

高表面粗糙度银纳米线的分形研究和 SERS 效应

江恒泽, 徐大鹏*, 康维刚, 张一帆, 陈建

西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021

摘要 为了获得分布均匀、有序排列、可重复性高的表面增强拉曼散射基底(SERS),选取银离子导体 RbAg_4I_5 薄膜,结合真空热蒸镀工艺和固态离子学方法在外加电流作用下制备出高表面粗糙度的银纳米线。同时,选取罗丹明 6G(R6G)溶液作为探针分子,研究高表面粗糙度银纳米线作为 SERS 基底时的表面增强拉曼特性。实验结果表明:制备得到的银纳米线在宏观上呈现为树枝状,在微观上呈现为有序排列,并且其纳米结构的分形维数为 1.59;采用银纳米线作为 SERS 基底时,能够检测到 R6G 溶液的浓度低至 10^{-17} mol/L。制备的高表面粗糙度和有序密集排列的银纳米线 SERS 基底在环境科学等领域具有潜在的应用前景。

关键词 材料;高表面粗糙度;固态离子学方法;SERS 基底;分形结构

中图分类号 O641

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0716001

Fractal Study and SERS Effect of Silver Nanowires with High Surface Roughness

Jiang Hengze, Xu Dapeng*, Kang Weigang, Zhang Yifan, Chen Jian

School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an, Shaanxi 710021, China

Abstract Herein, silver nanowires with high surface roughness are prepared via vacuum thermal evaporation and a solid-state ionics method. The nanowires are assembled into silver conductor RbAg_4I_5 films under the imposed current intensity, obtaining surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates with highly uniform, well ordered, and high-repeatability. The surface enhanced Raman characteristics of the silver-nanowire substrates with high surface roughness are detected using Rhodamine 6G (R6G) probe molecules in aqueous solution. The experimental results show that the prepared silver nanowires are branch-shaped and orderly arranged in the macro and micro structures, respectively; the fractal dimension of the silver nanostructure is 1.59. The method detects molar R6G concentration as low as 10^{-17} mol/L when the silver nanowires are used as SERS substrates. The prepared silver nanowires with orderly dense arrangement and high surface roughness confirm its potential applicability in environmental sciences and other fields.

Key words materials; high surface roughness; solid-state ionics method; surface-enhanced Raman scattering substrate; fractal structure

OCIS codes 160.4236; 290.5860; 290.5880; 300.6490

1 引 言

表面增强拉曼散射(SERS)技术已成为一种研究分子振动光谱和化学分析方面的无损检测技术,其实现的前提条件是分子吸附于或靠近具有 SERS 效应的金属纳米结构表面^[1]。SERS 具有强大的增强效应,使拉曼光谱技术克服了检测灵敏度低和易受荧光干扰的缺点,检测灵敏度可以达到超低浓度或单分子水平^[2-3]。已有的实验结果表明,当入射光

的频率与金属纳米结构局域表面等离子体发生集体振荡的频率相同时会发生共振耦合作用,从而使得拉曼信号得到显著增强^[4-5]。SERS 信号的增强效果在很大程度上取决于活性基底的表面形貌,以及其与吸附分子之间的相互作用^[6]。传统的 SERS 基底存在着结构分布均匀无序、可重复性差、稳定性低等缺点,限制了人们对 SERS 增强机理的深入研究及 SERS 技术的实际应用。

纳米线是指在三维空间中有两个维度均处于纳

收稿日期: 2019-01-18; 修回日期: 2019-02-27; 录用日期: 2019-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(11504284)

* E-mail: badi56441071@sina.com

米尺度范围或由它们作为基本单元组成的材料。根据组成材料的种类,可以将纳米线分为绝缘体纳米线^[7]、半导体纳米线^[8]和金属纳米线^[9-10]。在众多的金属纳米线中,银纳米线材料以易于合成、在可见光区域表现出巨大的激发增强能力而成为 SERS 活性基底的佳选择。目前,银纳米线的制备方法主要有液相法、溶剂法、醇还原法和模板法等^[11-15]。这些方法制备的银纳米线虽然具有很高的 SERS 活性,但需要高温、加热、光照,以及借助模板等,实验过程比较复杂,很难生成规则排列且形貌可控的银纳米线。因此,制备规则排列且形貌可控的银纳米线尤为重要。

分形几何由 Mandelbrot 于 1975 年提出,这是一种发现事物秩序和结构的新方法。不同于传统的欧氏几何,分形几何是对自然界中具有自相似性、自放射性的图形、结构及现象的总描述^[16]。分形几何学的建立引起了各学科领域研究人员的关注。研究发现,分形结构会出现在金属纳米结构的制备过程中,可以使用分形维数对非规则形态的金属纳米结构进行解释。分形维数体现了不规则的复杂形态占据空间的有效性,能够有效描述复杂结构对象的真实形态与属性。分形维数的计算方法通常有相似性维数、质量分形维数、Euclid 维数、盒维数等,其中的盒维数以其简单及易于实现的特点而被广泛采用^[17]。

本文选用近几年发展起来的一种固态离子学方法,采用真空热蒸镀工艺将金属银粉与银离子导体 RbAg_4I_5 (固态电解质)蒸镀于清洁的玻璃基底上,随后在电极两端施加外加电流,经一段时间持续生长后制备得到具有高表面粗糙度的银纳米线。该方法用固态电解质替换传统的电解液,使实验在全固态环境中进行,不需要苛刻的制备条件,只需要调控外加电流的大小及作用时间就可控制生成的银纳米线的表面形貌和排列有序度。利用分形几何学对不规则的银纳米线结构进行了初步探索与分析。同时选用罗丹明 6G (R6G) 溶液作为探针分子,研究了 R6G 分子在银纳米线表面的 SERS 效应,并对其增强机理进行了解释。与传统的 SERS 活性基底相比,利用该方法制备的高表面粗糙度的银纳米线作为 SERS 基底,有效克服了分布均匀无序、可重复性差、稳定性低的缺点,且较高的表面粗糙度提高了拉曼光谱的增强效果和检测灵敏度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

利用高真空电阻蒸发镀膜机 (ZHD-300, 北京

泰科诺科技有限公司, 中国) 蒸镀银膜电极和银离子导体 RbAg_4I_5 薄膜; 利用数字源表 (Keithley 2400C, 吉利时公司, 美国) 对银膜电极两端施加 $4 \mu\text{A}$ 的外加电流; 利用场发射扫描电子显微镜 (Quanta 400 FEG, FEI 公司, 美国) 及其附带的能量色散光谱仪 (EDS) 分别表征高表面粗糙度银纳米线的微观形貌和化学组成; 利用显微共焦激光拉曼光谱仪 (Renishaw-invia, 雷尼绍公司, 英国) 测量 R6G 分子溶液在高表面粗糙度银纳米线表面的拉曼光谱。

实验所用试剂银粉 (纯度 $\geq 99.999\%$) 和碘化银 (纯度 $\geq 99.5\%$) 均购自于天津市光复精细化工研究所; 碘化铷 (纯度 $\geq 99.0\%$) 和罗丹明 6G (纯度 $\geq 99.5\%$) 均购自于山东西亚化学工业有限公司。实验中使用的化学试剂均为分析纯, 不需要进一步纯化, 且选用的银离子导体薄膜为 RbAg_4I_5 材料 (由碘化银粉末和碘化铷粉末按照物质的量比为 $8.5:1.5$ 研磨混合蒸镀而成); R6G 分子溶液均由去离子水配制而成。

2.2 高表面粗糙度银纳米线的制备

基于固态离子学方法, 采用真空热蒸镀工艺在 $4 \mu\text{A}$ 外加电流下制备银纳米线。图 1 为高表面粗糙度银纳米线的制备流程图, 以及将其作为 SERS 基底探测 R6G 分子溶液的流程。

选取尺寸为 $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的清洁石英玻璃作为基底, 如图 1(a) 所示; 利用真空热蒸镀工艺在基底两端沉积两片彼此平行的银膜作为电极, 电极宽度分别为 10 mm 和 40 mm , 如图 1(b) 所示; 然后在整片基底上沉积厚度约为 500 nm 的银离子导体 RbAg_4I_5 薄膜, 使其完全覆盖基底两端的银膜电极, 如图 1(c) 所示; 最后将银膜电极的阳极和阴极分别与数字源表的正极和负极相连接, 施加 $4 \mu\text{A}$ 的外加电流后生长银纳米线, 如图 1(d) 所示。图 1 表明, 基底两端沉积的银膜电极不是对称的, 这是因为固态离子学方法在制备高表面粗糙度银纳米线过程中, 阳极表面与导体 RbAg_4I_5 薄膜相接触的银原子失去电子并转变为银离子, 之后向阴极移动, 形成定向传导的银离子电流, 到达阴极后的银离子得到电子被还原并堆积、结晶成银纳米线。因此, 阳极 (宽度为 40 mm 的银膜电极) 边缘处的银原子一直在消耗。

2.3 银纳米线的分形维数计算

在众多的分形维数计算方法中, 选用盒维数法对银纳米线进行分形研究:

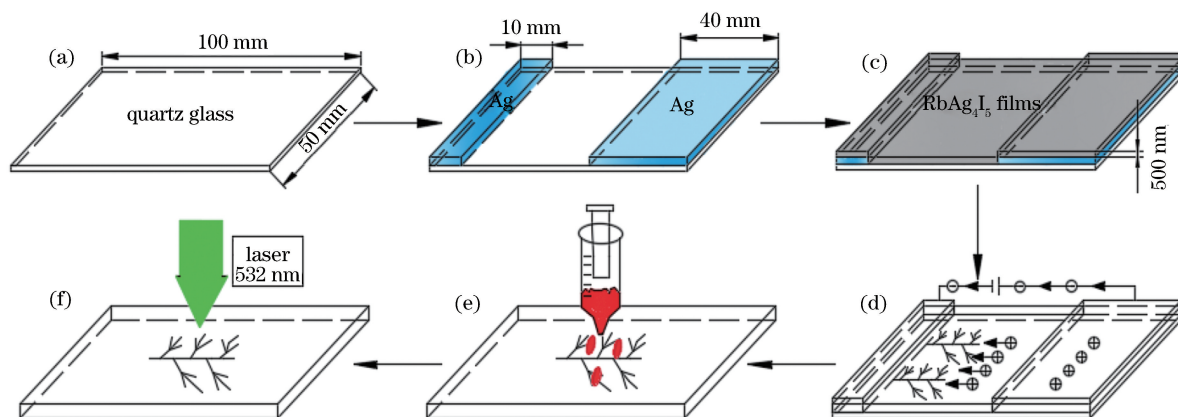


图 1 高表面粗糙度银纳米线的制备以及将其作为 SERS 基底探测 R6G 分子溶液的流程。 (a) 清洁的玻璃基板; (b) 蒸镀银电极; (c) 蒸镀 RbAg_4I_5 导体薄膜; (d) 施加直流电场; (e) 滴定 R6G 分子溶液; (f) 拉曼检测

Fig. 1 Fabricating procedure of high-surface-roughness silver nanowires and detecting procedure of R6G molecule from aqueous solutions by using high-surface-roughness silver-nanowire SERS substrates. (a) Clean quartz glass substrate; (b) evaporation of silver electrodes; (c) evaporation of conductor RbAg_4I_5 film; (d) imposition of direct-current electric field; (e) titration of R6G molecule solutions; (f) Raman detection

1) 将被测图形拖入 AutoCAD 软件中,并覆盖边长为 $r_i (i=1,2,3,4)$ 的小正方形,统计正方形中含有的被测对象的个数,并用 $N(r)$ 表示;

2) 缩小正方形的边长,使 $r_{i+1} = r_i/2$,再次统计正方形中含有的被测对象的个数,计入 $N(r)$ 中,以此类推;

3) 统计边长 r 对应的 $N(r)$ 值,然后分别取对数得到 $\lg N(r)$ 和 $\lg r$,将数据导入坐标系中进行数据拟合,并根据线性相关关系计算分形维数。

2.4 样品 SERS 光谱采集

将高表面粗糙度银纳米线从石英玻璃基底上取下,放置在干净的载玻片上,然后用微量进样器移取 $10 \mu\text{L}$ 物质的量浓度为 10^{-16} mol/L 和 10^{-17} mol/L 的 R6G 溶液分别滴加到银纳米线 SERS 基底表面,如图 1(e) 所示。待溶液自然蒸发后,利用显微共焦激光拉曼光谱仪采集 SERS 光谱,如图 1(f) 所示。采集样品 SERS 光谱时,设置拉曼位移为 $0 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$,激发光源为 Ar^+ 激光,激光波长为 532 nm ,物镜放大倍数为 $20\times$,激光功率为 5 mW ,积分时间为 15 s 。每个样品均重复测量 3 次。

3 结果与讨论

3.1 高表面粗糙度银纳米线的宏观形貌及分形研究

图 2 为在银膜电极两端施加 $4 \mu\text{A}$ 外加电流,利用真空热蒸镀工艺和固态离子学方法制备的高表面粗糙度银纳米线的宏观形貌。

由图 2 可见,当银膜电极两端施加 $4 \mu\text{A}$ 的外加

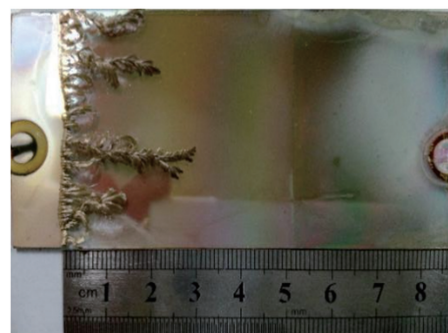


图 2 高表面粗糙度银纳米线的宏观形貌

Fig. 2 Macrograph of high-surface-roughness silver nanowires

电流时,制备的高表面粗糙度银纳米线宏观上呈现出树枝状形貌,且靠近阴极边缘的纳米线分布得更加紧密,甚至有小部分纳米线在重力作用下已脱落。随着外加电流作用时间延长,银纳米线出现分叉,最长分支可达到 3 cm 。由于制备的银纳米线在宏观形貌上出现分形结构,故采用格子覆盖法(盒维数法)对树枝状银纳米线进行划分,如图 3 所示,分别选取正方形边长 r 为 $1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625 \text{ cm}$,并统计树枝状银纳米线所占的格子数 $N(r)$ 。

图 3 表明,随着正方形边长 r 减小,银纳米线所占格子数量 $N(r)$ 增加,对 5 组 r 与 $N(r)$ 取对数,并绘于坐标系中,拟合后的曲线如图 4 所示。

由图 4 可得出银纳米线的分形维数为 1.59 (线性相关系数),这说明在整个一维生长界面中,树枝状银纳米线较少,若其生长愈密集,则其分形维数愈大。本课题组认为基于固态离子学方法制备得到的

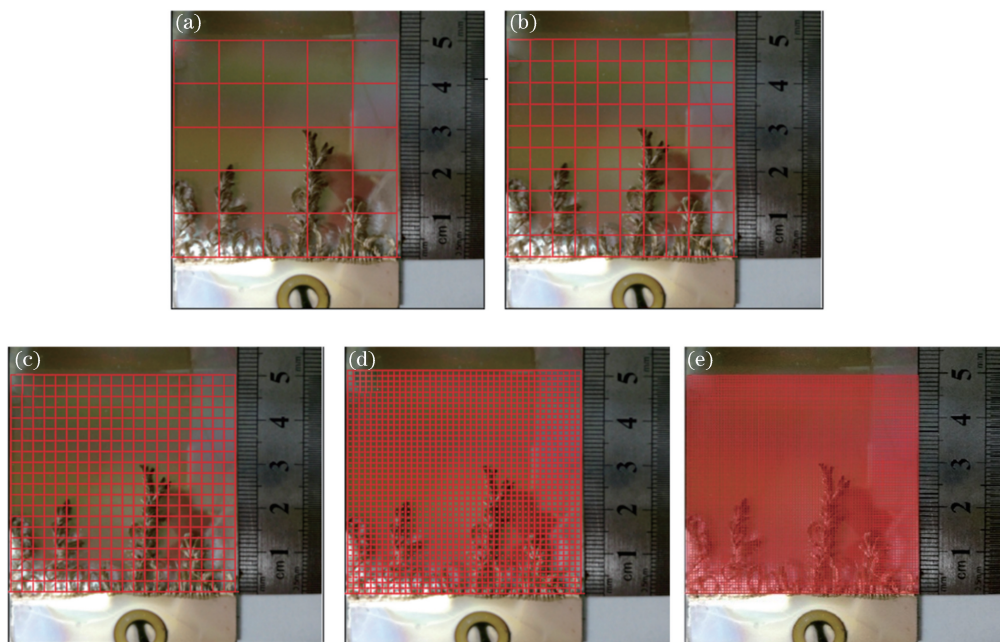


图 3 银纳米线网格的边长和个数。(a) $r=1$ cm, $N(r)=13$; (b) $r=0.5$ cm, $N(r)=40$; (c) $r=0.25$ cm, $N(r)=113$; (d) $r=0.125$ cm, $N(r)=324$; (e) $r=0.0625$ cm, $N(r)=1196$

Fig. 3 Lengths and numbers of silver-nanowire grids. (a) $r=1$ cm, $N(r)=13$; (b) $r=0.5$ cm, $N(r)=40$; (c) $r=0.25$ cm, $N(r)=113$; (d) $r=0.125$ cm, $N(r)=324$; (e) $r=0.0625$ cm, $N(r)=1196$

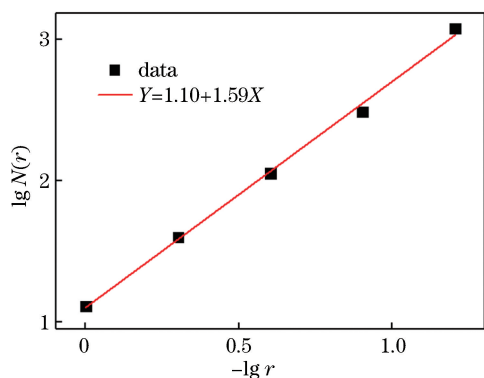


图 4 树枝状银纳米线的分形维数

Fig. 4 Fractal dimension of dendritic silver nanowires

银纳米线的生长不是同步进行的,而是部分区域的银纳米线优先生长,其他区域的生长受到限制。这是由于外加电流在优先生长的区域得到小幅增强,更易吸引来自阳极的银离子在此堆积,使得该区域的银纳米线生长速度加快,即出现顶端生长优势现象^[18]。随着外加电流作用时间延长,顶端生长优势愈加明显,优先生长区域的银纳米线持续不断地生长,从而使整个银纳米线结构在宏观上呈现出树枝状。

3.2 高表面粗糙度银纳米线微观形貌组织分析

图 5 为银膜电极两端施加 $4 \mu\text{A}$ 的外加电流时,利用真空热蒸镀工艺和固态离子学方法制备的高表面粗糙度银纳米线的 SEM 形貌、直径分布及 EDS 谱。由图 5(a)~(d)可知,高表面粗糙度银纳米线

在整体和局部范围内的微观组织都呈现出密集有序排列,且纳米线表面被许多直径约为 30 nm 的银纳米颗粒包裹,颗粒的包裹增大了银纳米线的表面粗糙度。纳米线的直径为 $90 \sim 150 \text{ nm}$,单根纳米线在不同位置处的直径差别较大,如图 5(e)所示。EDS 谱表明,测得的成分中仅含有银元素,从而可以断定制备得到的银纳米线的化学成分为纯银,如图 5(f)所示。

图 5 表明,阴极边缘生长的银纳米线是通过银原子氧化-银离子传输-银离子还原的过程实现。当银膜电极两端的外加电流稳定在 $4 \mu\text{A}$ 时,阳极被氧化的银离子在导体 RbAg_4I_5 薄膜内的扩散速率固定,且由外加电流产生的电场力会驱使银离子严格地沿着银膜电极两端外加电流的方向生长,即到达阴极边缘用于生长银纳米线的银原子数目一定,因此银原子将会以确定的成核途径和堆积方式生长,施加外加电流一段时间后,即可生长成排列密集且有序的高表面粗糙度银纳米线。

3.3 高表面粗糙度银纳米线的 SERS 性能

在实验中,选取国际上目前普遍采用的 R6G 溶液作为探针分子来研究高表面粗糙度银纳米线基底的 SERS 效应。图 6 为将制备得到的银纳米线作为 SERS 基底探测 R6G 溶液的拉曼光谱图,R6G 溶液的浓度分别为 10^{-16} mol/L 和 10^{-17} mol/L 。

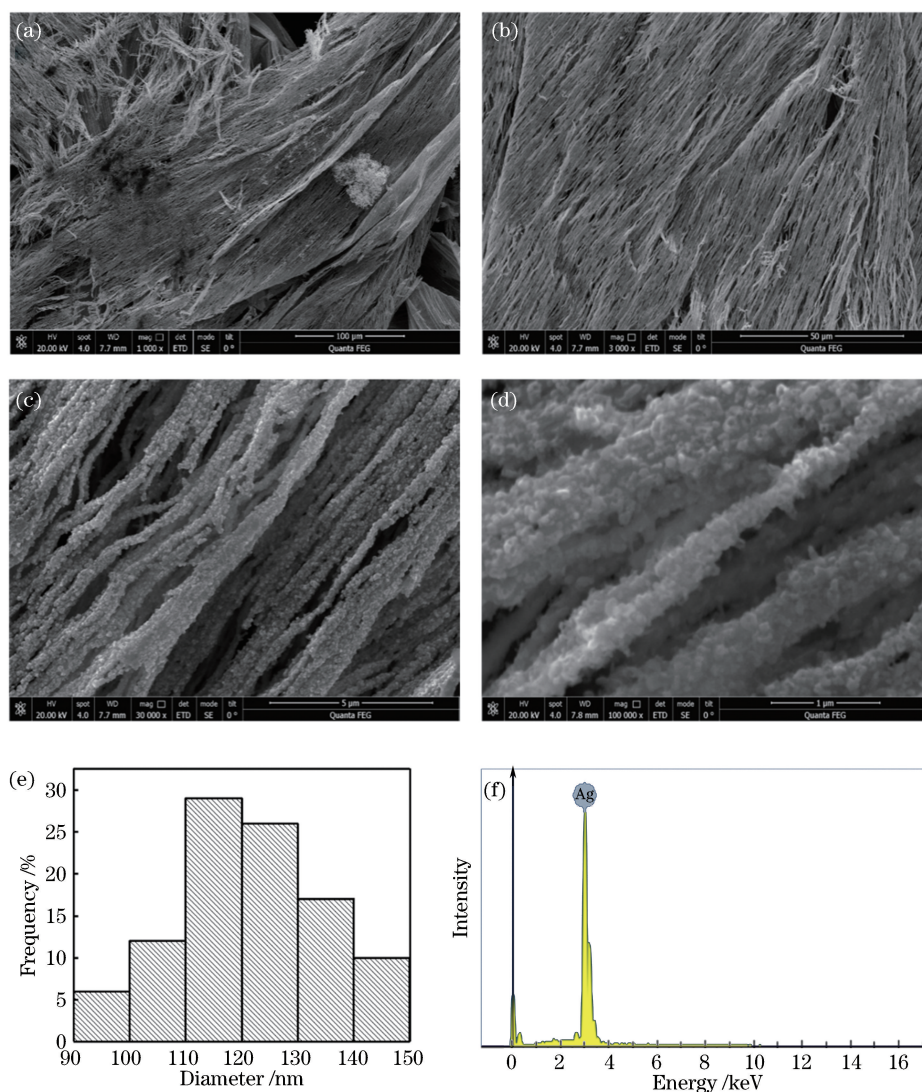


图 5 高表面粗糙度银纳米线的 SEM 形貌、直径分布及 EDS 谱。(a)~(d) SEM 形貌;(e) 直径分布图;(f) EDS 谱

Fig. 5 SEM images, diameter distribution, and EDS pattern of high-surface-roughness silver nanowires.

(a)-(d) SEM images; (e) diameter distribution; (f) EDS pattern

由图 6 可以看出:随着 R6G 分子溶液浓度增大,其相应的特征峰强度明显增强;当 R6G 分子溶液的浓度为 10^{-16} mol/L 和 10^{-17} mol/L 时,在 612, 773, 1128, 1184, 1310, 1361, 1506, 1573, 1597, 1650 cm^{-1} 处的拉曼特征峰均全部显示出来,与参考文献[19]报道的结果相符。通过阿伏伽德罗常数与物质的量计算可知,当 R6G 分子溶液的浓度为 10^{-17} mol/L 时,10 μL 的微量进样器中仅含有约 60 个 R6G 分子,故继续向下一级浓度进行检测的意义不大。这一结果表明,采用高表面粗糙度银纳米线作为拉曼增强基底时,可以探测到 10^{-17} mol/L 的 R6G 分子溶液浓度,该值远低于 Wang 等^[20]用银纳米片作为 SERS 基底探测到的 10^{-10} mol/L 的 R6G 分子溶液浓度,也低于 Huang 等^[21]用有序银枝晶

阵列作为 SERS 基底探测到的 10^{-13} mol/L 的 R6G 分子溶液浓度。上述实验结果证明,利用该方法制备的高表面粗糙度银纳米线作为 SERS 基底,显著提高了 R6G 分子溶液的拉曼检测信号。

图 5 和图 6 表明,利用真空热蒸镀工艺和固态离子学方法制备的高表面粗糙度银纳米线具有很强的 SERS 效应,这是由于银纳米线的高表面粗糙度和高有序度增强了局域表面等离子体的共振作用。为了获得具有更好增强效果的 SERS 基底,入射光的频率必须与 SERS 基底中局域表面等离子体的共振频率相匹配。当入射光照射在具有一定粗糙度的银纳米线表面时,银纳米颗粒表面的自由电子会被激发成为表面等离子体,随后表面等离子体被激发到高能级并发生集体振荡,且被局限在银纳米颗粒

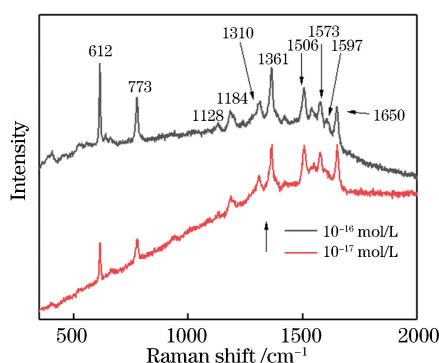


图 6 高表面粗糙度银纳米线作为 SERS 基底探测不同浓度 R6G 分子溶液的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of R6G molecule solutions with different concentrations when high-surface-roughness silver nanowires are used as SERS substrates

表面。当入射光频率与等离子体的振荡频率相同时,等离子体会与光电场发生耦合共振作用,形成局域表面等离子体共振效应,使金属表面局域电磁场显著增强。当 R6G 分子处于该区域内时,其拉曼信号会显著增强。SERS 基底的增强性能通常用拉曼增强因子^[22] $\alpha_{EF} = (I_{SERS}/N_{surf}) / (I_{RS}/N_{vol})$ 表示,其中, I_{SERS} 为 SERS 信号强度, N_{surf} 为增强基底表面 SERS 扫描区域的拉曼分子数量, I_{RS} 为相同测试条件下无 SERS 基底时测得的拉曼信号强度, N_{vol} 为常规拉曼检测时检测区域的平均拉曼分子数量。拉曼增强因子表征的是一定数量拉曼分子在 SERS 基底上与无 SERS 基底时拉曼信号强度的比值,其值越大,表面基底的 SERS 增强能力越强。根据上述拉曼增强因子公式计算出本课题组制备的高表面粗糙度银纳米线 SERS 基底的拉曼增强因子为 10^{17} ,这表明,银纳米线的高粗糙度和高有序度提高了拉曼光谱的增强效果和检测灵敏度,这为化学、物理、生物、医药等领域的痕量分析提供了参考。

4 结 论

结合真空热蒸镀工艺和固态离子学方法制得了高表面粗糙度银纳米线。顶端生长作用导致了银纳米线的树枝状宏观形貌,纳米线的长度可达 3 cm,分形维数为 1.59,直径分布为 90~150 nm,且单根纳米线在不同位置处的直径差别较大。采用制备的高表面粗糙银纳米线作为 SERS 基底时,能够探测到的 R6G 分子溶液的浓度为 10^{-17} mol/L,通过计算可得银纳米线 SERS 基底的拉曼增强因子为 10^{17} ,这一结果表明,制备的银纳米线 SERS 基底对于化学、

生物、医药等领域的痕量分析具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Tong Q, Wang W J, Fan Y N, *et al.* Recent progressive preparations and applications of silver-based SERS substrates [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 106: 246-258.
- [2] Tang J, Yu M, Jiang T, *et al.* A green approach for the synthesis of silver dendrites and their superior SERS performance[J]. *Optik*, 2017, 136: 244-248.
- [3] Qiu H W, Wang M Q, Jiang S Z, *et al.* Reliable molecular trace-detection based on flexible SERS substrate of graphene/Ag-nanoflowers/PMMA [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 249: 439-450.
- [4] Song X, Zhao X W, Hong R J, *et al.* Fabrication and the surface plasmon resonance properties of Al/Al₂O₃ composite films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1231007.
宋晓, 赵雪薇, 洪瑞金, 等. Al/Al₂O₃ 复合薄膜的制备及表面等离子体共振性能研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1231007.
- [5] Wang Y J, Chen H L, Sun M T, *et al.* Ultrafast carrier transfer evidencing graphene electromagnetically enhanced ultrasensitive SERS in graphene/Ag-nanoparticles hybrid [J]. *Carbon*, 2017, 122: 98-105.
- [6] Chen C, Zhou X, Ding T T, *et al.* Preparation and characterization of ZnO/SiO₂/Ag nanoparticles as highly sensitive substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Materials Letters*, 2016, 165: 55-58.
- [7] Huang M Y, Cao J P, Meng X, *et al.* Preparation of SiO₂ nanowires from rice husks by hydrothermal method and the RNA purification performance[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 662: 42-46.
- [8] Auliano M, Fernandino M, Zhang P, *et al.* Water droplet impacting on overheated random Si nanowires [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 124: 307-318.
- [9] Xu D P, Zhang S, Yang W, *et al.* Controlled growth of centimeter level gold nanowires via a solid-state ionics method and their SERS effect [J]. *Chemical Physics*, 2018, 513: 116-119.
- [10] Kim H, Choi S H, Kim M, *et al.* Seed-mediated synthesis of ultra-long copper nanowires and their application as transparent conducting electrodes [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 731-737.
- [11] Banica R, Ursu D, Nyari T, *et al.* Two step polyol-solvothermal growth of thick silver nanowires [J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 181-184.

- [12] Yang T L, Pan C T, Chen Y C, *et al.* Synthesis and fabrication of silver nanowires embedded in PVP fibers by near-field electrospinning process [J]. *Optical Materials*, 2015, 39: 118-124.
- [13] Song M X, Zhou X Y, He X, *et al.* Distance dependent fluorescence enhancement of silver nanowires deposited on AAO[J]. *Optical Materials*, 2018, 83: 241-244.
- [14] Yang H, Chen T R, Wang H F, *et al.* One-pot rapid synthesis of high aspect ratio silver nanowires for transparent conductive electrodes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102: 79-85.
- [15] Zhang P, Wyman I, Hu J W, *et al.* Silver nanowires: synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, 223: 1-23.
- [16] Davydov V N. The fractal peculiarities of graphene and intercalated graphite [J]. *Computational Condensed Matter*, 2017, 12: 32-42.
- [17] Yin J Y, Li Y R, Cui H Y. Box-counting dimensions and upper semicontinuity of bi-spatial attractors for stochastic degenerate parabolic equations on an unbounded domain [J]. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 2017, 450 (2): 1180-1207.
- [18] Shi S, Sun J L, Zhang J H, *et al.* A novel application of the CuI thin film for preparing thin copper nanowires[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 362(1/2/3/4): 231-235.
- [19] Xu D P, Dong J, Zhang S, *et al.* Fractal theory study and SERS effect of centimeter level of copper nanobranched detectors by solid-state ionics method[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 271: 18-23.
- [20] Wang H, Wu H, Zhong L, *et al.* Seed-mediated electrochemical growth of silver nanoplates [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164 (4): D225-D229.
- [21] Huang P P, Wang Z Z, Lin L, *et al.* Self-assembled dendrite Ag arrays with tunable morphologies for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 386: 345-351.
- [22] Zhang X L, Zhang J, Zhu Y. Raman enhancement and structural parameters optimization of silver nanoparticles/carbon nanotubes composite structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(4): 0430004.
张晓蕾, 张洁, 朱永. 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 [J]. *光学学报*, 2018, 38(4): 0430004.