,将经过激光还原后的样品放入玻璃容器中,加入 5 ml 前述硝酸银和柠檬酸钠混合溶液。之后采用三种不同波长的发光二极管(LED)光进行还原。LED 光源从北京锦坤科技有限公司订制,每个灯珠由 9 个 LED 发光芯片构成。样品距光源距离为 90 mm,光斑直径为 45 mm。中心波长为 365 nm 的紫外光功率密度为  $46 \text{ mW/cm}^2$ ,中心波长为 550 nm 的绿光功率密度为  $55 \text{ mW/cm}^2$ ,中心波长为 615 nm 的红光功率密度为  $500 \text{ mW/cm}^2$ 。经过光还原后样品用去离子水冲洗。

### 2.4 拉曼测试

将各个还原后的样品置于样品台,将配好的萘普生( $10^{-4} \text{ mol/L}$ )溶液吸取 0.005 mL,滴在样品上。拉曼系统为英国 Renishaw 公司的 inVia-Reflex。激发波长为 532 nm,功率为 0.5 mW,积分响应时间为 10 s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 激光还原银纳米周期结构

图 2 为经不同时间激光还原后,形成的光栅结构的扫描电子显微镜(SEM)图,使用的扫描电镜型号为 Hitachi S-4800,图 2(d)为条纹宽度和还原后颗粒尺寸的统计。

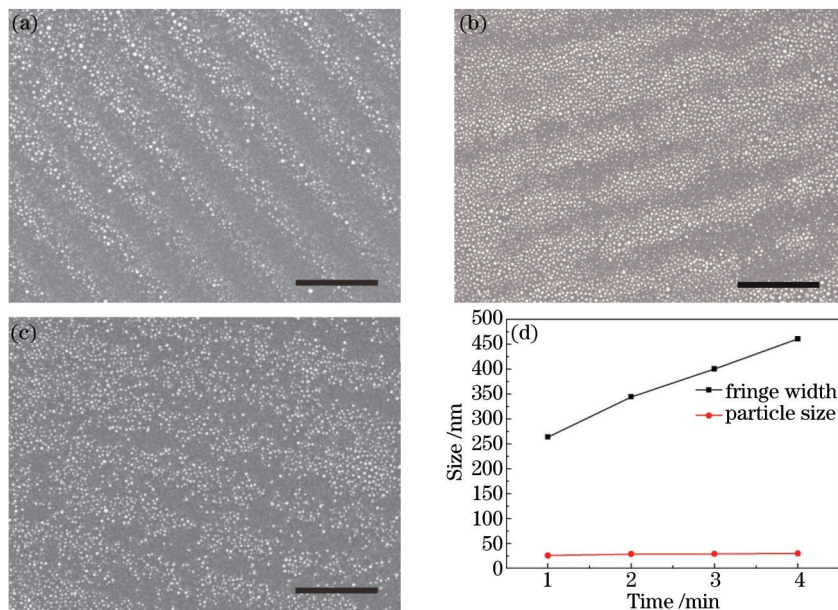


图 2 银离子经不同时间激光还原后的扫描电镜图(图中标尺为  $1 \mu\text{m}$ )。(a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min; (d) 激光还原时间与条纹宽度、粒径关系图

Fig.2 SEM images of Ag structure reduced by laser with different reduction time (scale bar is  $1 \mu\text{m}$ ). (a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min; (d) relationship between reduction time and grating size

经过紫外激光还原 30 s 后,在 PVP 基体中即出现光栅结构。经 1 min 后,在基片上出现清晰的光栅结构[图 2(a)]。由于银离子在旋涂时分布的差异性与光斑能量分布的不均匀性,因此构成的条纹宽度稍有不同,形成的纳米颗粒粒径也稍有差异。从 SEM 图中可发现,构成光栅的各个条纹是由大量纳米球形颗粒构成,纳米球的尺寸大约为 26 nm,尺寸分布较均匀。这些纳米球并没有紧密贴在一起,且没有发现各球形颗粒发生激光加热后熔合的现象<sup>[17]</sup>。纳米球之间的距离大约为 30 nm,基本和纳米球的尺寸相当。由图 2(d)所示的不同时间下纳米球尺寸的变化曲线看出,即使延长激光还原时间,纳米球的大小并没有明显增长,激光还原 4 min 时纳米球的平均尺寸也仅 29 nm,比还原 1 min 时只增长了 3 nm。同时,此时依旧没有产生纳米球熔合为大颗粒的现象[图 2(c)]。分析产生这一现象的主要原因是 PVP 在激光还原时起到稳定剂和固定剂的作用<sup>[18]</sup>,PVP 一方面可以吸收激光的能量促进银离子的还原;另一方面,由于 PVP 填充在纳米颗粒间使得还原出的

银纳米核被分开,这就在激光还原过程中限制了银纳米颗粒尺寸的增长,并且抑制了长大后纳米颗粒之间发生熔合。用乙醇和去离子水将剩余在银纳米球间和聚合物基体中的PVP清洗掉后,在纳米球间留下较大空隙。

观察光栅结构中条纹宽度的变化可以发现,随着激光还原时间的延长,条纹宽度逐渐变大。激光还原3 min时光栅结构基本消失,4 min后光栅结构完全消失,此时在SEM下观察到的仅为在基板上平铺的一层纳米球。由于激光的干涉条纹未发生变化,因此考虑条纹宽度的变化主要是由薄膜吸收激光能量逐渐增加所致。如前述PVP在还原过程中会吸收激光能量促进银离子的还原,同时其也起到了热传导的作用。热量从激光亮条纹还原处向两边扩散,促使两侧银离子的还原与成核。另一方面,还原出的银纳米球在接受激光照射时也会发生光的散射,散射光向条纹的周围传播,也造成条纹两侧银离子的还原<sup>[19]</sup>。

图3所示为不同银离子浓度下,经激光还原1 min后形成的光栅结构。同前所述,光栅条纹由未熔合连接的纳米球颗粒构成,颗粒尺寸变化不大(29~31 nm),之前已分析PVP对此现象的作用。在0.2 g硝酸银条件下,条纹虽已形成,但是由于银离子浓度较低,形成的光栅结构并不完整。同时,在较低的银离子浓度下,还原出的银核分布也必然不均匀,因此光栅条纹有断裂,粗细不一。在0.4 g硝酸银条件下,光栅结构已较为完整,随着银离子的量继续增加,条纹逐渐变宽。当硝酸银量超过0.8 g时,由于还原出的条纹过宽,光栅结构消失。条纹变宽的原因是由于银离子的浓度增加,当受热或散射光辐照后,在条纹两侧形成银纳米核的机会增加,形成纳米核后纳米颗粒将会迅速增长,直至受PVP的抑制后停止。

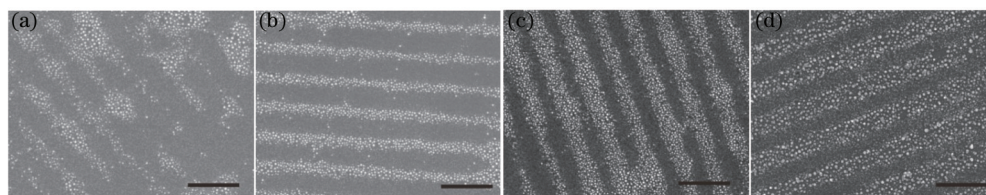


图3 聚合物薄膜中不同质量硝酸银经激光还原后的SEM图(图中标尺为1 μm)。(a) 0.2 g; (b) 0.4 g; (c) 0.6 g; (d) 0.8 g

Fig.3 SEM images of different weights of silver nitrate reduced by laser (scale bar is 1 μm). (a) 0.2 g; (b) 0.4 g; (c) 0.6 g; (d) 0.8 g

考虑到经光还原后的周期结构衬底主要用于表面增强拉曼的检测,其对于加工精度要求相对较低。因而除了激光还原时间,银离子浓度和高聚物PVP这些对还原过程起主要作用的因素外,激光的热效应积累和纳秒脉冲加工过程中光抖动等高精度加工的问题在本文中并未讨论。

### 3.2 光辐照还原控制表面形貌

图4为365 nm波长紫外(UV)光辐照不同时间下对银离子还原后的SEM图。从SEM图中可以观察到,经365 nm光还原后,在光栅上出现了大量纳米颗粒,纳米颗粒形状为类球形<sup>[20]</sup>。从新还原出的纳米颗粒分布来看,这些纳米颗粒不但排布在条纹上,在条纹间的间隙也大量出现。原有的纳米球之间的间隙也被纳米颗粒所填充,底层纳米颗粒较上层颗粒排列的更加紧密。从还原时间来看,还原30 min时光栅结构较为清晰,随着还原时间延长条纹宽度逐渐增加,到75 min时条纹基本消失。同时,纳米颗粒也经历数量增长、粒径增大的过程。该过程基本可以分为两段:第一阶段,条纹上纳米颗粒快速增长,条纹间形成银纳米核;第二阶段,条纹上纳米颗粒增速减慢,条纹间的纳米核快速增长。经过这两个增长阶段后,光栅所在的整个平面内银纳米颗粒在尺寸上基本一致,导致光栅结构的消失。产生这种现象的原因主要是,经过激光还原后,在亮条纹处形成了银纳米颗粒,这些颗粒可以作为进一步光还原的银种。同时,由于银颗粒表面易于吸附柠檬酸钠,这使得银颗粒表面上较快发生柠檬酸钠和银离子之间的电子交换,因此相比银在溶液中成核生长,在

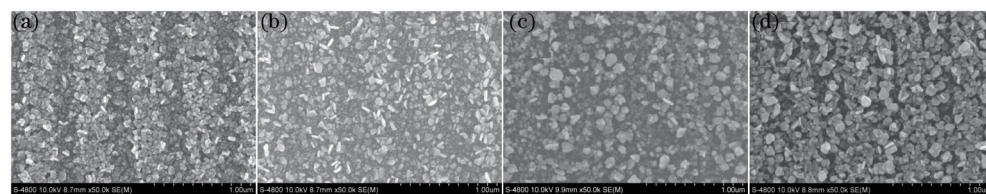


图4 银离子经不同时间365 nm紫外光还原后的扫描电镜图。(a) 30 min; (b) 45 min; (c) 60 min; (d) 90 min

Fig.4 SEM images of grating photoreduced by 365 nm UV light. (a) 30 min; (b) 40 min; (c) 60 min; (d) 90 min

第一阶段条纹上的银纳米颗粒会迅速长大。当还原时间延长后,在条纹处的银离子被大量消耗,而又没有新的银离子对该区域进行迅速的补充,因此此时条纹上的银纳米颗粒的生长速度会逐渐变缓。另一方面,在条纹间隙中的银离子浓度相对较高,同时又在第一阶段时形成部分银核,因此,此后在间隙中的银纳米颗粒将会迅速长大,直至成长为和条纹上银纳米颗粒尺寸基本一致,此即第二生长阶段。经过第二生长阶段后,光栅结构消失,之后再继续进行光还原整个平面内的银颗粒将会均一生长。

经 550 nm 绿光在不同时间还原下的 SEM 图如图 5 所示。从图中可见,经绿光还原出的银纳米颗粒形状较为复杂,多数为椭球形纳米颗粒伴有棒状纳米颗粒,有部分纳米颗粒发生熔合现象形成百纳米级的较大形状不规则的颗粒。这是由于绿光还原时,生长方向受到绿光影响而呈非均匀增长,这一结果和其他研究者的工作相一致<sup>[21]</sup>。对比图 5(a)~(d)发现,在整个银离子还原的过程中,还原过程与用紫外光时的情形不同,其初始时不但在条纹上会还原出纳米颗粒,在条纹间也会还原出纳米颗粒并将整个平面铺满。之后在条纹上还原出的纳米颗粒会逐渐增多,同时相邻的纳米颗粒互相会发生熔合现象,形成交织的网状或者较大的纳米颗粒,并向平面外生长,这就增加了条纹和间隙的对比度。因而从时间推延来看,还原时间增加时条纹的宽度反而变窄。

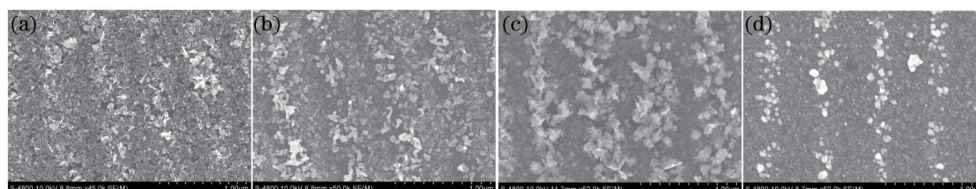


图 5 银离子经不同时间 550 nm 绿光还原后的 SEM 图。(a) 90 min; (b) 120 min; (c) 150 min; (d) 180 min

Fig.5 SEM images of grating photoreduced by 550 nm green light. (a) 90 min; (b) 120 min; (c) 150 min; (d) 180 min

图 6 为不同时间下硝酸银经 615 nm 红光还原后的 SEM 图。从图中可以看到,由激光还原的球形纳米颗粒经红光还原后生长为扇形片状结构。还原 90 min 时在条纹上已经明显出现扇形纳米片,同时在条纹间也出现少量纳米颗粒,但尺寸明显小于条纹上的颗粒尺寸[图 6(a)]。还原 120 min 后扇形片状结构明显长大构成类花状,光栅结构比之前更加明显[图 6(b)]。还原 150 min 后条纹上生长的纳米片已经占据整个条纹,相邻条纹上的纳米片已经相靠很近,但此时仍可辨识出条纹间的间隙[图 6(c)]。还原 180 min 后,整个薄膜变厚,纳米片大量按条纹向平面外生长,此时光栅结构依然存在而未消失。分析条纹的变化可知,条纹上的纳米片生长速度要快于条纹间纳米片,因此在条纹间很难形成大面积的扇形纳米片。在整个生长过程中,纳米片不断长大,当相邻条纹上的纳米片靠近后,纳米片将扭曲断裂并促使纳米片向外叠层生长。而条纹间因没有形成纳米片,所以条纹的间隙未能有颗粒进行填充,即使在较长时间的光还原下光栅依然可以辨识。从图中可以看到,纳米片是由向特定方向生长的小纳米板构成,这些纳米板多为三角形或者六边形。同时在纳米片上可发现这些纳米板并非完全熔合在一起,而是存在少许的空隙。这些空隙的大小与多少和整个纳米片的尺寸相关,越大的纳米片上就存在越多的此类空隙。

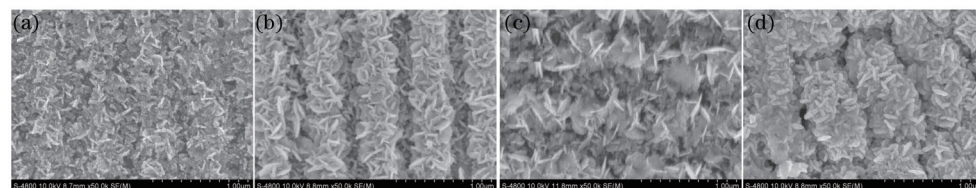


图 6 银离子经不同时间 615 nm 红光还原后的 SEM 图。(a) 90 min; (b) 120 min; (c) 150 min; (d) 180 min

Fig.6 SEM images of grating photoreduced by 615 nm red light. (a) 90 min; (b) 120 min; (c) 150 min; (d) 180 min

### 3.3 表面增强拉曼应用

经过光还原后,在光栅结构上形成了大量的纳米颗粒,这些纳米颗粒紧靠,因而可以预见此时的表面增强拉曼散射(SERS)有较好的效果<sup>[22]</sup>。对采用 365 nm 紫外光还原后的周期结构测试了表面增强拉曼光谱。被测试物质选用镇痛药物萘普生,图 7(a)为不同还原时间下相同浓度萘普生的拉曼图。从图中可以看到 1390  $\text{cm}^{-1}$  和 1579  $\text{cm}^{-1}$  拉曼位移有显著增强,两个峰为无定形碳的 G 带和 D 带。此外拉曼位移为 1178  $\text{cm}^{-1}$  萘

环中的芳-氧基伸缩信号也被显著增强。但同样由萘环产生的  $745\text{ cm}^{-1}$  拉曼位移信号增强并不显著<sup>[23]</sup>。从时间尺度上看,还原 30 min 开始拉曼信号即已经有显著增强,之后随时间的增长信号显著加强。还原 75 min 后,信号强度达到最大,之后强度不再有显著增长,过程如图 7(b)所示。还原开始时纳米颗粒逐渐增多,局域等离子体共振加强,因此拉曼信号逐渐加强。随着纳米颗粒逐渐增多,纳米颗粒逐渐相互靠近,最终在纳米颗粒间会形成“热点”。进入到“热点”区域的萘普生分子的拉曼信号将被显著激发,此时获得的拉曼强度进一步增加<sup>[24]</sup>。当还原时间超过 75 min 后,光栅结构消失,在底层的纳米颗粒将紧靠连接,同时被上层的纳米颗粒压实,因此,此时对于拉曼增强有贡献的仅为表层的纳米颗粒。此后继续进行光还原时,对于表面的纳米颗粒来说,在大范围内的分布将不再出现明显变化,因此拉曼信号强度不再增加,而趋于稳定。对还原 90 min 后得到的拉曼信号计算拉曼增强因子,选用  $1579\text{ cm}^{-1}$  拉曼位移为计算依据。计算公式<sup>[25]</sup>为:

$$F_{\text{EF}} = \frac{I_{\text{SERS}} \cdot C_{\text{NOR}}}{I_{\text{NOR}} \cdot C_{\text{SERS}}} \quad (1)$$

式中  $F_{\text{EF}}$  为表面拉曼增强系数,  $I_{\text{SERS}}$  和  $C_{\text{SERS}}$  为萘普生增强后的拉曼信号强度和测试的萘普生浓度,  $I_{\text{NOR}}$  和  $C_{\text{NOR}}$  为硅片上作为参考样品的萘普生的拉曼强度和萘普生浓度。计算后得到的拉曼增强因子为  $2.5 \times 10^4$ 。

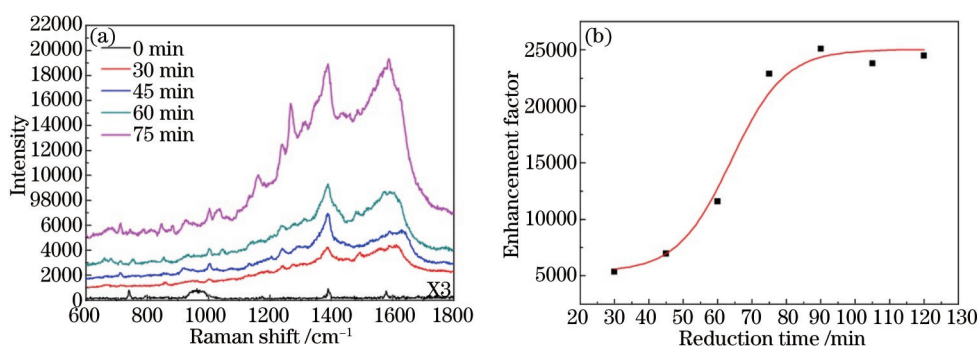


图 7 365 nm 光还原银周期结构的萘普生分子表面增强拉曼测试图。(a) 不同还原时间萘普生分子的表面增强拉曼光谱图; (b) 增强因数随还原时间变化曲线

Fig.7 SERS of naproxen on 365 nm photoreduced periodic substructure. (a) SERS of naproxen at different photoreduction time; (b) relationship between reduction time and enhancement factor

## 4 结 论

采用紫外纳秒激光还原硝酸银制备了亚微米周期的银光栅结构。实验表明,光栅的条纹宽度和硝酸银的还原量以及还原时间存在正相关关系,而形成的纳米颗粒尺寸没有明显变化。这证实了采用纳秒激光干涉还原法可以得到与飞秒激光还原相近的结果。同时与直写加工方法相比,干涉法对周期结构的加工在效率上要提高很多。另一方面,通过激光还原出的光栅结构作为成核模板,采用不同波长的光辐照还原硝酸银后,可以形成不同的表面纳米结构。紫外光还原将在光栅表面形成类球形的纳米颗粒;绿光还原将促使形成纳米棒状或网状结构;红光还原主要形成了类花状的扇形纳米片状结构。比较三者结果,长时间还原下,紫外光还原最终使得光栅结构消失,而绿,红光还原时光栅结构始终存在。对紫外光还原后的周期结构进行了表面增强拉曼检测,萘普生分子的增强因子可达  $2.5 \times 10^4$  以上。

## 参 考 文 献

- 1 P Marek, J Štěpánek, B V Icková, *et al.*. Laser ablation: Preparation of “chemically pure” Ag colloids for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. *J Mol Struct*, 1997, 410: 213–216.
- 2 A M Ahern, R L Garrell. *In situ* photoreduced silver nitrate as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Anal Chem*, 1987, 59(23): 2813–2816.
- 3 L Balan, R Schneider, C Turck. Photogenerating silver nanoparticles and polymer nanocomposites by direct activation in the near infrared[J]. *J Nanomater*, 2012, (1): 512579.
- 4 Y Cao, M Gu.  $\lambda/26$  silver nanodots fabricated by direct laser writing through highly sensitive two-photon photoreduction[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(21): 213104.

- 5 S Shukla, E P Furlani, X Vidal, *et al.*. Two-photon lithography of sub-wavelength metallic structures in a polymer matrix[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(33): 3695–3699.
- 6 T Naoto, N Kazuya, S Wataru. Two-photon laser fabrication of three-dimensional silver microstructures with submicron scale linewidth[J]. *Appl Phys A*, 2011, 103(2): 421–426.
- 7 W E Lu, Y L Zhang, M L Zheng, *et al.*. Femtosecond direct laser writing of gold nanostructures by ionic liquid assisted multiphoton photoreduction[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(10): 1660–1673.
- 8 K Kaneko, H B Sun, X M Duan, *et al.*. Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(7): 1426–1428.
- 9 M Fleischmann, P J Hendra, A J M Quillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163–166.
- 10 P Etchegoin, L F Cohen, H Hartigan, *et al.*. Electromagnetic contribution to surface enhanced Raman scattering revisited[J]. *J Chem Phys*, 2003, 119(10): 5281–5289.
- 11 M Kahraman, P Daggumati, O Kurtulus, *et al.*. Fabrication and characterization of flexible and tunable plasmonic nanostructures[J]. *SCI REP-UK*, 2013, 3: 3396.
- 12 X Y Zhang, A Hu, T Zhang, *et al.*. Self-assembly of large-scale and ultrathin silver nanoplate films with tunable plasmon resonance properties[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(11): 9082–9092.
- 13 S Bai, W Zhou, C Tao, *et al.*. Laser-processed nanostructures of metallic substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Curr Nanosci*, 2014, 10(6): 486–496.
- 14 A Hu, M Rybachuk, Q B Lu, *et al.*. Direct synthesis of sp-bonded carbon chains on graphite surface by femtosecond laser irradiation [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(13): 131906.
- 15 Wang Junqiao, Zhang Xinzhen, Sun Liping, *et al.*. Laser-induced deposition of silver nanoparticles films and microstructures onto glass substrates[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(1): 0107001.  
王俊俏, 张心正, 孙立萍, 等. 激光诱导银纳米颗粒薄膜和微结构[J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0107001.
- 16 Z Pang, X Zhang. Controlling microscopic and spectroscopic properties of metallic photonic crystals written by interference ablation [J]. *Opt Commun*, 2012, 285(21–22): 4583–4587.
- 17 S Bai, W Zhou, Y Lin, *et al.*. Ultraviolet pulsed laser interference lithography and application of periodic structured Ag-nanoparticle films for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *J Nanopart Res*, 2014, 16(7): 2470.
- 18 J Chung, S Han, D Lee, *et al.*. Nanosecond laser ablation of silver nanoparticle film[J]. *Opt Eng*, 2013, 52(2): 024302.
- 19 M Aminuzzaman, A Watanabe, T Miyashita. Direct writing of conductive silver micropatterns on flexible polyimide film by laser-induced pyrolysis of silver nanoparticle-dispersed film[J]. *J Nanopart Res*, 2010, 12(3): 931–938.
- 20 A J Kora, R Manjusha, J Arunachalam. Superior bactericidal activity of SDS capped silver nanoparticles: Synthesis and characterization [J]. *Mat Sci Eng C*, 2009, 29(7): 2104–2109.
- 21 M Maillard, P Huang, L Brus. Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed  $[Ag^+]$ [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(11): 1611–1615.
- 22 W Zhou, A Hu, S Bai, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectra of medicines with large-scale self-assembled silver nanoparticle films based on the modified coffee ring effect[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(1): 87.
- 23 J M De, K Giesfeldt, M J Sepaniak. Use of a sample translation technique to minimize adverse effects of laser irradiation in surface-enhanced Raman spectrometry[J]. *Appl Spectrosc*, 2003, 57(4): 428–438.
- 24 A Hu, W W Duley. Surface enhanced Raman spectroscopic characterization of molecular structures in diamond-like carbon films [J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 450(4–6): 375–378.
- 25 M L Ben, N Hundertmark, F Kullmann, *et al.*. Nano-structured surfaces by laser interference lithography and fs-laser direct writing as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy[C]. *SPIE*, 2013, 8244, 82440D.

栏目编辑: 张浩佳