

Ag 纳米颗粒修饰碳纳米管复合结构的拉曼增强及其结构参数优化

张晓蕾, 张洁, 朱永

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 为了分析 Ag 纳米颗粒修饰碳纳米管(AgNPs/CNTs)复合结构的表面增强拉曼散射(SERS)电磁增强特性, 用 FDTD Solutions 软件建立了 AgNPs/CNTs 复合结构的仿真模型, 通过改变 AgNPs 尺寸、颗粒之间的间距及激励光源参数对 AgNPs/CNTs 进行了电场强度分布的仿真计算。仿真结果表明: AgNPs/CNTs 复合结构存在两种“热点”, 一是 CNTs 和 AgNPs 之间的耦合, 二是 CNTs 上两个 AgNPs 之间的耦合。在仿真参数范围内, 随着 AgNPs 尺寸增大, 最大电场强度先增强后减弱; 随着 AgNPs 间距增大, 周围电场强度减弱; 当激励光波长为 532 nm 时, AgNPs/CNTs 周围的电场强度最大。以 SiO₂ 膜作为基底材质, 当 AgNPs 尺寸为 60 nm, 颗粒间距为 2 nm, 入射光波长为 532 nm 时, AgNPs/CNTs 周围的电场强度最大, 计算增强因子约为 10⁸; 理论和实验都证明 Ag 膜基底的 SERS 增强效果比 SiO₂ 膜的增强效果更好。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 时域有限差分; 碳纳米管; Ag 纳米颗粒

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0430004

Raman Enhancement and Structural Parameters Optimization of Silver Nanoparticles/Carbon Nanotubes Composite Structure

Zhang Xiaolei, Zhang Jie, Zhu Yong

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

Abstract In order to analyze the surface-enhanced Raman scattering (SERS) electromagnetic enhancement properties of Ag nanoparticles (AgNPs)/carbon nanotubes (CNTs) composite structure, we establish the AgNPs/CNTs simulation model by FDTD Solutions software and simulate the electric field distribution of AgNPs/CNTs by changing the size of silver nanoparticles, the gap between two AgNPs, and the excitation wavelength. The simulation results show that there are two kinds of “hot spots” for AgNPs/CNTs composite structure, one existing between CNTs and AgNPs, and the other existing between two AgNPs on CNTs surface. It is found that, with the increase of AgNPs size, the maximum electric field intensity first increases and then decreases; with the increase of the gap between two AgNPs, the intensity of the electric field decreases; when the excitation wavelength is 532 nm, the electric field intensity around AgNPs/CNTs is the strongest. It is concluded that, taking the SiO₂ film as the base material, when the size of AgNPs is 60 nm, the gap is 2 nm, and the excitation wavelength is 532 nm, the electric field intensity is the strongest and the calculated enhancement factor is about 10⁸. The theory and experiments show that SERS enhancement effect of the Ag film is better than that of the SiO₂ film.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering (SERS); finite-difference time-domain; carbon nanotubes; silver nanoparticles

OCIS codes 300.6330; 240.6695; 290.5850

收稿日期: 2017-09-06; 收到修改稿日期: 2017-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(61376121)、重庆市自然科学基金重点项目(cstc2015jcyjBX0034)

作者简介: 张晓蕾(1988—), 女, 博士研究生, 主要从事光微纳器件及系统、表面增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: 20120802009@cqu.edu.cn

导师简介: 张洁(1980—), 女, 博士, 教授, 主要从事光微纳器件及系统、表面增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

表面增强拉曼散射(SERS)是一种振动光谱技术,灵敏度较高,常用于低浓度分析物的结构检测。一般认为 SERS 增强机理主要包括物理增强(电磁场增强)和化学增强。电磁场增强的贡献在 $10^4 \sim 10^{12}$ 数量级^[1],它与表面等离子体共振(SPR)引起的局域电场的增大紧密相关;化学增强的贡献在 $10^1 \sim 10^2$ 数量级^[2],其过程类似于共振拉曼,与分子和金属表面形成的化学键有关。另外,电子、分子和纳米颗粒之间的耦合及其他复杂的相互作用对 SERS 增强也有一定贡献。典型的 SERS 实验主要考虑两点:基底和光源。科研人员一直致力于研究各种 SERS 基底,包括纳米球^[3-6]、纳米线或棒^[7-9]、纳米阵列^[10-12]、纳米孔^[13]和纳米薄膜^[14]等结构,并且主要以 Au、Ag、Cu 这 3 种贵金属作为增强材料^[15-16]。SERS 实验需要合适的激发光源,理论上,当激发光源的波长与基底的局域表面等离子体共振(LSPR)峰相匹配时,SERS 的增强效应最明显。大量的实验表明,SERS 基底的拉曼强度会受到纳米颗粒尺寸、形状、材料及周围介质介电特性等因素的影响。科研人员通过时域有限差分(FDTD)法、有限元方法和离散偶极近似法等方法^[17-19]研究了金属纳米颗粒的光学特性及周围电磁场的分布。

本课题组^[20-21]前期通过不同的实验方法制备了 Ag 纳米颗粒修饰碳纳米管(AgNPs/CNTs)复合结构 SERS 基底,研究了它的灵敏度、均匀性及有效寿命等 SERS 特性。基于之前的实验结果,本研究采用 FDTD 仿真方法,利用 FDTD Solutions 软件建立 AgNPs/CNTs 复合体系的模型,分别从 AgNPs 直径 D_{Ag} 、AgNPs 之间的间距 d 及光源参数等方面对 AgNPs/CNTs 复合结构进行结构参数的优化分析。

2 FDTD 仿真结构及参数设置

FDTD 方法是通过麦克斯韦方程组在时间和空间领域上进行差分的,将空间领域内的电场和磁场交替计算,通过时域上的更新来模拟电磁场的变化,从而达到数值计算的目的。其优点在于能够直接模拟出研究对象的电磁场分布,较为直观方便,而且精度也很高。FDTD Solutions 软件是基于 FDTD 算法对矢量三维麦克斯韦方程求解,涉及光的散射、衍射和辐射传播。本研究采用 FDTD Solutions 8.6 进行仿真和计算 AgNPs/CNTs 的电

磁场分布。

为研究 AgNPs/CNTs 薄膜表面拉曼散射的电磁增强特性,即观察其耦合效应,建立其仿真结构模型,如图 1 所示。根据前期实验,设置 SiO₂ 薄膜厚度为 300 nm,CNTs 的内径 $D_{in} = 20$ nm,外径 $D_{out} = 50$ nm,CNTs 和 AgNPs 的间距为 0.5 nm;激发光源设置为平面波,入射方式为 z-backward;入射电场强度 $E_0 = 1$ V/m。众所周知,CNTs 存在金属性和非金属性,在之前的实验中,所用 CNTs 表现为金属性,根据 Cui 等^[22]对金属性 CNTs 介电常数的研究可获得 CNTs 介电常数和折射率随波长变化的曲线,如图 2 所示,当激发波长 $\lambda = 532$ nm 时,CNTs 的复折射率为 $0.0749 + 2.357i$ 。Ag 的折射率设置为 FDTD 软件中默认的 palik 数据,即 $\lambda = 532$ nm 所对应的复折射率为 $0.13 + 3.19i$ 。周围介质设定为空气,即折射率 $n = 1$,同时将周期边界条件作为边界条件,FDTD 的精度为 5,网格划分精度为 1 nm;设置两个场监视器,分别是图 1 的 xz 监视器(观察整个结构的电场分布)和 xy 监视器(观察

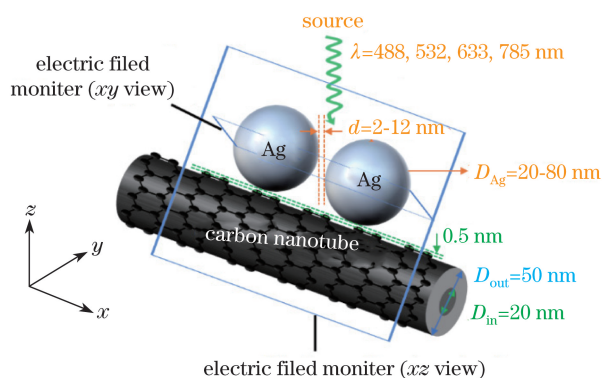


图 1 AgNPs/CNTs 复合结构仿真示意图

Fig. 1 Simulation schematic of AgNPs/CNTs composite structure

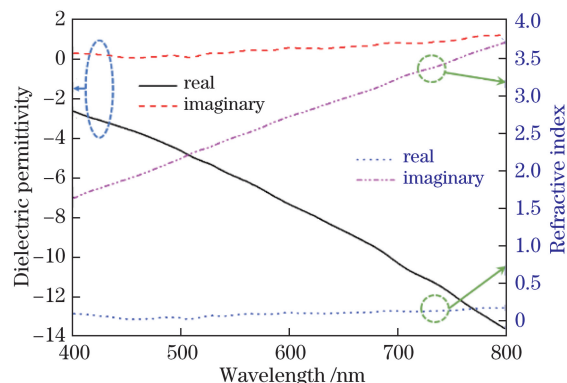


图 2 金属性 CNTs 介电常数和折射率随波长的变化
Fig. 2 Dielectric permittivity and refractive index of the metallic CNTs varying with wavelength

AgNPs 之间的耦合)。接下来通过改变 AgNPs 的尺寸 (20~80 nm)、Ag 颗粒之间的间距 d (2~12 nm) 及入射光波长 (488, 532, 633, 785 nm) 来分析和讨论 AgNPs/CNTs 的电磁增强特性。

3 结果与分析

3.1 AgNPs 直径的影响

文献[23]认为 532 nm 的激励光源对 Ag 的增强效果最好, 所以本研究设置入射光源波长 λ 为 532 nm, AgNPs 之间的间距 d 设置为 2 nm, 改变 D_{Ag} (20~80 nm), 其他仿真条件不变, 得到 AgNPs/CNTs 的电场分布, 如图 3 所示。由图 3 可以发现, 在 AgNPs/CNTs 结构中, 存在两种“热点”, 如图 3(d) 红

色箭头所示, 分别是 AgNPs 之间的耦合以及 Ag 和 CNTs 之间的耦合。图 3 中还给出了不同粒径 D_{Ag} 下的最大电场强度 E_{max} 。随着 D_{Ag} 增大, AgNPs/CNTs 总的周围电场强度先增大后减小。根据色度条可以发现, Ag 和 CNTs 之间的耦合强度比 Ag 和 Ag 之间的耦合强度大, 这主要是因为: 1) 本研究设置的 CNTs 是金属性碳纳米管, 相当于是 AgNPs 下面是一层金属膜, 金属膜的引入会使更多的能量限制在 AgNPs 和膜的间隙中[24]; 2) 在电磁仿真过程中, CNTs 水平排列, 激励光垂直入射, 其偏振方向是水平的, 即当入射光源的偏振方向和 CNTs 的放置方向平行时, 周围的电场强度最大, 最大“热点”区域位于平行于入射光偏振方向的间隙。

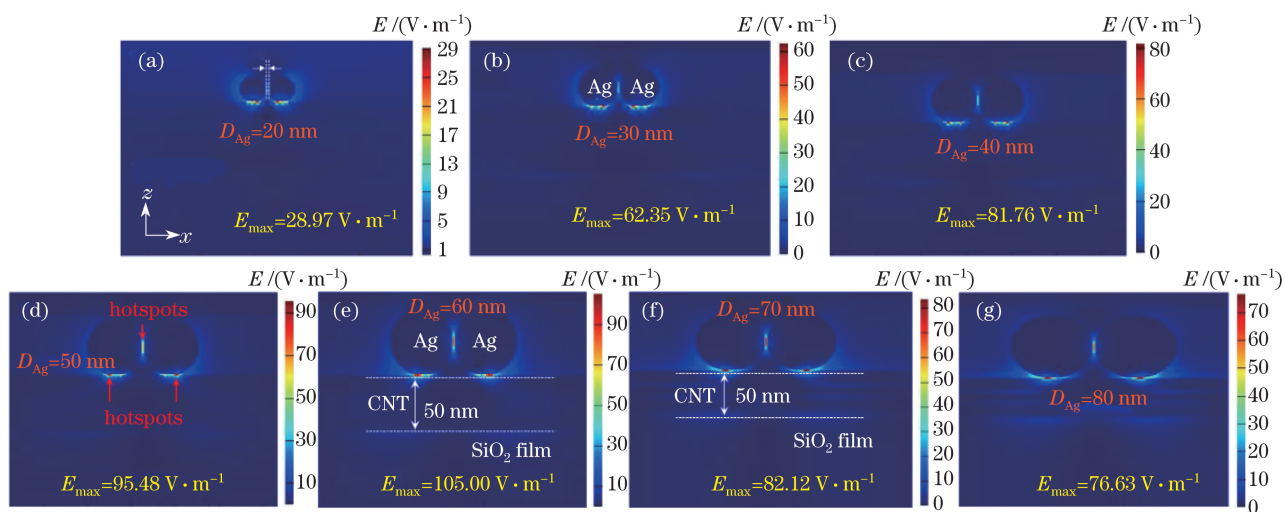


图 3 不同 D_{Ag} 下 AgNPs/CNTs 的电场分布 ($d=2$ nm, $\lambda=532$ nm)

Fig. 3 Electric field distributions of AgNPs/CNTs with different Ag nanoparticles sizes ($d=2$ nm, $\lambda=532$ nm)

由图 4 可以看出, AgNPs/CNTs 总的电场强度和 AgNPs 耦合的最大电场强度 E_{max} 都随 D_{Ag} 的增大而先增大后减小, 并均在 D_{Ag} 为 60 nm 时达到最大, 分别为 105.00 V/m 和 85.37 V/m。根据电磁增强因子计算公式 $F_{EM} \approx \frac{|E_{out}(\omega_0)|^4}{|E_0|^4} [E_{out}(\omega_0)$ 为频率为 ω_0 的入射光引起纳米颗粒表面的放大电场强度, $E_{out}(\omega_0) = E_{max}$; E_0 为入射光的电场强度, $E_0 = 1$ V/m] 计算得到 AgNPs/CNTs 结构在 $D_{Ag} = 60$ nm 时, $F_{EM} \approx 1.2 \times 10^8$, 在 $10^4 \sim 10^{12}$ 范围内。

3.2 D_{Ag} 的影响

由仿真结果可知, 当 $D_{Ag} = 60$ nm 时, 最大电场强度 E_{max} 最优, 所以这里设置 $D_{Ag} = 60$ nm, 激励光波长为 532 nm。改变 AgNPs 之间的间距 d (2~12 nm), 其他仿真条件不变, 得到其电场的分布如图 5 所示。由图 5 可以发现: 当间距 d 为 2, 4, 6 nm 时, 存在较明显的两种“热点”, 分别是 AgNPs 之间

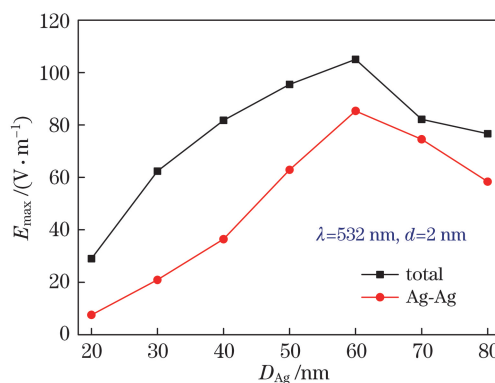


图 4 AgNPs/CNTs 总的最大电场强度和 AgNPs 耦合的最大电场强度随 AgNPs 尺寸的变化

Fig. 4 Maximum electric field intensities of AgNPs/CNTs and AgNPs versus sizes of AgNPs

的耦合以及 AgNPs 和 CNTs 之间的耦合; 随着 AgNPs 间距 d 增大, E_{max} 降低, AgNPs 之间的耦合强度明显减弱; 当 AgNPs 间距 $d \geq 10$ nm 时, 基本观察

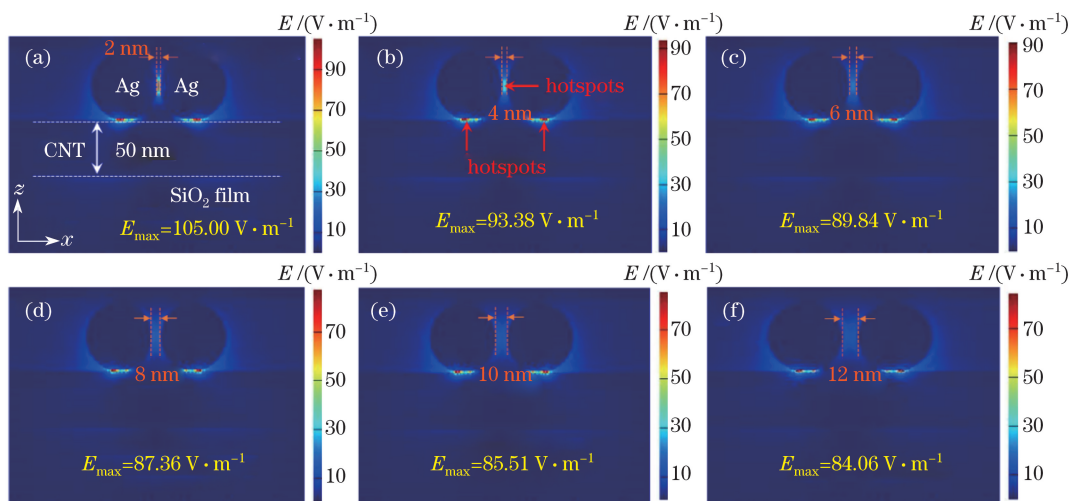


图 5 不同 d 下 AgNPs/CNTs 的电场分布 ($D_{Ag} = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$)

Fig. 5 Electric field distributions of AgNPs/CNTs at different gaps of AgNPs ($D_{Ag} = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$)

不到 Ag 与 Ag 之间的耦合,此时,AgNPs/CNTs 周围的电场强度主要来源于 AgNPs 与 CNTs 之间的耦合效应。

由图 6 可以看出:随着 d 增大,AgNPs/CNTs 总的最大电场强度以及 AgNPs 之间耦合的最大电场强度 E_{max} 都降低,且 AgNPs 之间耦合的电场强度的降低速度比总电场强度高;当 $d = 2 \text{ nm}$ 时,总电场强度最大,为 105.00 V/m ;当 $d \geq 4 \text{ nm}$ 时,总电场强度下降的趋势小,基本呈线性下降,最低强度在 84 V/m 以上;AgNPs 之间耦合的最大强度随间距的增大基本呈指数衰减。这表明,SERS 基底的电磁增强效果随 AgNPs 间距的增大而明显降低,所以在制备 SERS 基底时,需尽可能使金属纳米颗粒之间的间距更小,这样才能获得更好的拉曼增强信号,更有利于低浓度分析物的检测。

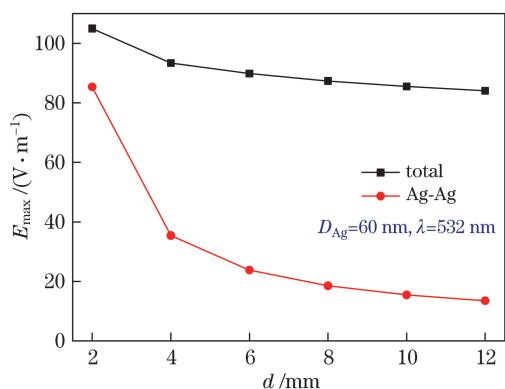


图 6 AgNPs/CNTs 总的最大电场强度和 AgNPs 之间耦合的最大电场强度随 d 的变化

Fig. 6 Maximum electric field intensities of AgNPs/CNTs and AgNPs versus different gaps of AgNPs

3.3 光源的影响

由于不同的金属纳米颗粒会产生不同的 LSPR 波长,理论上,当激发光源波长与 LSPR 波长匹配时,电磁增强最明显,获得的拉曼信号最强。为了验证 AgNPs/CNTs 复合结构的最佳入射光源,设置 AgNPs 的直径为 60 nm , $d = 2 \text{ nm}$,激励光波长分别设置为 $488, 532, 633, 785 \text{ nm}$,其他仿真条件不变,得到的电场分布如图 7 所示。由图 7 可见:当入射波长 λ 为 $488, 532 \text{ nm}$ 时,AgNPs/CNTs 的最大电场强度接近;当入射波长 λ 为 $633, 785 \text{ nm}$ 时,最大电场强度明显减弱。由图 8 可知:当 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 时,AgNPs/CNTs 周围的电场强度很强,最大在 105.00 V/m 左右;当 $\lambda = 785 \text{ nm}$ 时,AgNPs/CNTs 周围的电场强度很弱,最大也只有 15.76 V/m ,这表

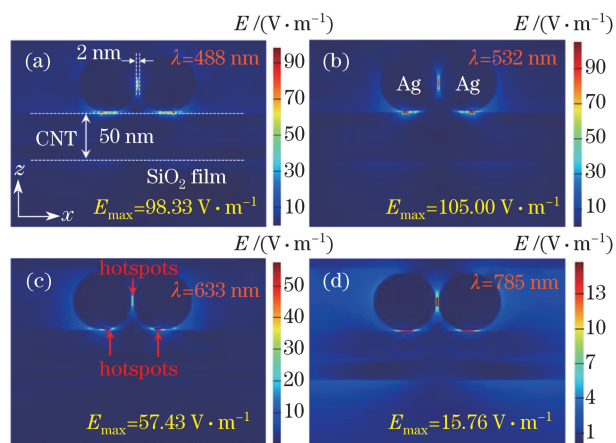


图 7 不同激励光源波长下 AgNPs/CNTs 的电场分布 ($d = 2 \text{ nm}$, $D_{Ag} = 60 \text{ nm}$)

Fig. 7 Electric field distributions of AgNPs/CNTs at different excitation wavelengths ($d = 2 \text{ nm}$, $D_{Ag} = 60 \text{ nm}$)

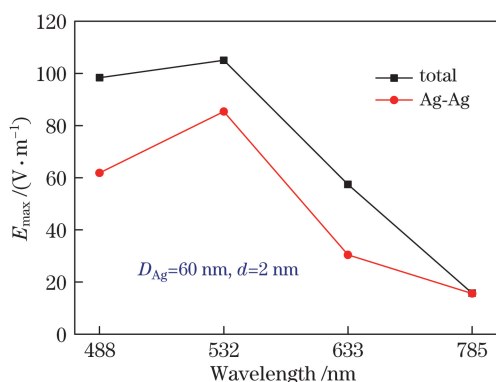


图 8 AgNPs/CNTs 总的最大电场强度和 AgNPs 之间耦合的最大电场强度随激励光源波长的变化

Fig. 8 Maximum electric field intensities of AgNPs/CNTs and AgNPs versus excitation wavelength

明 AgNPs/CNTs 复合结构的最佳激励光源波长为 532 nm, 可为实验提供可靠的光源参数。

3.4 基底材质的影响

文献[25]发现基底材质也会对探针分子的 SERS 强度产生影响, 因此通过设置不同的基底材质(SiO₂膜或 Ag 膜)来分析电场分布, 仿真参数和前面设置的一样, 不同的是 FDTD 的精度改为 7, 得到的仿真结果如图 9 所示。由图 9 可见: SiO₂膜对应的最大电场强度 $E_{\max} = 101.54 \text{ V/m}$, 而 Ag 膜对应的最大电场强度 $E_{\max} = 112.91 \text{ V/m}$ 。根据理论计算增强因子的公式可以计算得到 F_{EM} 分别为 1.1×10^8 和 1.6×10^8 , 后者比前者提高了 45%, 可能的原因为: 1) Ag 膜的反射作用; 2) AgNPs 的局域

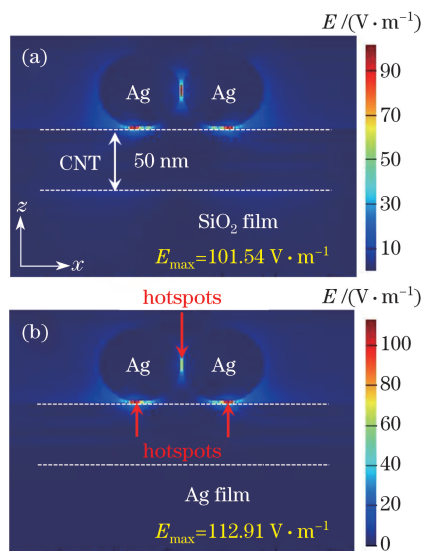


图 9 不同基底材质下 AgNPs/CNTs 的电场分布 ($D_{\text{Ag}} = 60 \text{ nm}$)

Fig. 9 Electric field distributions of AgNPs/CNTs with different base materials ($D_{\text{Ag}} = 60 \text{ nm}$)

表面等离子体与 Ag 膜的传导型表面等离子体发生了较为复杂的相互作用^[25]。

3.5 实验验证

为了从实验角度验证仿真结果中基底材质对电磁增强的影响, 制备了 AgNPs/CNTs 增强活性基底, 制备流程如下: 1) 配制 0.5 g/L 的 CNTs 悬浮液; 2) 制备不同粒径的 Ag 溶胶 (Ag-sol), 即将 17 mg AgNO₃ 溶入 100 mL 去离子水中, 然后放于磁力搅拌机上, 加热至沸腾, 在剧烈搅拌下迅速加入 5 mg 的柠檬酸钠晶体, 温度保持在 95 °C 左右, 继续反应 40 min, 然后自然冷却至室温后用棕色瓶密封保存; 3) 取 4 mL 已制备好的 Ag-sol 离心 2 次 (每次离心 60 min, 转速 3000 r/min), 然后取 4 mL CNTs (质量浓度为 0.5 g/L) 悬浮液与之混合, 手动摇匀后超声振荡 30 min, 分别滴加到 SiO₂膜/Si 基片和 Ag 膜/Si 基片上。

拉曼测试条件: 激光波长为 532 nm, 激光功率为 50 mW, 10% 的滤光片, 物镜放大倍数为 50, 数值孔径为 0.75; 光斑直径约为 1 μm。在共聚焦拉曼光谱仪上进行拉曼光谱测试, 选取罗丹明 6G (R6G) 溶剂作为探针分子, 在待测样品上滴加 5 μL 浓度为 10⁻¹⁰ mol/L 的 R6G 溶剂后进行拉曼测试, 结果如图 10 所示。可以看出, Ag 膜的拉曼增强效果比 SiO₂膜好, 比如在拉曼位移为 1362 cm⁻¹ 处, Ag 膜和 SiO₂膜上 R6G 的强度分别为 370 和 805, 后者较前者提高了 1.18 倍。

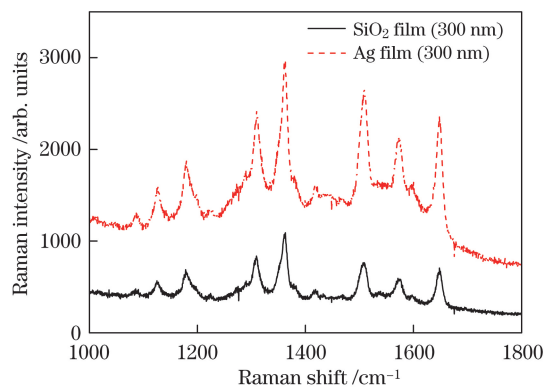


图 10 R6G 浓度为 10⁻¹⁰ mol/L 时不同基底材质的拉曼光谱

Fig. 10 Raman spectra of different base materials with R6G concentration of 10⁻¹⁰ mol/L

为了进一步比较基质对 SERS 的影响, 本研究计算了实验增强因子。基底增强因子的计算表达式为

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

式中: I_{SERS} 为 SRES 基底上 R6G 分子的拉曼强度; I_{RS} 为 SiO_2/Si 片上的拉曼强度; N_{SERS} 为激光光斑下, SRES 基底上 R6G 分子的有效个数; N_{RS} 为 SiO_2/Si 基底上 R6G 分子的个数。由于 CNTs 薄膜易缠绕, 导致 AgNPs/CNTs 基底上吸附的 R6G 分子的有效个数很难精确定, 所以针对基底增强因子的定量计算进行了假设: R6G 分子均匀吸附在基底的表面。即基底增强因子的表达式为

$$F = \frac{I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/c_{\text{RS}}}, \quad (2)$$

式中 c_{SERS} 为 AgNPs/CNTs 基底上 R6G 分子的浓度, c_{RS} 为 SiO_2/Si 基底上 R6G 分子的浓度。以 R6G 的拉曼位移 1362 cm^{-1} 为例, 在计算基质为 Ag 膜和 SiO_2 膜的增强因子时, I_{SERS} 是以 R6G 浓度为 10^{-10} mol/L 时的相对强度值来计算的。在 SiO_2/Si 基底上测得 R6G 浓度为 10^{-2} mol/L 的拉曼光谱在 1362 cm^{-1} 处的相对拉曼强度为 117, 即 $I_{\text{RS}} = 117$, 因此, 通过(2)式计算得到基质为 Ag 膜和 SiO_2 膜的 AgNPs/CNTs 在 R6G 拉曼频移 1362 cm^{-1} 处的增强因子分别为 3.1×10^8 和 6.9×10^8 。

从实验结果和仿真结果的对比来看, AgNPs/CNTs 基底的实验增强因子高于电磁仿真结果的增强因子, 但是高出不到 1 个数量级, 主要有 3 个原因: 1) 在电磁仿真过程中, 建立的仿真模型比较理想, 只计算了几个 AgNPs 和单根 CNT 的情况, 而实际实验中多个 AgNPs 和多根 CNTs 的耦合效应可能会产生更大的电磁增强; 2) 在仿真分析计算中, 只考虑了电磁增强, 没有考虑化学增强, 但实验增强结果是电磁增强和化学增强共同作用的结果; 3) 在实验结果中, 在 AgNPs/CNTs 基底上会出现 AgNPs 聚集的现象, 这使得 AgNPs 的间距更小, 拉曼强度更强, 这在电磁仿真中没有体现出来。综合上述三方面的原因, 得出 AgNPs/CNTs 基底的实际增强效果比仿真得到的增强效果更好。

4 结 论

采用 FDTD 方法, 以 AgNPs/CNTs 为 SERS 基底仿真模型, 分析了 AgNPs 尺寸、Ag 颗粒间距、入射光波长和基底材质对 SERS 电磁增强效果的影响。结果表明: 在仿真参数范围内, 随着 AgNPs 尺寸增大, 最大电场强度先增强后减弱; 随着 AgNPs 间距增大, AgNPs/CNTs 周围电场的强度减弱。综合仿真结果可知, 以 SiO_2 膜作为基底材质, 当 AgNPs

尺寸为 60 nm, 颗粒间距为 2 nm, 入射光波长为 532 nm 时, AgNPs/CNTs 周围的电场强度最大, 约为 105.00 V/m , 电磁增强因子约为 10^8 。

参 考 文 献

- [1] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2008, 1(2): 601-626.
- [2] Kambhampati P, Child C M, Foster M C, *et al.* On the chemical mechanism of surface enhanced Raman scattering: Experiment and theory[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(12): 5013-5026.
- [3] Shen X S, Wang G Z, Hong X, *et al.* Nanospheres of silver nanoparticles: Agglomeration, surface morphology control and application as SERS substrates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(34): 7450-7454.
- [4] Lin W C, Liao L S, Chen Y H, *et al.* Size dependence of nanoparticle-SERS enhancement from silver film over nanosphere (AgFON) substrate[J]. *Plasmonics*, 2011, 6(2): 201-206.
- [5] Joseph V, Matschulat A, Polte J, *et al.* SERS enhancement of gold nanospheres of defined size[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(9): 1736-1742.
- [6] Liu H, Lin D, Sun Y, *et al.* Cetylpyridinium chloride activated trinitrotoluene explosive lights up robust and ultrahigh surface-enhanced resonance Raman scattering in a silver sol[J]. *Chemistry*, 2013, 19(27): 8789-8796.
- [7] Lin Y Y, Liao J D, Ju Y H, *et al.* Focused ion beam-fabricated Au micro/nanostructures used as a surface enhanced Raman scattering-active substrate for trace detection of molecules and influenza virus[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(18): 185308-185315.
- [8] Wang C, Chang Y C, Yao J, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy by interfered femtosecond laser created nanostructures[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(2): 023107.
- [9] Galopin E, Barbillat J, Coffinier Y, *et al.* Silicon nanowires coated with silver nanostructures as ultrasensitive interfaces for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(7): 1396-1403.
- [10] Yang L, Yan B, Premasiri W R, *et al.* Engineering nanoparticle cluster arrays for bacterial biosensing: The role of the building block in multiscale SERS substrates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(16): 2619-2628.
- [11] Seol M L, Choi S J, Baek D J, *et al.* A nanoforest

- structure for practical surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(9): 095301.
- [12] Wu H Y, Choi C J, Cunningham B T. Plasmonic nanogap-enhanced Raman scattering using a resonant nanodome array[J]. *Small*, 2012, 8(18): 2878-2885.
- [13] Jiao Y, Ryckman J D, Ciesielski P N, *et al.* Patterned nanoporous gold as an effective SERS template[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(29): 295302.
- [14] Wang J X, Hong R J, Tao C X, *et al.* Fabrication and surface enhanced Raman spectroscopy of nano-Cu₂O thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(8): 0816004.
王进霞, 洪瑞金, 陶春先, 等. 纳米 Cu₂O 薄膜的制备及其表面增强拉曼光谱 [J]. *光学学报*, 2017, 37(8): 0816004.
- [15] Niaura G, Gaigalas A K, Vilker V L. Surface-enhanced Raman spectroscopy of phosphate anions: Adsorption on silver, gold, and copper electrodes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(45): 9250-9262.
- [16] Kudelski A. Structures of monolayers formed from different HS-(CH₂)₂-X thiols on gold, silver and copper: Comparative studies by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2003, 34(11): 853-862.
- [17] Li L M, Fang P P, Yang Z L, *et al.* Size dependent SERS activity of gold nanoparticles studied by 3D-FDTD simulation[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(5): 1222-1226.
李丽美, 方萍萍, 杨志林, 等. 三维时域有限差分法计算金纳米粒子尺寸与活性的关联[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(5): 1222-1226.
- [18] Qian X H. Theoretic investigation on plasmonics of noble metallic nanoparticles[D]. Minnesota: University of Minnesota, 2013: 24-31.
- [19] Liu J Y, Yang H, Luo X G, *et al.* Investigation of localized surface plasmons resonance properties of metal composition nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(4): 1092-1095.
刘娟意, 杨欢, 罗先刚, 等. 金属复合纳米粒子的局域表面等离子体特性研究 [J]. *光学学报*, 2010, 30(4): 1092-1095.
- [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] Cui X, Dong L, Zhang W, *et al.* Numerical investigations of a multi-Walled carbon nanotube-based multi-segmented optical antenna[J]. *Applied Physics B*, 2010, 101(3): 601-609.
- [23] Hu J, Wang C, Yang S, *et al.* Surface plasmon resonance in periodic hexagonal lattice arrays of silver nanodisks[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013: 838191.
- [24] Fang Y, Huang Y. Electromagnetic field redistribution in hybridized plasmonic particle-film system[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(15): 153108.
- [25] Wang X, Li M, Meng L, *et al.* Probing the location of hot spots by surface-enhanced Raman spectroscopy: Toward uniform substrates[J]. *ACS Nano*, 2013, 8(1): 528-536.