

CNTs/AgNPs 复合结构的微流控表面增强拉曼散射实验

张晓蕾^{1,2}, 张洁^{1*}, 朱永¹

¹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;

²重庆邮电大学光电工程学院光电信息感测与传输技术重庆市重点实验室, 重庆 400065

摘要 采用化学还原法制备碳纳米管/银纳米粒子(CNTs/AgNPs)表面增强拉曼散射(SERS)活性基底,采用模塑法构建具有 SERS 活性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)微流控系统,以浓度为 10^{-7} mol/L 的罗丹明 6G(R6G)溶液作为探针分子,进行相应的实验研究。实验结果验证了 CNTs/AgNPs 增强基底在微通道的拉曼测试的可行性,此外还测试分析微通道内不同位置和不同时刻的探针分子拉曼信号的变化情况。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 微流控; 碳纳米管; 银纳米粒子

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1011001

Microfluidic Surface-Enhanced Raman Scattering Experiment Using CNTs/AgNPs Composite Structure

Zhang Xiaolei^{1,2}, Zhang Jie^{1*}, Zhu Yong¹

¹Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

²Chongqing Municipal Level Key Laboratory of Photoelectric Information Sensing and Transmission Technology, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China

Abstract A carbon nanotubes/Ag nanoparticles (CNTs/AgNPs) surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrate is prepared by the chemical reduction method, and a polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic system exhibiting SERS activity is constructed by using the molding method. Further, experiments are conducted by using the rhodamine 6G (R6G) solution at a concentration of 10^{-7} mol/L as probe molecules. The experimental results verify the feasibility of the Raman test of the CNTs/AgNPs-enhanced substrate in the microchannel; in addition, the variation of the Raman signal of the probe molecules in the microchannel has also been verified and analyzed at different positions and time.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; microfluidic; carbon nanotubes; silver nanoparticles

OCIS codes 300.6170; 300.6450; 290.5840; 160.4236

1 引言

近年来,迅速发展起来的表面增强拉曼散射(SERS)光谱克服了传统拉曼光谱中存在的拉曼信号微弱、检测灵敏度低、易受荧光干扰的缺点^[1-2],具有样品无需预处理、灵敏度和分辨率高等优点^[3-4]。

SERS 技术的诸多优点使它可以作为分子的识别探针,可用于衡量分子检测,并被广泛应用于环境监测、食品安全和生物医学等领域^[5-7]。

在 SERS 发展过程中,基底的制备极其重要,基底的重复性、稳定性、均一性等性能直接影响 SERS 技术的发展和运用。40 多年来,世界各国的科学工

收稿日期: 2019-04-24; 修回日期: 2019-06-02; 录用日期: 2019-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(61875024)、重庆市自然科学基金面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0639)、重庆大学人才项目(cqu2018CDHB1A07)

* E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn

作者们致力于研究各种结构的 SERS 基底,以制备出具有高增强因子、高灵敏度等优点的 SERS 基底。但是,开放的 SERS 活性基底存在拉曼检测结果可重现性较差、基底表面待测物易被污染、测试过程耗时、实时在线性差等缺点。而微流控技术具有检测高效、样品微量、反应时间快、使用方便等优势^[8-9],将 SERS 技术与微流控技术结合可大幅度提高 SERS 检测的重复性和可靠性。目前,将微流控与 SERS 技术有效结合并形成微流控检测系统的方法主要有两种:一种是在微通道内以金属溶胶作为增强基底,将探针分子溶液与纳米金属溶胶在微通道内混合,进而对待测分子进行 SERS 检测^[10-12];另一种是以固定在微通道表面上的金属纳米粒子或结构作为增强基底,注入待测分子溶液,进而对待测分子进行 SERS 检测^[13-17]。

前期,本课题组^[18-22]通过物理法/化学法制备了碳纳米管阵列/薄膜-银纳米复合结构 SERS 基底,并对其 SERS 性能进行了一系列的研究。本文结合微流控技术和 SERS 技术,将优化的碳纳米管/银纳米粒子(CNTs/AgNPs)增强基底集成到微通道内,以罗丹明 6G(R6G)作为探针分子,进行 SERS 实验研究。

2 实验制备

实验设计的微通道为“一字型”,长 3 cm,宽 200 μm ,深 150 μm 。由于聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有成本低、使用简单、粘附性好等优点,因此采用 PDMS 作为微通道的盖片,将载玻片作为微流控芯片的基片,让 PDMS 与载玻片自然键合成微流控芯片。同时,设计一个进样小孔和一个出样小孔,让待测溶液和 CNTs/AgNPs 液体按照一定比例混合后

从进样小孔注入,通过移液器产生负压,保证溶液在微通道内顺利流动。

2.1 PDMS 微通道制备

微通道模具的制备:通过软光刻技术制备 PDMS 微通道模具,根据苏州沃颀芯片科技有限公司提供的技术支持,其制备过程如下:1)在光滑的 Si 片上旋涂 SU-8 光刻胶,旋涂机转速为 1250 r/min,之后加热烘烤 30 min;2)加热后盖上“一字型”通道的掩模板,放置在汞灯下曝光 10 min,汞灯功率为 20 mW;3)曝光后再加热 15 min,之后在室温下的显影液中浸泡显影 10 min,并反复用显影剂冲洗;4)用显影剂清洗之后,对三甲基氯硅烷进行硅烷化处理,放置 30 min,制得微通道模具,该模具可以重复利用。

PDMS 微通道的制备和键合:实验采用模塑法制备 PDMS 微通道,制备流程如图 1 所示。制备过程如下:1)用无水乙醇和去离子水清洗乙醇瓶盖(为了节约 PDMS,且利于后面的浇筑)、载玻片和玻璃棒等,自然干燥或放入真空干燥箱烘干后待用;2)称取乙醇瓶盖质量,向瓶盖内逐滴加入 PDMS 前聚物 5 g,再逐滴加入固化剂(用于固化 PDMS),固化剂的质量为 0.5 g,让 PDMS 前聚物和固化剂的质量比满足 10:1 是为得到理想的固化效果;3)用玻璃棒搅拌混合液体 30 min,使其充分混合,然后在真空箱里静置 20 min;4)在硅模的进样口和出样口放置直径约 3 mm 的导管,同时将混合液体浇筑到模具(避开导管)上,在真空箱中加热至 90 $^{\circ}\text{C}$,固化 60 min;5)取出固化好的 PDMS,冷却后将硅模与 PDMS 分开,得到 PDMS 阳模;6)用乙醇和去离子水洗净 PDMS 阳模,待干燥后对应贴合在载玻片上,在室温下静置 20 h,使其自然贴合。

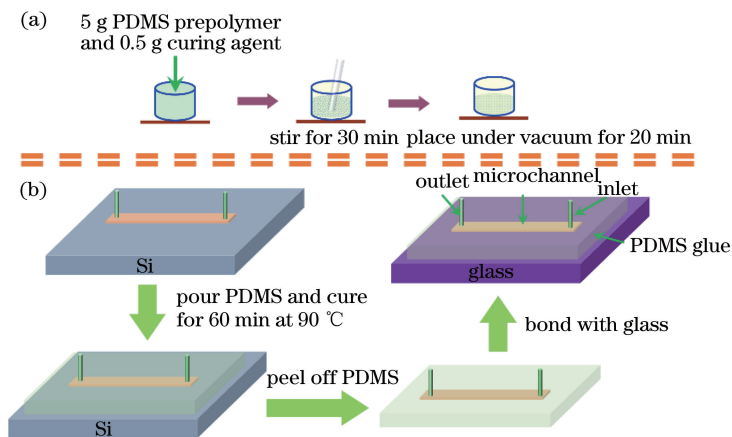


图 1 PDMS 微通道制备流程示意图。(a) PDMS 胶制备;(b)微通道制备

Fig. 1 Diagrams of preparation processes of PDMS microchannel. (a) Preparation of PDMS glue; (b) preparation of microchannel

2.2 CNTs/AgNPs 制备和表征

CNTs/AgNPs 制备方案:采用本课题组优化的实验方案^[20],首先配制 0.5 mg/mL 的碳纳米管悬浮液;然后采用化学还原法,将 60 mg 柠檬酸三钠和 4 mg 硝酸银加入到 27 mL CNTs 悬浮液和 3 mL 去离子水的混合溶液中;放于磁力搅拌机上加热至 95 °C 左右保持 40 min;冷却后离心、洗净两次后待用。

CNTs/AgNPs 样品的扫描式电子显微镜

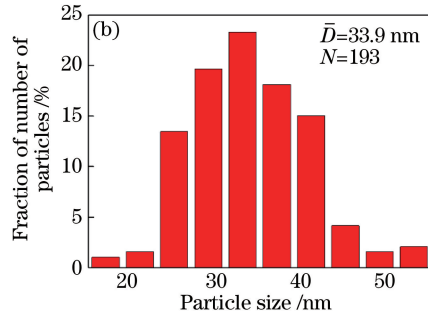
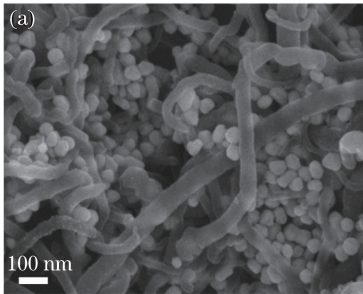


图 2 CNTs/AgNPs 基底的表征结果。(a) CNTs/AgNPs 基底的 SEM 图;(b)银纳米粒子粒径分布图

Fig. 2 Characterization results of CNTs/AgNPs substrate. (a) SEM image of CNTs/AgNPs substrate; (b) size distribution of Ag nanoparticles

2.3 微流控 SERS 器件制备

采用移液器产生负压的方法,将 CNTs/AgNPs 和 R6G 混合溶液通过进样小孔注入到 PDMS 微通道内以制备成微流控 SERS 器件。PDMS 微通道实物图及拉曼共聚焦显微镜下的微通道图如图 3 所示。由图 3(b)可以看出,CNTs/AgNPs 样品在微通道内干燥后,其分布不太均匀,

可能原因有 CNTs 本身易缠绕,分散性差,导致 CNTs/AgNPs 样品分散性差,在微观尺度下看到样品易团聚,后续将采用偶联剂来提高其均匀性;因为注入到微通道内的 CNTs/AgNPs 样品用量很少(μL 量级),所以在干燥之后,观察到的 CNTs/AgNPs 样品就更少,这也导致 CNTs/AgNPs 样品的均匀性不好。

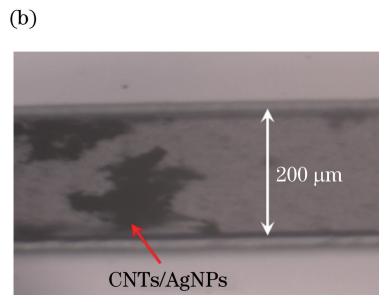
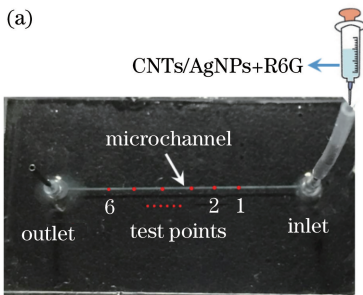


图 3 微流控 SERS 器件。(a)实物图;(b)拉曼共聚焦显微镜下的微通道图

Fig. 3 Microfluidic SERS device. (a) Real product; (b) microchannel diagram under Raman confocal microscope

3 拉曼测试及实验结果

光源参数:激光波长为 532 nm,激光功率为 50 mW,经 10% 功率衰减片后约为 5 mW,物镜为 50× 长焦显微物镜,数值孔径 NA 为 0.5,工作距离为 10.6 mm,积分时间为 2 s。通过课题组之前的实验经验,将 SERS 基底和 R6G 水溶液(浓度为

10^{-7} mol/L)按照体积比 10:1 的比例混合后,其拉曼信号最强。因此按体积比 10:1 混合溶液,并将混合液填充到微流控通道。

3.1 PDMS 的影响实验

PDMS 微通道、CNTs/AgNPs 增强基底(开放 SERS 器件)及微通道内增强基底(微流控 SERS 器件)的探针分子的拉曼测试结果如图 4 所示。实验

结果表明:在 $1000\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 频段,PDMS 的拉曼特征峰在 2902 cm^{-1} 和 2963 cm^{-1} 处,分别对应 CH_3 对称和不对称的拉伸振动^[23];在 CNTs/AgNPs 微流控 SERS 器件上可以测得全部的 R6G 和 PDMS 特征峰,对应的放大拉曼谱图如插图所示; SiO_2/Si 基片上 CNTs/AgNPs 与 R6G 混合液(体积比 10:1)的拉曼光谱强度高于 PDMS 微通道内的 CNTs/AgNPs 与 R6G 混合样品。具体来说,在 R6G 拉曼频移 1362 cm^{-1} 处, SiO_2/Si 基片上 CNTs/AgNPs 与 R6G 混合样品的拉曼强度为 1619 counts,PDMS 微通道内的 CNTs/AgNPs 与 R6G 混合样品的拉曼强度为 260 counts,降低了 83.94%,主要原因有:1)激光照射到 PDMS 表面再到达待测分析物时,由于 PDMS 对光的吸收和散射削弱了激光功率,从而降低了待测分子的 SERS 信号强度;2)由于注入到微通道内的是液体,在拉曼测

试过程中无法精准聚焦,可能没有聚焦到理想焦平面,也会影响拉曼强度;3)对开放 SERS 基底进行拉曼测试时,其基片是 SiO_2/Si ,除基底的拉曼增强外,还有 SiO_2 膜使光在空气-基底- SiO_2 层之间发生干涉引起的信号增强^[24],而 PDMS 微通道内获得的 SERS 信号是在玻璃基片上。

3.2 不同位置的拉曼增强实验

在微流控 SERS 检测器件上按照图 3(a)所示的位置点对其进行拉曼测试,测试结果如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,所有测试点都能测出比较明显的 R6G 和 PDMS 拉曼特征峰,同时位置点 6 处的 R6G 特征峰拉曼强度最强,相对点 5 的位置,其 PDMS 的拉曼强度较弱。具体分析可知:位置点 1 和点 2 的拉曼强度相较于其他点弱,可能是受到聚焦平面的影响;在点 5 的位置测出很明显的 PDMS 拉曼特征峰,根据微流控 SERS 器件从上到下的顺序,很可能是聚焦的时候聚焦到 PDMS 平面上,没有完全聚焦到 CNTs/AgNPs 增强介质上,导致 R6G 拉曼强度不是最强。为更直观地分析基底的均匀性,选取 R6G 频移在 1510 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 处的拉曼强度进行统计和比较,结果如图 5(b)所示,可以看出,不同位置上的 R6G 拉曼强度并不均匀,在点 1 处,强度约为 30 counts,而在点 6 处,强度为 $80\sim 100$ counts。基于此,计算 R6G 拉曼特征峰在 1510 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 处的相对标准偏差(RSD),分别是 40%和 46%,其最主要原因是在拉曼测试过程中,聚焦在哪个平面的问题会直接影响 PDMS 和 R6G 的拉曼特征峰强度;当然也存在 CNTs/AgNPs 基底本身的均匀性问题。

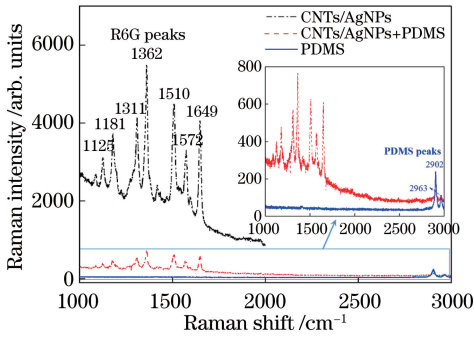


图 4 PDMS、CNTs/AgNPs 基底和微流控 SERS 器件上 R6G 分子的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of R6G molecules of PDMS, CNTs/AgNPs substrate, and microfluidic SERS device

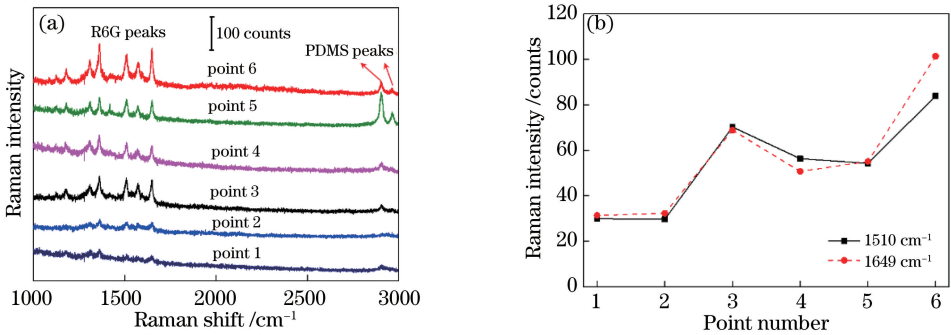


图 5 不同位置的拉曼实验结果。(a)在微通道内随机选择 6 个点的拉曼光谱图; (b) 6 个点在 1510 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 处所对应的强度曲线图

Fig. 5 Raman experimental results at different points. (a) Raman spectra of the randomly selected 6 points in the microchannel; (b) intensity curves corresponding to the 6 points at 1510 cm^{-1} and 1649 cm^{-1}

3.3 不同时刻的拉曼增强实验

除此之外,还对微流控 SERS 器件在不同时刻

的拉曼光谱进行了测试,随机选取一个位置点,以 1 min 为第一时间点开始测试,分别间隔不同时间,

获得的拉曼光谱和在 R6G 频移 1510 和 1649 cm^{-1} 处的强度变化情况如图 6 所示。可以看出:1) 每个时刻测得的 R6G 拉曼峰强度都很强,但只测得很弱的 PDMS 拉曼峰强度,这表明在对微流控 SERS 器件聚焦过程中,激光基本聚焦在 CNTs/AgNPs 平面;2) 在 R6G 频移 1510 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 处,随着时间的增加,R6G 拉曼强度先增强,再逐渐降低,最后趋于稳定,其强度变化趋势与之前研究的开放 SERS 基底上探针溶液拉曼

强度的变化情况相似。具体变化趋势如下:在 3 min 时,拉曼强度约为 100 counts,之后拉曼强度逐渐增强;在 14 min 时,1510 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 处的强度分别约为 830 counts 和 940 counts,达到最大值;之后拉曼强度呈现下降趋势,直到 30 min 后,拉曼强度趋于稳定。整个过程拉曼强度变化的原因可能是待测物的逐渐蒸发,这在文献[25]中已作详细分析。同时,其他位置点的不同时刻的拉曼强度也有类似的变化规律。

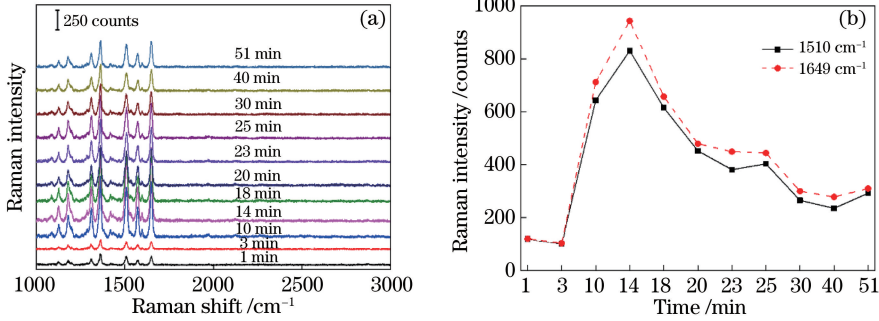


图 6 不同时刻的拉曼实验结果。(a)同一位置,微通道内 R6G 随时间变化的拉曼光谱图;
(b)在 1510 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 处不同时间点对应的强度曲线图

Fig. 6 Raman experimental results at different time. (a) Raman spectra of R6G vary with time at the same position in the microchannel; (b) intensity curves corresponding to different time at 1510 cm^{-1} and 1649 cm^{-1}

3.4 增强因子计算

为准确分析 CNTs/AgNPs 基底的拉曼增强效果,计算其增强因子(E_F),公式^[26]为

$$E_F = \frac{I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/c_{\text{RS}}}, \quad (1)$$

式中: I_{SERS} 和 c_{SERS} 分别为 SERS 基底上 R6G 的拉曼强度和对应的浓度; I_{RS} 和 c_{RS} 分别为没有 SERS 效应的基底上 R6G 的拉曼强度和对应的浓度。对于 CNTs/AgNPs 增强基底而言,在 R6G 频移 1362 cm^{-1} 处,测得浓度 10^{-7} mol/L 所对应的相对拉曼强度为 1619 counts,同时,在 SiO_2/Si 基底上,测得浓度 10^{-2} mol/L 所对应的相对拉曼强度为 116 counts,因此可得, $E_F = (1619/116) \times (10^{-2}/10^{-7}) = 1.5 \times 10^6$ 。

此外,还采用时域有限差分法(FDTD)对复合结构进行仿真。仿真参数设置如下:入射波长 $\lambda = 532$ nm,入射场强度 $E_0 = 1$ V/m,周围介质 $n_{\text{medium}} = 1$, SiO_2 薄膜厚度为 300 nm,碳纳米管内径为 20 nm,外径为 50 nm,银纳米粒子粒径(D_{Ag})和间距分别为 35 nm 和 2 nm,其仿真结果如图 7 所示,仿真得到最大电磁场 $E_{\text{max}} = 73.6$ V/m。电磁场的增强因子计算公式为

$$E_{\text{FEM}} \approx \frac{|E_{\text{out}}(\omega_0)|^4}{|E_0|^4}, \quad (2)$$

式中: $E_{\text{out}}(\omega_0)$ 为频率 ω_0 的纳米颗粒局域表面等离子体共振引起的增强的电场强度,即 $E_{\text{out}}(\omega_0) = E_{\text{max}}$; E_0 为入射光的电场强度,即 $E_0 = 1$ V/m,计算得 $E_{\text{FEM}} = 2.9 \times 10^7$ 。仿真的电磁增强因子高于实验的增强因子约 1 个数量级,主要原因是在实际基底拉曼测试实验中,得到的拉曼信号是光斑范围内的平均值,而仿真结果是根据最大电磁场强度计算获得的。

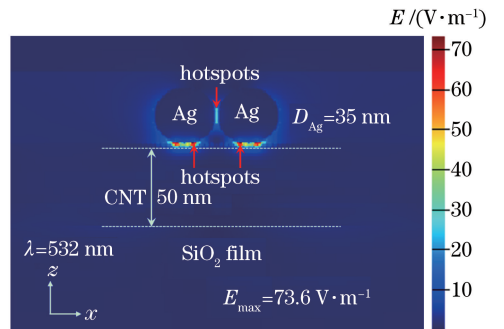


图 7 CNTs/AgNPs 复合结构的仿真结果
Fig. 7 Simulation result of CNTs/AgNPs composite structure

4 结 论

基于化学还原反应法和模塑法制备 CNTs/AgNPs 增强基底和 PDMS 微通道,通过移液器的方法,将 CNTs/AgNPs 和 R6G 溶液(浓度为 10^{-7} mol/L)按照体积比 10:1 填充到微通道内,对其进行拉曼测试实验。实验验证增强基底在微通道的拉曼测试的可行性,相较于开放的 SERS 器件,微流控 SERS 器件的拉曼信号下降了 83.94%。除此之外,还对微流控 SERS 器件上不同位置 and 不同时刻的拉曼光谱进行测试,结果表明不同位置和不同时刻对应的 SERS 光谱强度不同,主要是受到聚集平面及待测分子蒸发过程的影响。后续将进一步研究微流控 SERS 器件的检测极限、均匀性及聚集平面的影响,同时也将引入光流控系统来减弱聚焦平面带来的影响。

参 考 文 献

- [1] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.* Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667-1670.
- [2] Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K. SERS: a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(5): 1052-1060.
- [3] Tian Z Q, Ren B, Li J F, *et al.* Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy[J]. *Chemical Communications*, 2007(34): 3514-3534.
- [4] Gouadec G, Colombari P. Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38(6): 598-603.
- [5] Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [6] Fang X Q, Peng Y K, Li Y Y, *et al.* Rapid and quantitative detection method of sodium benzoate in carbonated beverage based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0930001.
房晓倩, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱快速定量检测碳酸饮料中苯甲酸钠的方法[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0930001.
- [7] Zhao C, Li R, Yang H N, *et al.* Measurement of platelet-derived growth factor-BB in urine samples based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(8): 0811002.

赵畅, 李蓉, 杨荟楠, 等. 基于表面增强拉曼光谱测量尿液样本中血小板衍生生长因子-BB[J]. *中国激光*, 2017, 44(8): 0811002.

- [8] Whitesides G M. The origins and the future of microfluidics[J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 368-373.
- [9] Yager P, Edwards T, Fu E, *et al.* Microfluidic diagnostic technologies for global public health [J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 412-418.
- [10] Yea K H, Lee S, Kyong J B, *et al.* Ultra-sensitive trace analysis of cyanide water pollutant in a PDMS microfluidic channel using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Analyst*, 2005, 130(7): 1009-1011.
- [11] Yazdi S H, Giles K L, White I M. Multiplexed detection of DNA sequences using a competitive displacement assay in a microfluidic SERRS-based device [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10605-10611.
- [12] Wu L, Wang Z Y, Zong S F, *et al.* Rapid and reproducible analysis of thiocyanate in real human serum and saliva using a droplet SERS-microfluidic chip [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 62: 13-18.
- [13] Xu B B, Zhang R, Liu X Q, *et al.* On-chip fabrication of silver microflower arrays as a catalytic microreactor for allowing *in situ* SERS monitoring [J]. *Chemistry Communications*, 2012, 48(11): 1680-1682.
- [14] Mao H Y, Wu W G, She D D, *et al.* Microfluidic surface-enhanced Raman scattering sensors based on nanopillar forests realized by an oxygen-plasma-stripping-of-photoresist technique [J]. *Small*, 2014, 10(1): 127-134.
- [15] Oh Y J, Jeong K H. Optofluidic SERS chip with plasmonic nanoprobe self-aligned along microfluidic channels [J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(5): 865-868.
- [16] Fu C C, Wang Y, Chen G, *et al.* Aptamer-based surface-enhanced Raman scattering-microfluidic sensor for sensitive and selective polychlorinated biphenyls detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(19): 9555-9558.
- [17] Zhao H Z, Xu Y, Wang C Y, *et al.* Design and fabrication of a microfluidic SERS chip with integrated Ag film @ nanoAu [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 14105-14111.
- [18] 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.

- [19] 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.
- [20] Zhang X L, Zhang J, Quan J M, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering activities of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles [J]. *Analyst*, 2016, 141(19): 5527-5534.
- [21] Zhang J, Zhang X L, Chen S M, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering properties of multi-walled carbon nanotubes arrays-Ag nanoparticles [J]. *Carbon*, 2016, 100: 395-407.
- [22] Zhang X L, Zhang J, Fan T, *et al.* Three-dimensional vertically aligned CNTs coated by Ag nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(9): 2444-2448.
张晓蕾, 张洁, 范拓, 等. 银纳米粒子修饰三维碳纳米管阵列 SERS 实验[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(9): 2444-2448.
- [23] Cai D K, Neyer A, Kuckuk R, *et al.* Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 976(1/2/3): 274-281.
- [24] Gong T C. Study on mechanism and experiment of surface-enhanced Raman scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and graphene [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016: 48-52.
龚天诚. 石墨烯-银纳米颗粒复合结构表面增强拉曼散射机理和实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016: 48-52.
- [25] Zhang X L, Zhang J, Gong T C, *et al.* Effect of evaporation process on surface-enhanced Raman scattering properties of carbon nanotubes composite structure [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(4): 0410001.
张晓蕾, 张洁, 龚天诚, 等. 蒸发过程对碳纳米管复合结构拉曼增强特性的影响[J]. *中国激光*, 2016, 43(4): 0410001.
- [26] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, *et al.* Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794-13803.