

# 石墨烯/双金属纳米颗粒基底的制备及实验研究

张朋月 张 洁 张晓蕾 龚天诚

重庆大学光电工程学院光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

**摘要** 提出了一种用化学气相沉积法(CVD)直接在贵金属表面生长石墨烯,得到石墨烯覆盖金属纳米颗粒的表面增强拉曼基底的方法,并对得到的基底进行了形貌表征、拉曼光谱表征和探针分子表征,从而分析讨论了基底结构的稳定性和增强因子。实验结果表明:制备得到的基底均匀,稳定性好,并且增强因子能够达到 $10^7$ 。主要是石墨烯在拉曼基底中起到了保护贵金属而不被氧化的作用,并且能够有效抑制荧光,其化学增强对增强因子也有贡献。

**关键词** 材料;散射;双金属纳米颗粒;石墨烯;壳核结构;表面增强拉曼散射

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0306003

## Preparation and Experimental Research of Graphene Coated Bimetallic Nanoparticles Used as Substrates

Zhang Pengyue Zhang Jie Zhang Xiaolei Gong Tiancheng

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & System, Ministry of Education, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** A method of obtaining graphene coated bimetallic nanoparticles used as surface enhanced Raman scattering (SERS) substrates is put forward, by which graphene grows on two-layer metal films *in-situ* by chemical vapor deposition (CVD) method. The morphology, Raman spectra and probe molecules of substrate are characterized, and the stability and enhancement factor are analyzed. The experiment results indicate that the substrate shows a well-distributed morphology characteristic and remains SERS-active with a long lifetime. The enhanced factor is estimated to be  $10^7$ . Graphene plays a role in preventing the surface oxidation of Ag and Cu nanoparticles after exposed to ambient air and dramatically suppress fluorescence of the probe molecules. The chemical enhancement of graphene can also help to improve the enhanced factor of substrate.

**Key words** materials; scattering; bimetallic nanoparticles; graphene; shell-core structure; surface-enhanced Raman scattering

**OCIS codes** 290.5860; 290.5850; 160.4236; 310.1515

## 1 引 言

1974年英国科学家Fleischmann等<sup>[1]</sup>在粗糙的银电极上检测到了增强的拉曼信号,这一现象自此受到了广泛的关注与研究,但当时Fleischmann将其增强原因归结为基底表面积的增大使基底吸附了更多的检测分子。在1977年,Jeanmaire等<sup>[2]</sup>对该体系作了详细的实验和理论计算,实验证实拉曼信号强度增强了 $10^6$ 倍。他们认为:实验中拉曼信号强度增强的程度不能仅靠表面积的大小来解释,这是一种新的增强效应,即表面增强拉曼散射(SERS)。表面增强拉曼检测技术,作为灵敏度最高的研究界面效应的技术之一,现今也在单分子检测、化学及工业、环境科学、生物医学体系、纳米材料以及传感器等领域的研究中得到了广泛的应用。近年来,随着金属纳米粒子合成技术的飞跃进步以及一些新的微纳制备技术的出现,各种高性能SERS衬底

收稿日期: 2015-09-10; 收到修改稿日期: 2015-11-08

基金项目: 国家863计划(2015AA034801)、国家自然科学基金(61376121)

作者简介: 张朋月(1991—),女,硕士研究生,主要从事表面增强拉曼散射方面的研究。E-mail: Z.Yulia@foxmail.com

导师简介: 张 洁(1980—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事表面增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn

已经制备出来<sup>[3-6]</sup>。但是由于金属纳米颗粒比表面积大,活性高,易受环境影响的特点,目前制备的基底,仍然存在保存时间短、不可重复利用的缺点<sup>[7-8]</sup>。

近年来,壳核结构的表面增强拉曼基底进入人们的视线,不同材料作为包裹外壳的基底被制备出来,目前所用的材料包括高分子聚合物、无定型碳、硅以及二氧化硅等<sup>[9-13]</sup>。壳核结构相当于给金属纳米颗粒增加一层“保护膜”,显然这层“壳”需要具备薄、透光性好的特点,同时不能够影响探针分子在基底上的吸附。根据这一特点,石墨烯因其具有优良的光学、电学性能<sup>[14]</sup>而成为了非常符合要求的“壳材料”。有实验证明,在石墨烯中,每个碳原子具有4个价电子,其中3个以 $sp^2$ 杂化形式与周围的碳原子成键,形成平面正六边形结构,剩余的1个价电子与邻近原子的价电子相互作用形成贯穿于整个石墨烯层的 $\pi$ 键。当单层分子沉积在石墨烯上面时,分子几乎平行地躺在石墨烯表面<sup>[15]</sup>。石墨烯与分子之间产生的电荷转移会进一步增强拉曼信号<sup>[8]</sup>。Ling等<sup>[15]</sup>的实验结果显示,石墨烯对探针分子的拉曼增强因子与其层数有关。单层石墨烯增强因子最大,可达17倍。随着层数的增多,增强因子逐渐降低。不过,石墨烯的引入不仅能增强光与物质相互作用、提高吸收,而且可在表面增强拉曼散射和等离子激元方面增强复合体系的灵敏性和稳定性<sup>[16-17]</sup>,北京大学的Xie等<sup>[18]</sup>发现用石墨烯制成的衬底可以抑制背景荧光大约 $10^3$ 倍,由此可以利用这种衬底来测量低浓度分子的拉曼散射。他们也提出了石墨烯SERS中具有一种叫做“First-layer effect”的效应<sup>[19]</sup>。石墨烯/金属纳米颗粒复合衬底比起单纯的石墨烯或金属纳米颗粒衬底表现出更强的拉曼增强效果<sup>[20]</sup>。这些研究表明,石墨烯的存在可能会与金属纳米颗粒相互作用,对基底的增强因子产生积极的影响,具有广阔的应用前景。

以铜作为基体的化学气相沉积法(CVD)在近几年有大量的研究,它具有产物质量高、层数均一等优点,已成为制备大面积、单层石墨烯的主要方法,从这一方法可知石墨烯的质量与铜基底、CVD过程中的条件控制都存在关系。石墨烯的生长和铜基底的表面微观形貌存在关系,石墨烯可跨越铜表面的各种微观起伏、大部分缺陷位置<sup>[21-22]</sup>,甚至非晶态区域<sup>[23]</sup>生长,形成连续薄膜。石墨烯优先分布在铜表面缺陷处和微观处的位置形核,并且倾向于形成多晶结构,而单晶石墨烯则多在较为平整的区域形核。在铜的表面粗糙处,容易形成晶界缺陷<sup>[24]</sup>,降低载流子的迁移率<sup>[25]</sup>。降低铜膜的表面粗糙度、结构缺陷,有利于减少石墨烯的结构缺陷。通过控制CVD生长过程也可以尽量减少石墨烯的形核数量,提高反应温度;降低碳源分压和流量可以减少形核,从而增加晶粒尺寸<sup>[26-27]</sup>。另外,如果采用转移的方法来包裹金属纳米粒子,很难完全包裹,并且常用的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)转移的方法,很难保证没有残留,转移产生的缺陷对拉曼信号也有一定的影响<sup>[28]</sup>。据此本文采用了直接在基底上生长石墨烯的方法,在基底上溅射双层的金属银和上层的铜作为生长石墨烯的催化剂<sup>[29]</sup>,经过高温之后,金属层退火成为金属纳米颗粒。

本文用化学气相沉积法自生长石墨烯得到石墨烯覆盖的贵金属基底,并进行了相关的表征和表面增强拉曼光谱测试实验。

## 2 样品的制备和表征

### 2.1 基底制备

基底的制备主要分为两步,如图1所示,首先用磁控溅射方法得到金属薄膜,溅射铜和银时的功率均为100 W;运用CVD方法生长石墨烯获得基底。实验用有二氧化硅(300 nm)镀层的硅片(500  $\mu\text{m}$ )作为衬底,依次用丙酮和酒精清洗干净后,在有镀层的一面溅射贵金属。金属膜分为2层,下层为约100 nm厚的金属银,上层为125 nm厚的铜。将基底置于管式炉中抽真空之后,采用CVD法生长石墨烯<sup>[5]</sup>。生长过程中以 $\text{CH}_4$ 作为碳源,标况下气流量为5 mL/min,在1000  $^\circ\text{C}$ 下生长10 min后,通450 mL/min的氩气(Ar)和50 mL/min的氢气( $\text{H}_2$ )至冷却。

另外,对不生长石墨烯的金属薄膜进行了退火处理,为了与上文中的条件保持一致,在通有450 mL/min的氩气和50 mL/min氢气的管式炉中,升温到1000  $^\circ\text{C}$ 后退火10 min,保持气体通气量,自然冷却,作为对比样品。

### 2.2 形貌及能谱分析表征

对样品进行了扫描电镜(SEM,日本电子,JSL-7800F)表征和原子力显微镜(AFM,布鲁克仪器,Dimension<sup>®</sup> Edge)表征。SEM表征能够看到粒径的大小,表面的石墨烯也清晰可见。AFM从三维(3D)图的角度表征了整个

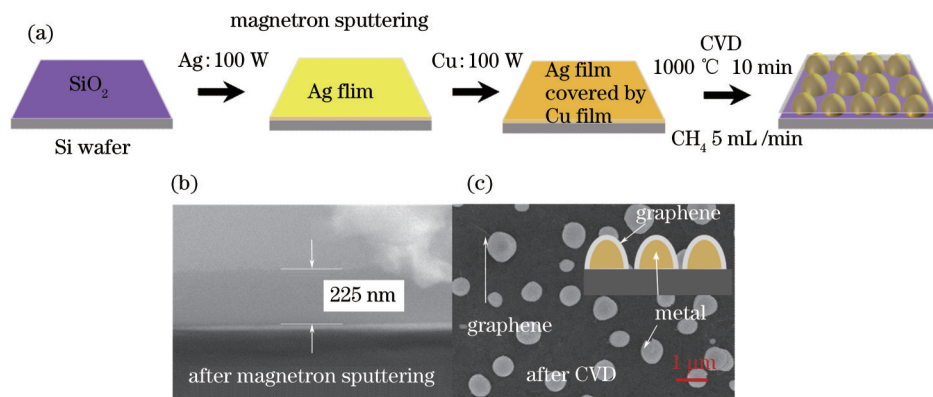


图 1 (a) 基底制备流程示意图; (b) 硅衬底上 2 层金属层的厚度; (c) 基底的扫描电子显微镜

Fig.1 (a) Schematic illustration of the sample preparation process; (b) thickness of two layers of metal films; (c) SEM of substrates 基底的形貌, 并且提供了表面粗糙度数据, 用于计算表面增强拉曼的增强因子。

能谱分析系统(EDS, 牛津仪器, XmaxN150)计数率为 20000~50000, 死时间为 20%~40%。测试结果一方面对制备得到基底的元素分布进行了表征, 另一方面分析了同样条件下制备的有石墨烯保护和没有石墨烯保护基底在放置相同时间后元素含量的变化。

另外, 通过 EDS 分析元素的方法, 在基底上随机选多个点进行测试, 得到了基底中单个金属纳米颗粒的元素分析图。在元素分析的图中, 可以看到铜银元素所在的位置基本吻合, 并且在二氧化硅衬底上, 残留有少量的银。生长得到的石墨烯覆盖在整个基底上, 并且根据下文中基底本身拉曼光谱的分析可知其中存在褶皱和缺陷。根据 Ferrando 等<sup>[30]</sup>2008 年的研究结果, 铜银形成合金的存在形式有均匀混合、接触和壳核结构 3 种, 在这里, 合金基本是以均匀混合和壳核结构 2 种方式形成。

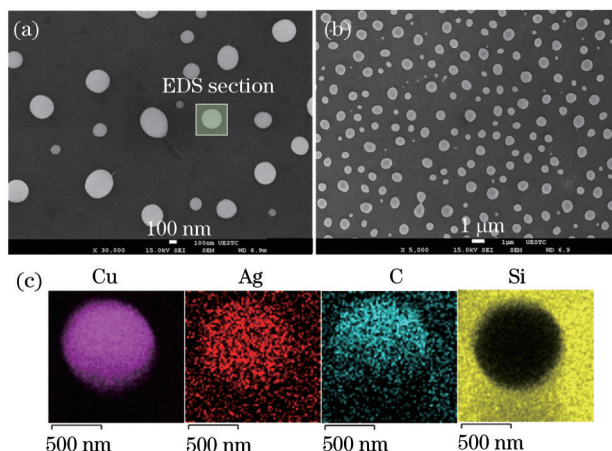


图 2 (a)(b) 基底的 SEM 图; (c) 基底 EDS 元素分析图

Fig.2 (a)(b) SEMs of substrate; (c) analysis figures of elements in substrate by EDS

### 2.3 拉曼表征

测试使用 Lab RAM HR 高分辨显微拉曼光谱仪, 激发光源的波长为 532 nm, 到达样品表面的功率为 50 mW, 样品用 50 倍物镜进行聚焦, 光斑直径约为 1 μm, 测试在常温条件下进行, 积分时间为 2 s。

基底本身的拉曼测试提供的是基底本身尤其是 CVD 生长得到的石墨烯的性质。SEM 测试和拉曼测试共同证明了在基底上长出了多层石墨烯。如图 1(c) 所示, 图中可以观察到石墨烯的褶皱。在基底本身的拉曼测试中, 在基底上随机选 2 个点进行测试(2 个点的光斑直径  $D=1 \mu\text{m}$ ), 得到的基底本身拉曼图如图 3 所示。图中可以观察到石墨烯典型的拉曼特征峰, 分别是位于  $1350 \text{ cm}^{-1}$  的、体现结构缺陷的 D 峰, 位于  $1582 \text{ cm}^{-1}$  附近的、 $\text{sp}^2$  碳原子的面内振动造成的 G 峰和位于  $2698 \text{ cm}^{-1}$  左右的、表现碳原子层之间堆垛方式的 2D 峰<sup>[31]</sup>。并且能够观察到一个微弱的、位于  $1620 \text{ cm}^{-1}$  附近的 D' 峰信号, 这一峰的出现表明石墨烯结构有缺陷或者光打在石墨烯的边缘上, 这一方面与 SEM 图中出现了石墨烯的褶皱一致, 另一方面也说明了在基底的表面生

长得到的石墨烯并非是整片连续的<sup>[32]</sup>。

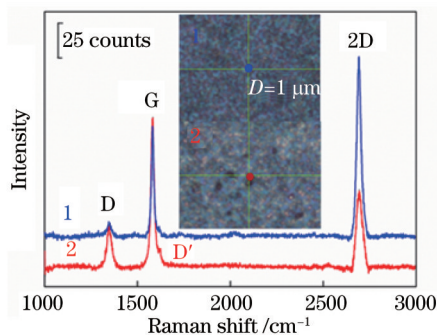


图3 基底本身的拉曼图

Fig.3 Raman spectrum of substrates

### 2.4 原子力电子显微镜表征

根据台阶测试的方法<sup>[5]</sup>,进行了AFM表征。图4(a)为样品的AFM图,图4(b)为一个边界明显的石墨烯边界AFM图,在图中拉一条线表明输出台阶高度差,进而可大致得到石墨烯的厚度。如图4中所示,石墨烯的厚度为1.653 nm,单层石墨烯厚度为0.34 nm,据此可以计算出石墨烯的层数为5层。

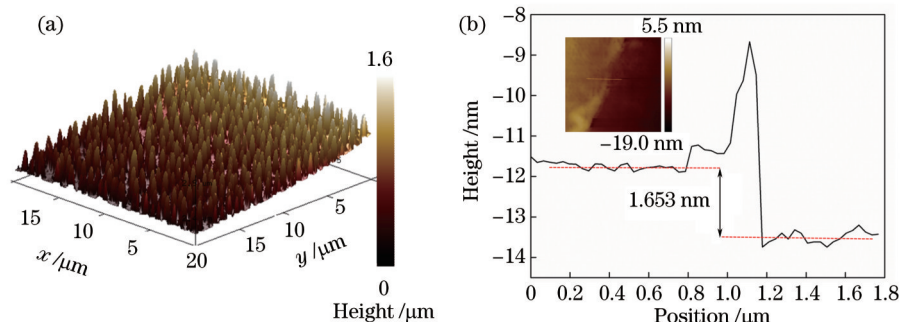


图4 (a) 样品 AFM 图; (b) 利用 AFM 截面分析得到的石墨烯厚度(插图为石墨烯边界 AFM 图)

Fig.4 (a) AFM figure of substrates; (b) thickness of the graphene by AFM section analysis method  
(The inset shows the boundary of graphene)

## 3 基底的SERS特性实验

### 3.1 基底稳定性

探针分子测试以罗丹明6G(R6G)作为探针分子。将制备得到的基底在 $10^{-5}$  mol/L的R6G溶液中浸泡12 h,取出后用去离子水小心冲洗,在烘箱内烘干。另外将基底暴露在外界环境下放置,每隔几天进行探针分子拉曼测试,以验证其稳定性。

将制备得到的基底暴露在外界环境条件下,放置1、9、18、27、33天的拉曼测试结果如图5所示。在探针分子的测试中,观察到了R6G分子在 $614$ 、 $773$ 、 $1187$ 、 $1309$ 、 $1362$ 、 $1505$ 、 $1580$ 、 $1644$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼特征峰。其中 $1644$ 、 $1580$ 、 $1505$ 、 $1362$ 、 $1310$   $\text{cm}^{-1}$ 等拉曼特征峰是由苯环相关的一系列C=C双键伸缩振动产生<sup>[33]</sup>, $614$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰由R6G分子的氧杂蒽环的C-C-C环的弯曲振动产生, $773$   $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰由氧杂蒽环平面内的C-H弯曲振动产生<sup>[34-35]</sup>。可以看到基底在33天时仍能观察到R6G分子各个特征峰。图5(b)中给出了有石墨烯保护的样品和无石墨烯保护的样品在 $1362$   $\text{cm}^{-1}$ 特征峰时的对比结果,表明了有石墨烯保护的样品能够较长时间地保持较好的稳定性。

在图5(b)中也可以观察到样品在没有石墨烯保护的情况下,氧化的速度更快,氧化的程度更严重。表1中列出了有石墨烯包裹的样品和无石墨烯包裹的样品的基底刚刚制备完成时和放置33天之后的元素含量(本文指质量分数),可以看到,3天之后有石墨烯包裹的样品其氧元素含量变化不大,而无石墨烯保护的样品,在3天之后,其氧含量增加了12.85%,此时样品表面的铜、氧元素的质量比值为76.75:18.10,由铜的相对

分子质量为 64, 氧的相对分子质量为 16, 可知表面的铜几乎全部被氧化。

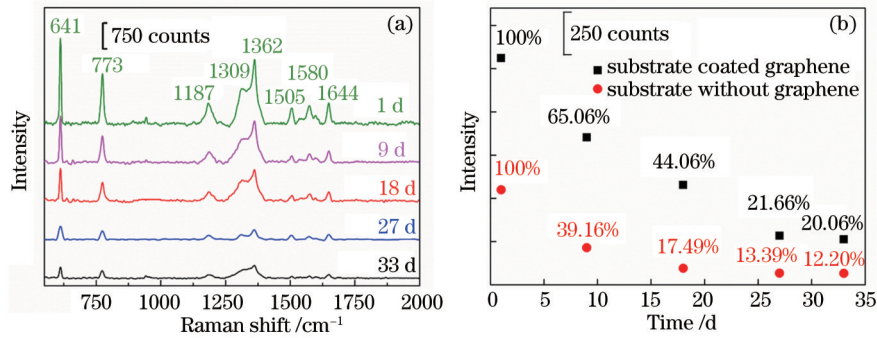


图 5 (a) 不同天数基底的探针分子测试拉曼图; (b) 有石墨烯包裹的样品和无石墨烯包裹的样品放置不同天数时在 1362 cm<sup>-1</sup> 的变化

Fig.5 (a) Raman spectra of probe molecule on substrates exposed for different days; (b) changes of samples coated graphene and without graphene at 1362 cm<sup>-1</sup> exposed for different days, respectively

表 1 有石墨烯包裹的样品和无石墨烯包裹的样品在制备完成和放置 33 天之后的元素含量对比

Table 1 Comparison of element content of samples coated graphene and without graphene for 1 d and 33 d, respectively

| Time /d | Element content of substrate coated graphene /%  |       |      |       |      |       |
|---------|--|-------|------|-------|------|-------|
|         | C  | O     | Si   | Cu    | Ag   | Gross |
| 1       | 7.22   | 3.80  | 4.05 | 83.18 | 1.75 | 100   |
| 33      | 6.98   | 4.13  | 3.97 | 83.86 | 1.06 | 100   |
| Time /d | Element content of substrate without graphene /% |       |      |       |      |       |
|         | C  | O     | Si   | Cu    | Ag   | Gross |
| 1       | 0  | 5.25  | 6.12 | 85.66 | 2.97 | 100   |
| 33      | 0  | 18.10 | 4.13 | 76.75 | 1.02 | 100   |

### 3.2 增强因子计算

SERS 的增强机制比较复杂, 目前一般将其归结为 2 个, 一个是电磁机制(EM), 另一个是化学机制(CM)<sup>[36]</sup>。这 2 种机制总是同时存在于 SERS 过程中, EM 具有 10<sup>6</sup>~10<sup>10</sup> 的增强效果, 而 CM 只具有 10<sup>2</sup> 左右的增强效果<sup>[37-38]</sup>。由 EM 所带来的显著增强效果往往将 CM 产生的增强淹没。在这里, 制备得到的石墨烯究竟对拉曼增强有没有作用, 对 2 种对比样品分别都作了表面增强拉曼光谱增强因子( $f_{EF}$ )的计算。

$f_{EF}$  定义为

$$f_{EF} = \frac{I_{SERS} \times N_{Bulk}}{I_{Raman} \times N_{surface}}, \quad (1)$$

式中  $I_{SERS}$  和  $I_{Raman}$  分别表示表面增强拉曼散射的强度和常规拉曼散射得到的强度, 而  $N_{bulk}$  和  $N_{surface}$  分别代表着测试时激光激发范围内待测物的有效分子数。在实际的测试中,  $I_{SERS}$  和  $I_{Raman}$  可以通过拉曼光谱的测试得到。  $N_{bulk}$  和  $N_{surface}$  的计算式为

$$N_{surface} = \frac{RA}{\sigma}, \quad (2)$$

式中  $R$  为基底的表面粗糙度,  $A$  为激光作用的面积,  $\sigma$  是单个 R6G 分子的面积。常规拉曼散射在该浓度下得到的结果在溶液中测得, 可表示为<sup>[39]</sup>

$$N_{Bulk} = AhcN_A, \quad (3)$$

式中  $h$  是激光作用的有效深度,  $c$  为溶液的浓度,  $N_A$  为阿弗加德罗常数。代入(1)式可以得到:

$$f_{EF} = \frac{I_{SERS} \sigma h N_A}{R}, \quad (4)$$

基底的表面粗糙度由 AFM 测试得到为 67.5,  $h=50 \mu\text{m}$ ,  $\sigma=6.2 \text{ nm}^2$ ,  $c=10^{-6} \text{ mol/L}$ , 阿弗加德罗常数  $N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , 在各个特征峰测试得到的峰值和计算得到的  $f_{EF}$  值如表 2 所示。

表2 基底的增强因子计算结果

Table 2 Calculation Results of enhanced factor  $f_{EF}$ 

| Position /cm <sup>-1</sup> | Substrate coated graphene |            |          | Substrate without graphene |               |
|----------------------------|---------------------------|------------|----------|----------------------------|---------------|
|                            | $I_{Raman}$               | $I_{SERS}$ | $f_{EF}$ | $I_{SERS}$                 | $f_{EF}/10^6$ |
| 614                        | 29.8                      | 1254       | 12       | 372                        | 3.6           |
| 773                        | 15.2                      | 764        | 14       | 283                        | 5.5           |
| 1363                       | 44.2                      | 1311       | 8.7      | 504                        | 3.3           |
| 1505                       | 7.2                       | 196        | 8.0      | 105                        | 4.3           |

将基底从溶液中取出后冲洗,虽然尽量使R6G分子保持单层,但是仍然存在一定的误差。从估算得到的结果来看,基底的增强因子在 $10^6$ 以上。同时发现有石墨烯的基底比没有石墨烯的基底的增强因子大3~4倍。基于这个结果,石墨烯的引入对表面增强拉曼的增强有一定的作用,但是作用没有达到 $10^7$ 。由于石墨烯在基底中起到的是CM增强的作用,但是石墨烯中存在的缺陷影响了其电荷转移<sup>[40]</sup>,因此它的表面增强拉曼作用没有达到理想的效果。

## 4 结 论

提出了一种石墨烯包裹贵金属纳米颗粒基底的制备方法,得到了稳定性较好,并且增强因子能够达到 $10^7$ 的表面增强拉曼基底。但是这个基底仍然存在一定的缺陷。基底的纳米颗粒尺寸较大,间距也比较大,不利于表面增强拉曼效应的电磁增强。在下一步的实验中,将会着重改善这一问题。另外,也将会在从铜基体和CVD过程控制方面进一步改善石墨烯的质量,希望能够在贡献增强因子这一部分起到更好的作用。

## 参 考 文 献

- 1 Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Raman spectrum of pyridine absorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letter, 1974, 26(2): 163-166.
- 2 Jeanmaire D L, Dwyne R P V. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- 3 Zhang J, Zhang X L, Lai C H, *et al.*. Silver-decorated aligned CNT arrays as SERS substrates by high temperature annealing[J]. Optics Express, 2014, 22(18): 21157-21166.
- 4 Zhang J, Fan T, Zhang X L, *et al.*. Three-dimensional multi-walled carbon nanotube arrays coated by gold-sol as a surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. Applied Optics, 2014, 53(6):1159-1165.
- 5 Gong T, Zhu Y, Zhang J, *et al.*. Study on surface-enhanced Raman scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and few-layer graphene[J]. Carbon, 2015, 87: 385-394.
- 6 Albrecht M G, Creighton J A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(15): 5215-5217.
- 7 Xu W G, Xiao J Q, Chen Y F, *et al.*. Graphene-veiled gold substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Advanced Materials, 2013, 25(6): 928-933.
- 8 Hao Q Z, Wang B, Bossard J A, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering study on graphene-coated metallic nanostructure substrates [J]. Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials & Interfaces, 2012, 116(13): 7249-7254.
- 9 Yang M X, Chen T, Wei S L, *et al.*. Development of polymer-encapsulated metal nanoparticles as surface-enhanced Raman scattering probes[J]. Small, 2008, 5(2): 198-202.
- 10 Jacob D S, Genish I, Klein L, *et al.*. Carbon-coated core shell structured copper and nickel nanoparticles synthesized in an ionic liquid [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(36): 17711-17714.
- 11 Lu Y, Yin Y D, Li Z Y, *et al.*. Synthesis and self-assembly of Au@SiO<sub>2</sub> core-shell colloids[J]. Nano Letters, 2002, 2(7): 785-788.
- 12 Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464: 392-395.
- 13 Kumar G V P, Shruthi S, Vibha B, *et al.*. Hot spots in Ag core: Au shell nanoparticles potent for surface-enhanced Raman scattering studies of biomolecules[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(11): 4388-4392.
- 14 Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- 15 Ling X, Xie L, Fang Y, *et al.*. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement?[J]. Nano Letters, 2010, 10(2): 553-561.
- 16 Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al.*. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9):

- 351-355.
- 17 Abergel D S L, Apalkov V, Berashevich J, *et al.*. Properties of graphene: A theoretical perspective[J]. *Advances in Physics*, 2010, 59(4): 261-482.
- 18 Xie L M, Ling X, Fang Y, *et al.*. Graphene as a substrate to suppress fluorescence in resonance Raman spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9890-9891.
- 19 Ling X, Zhang J. First-layer effect in graphene-enhanced Raman scattering[J]. *Small*, 2010, 6(18): 2020-2025.
- 20 Rasool H I, Song E B, Allen M J, *et al.*. Continuity of graphene on polycrystalline copper[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 251-256.
- 21 Rasool H I, Song E B, Matthew M, *et al.*. Atomic-scale characterization of graphene grown on copper (100) single crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32): 12536-12543.
- 22 Zhang Y, Gao T, Gao Y, *et al.*. Defect-like structures of graphene on copper foils for strain relief investigated by high-resolution scanning tunneling microscopy[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 4014-4022.
- 23 Shu N, Joseph M W, Norman C B, *et al.*. Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu (111)[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(15): 155425.
- 24 Cummings A W, Cresti A, Roche S. Quantum Hall effect in polycrystalline graphene: The role of grain boundaries[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(16): 161401 (R).
- 25 Li X, Magnuson C W, Venugopal A, *et al.*. Graphene silms with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4328-4334.
- 26 Li X S, Magnuson C W, Venugopal A, *et al.*. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(9): 2816-2819.
- 27 Liu P, Huang Y, Wang L. Ordered mesoporous carbon-reduced graphene oxide composites decorating with Ag nanoparticles for surface enhanced Raman scattering[J]. *Materials Letters*, 2013, 97: 173-176.
- 28 Li X, Li J, Zhou X, *et al.*. Silver nanoparticles protected by monolayer graphene as a stabilized substrate for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Carbon*, 2014, 66: 713-719.
- 29 Magruder R H, Zuhr R A. Formation and optical characterization of nanometer dimension colloids in silica formed by sequentially implanting In and Ag[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(7): 3546-3548.
- 30 Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(3): 845-910.
- 31 Wu Juanxia, Xu Hua, Zhang Jin. Raman spectroscopy of graphene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(3): 301-318.  
吴娟霞, 徐 华, 张 锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 301-318.
- 32 Iyer G R S, Jian W, Garth W, *et al.*. Large-area, freestanding, single-layer graphene-gold: A hybrid plasmonic nanostructure[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6353-6362.
- 33 Zhou Zenghui, Liu Li, Xiao Fanrong, *et al.*. Probing R6G single molecules by surface-enhanced resonance Roman scattering[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(12): 1986-1990.  
周增会, 刘 力, 肖繁荣, 等. R6G 单分子表面增强共振拉曼散射光谱探测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(12): 1986-1990.
- 34 Watanabe H, Hayazawa N, Inouye Y, *et al.*. DFT vibrational calculations of rhodamine 6G adsorbed on silver: Analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(11): 5012-5020.
- 35 D'Urso L, Forte G, Russo P, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering study on 1D-2D graphene-based structures[J]. *Carbon*, 2011, 49(10): 3149-3157.
- 36 Lee S J, Guan Z, Xu H, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopy and nanogeometry: The plasmonic origin of SERS[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters C*, 2007, 111(49): 17985-17988.
- 37 Xie Y, Mukamurezi G, Sun Y, *et al.*. Establishment of rapid detection method of methamidophos in vegetables by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *European Food Research and Technology*, 2012, 234(6): 1091-1098.
- 38 Jiang X, Campion A. Chemical effects in surface-enhanced Raman scattering: Pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh (100)[J]. *Chemical Physics Letters*, 1987, 140(1): 95-100.
- 39 Jia H, Zeng J, Wei S, *et al.*. Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(2): 281-287.
- 40 He Y, Cui H. Synthesis of highly chemiluminescent graphene oxide/silver nanoparticle nano-composites and their analytical applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9086-9091.

栏目编辑: 张浩佳