

脉冲激光改性金属纳米薄膜的等离子体特性

孙文峰¹, 洪瑞金^{1,2*}, 陶春先^{1,2}, 张大伟^{1,2}

¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

²教育部光学仪器与系统工程研究中心, 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093

摘要 在室温环境下, 实验采用 Nd:YAG 光纤脉冲激光器辐照银(Ag)、铜(Cu)、铝(Al)三种光滑连续的金属薄膜, 制备出了对应的三种金属纳米颗粒薄膜。通过调节激光扫描速率可以实现三种金属纳米颗粒薄膜的局域表面等离子体共振(LSPR)波长和强度的调谐。其中, Ag 纳米颗粒薄膜在可见光波段的等离子体吸收峰的波长和强度均表现出较宽的调谐范围, Cu 纳米颗粒薄膜在可见光波段的等离子体吸收峰的波长和强度均表现较小的调谐范围, Al 纳米颗粒薄膜在紫外光波段的等离子体吸收峰窄而尖锐, 且 LSPR 波长调谐范围也较小。与激光辐照前的三种金属薄膜相比, 激光辐照后生成的三种金属纳米颗粒薄膜出现了更强的表面增强拉曼散射信号。有限差分域仿真模拟出的样品的电场强度分布与实验得到的表面增强拉曼散射结果一致。

关键词 薄膜; 激光辐照; 金属薄膜; 局域表面等离子体共振; 表面增强拉曼散射; 时域有限差分法

中图分类号 TB43

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0103001

Pulsed-Laser-Modified Plasmon Properties of Metal Nanofilms

Sun Wenfeng¹, Hong Ruijin^{1,2*}, Tao Chunxian^{1,2}, Zhang Dawei^{1,2}

¹School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²Engineering Research Center of Optical Instrument and System, Ministry of Education, Shanghai Key Lab of Modern Optical System, Shanghai 200093, China

Abstract Three metal (Ag, Cu, and Al) nanoparticle (NP) films are obtained by irradiating a smooth and continuous metal film with a Nd:YAG fiber pulsed laser at room temperature. The tunability of the wavelength and intensity of localized surface plasmon resonance (LSPR) of the three metal NP films is realized by varying laser scanning speeds. The wavelength and intensity of the plasmon absorption peak of Ag NP film in visible wavelength region show a wide tuning range, while the wavelength and intensity of the plasmon absorption peak of the Cu NP film exhibit a small tuning range in the visible wavelength region. Unlike Ag and Cu NP films, the Al NP film exhibits a narrow and sharp plasmon absorption peak in the ultraviolet wavelength region, and the wavelength tuning range of LSPR is also small. Further, the stronger surface-enhanced Raman scattering signals are observed in all three kinds of laser-irradiated metal NP films than in the deposited metal films before laser irradiation. The results of the finite difference time-domain simulation with respect to the electric-field intensity distributions of all samples show good agreement with the experimental results of surface-enhanced Raman scattering.

Key words thin films; laser irradiation; metal films; localized surface plasmon resonance; surface-enhanced Raman scattering; finite difference time domain method

OCIS codes 310.1860; 310.6860; 310.6628; 310.6188

1 引 言

当入射光的频率与金属纳米颗粒(NPs)表面传

导电子的振动频率一致时, 金属纳米颗粒中就会发生集体电子振荡, 从而出现局域表面等离子体共振(LSPR)^[1-2]。由于光和表面等离子体激元相互作用

收稿日期: 2019-07-22; 修回日期: 2019-09-05; 录用日期: 2019-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(61775140, 61775141)、上海科技创新行动计划基金会资助项目(15441902302, 1714220060)

* E-mail: rjhongcn@163.com

用,故而金属表面附近的高消光系数和电场显著放大^[3],LSPR在太阳能电池^[4]、光热治疗^[5]、生物传感器^[6]、表面增强拉曼散射(SERS)^[7]等领域具有广阔的应用前景。然而,这些应用的效率和性能在很大程度上取决于等离子体共振波长的调谐范围^[8],因此,通过简单快捷且成本低廉的方法调谐金属薄膜表面等离子体的性能具有极其重要的意义。

目前,调谐金属薄膜表面等离子体性能的方法有水热合成法^[9]、单层胶体排列^[10]等制备纳米颗粒薄膜的化学方法,以及直流溅射^[11]、电子束光刻^[12]等对金属薄膜表面直接进行处理的物理方法。然而,这些方法或者难以大面积投入实际应用,或者对制备环境要求很高。例如,通过水热合成法和单层胶体排列等化学方法制备的金属纳米颗粒薄膜易团聚,且易脱落,难以大规模应用。而直流溅射法和电子束光刻等物理方法则需要高真空的制备环境,过程繁琐且成本昂贵。与上述传统方法相反,脉冲激光诱导的辐照技术不需用其他化学试剂的加入,并且不需要高真空环境,有助于其高效、便捷地应用于金属薄膜LSPR的研究中。通过改变脉冲激光器的某些参数,如激光波长、激光能量和扫描速率等,可以改变金属颗粒的形状^[13]、调节颗粒的尺寸^[14]、制备高效的LSPR生物传感器^[15]和SERS活性基底^[16]。然而,脉冲激光辐照技术对不同金属薄膜的结构与光学性能的影响还有待深入研究。

文献^[17]的报道表明,LSPR波长不仅取决于金属纳米颗粒的尺寸、形状和局部介电环境,还取决于金属材料的选择。金、银(Ag)、铂等贵金属在可见光范围内具有强烈的共振吸收,一直是优异的等离子体材料^[18]。与这些贵金属相比,铜(Cu)和铝(Al)的矿藏更为丰富,是实际应用中便宜而经济的

等离子体材料^[19]。同时,Al在紫外区域的良好等离子体特性,有助于等离子体装置在电磁光谱的蓝色和紫外部分进行探索^[20]。因此,在本研究中,选用贵金属中最具代表性的Ag、成本更为低廉的Cu和在紫外区域有良好等离子体共振现象的Al,来研究激光照射前后金属薄膜的LSPR特性,以了解大气环境下脉冲激光辐照技术的实用性和普适性。

本文采用光纤脉冲激光辐照沉积在基底上的连续光滑的Ag、Cu、Al金属薄膜,获得了对应的三种具有优良等离子体性能的金属纳米颗粒薄膜。通过改变激光的扫描速率可以有效调谐这些金属纳米颗粒的LSPR波长。此外,本文还研究了激光辐照对三种金属薄膜晶体结构、表面形貌、光学吸收和拉曼散射特性的影响;并采用时域有限差分(FDTD)法模拟了三种金属薄膜在激光辐照前后的电磁场分布。

2 实 验

2.1 样品制备

在室温环境下,采用真空电子束蒸发技术在石英衬底上分别沉积光滑连续的Ag膜、Cu膜和Al膜。薄膜沉积实验中的本底真空度为 5×10^{-4} Pa,电子束电压为9.3 kV,薄膜厚度均为10 nm。然后采用波长为1064 nm的Nd:YAG光纤脉冲激光器对三种薄膜进行表面辐照处理,通过改变激光扫描速率,获得了Ag、Cu、Al金属纳米颗粒薄膜。激光辐照的相关参数设置如下:激光扫描速率分别设置为10,20,40,60,80 mm/s;激光功率为0.5 W;激光光斑直径为0.01 mm。同时,为了方便对比,未经激光表面辐照处理的三种金属薄膜也被用于实验中。本实验样品的制备过程如图1所示。

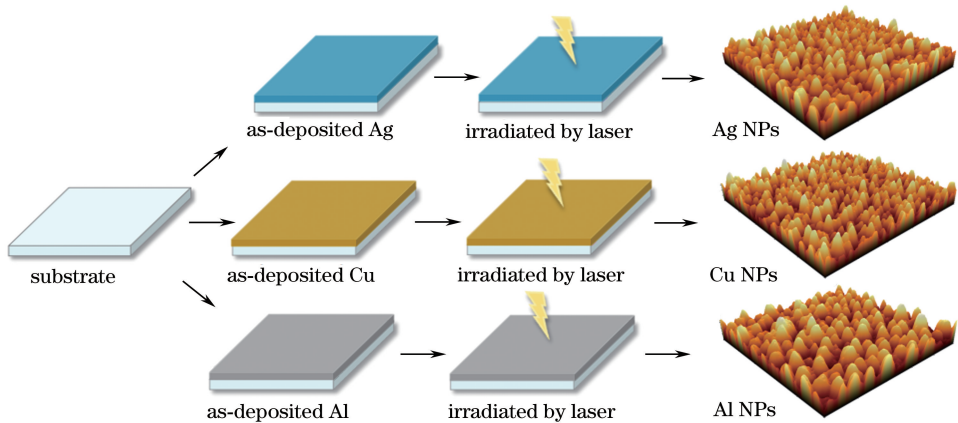


图1 实验过程示意图

Fig. 1 Schematic of experimental process

2.2 样品表征

采用德国 BRUKER 的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(波长 $\lambda = 0.15408 \text{ nm}$)表征薄膜的晶体结构,扫描角度 2θ 为 $20^\circ \sim 60^\circ$,步长为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。采用 Park System 公司生产的 XE-100 型原子力显微镜测试样品的表面形貌,扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。采用 Perkin-Elmer 公司生产的双光束紫外-可见分光光度计(Lambda 1050)测试样品的透射光谱,步长为 2 nm 。采用英国雷尼绍公司生产的 inVia Raman Microscope 拉曼光谱仪采集样品的拉曼散射光谱,激光器波长为 633 nm 。所有样品的测试均在室温条件下进行。

3 结果分析

3.1 XRD 图谱

图 2 为 Ag、Cu、Al 三种薄膜在脉冲激光辐照前后的 X 射线衍射(XRD)图谱,其中激光辐照的扫描速率为 10 mm/s 。从图 2 中可以看出,Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前均未出现衍射峰。这是因为沉积薄膜的厚度太薄,其表层颗粒为非连续的随机排列,薄膜样品的结构为非晶态。采用激光辐照后,Ag、Cu、Al 纳米颗粒薄膜分别在 38.18° 、 43.28° 和 38° 处出现了一个衍射峰,这三个衍射峰分别对应于 Ag 晶体结构的(111)晶面、Cu 晶体结构的(111)晶面和 Al 晶体结构的(111)晶面。这是由于 Ag(111)、Cu(111)和 Al(111)这三个晶面对于 Ag、Cu 和 Al 来说具有最低的表面自由能,而在薄膜生长过程中,晶粒的结晶方向具有沿较低表面自由能方向择优生长的趋势。同时,在脉冲激光施加的热弹性力作用下^[21],三种金属的晶体结构出现了重结晶,从非晶态转变为多晶态,说明激光辐照对纳米晶粒的生长具有重要影响。

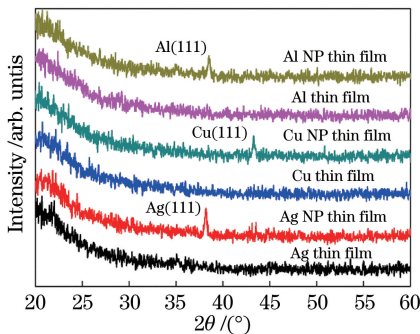


图 2 Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前后的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Ag, Cu, and Al thin films before and after laser irradiation

3.2 AFM 图谱

图 3 为 Ag、Cu、Al 三种薄膜在脉冲激光辐照前后的原子力显微镜(AFM)图像,扫描速率为 10 mm/s ,扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。如图 3(a)~(c)所示,在激光辐照前,Ag、Cu、Al 三种薄膜的表面连续且光滑。由图 3(d)~(f)可以看出:在激光照射后,由于脉冲激光的热弹性力作用,金属薄膜转变成球形或椭圆形纳米颗粒薄膜^[22];不同金属薄膜形成的金属纳米颗粒的尺寸也不相同,Al 膜形成的纳米颗粒最大,而 Cu 膜形成的颗粒最小,这是由于它们的熔点不同。Al 的熔点为 660°C ,较 Ag 的熔点(961°C)和 Cu 的熔点(1083°C)低很多,故而采用相同能量的激光辐照后,Al 膜比 Ag、Cu 膜更容易转变为纳米颗粒薄膜。

图 4 为 Ag、Cu、Al 三种薄膜在脉冲激光辐照前后方均根(RMS)表面粗糙度值随扫描速率的变化。未经激光处理的薄膜的 RMS 表面粗糙度值非常小,Ag、Cu 和 Al 薄膜的 RMS 表面粗糙度分别为 $1.116, 0.902, 2.532 \text{ nm}$ 。经激光辐照后,无论薄膜的初始结构如何,都会在热弹性力的作用下转变成颗粒结构,从而导致样品的形貌更加粗糙。此外,当激光扫描速率更小时,薄膜表面会吸收更多的能量,在这个过程中产生的光热作用,会使原本细小的纳米颗粒发生熔化结合,从而形成更大的纳米颗粒^[23]。因此,金属纳米颗粒薄膜的表面粗糙度随着激光扫描速率的降低而增大。在研究中发现,通过改变激光扫描速率可以有效调节形成的金属纳米颗粒的尺寸。而纳米颗粒尺寸的微小变化也将导致颗粒之间耦合的变化,从而影响纳米颗粒薄膜的 LSPR 性能,这将在后续的吸收图谱中进行进一步证明。

3.3 吸收图谱

图 5 为 Ag、Cu、Al 三种薄膜在脉冲激光辐照前后的吸收光谱。如图 5(a)所示,由于三种金属薄膜具有连续而光滑的表面形貌,因此没有观察到明显的等离子体共振吸收。被激光辐照后的样品的吸收光谱图如图 5(b)~(d)所示,在可见光范围和紫外区域出现了较强的共振吸收峰。同时,随着激光扫描速率降低,被激光辐照后的样品的 LSPR 波长出现红移,吸收峰值也逐渐增强。在可见光区域,Cu 纳米颗粒薄膜的吸收峰值强度较弱,出现了从 638 nm 到 668 nm 较窄的峰漂。与 Cu 纳米颗粒薄膜相比,Ag 纳米颗粒薄膜具有更强的吸收峰峰值和更宽的峰漂,等离子体波长从 452 nm 漂移至 538 nm 。此外,出现

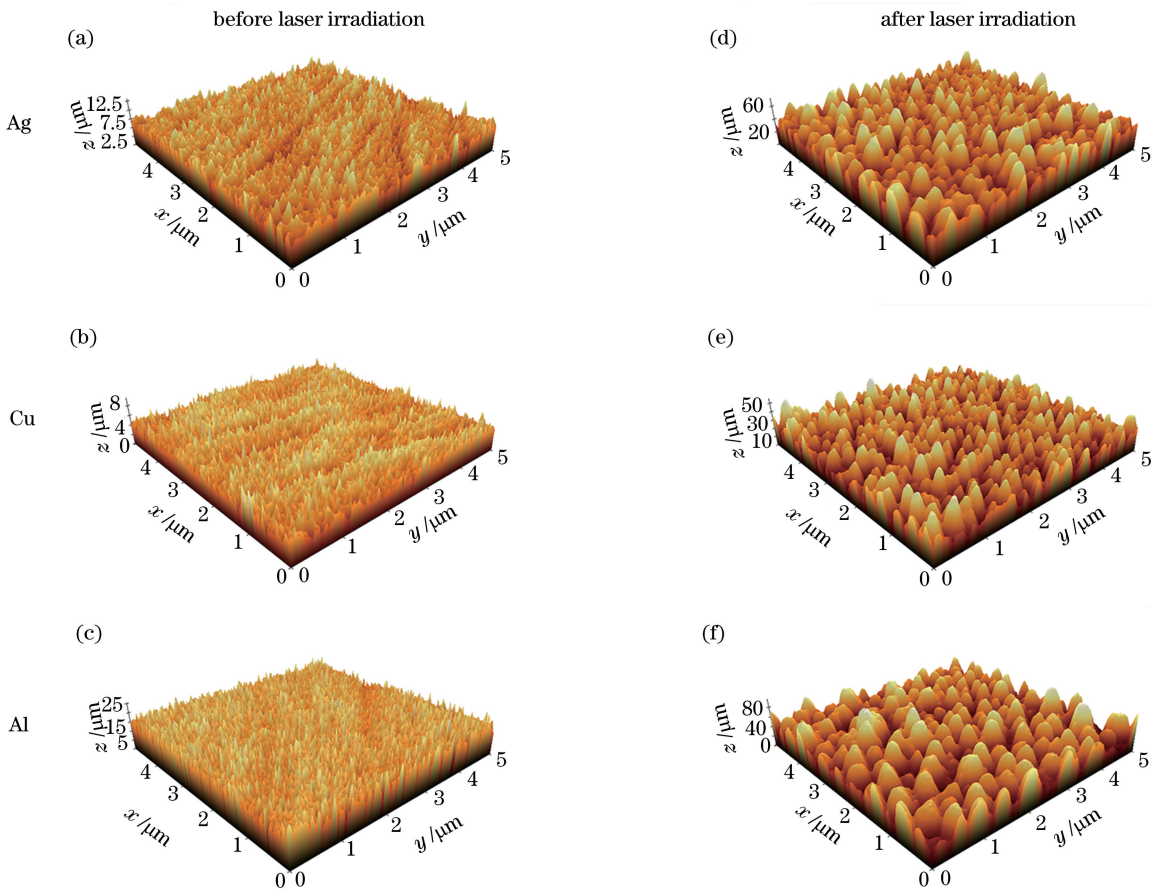


图 3 Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前后的 AFM 图

Fig. 3 AFM images of Ag, Cu, and Al thin films before and after laser irradiation

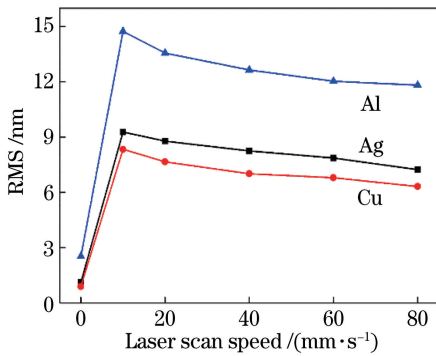


图 4 Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前后的 RMS 表面粗糙度与激光扫描速率的关系

Fig. 4 RMS surface roughness of Ag, Cu, and Al thin films as a function of laser scanning speed before and after laser irradiation

在紫外波长区域的另一个 Ag 纳米颗粒薄膜的吸收峰对应于带间跃迁的光学吸收^[24]。对于 Al 纳米颗粒薄膜,随着激光扫描速率的降低,其共振吸收峰变得更尖锐,肩峰更低;而且,Al 纳米颗粒薄膜的吸收峰的位置低于 200 nm,这是由其自由电子特性和高体积等离子体频率导致的^[25]。

显然,通过改变激光扫描速率可以有效调谐金属薄膜 LSPR 吸收峰的位置和吸收峰峰值的强度,这一现象可以用纳米颗粒表面粗糙度的变化来解释(如图 4 所示)。激光辐照后,金属薄膜转变成具有优良 LSPR 特性的纳米球状颗粒薄膜。随着激光扫描速率的改变,纳米颗粒的尺寸和形状也显示出差异,导致表面上的电场密度发生变化,并引起电子振荡频率的改变,从而产生不同的光学吸收截面^[26]。纳米颗粒尺寸的增大产生了更高的吸收截面,从而导致 LSPR 波长红移。此外,大尺寸纳米颗粒周围的电磁场耦合强度更高,使得吸收峰峰值增大^[27]。由于高阶等离子体振荡模式和延迟效应的出现,说明 Ag 纳米颗粒的次级吸收峰被明显抑制^[28]。

3.4 SERS 图谱

为了证明激光辐照对金属薄膜 LSPR 潜在应用的影响,分别测试辐照前后样品的 SERS 效应。采用典型的人工染料罗丹明 B(Rh B)作为探测分子进行实验,将浓度为 10^{-4} mol/L 的 Rh B 溶液滴加到样品表面。由图 6 可见:在 $1648, 1361, 1504 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现三个较强的拉曼峰,均为 C—C 伸缩振动

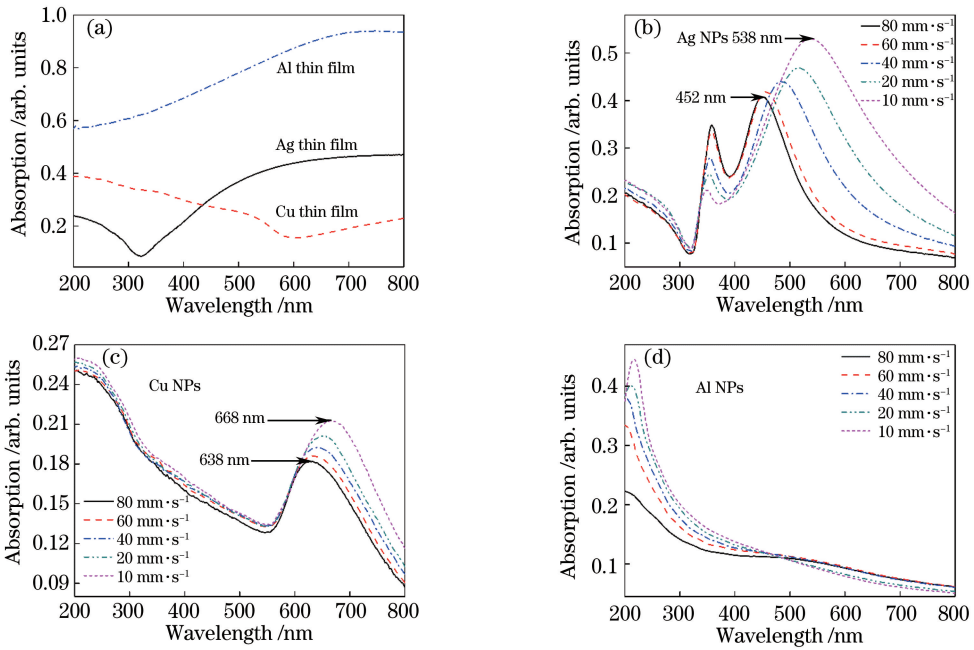


图 5 Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前后的吸收图谱。(a) 三种薄膜在激光辐照前的吸收图谱；(b) Ag 薄膜经激光辐照后在不同扫描速率下的吸收图谱；(c) Cu 薄膜经激光辐照后在不同扫描速率下的吸收图谱；(d) Al 薄膜经激光辐照后在不同扫描速率下的吸收图谱

Fig. 5 Absorption spectra of Ag, Cu, and Al thin films before and after laser irradiation. (a) Absorption spectra of Ag, Cu, and Al thin films before laser irradiation; (b) absorption spectra of Ag thin film at different scanning speeds after laser irradiation; (c) absorption spectra of Cu thin film at different scanning speeds after laser irradiation; (d) absorption spectra of Al film at different scanning speeds after laser irradiation

模式。在长波段激光的激发下，与其他材料相比，Ag 样品表现出了更好的 SERS 能力，这与其他报道中的研究结果一致^[29]。同时，与辐照前的样品相比，辐照后样品的 SERS 信号强度显著增强，这说明脉冲激光辐照对金属薄膜样品 SERS 效应也起到了一定的改善作用。

要与 LSPR 引起的局部电磁场增强相关^[31]。因此，由于高反应性和良好的 LSPR 性质，Ag 样品具有更好的 SERS 性能。此外，SERS 效应依赖于纳米颗粒的光学性质、颗粒形状和颗粒聚集状态。脉冲激光辐照后，光滑连续的样品表面转变为有序的纳米球结构，出现了更多的尖端或“热点”激发更强的局部电磁场，从而提高了拉曼信号的强度^[32]。

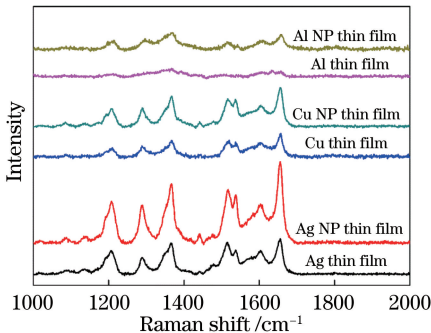


图 6 Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前后的 SERS 图谱
Fig. 6 SERS spectra of Ag, Cu, and Al thin films before and after laser irradiation

当与 Rh B 类似的探测分子非常接近或者接触到金属纳米结构时，探针分子的拉曼信号就会被极大地增强，从而出现了 SERS 现象^[30]。目前，研究人员普遍认为电磁增强在 SERS 效应中起主导作用，并且主

要为了进一步验证上述结论，使用 FDTD 计算和模拟了激光辐照前后三种金属薄膜电场分布的情况。在仿真中设置颗粒直径为 80 nm，形状为球状，同时，633 nm 的平面光垂直照射在薄膜仿真样品的 *x-y* 面上，且沿着 *y* 轴方向极化。如图 7(a)~(c) 所示，激光辐照前，由于金属薄膜表面光滑而连续，它们的电场强度相对较弱。图 7(d)~(f) 显示了 Ag、Cu 和 Al 纳米颗粒薄膜的电场强度分布。图片中局部表面上聚集的红点表示薄膜和纳米颗粒结构的拉曼信号。未经激光辐照的样品的电场强度较弱，激光辐照后的样品的电场强度较强。在三种金属纳米颗粒薄膜中，Ag 颗粒薄膜具有最大的电场强度，Al 颗粒薄膜的电场强度最弱。仿真结果与上述实验结果非常吻合。

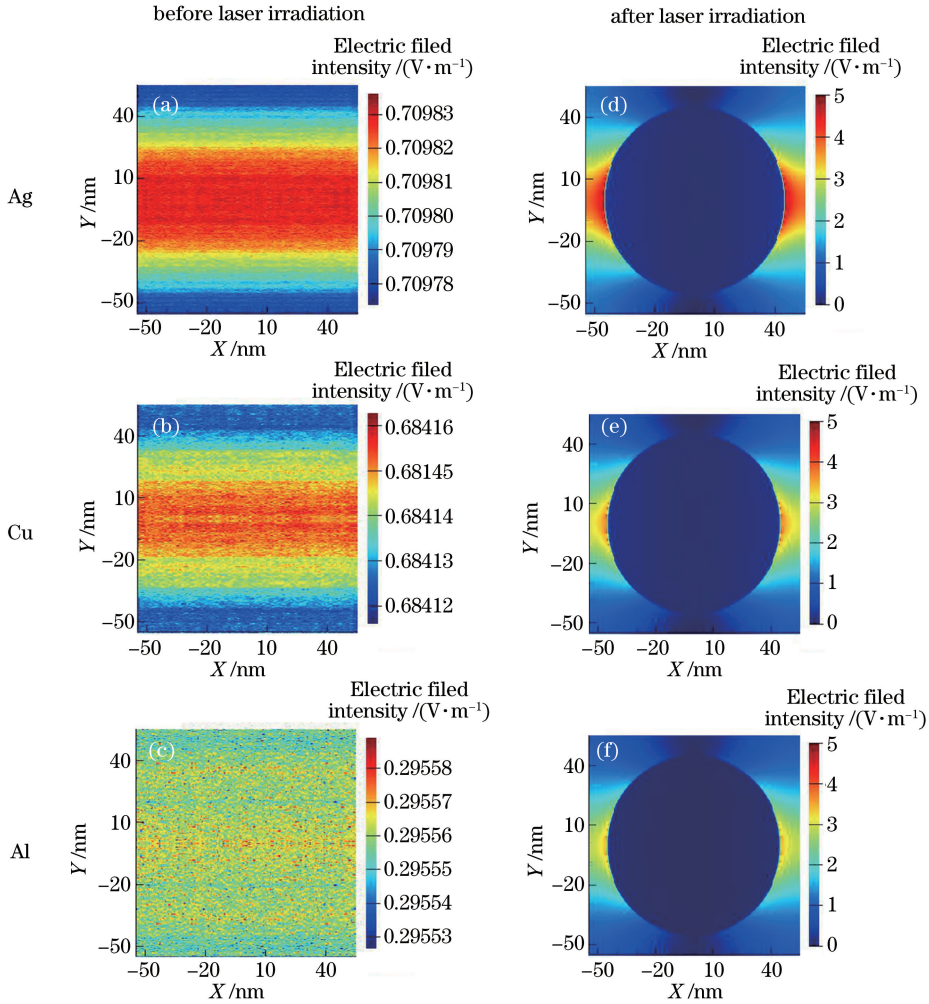


图 7 采用 FDTD 仿真得到的 Ag、Cu、Al 三种薄膜在激光辐照前后的电场强度

Fig. 7 Electric-field intensities of Ag, Cu, and Al thin films before and after laser irradiation obtained from FDTD simulations

4 结 论

本研究组提出了一种过程简单且成本低廉的脉冲激光辐照技术,在大气环境中通过改变激光扫描速率,有效地调谐了 Ag、Cu、Al 三种金属薄膜的等离子体特性。在可见光区域,与 Cu 纳米颗粒薄膜相比,Ag 纳米颗粒薄膜具有更宽的 LSPR 波长移动范围和更强的吸收强度。Al 纳米颗粒薄膜在紫外范围内出现了尖锐且强烈的等离子体共振吸收峰。此外,纳米颗粒聚集状态和颗粒尺寸的改变有助于 SERS 强度的增强,与 FDTD 仿真结果一致。这对于进一步研究金属薄膜的 LSPR 特性,并将其投入实际应用提供了一种可扩展且简便的途径。

参 考 文 献

[1] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface

plasmon subwavelength optics [J]. Nature, 2003, 424(6950): 824-830.

[2] Ozbay E. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions [J]. Science, 2006, 311(5758): 189-193.

[3] Oh Y, Lee J, Lee M. Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films [J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 1293-1299.

[4] Stratakis E, Kymakis E. Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices [J]. Materials Today, 2013, 16(4): 133-146.

[5] Song J B, Huang P, Duan H W, et al. Plasmonic vesicles of amphiphilic nanocrystals: optically active multifunctional platform for cancer diagnosis and therapy [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(9): 2506-2515.

[6] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-infrared

- plasmonic biosensing with graphene [J]. *Science*, 2015, 349(6244): 165-168.
- [7] Zhang H P, Jiang T, Gao Y F, et al. Single molecule detection by SERS of a spaser-based bowtie nanoantenna[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(9): 0908002.
张昊鹏, 姜涛, 高永峰, 等. 表面等离子体受激辐射放大领结型纳米天线的 SERS 单分子探测[J]. *中国激光*, 2014, 41(9): 0908002.
- [8] Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(10): 3806-3819.
- [9] Liu Y T, Zhou J, Yuan X C, et al. Hydrothermal synthesis of gold polyhedral nanocrystals by varying surfactant concentration and their LSPR and SERS properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(84): 68668-68675.
- [10] Vilayurganapathy S, Devaraj A, Colby R, et al. Subsurface synthesis and characterization of Ag nanoparticles embedded in MgO [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(9): 095707.
- [11] Fang Y C, Blinn K, Li X X, et al. Strong coupling between Rhodamine 6G and localized surface plasmon resonance of immobile Ag nanoclusters fabricated by direct current sputtering [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(14): 143112.
- [12] McMahon M D, Lopez R, Meyer III H M, et al. Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(7): 915-921.
- [13] Resta V, Siegel J, Bonse J, et al. Sharpening the shape distribution of gold nanoparticles by laser irradiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(8): 084311.
- [14] Prevo B G, Esakoff S A, Mikhailovsky A, et al. Scalable routes to gold nanoshells with tunable sizes and response to near-infrared pulsed-laser irradiation [J]. *Small*, 2008, 4(8): 1183-1195.
- [15] Chen C Y, Wang J Y, Tsai F J, et al. Fabrication of sphere-like Au nanoparticles on substrate with laser irradiation and their polarized localized surface plasmon behaviors [J]. *Optics Express*, 2009, 17(16): 14186-14198.
- [16] Hamad S, Podagatlapalli G K, Tewari S P, et al. Influence of picosecond multiple/single line ablation on copper nanoparticles fabricated for surface enhanced Raman spectroscopy and photonics applications [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(48): 485501.
- [17] Xia Y N, Halas N J. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures[J]. *MRS Bulletin*, 2005, 30(5): 338-348.
- [18] Austin L A, MacKey M A, Dreaden E C, et al. The optical, photothermal, and facile surface chemical properties of gold and silver nanoparticles in biodiagnostics, therapy, and drug delivery [J]. *Archives of Toxicology*, 2014, 88(7): 1391-1417.
- [19] Serna R, Suárez-García A, Afonso N, et al. Optical evidence for reactive processes when embedding Cu nanoparticles in Al₂O₃ by pulsed laser deposition[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(18): 4588-4593.
- [20] Ma S B, Liu Q, Qian X C, et al. Controllability study of surface plasmon resonance spectra of aluminium nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0931001.
马守宝, 刘琼, 钱晓晨, 等. 铝纳米颗粒表面等离子体共振峰可控性研究[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0931001.
- [21] Oh Y, Lee M. Single-pulse transformation of Ag thin film into nanoparticles via laser-induced dewetting [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 399: 555-564.
- [22] Henley S J, Carey J D, Silva S R P. Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(19): 195408.
- [23] Chen Z Y, Fang G, Cao L C, et al. Direct writing of silver micro-nanostructures by femtosecond laser tweezer[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(4): 0402006.
陈忠贇, 方淦, 曹良成, 等. 飞秒激光光镊直写银微纳结构[J]. *中国激光*, 2018, 45(4): 0402006.
- [24] Balamurugan B, Maruyama T. Size-modified *d* bands and associated interband absorption of Ag nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(3): 034306.
- [25] Ehrenreich H, Philipp H R, Segall B. Optical properties of aluminum[J]. *Physical Review*, 1963, 132(5): 1918-1928.
- [26] Hong R J, Wang X H, Ji J L, et al. ITO induced tunability of surface plasmon resonance of silver thin film[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 701-706.
- [27] Nikov R G, Nedyalkov N N, Atanasov P A, et al. Characterization of Ag nanostructures fabricated by laser-induced dewetting of thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 36-41.
- [28] Jiang M M, Chen H Y, Li B H, et al. Hybrid quadrupolar resonances stimulated at short wavelengths using coupled plasmonic silver nanoparticle aggregation [J]. *Journal of Materials*

- Chemistry C, 2014, 2(1): 56-63.
- [29] Rodriguez R D, Sheremet E, Nesterov M, et al. Aluminum and copper nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy: a one-to-one comparison to silver and gold [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262: 922-927.
- [30] Ding S Y, Yi J, Li J F, et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(6): 16021.
- [31] Moskovits M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals [J]. The Journal of Chemical Physics, 1978, 69(9): 4159-4161.
- [32] Zhang L, Zhang X, Liu X Y, et al. Influence of Fe^{3+} on SERS performance of phytic acid terminated gold nanoparticles[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0311006.
- 张垒, 张霞, 柳晓钰, 等. Fe^{3+} 对植酸封端的金纳米颗粒 SERS 性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0311006.