

碳纳米管/银用于高灵敏自标定拉曼检测

邢豪健, 张洁*, 尹增鹤, 朱永

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 先采用一步法制备碳纳米管和银纳米颗粒(CNTs/Ag₁)基底,再采用银纳米溶胶(Ag₂)修饰CNTs/Ag₁,得到CNTs/Ag₁/Ag₂复合结构基底。利用三维时域有限差分(3D-FDTD)计算了电场分布和增强因子。拉曼测试实验结果表明:对罗丹明6G(R6G)的检测极限低至10⁻¹⁵ mol/L;采用归一化比率 k 实现对低浓度(10⁻¹⁵~10⁻¹⁰ mol/L)的R6G的定量检测, k 的相对标准偏差(RSD)低至拉曼强度的RSD的一半。此外,实现了对浓度为10⁻⁹~10⁻⁶ mol/L的结晶紫(CV)溶液的定量检测。不同浓度的两种探针分子的 k 值的线性拟合度均达到99%以上。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼散射; 碳纳米管; 高灵敏度; 自标定

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1224001

Carbon Nanotube/Silver Used for Highly Sensitive Self-Calibrating Raman Detection

Xing Haojian, Zhang Jie*, Yin Zenghe, Zhu Yong

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education,
Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract Herein, the substrate comprising carbon nanotubes and silver nanoparticles (CNTs/Ag₁) was first prepared using the one-step method, and then CNTs/Ag₁ was decorated by the additional Ag nanoparticle sol (Ag₂) to constitute the final composite structural substrate (CNTs/Ag₁/Ag₂). The corresponding electric field distributions and the enhancement factors were calculated using the three-dimensional finite difference time domain (3D-FDTD) algorithm. Experimental results of Raman test show that the detection limit is 10⁻¹⁵ mol/L for rhodamine 6G (R6G). Quantitative detection of R6G with a low-concentration of 10⁻¹⁵-10⁻¹⁰ mol/L is realized using the normalized ratio k . The relative standard deviation (RSD) value of k is as low as half of the RSD of Raman intensity. Moreover, quantitative detection of crystal violet (CV) solution with a concentration of 10⁻⁹-10⁻⁶ mol/L is achieved. The linearity-fitting degrees of all k values of two probe molecules are larger than 99% at different concentrations.

Key words optics at surfaces; surface-enhanced Raman scattering; carbon nanotube; high sensitivity; self-calibration

OCIS codes 240.6695; 290.5860; 300.6170; 300.6450

1 引 言

表面增强拉曼散射(SERS)是一种灵敏的分析工具,已被广泛应用于众多领域,如纳米材料、生命科学、化学及医学等^[1-6]。金属纳米结构表面等离子体共振(SPR)产生的局域电场增强是一种非常敏感的指纹分析技术。众多的纳米结构已经被优化改进,可完成高灵敏度甚至是单分子水平的检测^[7-9]。

目前在SERS量化过程中仍存在3个主要问题:金属纳米结构的不均匀性导致电场增强的不均匀性;吸附分子的取向波动或化学相互作用导致光谱的不稳定性;吸附分子数量的不确定性。为了获得稳定的拉曼信息,SERS基底的均匀性对定量分析具有重要意义。许多研究致力于提高SERS检测的均匀性和稳定性。

针对上述问题,可将解决方法分为4类。1)利

收稿日期: 2020-01-09; 修回日期: 2020-02-20; 录用日期: 2020-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(61875024)、重庆市杰出青年基金(cstc2019jcyjX0018)、重庆大学人才计划(cqu2018CDHB1A07)

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

用电子束光刻^[10]、纳米压印光刻^[11-12]及模板技术^[13-15]制备均匀分布的纳米结构 SERS 基底。随着科技的进步,制备的基底会更加均匀与可控,但这些方法通常成本较高。2)将内标(IS)分子嵌入纳米颗粒中制备核-分子-壳结构^[16-17]。核壳结构能有效避免由探测分子与活性内核的接触而引起的 SERS 光谱的不稳定;但是 IS 分子的选择受到制备过程的限制,此外制备工艺复杂,使得 SERS 基底的重复性与制作效率不能同时兼备,纳米结构的性能会因制备批次的不同而波动^[18]。3)分析物和 IS 分子直接混合^[8,19-20]。该方法虽然简单方便、成本低廉,但是 IS 分子会占用表面吸附位置^[18]。同时,微观环境会受 IS 分子的影响,导致分析物的拉曼频率和拉曼强度产生波动^[16]。为有效克服 IS 分子对 SERS 基底增强性能的扰动^[18-19],研究人员采用分析物本身的同位素作为 IS 分子。4)SERS 基底本身具有自标定功能,如石墨烯/金纳米粒子(GE/AuNPs)^[21]、石墨烯/银纳米孔(GE/AgNHs)^[22]及碳纳米管/银纳米粒子(CNTs/AgNPs)^[23]。Tian 等^[21]和 Zhang 等^[22]使用石墨烯/金属纳米粒子复合结构基底对浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ mol/L 的结晶紫和罗丹明B(RhB),及浓度为 10^{-15} mol/L 的罗丹明6G(R6G)进行定量检测。同时,Zhang 等^[23]利用 CNTs/AgNPs 基底实现对浓度为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ mol/L 的 R6G 的定量检测。然而,上述方法仍存在 2 个问题,即如何进一步

提高灵敏度,能否对除 R6G 之外的其他分子进行定量 SERS 检测。

在此,本文采用两步法制备出 CNTs 和银的复合结构 SERS 基底,该基底具备自标定与高灵敏度等优点。

2 基底的制备与表征

2.1 CNTs/Ag₁ 溶液和银溶胶的制备

制备过程可分为 2 个步骤。1)碳纳米管悬浮液的制备。将质量为 15 mg 的碳纳米管与体积为 57 μ L 的曲拉通分别加入体积为 30 mL 的去离子水中,并用玻璃棒搅拌;待曲拉通溶解后,将溶液置于超声机中超声处理 4 h。2)CNTs/Ag₁溶液的制备。将质量为 10 mg 的硝酸银和质量为 90 mg 的柠檬酸钠分别加入上述悬浮液中,加热至 95 $^{\circ}$ C 并保温 30 min,该过程中保持匀速磁力搅拌。反应完成后进行离心、超声处理,反复 3 次,去除银溶胶中的杂质离子,即可制备出 CNTs/Ag₁溶液,如图 1(a)所示。取体积为 20 μ L 的混合溶液滴于清洗干净的硅片上,自然晾干后,即可制备出 CNTs/Ag₁基底,如图 1(b)所示,右上角插图为银纳米粒子的平均直径,左上角为放大的扫描式电子显微镜(SEM)图。

采用传统的水热法制备银溶胶^[24],经过超声、离心处理,3 次清洗后,置于 4 $^{\circ}$ C 条件下保存。为了便于理解,这里命名为 Ag₂。

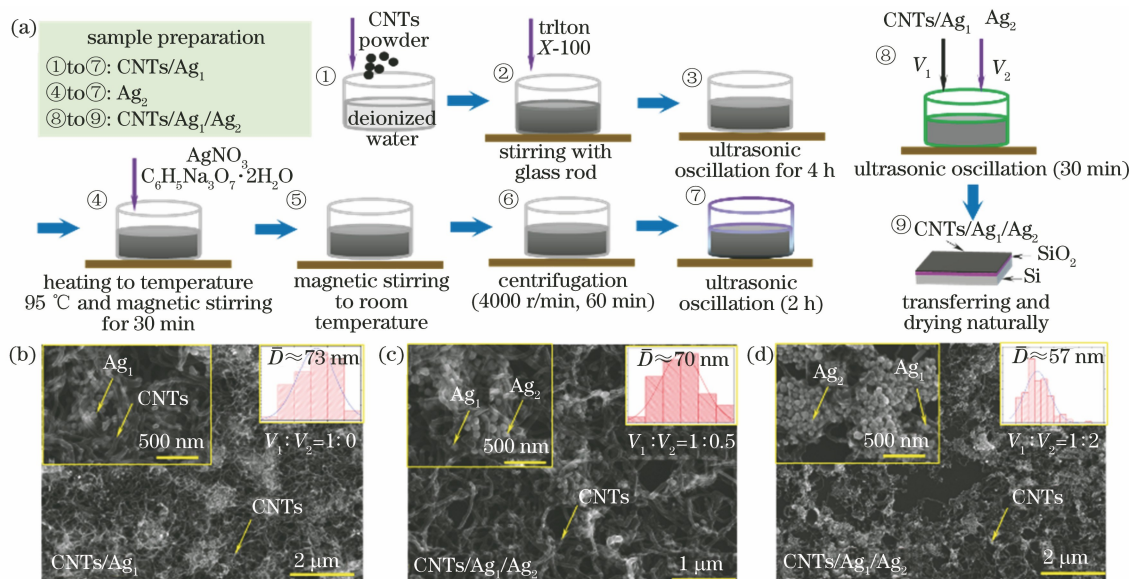


图 1 CNTs/Ag₁/Ag₂制备流程及 SEM 图。(a)样品制备流程;不同 CNTs/Ag₁ 与 Ag₂ 体积比下 CNTs/Ag₁/Ag₂ 基底的 SEM 图像;(b) 1:0,(c) 1:0.5,(d) 1:2

Fig. 1 Preparation process and SEM characterization of CNTs/Ag₁/Ag₂. (a) Sample preparation process; SEM images of CNTs/Ag₁/Ag₂ substrates under different volume ratios of CNTs/Ag₁ and Ag₂: (b) 1:0, (c) 1:0.5, and (d) 1:2

2.2 CNTs/Ag₁/Ag₂ 复合结构基底的制备

将上述制备好的 CNTs/Ag₁ 溶液与银溶胶 Ag₂ 按不同体积比混合^[25], 并超声处理 30 min, 使碳纳米管与银纳米粒子混合均匀, 且具备一定的结合性。取 20 μL 混合溶液滴于清洗干净的硅片上, 自然晾干后, 即可制备出 CNTs/Ag₁/Ag₂ 基底。CNTs/Ag₁ 溶液与银溶胶按体积比 1:0.5 和 1:2 混合后制备的 CNTs/Ag₁/Ag₂ 基底的 SEM 图分别如图 1(c)、(d) 所示。

3 理论分析

CNTs/Ag₁/Ag₂ 复合结构作为 SERS 基底, 具有自标定和高灵敏度的特性, 如图 2(a) 所示, 其中

$$k = \frac{I_{\text{analyte}}}{I_{\text{IS}}} = \frac{F_{E,EM} I_{\text{RS-analyte}}}{F'_{E,EM} I_{\text{RS-IS}}} = \frac{|M_1(\omega_L)|^2 \cdot |M_2(\omega_R)|^2}{|M_1(\omega_L)|^2 \cdot |M_2(\omega'_R)|^2} \times \frac{\sigma_{\text{RS-analyte}} N_{\text{analyte}} I_0}{\sigma_{\text{RS-IS}} N_{\text{IS}} I_0} = N_{\text{analyte}} \times C_{\text{constant}}, \quad (1)$$

式中: I_{analyte} 和 I_{IS} 分别为分析物分子和内标分子的拉曼信号强度; $\sigma_{\text{RS-analyte}}$ 和 $\sigma_{\text{RS-IS}}$ 分别为分析物分子与内标分子的拉曼散射截面; N 为“热点”处分子数目; I_0 为激励光强度; $M_1(\omega_L)$ 是频率为 ω_L 的增强因子, $M_2(\omega_R)$ 是频率为 ω_R 的增强因子, 近似 $M_1 = M_2$; ω_R 和 ω'_R 分别为分析物分子和内标分子的散射光频率; $F_{E,EM}$ 和 $F'_{E,EM}$ 分别为分析物分子和内标分子的电磁场增强因子; $I_{\text{RS-analyte}}$ 和 $I_{\text{RS-IS}}$ 分别为分析物分子和内标分子的普通拉曼强度。当分析物分子落入银纳米颗粒与 CNTs 之间的“热点”中时, 分析物分子与内标分子具有相同的增强效果, 理论上增强因子近似相等, 在活性基底上, 增强因子表现为一个常数。最终 k 值仅与分析物分子数目有关, 从而实现基底定量分析的自标定。

3.2 高灵敏度特征分析

在 CNTs/Ag₁ 中进一步添加额外的 Ag₂, 实现高灵敏度的 SERS 应用。随着银溶胶添加量的增加, 聚集的银纳米颗粒越多, 产生的间隙热点越多, 包括 Ag₁ 和 Ag₂ 之间的间隙, Ag₁ 和 Ag₂ 各自本身的间隙, 从而可获得高的拉曼增强, 如图 2(c1)~(c3) 所示。

图 2(d1)~2(d3) 为三维时域有限差分 (3D-FDTD) 的仿真结果。仿真条件: 激发光源为平面波, 激励波长为 532 nm; 偏振方向为 y 轴方向, 并沿 $-z$ 轴方向传播; 入射场强度为 1 V/m; 环境折射率为 1。SiO₂ 薄膜厚度为 300 nm, 碳纳米管内径为 20 nm, 外径为 50 nm, 碳纳米管和 Ag 纳米颗粒的

$E(\omega_L)$ 为入射光频率为 ω_L 时基底表面的电磁场强度, $E_s(\omega_{\text{Raman}})$ 为散射光频率为 ω_{Raman} 时 SERS 增强的局域电磁场强度。

3.1 自标定原理分析

CNTs 和 CNTs/Ag₁/Ag₂ 的拉曼光谱如图 2(b1) 所示。CNTs 的三个特征峰 (D, G, 2D 峰) 分别位于 ~ 1339 , ~ 1566 , ~ 2692 cm⁻¹ 处, 银纳米粒子引起的局部电场增强使得 CNTs/Ag₁/Ag₂ 基底中 CNTs 的拉曼强度明显增强。如图 2(b2) 所示, 2D 峰的信号相对较大并且远离 R6G、结晶紫 (CV) 等分析物的拉曼频移窗口, 选择 2D 峰来计算归一化比率 k , 以完成分析物拉曼强度的自标定^[22-23]。 k 可以表示为

间距为 0.5 nm。Ag 纳米粒子的光学特性参数是基于文献[26]的, 激发波长为 532 nm 时所对应的复折射率为 $0.13 + 3.19i$; CNTs 参数是基于文献[27]的, 当激发波长为 532 nm 时, 其复折射率为 $0.0749 + 2.357i$ 。结构的几何参数由 SEM 图像确定。将周期性边界条件设置为 x 和 y 轴方向, 完全匹配层 (PML) 设置为 z 轴边界, 监视器放置在通过 AgNPs 中心的 y - z 平面上。FDTD 的精度为 5, 网格划分精度为 1 nm。从而得到 Ag 和 CNTs 之间的电场以及在银纳米粒子间隙处的电场。

如图 2(d1)~(d3) 所示, 在 Ag₁ 和 CNTs 之间、Ag₁ 和 Ag₂ 之间、Ag₂ 聚集的纳米间隙中出现强的电场强度, 其中 $F_{E,\text{max}}$ 为最大增强因子, E_{max} 为最大电场强度。与 CNTs/Ag₁ 相比, CNTs/Ag₁/Ag₂ 的最大电场强度急剧增加。增强因子的计算表达式为

$$F_E = |E_{\text{loc}}(\omega_L)|^4 / |E_0(\omega_L)|^4, \quad (2)$$

式中: E_{loc} 和 E_0 分别为等离激元增强的局部电场和自由电场^[3,27]。在紧密排布的银纳米粒子之间, 理论上 F_E 高达 $\sim 10^8$ 。

4 拉曼表征

4.1 探测极限和自标定效果

实验参数: 入射光波长 $\lambda = 532$ nm, 室温下功率为 50 mW; 积分时间为 2 s, 以减少激光引起的加热效应。使用物镜倍数为 50× 的长焦显微镜, 其数值孔径 $NA = 0.5$, 工作距离 $D_w = 10.6$ mm, 光斑直径 d_1 为 $1.3 \sim 2$ μm。实验步骤: 将 SERS 基底置于塑

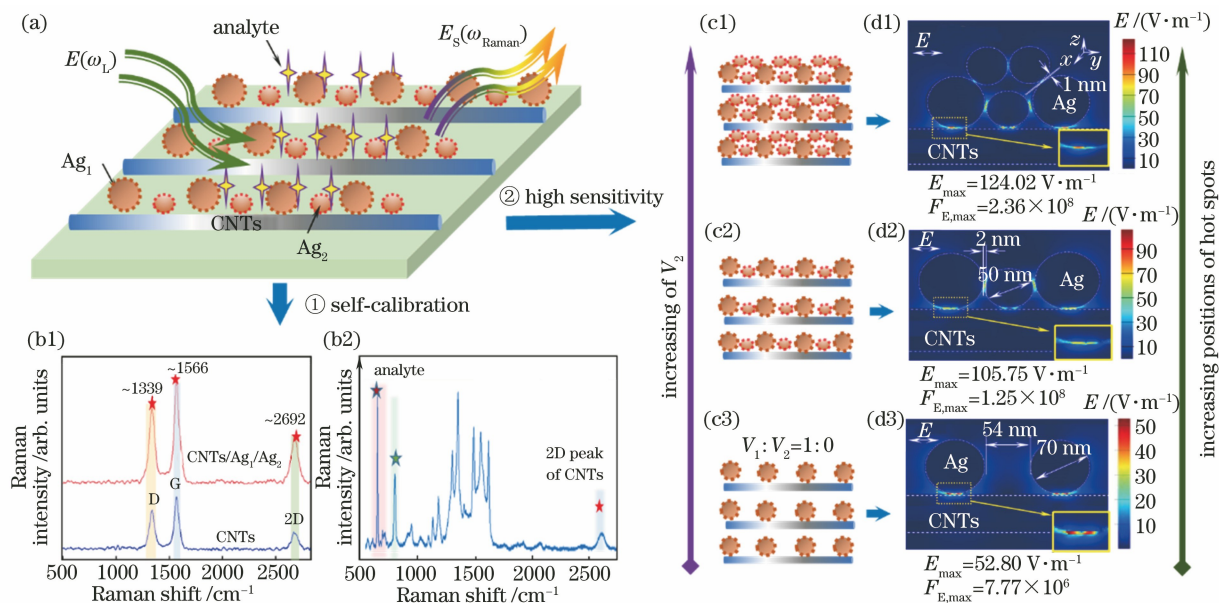


图 2 CNTs/Ag₁/Ag₂示意图及 FDTD 仿真结果。(a)CNTs/Ag₁/Ag₂ 复合结构测试示意图;(b1)CNTs 和 CNTs/Ag₁/Ag₂ 复合结构的拉曼光谱,(b2)待测分子的拉曼光谱;(c1)~(c3)不同体积的 AgNPs 仿真结构示意图;(d1)~(d3)对应的 FDTD 仿真结果

Fig. 2 Schematic of CNTs/Ag₁/Ag₂ and FDTD simulation results. (a) Test schematic of CNTs/Ag₁/Ag₂ composite structure; (b1) Raman spectra of CNTs and CNTs/Ag₁/Ag₂ composite structure, (b2) Raman spectra of analyte to test; (c1)-(c3) Schematic of simulation structure of AgNPs solution with different volumes; (d1)-(d3) corresponding FDTD simulation results

料容器中,用移液枪将体积为 0.3 mL 的待测溶液滴入容器中,等待分子均匀吸附在 SERS 基底上 (~3 min);将样品置于共聚焦拉曼光谱仪下,设置好相应实验参数;开始拉曼测试。

如图 3(a)所示,采用 CNTs/Ag₁/Ag₂ 基底将 R6G 探针分子的检测极限提升至 10⁻¹⁵ mol/L,同时对浓度为 10⁻¹⁵~10⁻¹⁰ mol/L 的 R6G 进行定量分析,得到归一化比率 k 分别为 2.041, 4.461, 5.296, 6.220, 7.447。图 3(b)是浓度为 10⁻¹¹ mol/L 的 R6G 的 150 条光谱曲线的拉曼强度。R6G 分子的拉曼峰为 ~613(C-C-C 键振动), ~773(C-H 弯曲振动), ~1363(芳香族 C-C 拉伸), ~1480(环弯曲), ~1583 cm⁻¹(C-C 拉伸)^[24,27]。图 3(c)插图 R6G 溶液的光学图片。对拉曼强度变化的具体分析如下。

1) 由于热点分布的不均匀性,拉曼强度在一定程度上有波动。

2) 拉曼强度受 R6G 分子数目影响。R6G 浓度越高,分子数量越多, k 值越大。

3) 图 3(c)、(d)为 R6G 位于 ~613, ~773 cm⁻¹ 处的拉曼信号峰值强度和相应的 k 值与对数浓度

(lg C) 的关系。可以看出,强度与浓度呈非线性关系,除了热点分布不均匀的影响外,测量过程中的差异(功率、温度、其他手动操作的微小差异)也会引起拉曼强度的波动。而通过 k 值法计算得到的 k 值与浓度呈良好的线性关系,在 ~613, ~773 cm⁻¹ 处线性拟合度 R^2 分别达到 99.55%, 99.62%。

4) 实验中待测分子位于溶液中,采用分析增强因子(AEF)^[27-28]计算 R6G 分子拉曼信号的实验增强,计算公式为

$$F_{AE} = (I_{SERS}/I_{normal}) \times (C_{normal}/C_{SERS}), \quad (3)$$

式中: I_{SERS} 和 I_{normal} 分别为有增强和无增强的拉曼峰强度; C_{normal} 和 C_{SERS} 分别为非 SERS 和 SERS 测量时的待测分子浓度。采用浓度为 10⁻³ mol/L 的 R6G 的 Raman 信号(非 SERS)作为 I_{normal} , 计算得出实验 F_E 值为 5.75 × 10¹¹ (10⁻¹⁵ mol/L), 1.41 × 10⁸ (10⁻¹¹ mol/L)。实验 F_E 和仿真 F_E 的差异因素可归结为:实验中体现了电磁场增强和化学增强作用;实验中如果采用不同的浓度来计算增强因子, F_{AE} 会不同;仿真中的结构模型是实验 SEM 的抽象,不能 100% 准确体现实际结构中银和碳纳米管的分布。

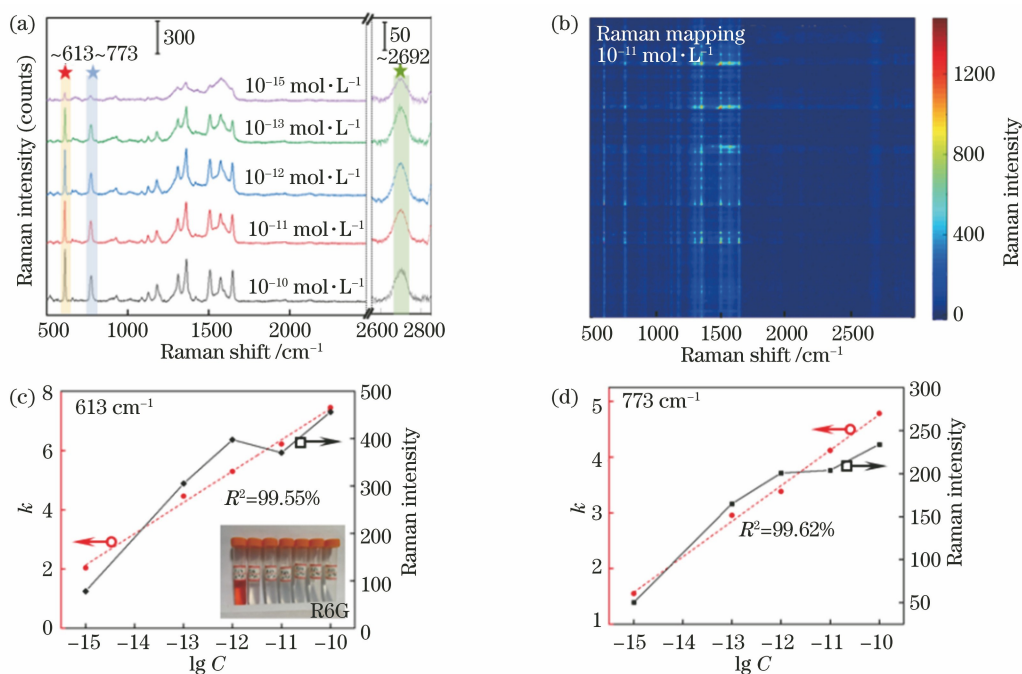


图 3 R6G 的拉曼测试结果。(a)不同浓度的 R6G 的平均拉曼光谱;(b) R6G 的拉曼映射数据;(c)(d)分别在 613,773 cm^{-1} 处的 k 值和拉曼强度与分子浓度的关系

Fig. 3 Raman measurements of R6G. (a) Average Raman spectra of R6G with different concentrations; (b) Raman mapping data of R6G; (c)(d) relationship between k , Raman intensity, and concentration at 613 cm^{-1} and 773 cm^{-1} respectively

4.2 均匀性

采用 Raman 映射测试方法(步长为 1 μm , 区域尺寸为 10 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$)计算归一化比率 k 的相对标准偏差(RSD),以评估采用 CNTs/Ag₁/Ag₂ 基底进行定量实验的可重复性。不同浓度的 R6G 位于 613,773 cm^{-1} 处的拉曼强度的 RSD 值在 30.0% ~ 46.0% 之间,而 k 的 RSD 值降低至 11.5% ~ 25.7% 之间,如图 4 所示。可以看出,部分 k 的 RSD 值仍然稍大,分析如下。

1) 分析物分子在 SERS 基底上的分布或吸收

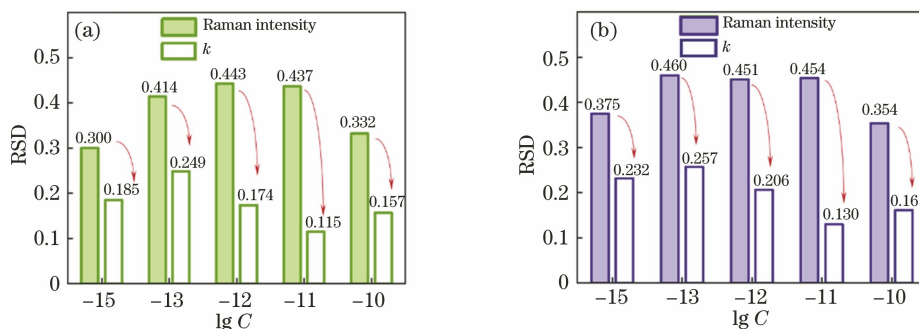


图 4 不同 Raman 频移处的 RSD 计算值。(a) 613 cm^{-1} ; (b) 773 cm^{-1}

Fig. 4 Calculated RSD values at different Raman frequency shifts. (a) 613 cm^{-1} ; (b) 773 cm^{-1}

4.3 结晶紫分子的拉曼表征

R6G 作为最常用的探针分子之一,具有对

是一个重要因素。当分子置于金属表面时,光学吸收峰的位置可能会发生偏移,这可能会引起 SERS 响应的降低或增加。分子和金属的杂化和电荷转移的状态会引起额外的光学激发,导致拉曼散射截面出现新的共振。

2) “热点”分布是另一个因素。分子可以位于纳米颗粒的间隙中,其中存在大的热点,然而,CNTs 的拉曼信号可能无法通过这种“热点”来增强。

3) 为了获得更好的自标定效果,应充分考虑基底表面和“热点”上分析物分子的均匀性。

SERS 敏感、易于检测等特点。为验证该基底同样对其他分析物分子具有自标定效果,采用相同的制

备过程和测量方法,对 CV 的检测极限达到 10^{-9} mol/L,同时对浓度为 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ mol/L 的

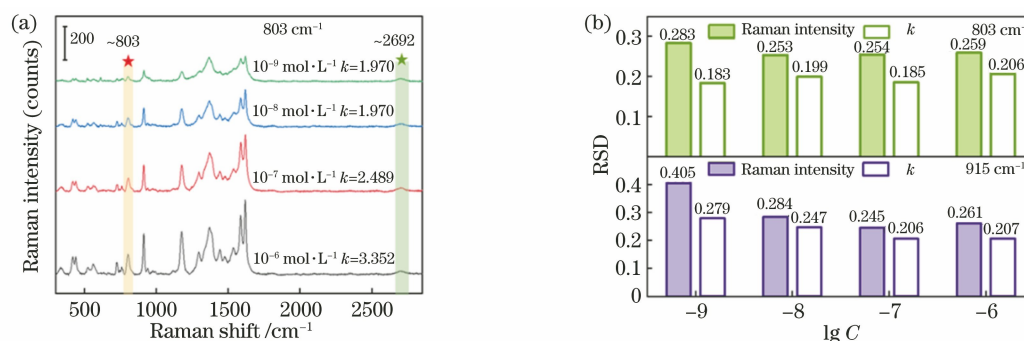


图 5 CV 的拉曼测试结果。(a)不同浓度的 CV 分子的平均拉曼光谱;(b)拉曼频移分别在 803 和 915 cm^{-1} 处的拉曼强度和 k 值的 RSD 计算值

Fig. 5 Raman measurement results of CV. (a) Averaged Raman spectra of CV molecules with different concentrations; (b) Calculated RSD values of Raman intensities and k at Raman frequency shift of 803 cm^{-1} and 915 cm^{-1}

拉曼强度和 k 的 RSD 值如图 5(b) 所示,在 803 cm^{-1} 处,计算得到当浓度为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ mol/L 时 k 值分别为 3.352, 2.489, 1.970, 1.251, k 值的线性拟合度 R^2 为 99.15%。拉曼强度的 RSD 值在 0.259~0.283 之间,而 k 值的 RSD 值降低为 0.183~0.206。在 915 cm^{-1} 处,不同浓度下 k 值的 RSD 值与其相对应的拉曼强度的 RSD 值均明显减小。

5 结 论

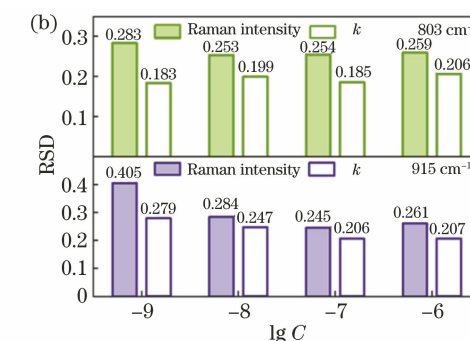
通过简单的水热法制备出 CNTs/Ag₁/Ag₂ 复合结构基底。将 CNTs 作为内标物,提出归一化 k 值法,初步探索了该方法对 R6G 和结晶紫的自标定定量测量可行性。其中,R6G 与结晶紫分子的检出限分别低至 10^{-15} 和 10^{-9} mol/L, k 值的线性拟合度均达到 99% 以上。初步说明了所提方法对探针分子自标定的可行性,有望为 SERS 定量检测提供一种新思路。需要进一步解决的工作包括控制热点样式的稳定性和均匀性,确定分析物在金属表面上的吸附数量,实现自标定方法的普适性。

致谢 感谢重庆大学分析测试中心公祥南老师在拉曼测试方面的帮助,感谢中国科学院光学与电子学研究所微细加工光学技术国家重点实验室的龚天诚、罗云飞在 SEM 拍摄方面提供的帮助。

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,

CV 溶液进行定量分析。各浓度的平均拉曼光谱信号如图 5(a) 所示。



1997, 78(9): 1667.

- [2] Wang P, Liang O, Zhang W, et al. Ultra-sensitive graphene-plasmonic hybrid platform for label-free detection [J]. Advanced Materials, 2013, 25(35): 4918-4924.
- [3] Le R E C, Etchegoin P G. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2012, 63(1): 65-87.
- [4] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Science, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [5] Shi X F, Zhang X M, Yan X, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water based on three-dimensional surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(7): 0724001.
- 史晓凤, 张心敏, 严霞, 等. 基于三维表面增强拉曼基底的水中多环芳烃检测 [J]. 光学学报, 2018, 38(7): 0724001.
- [6] Xu S C, Man B Y, Jiang S Z, et al. Graphene/Cu nanoparticle hybrids fabricated by chemical vapor deposition as surface-enhanced Raman scattering substrate for label-free detection of adenosine [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(20): 10977-10987.
- [7] Goodacre R, Graham D, Faulds K. Recent developments in quantitative SERS: moving towards absolute quantification [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 102: 359-368.
- [8] Freeman L M, Pang L, Fainman Y. Self-reference and random sampling approach for label-free identification of DNA composition using plasmonic nanomaterials [J]. Scientific Reports, 2018, 8: 7398.

- [9] Liu D H, Chen X S, Hu Y B, et al. Raman enhancement on ultra-clean graphene quantum dots produced by quasi-equilibrium plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Nature Communications, 2018, 9: 193.
- [10] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, et al. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(1): 21-36.
- [11] Ryu Y, Kang G M, Lee C W, et al. Porous metallic nanocone arrays for high-density SERS hot spots via solvent-assisted nanoimprint lithography of block copolymer[J]. RSC Advances, 2015, 5(93): 76085-76091.
- [12] Radha B, Lim S H, Saifullah M S M, et al. Metal hierarchical patterning by direct nanoimprint lithography[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1078.
- [13] Zhao X Y, Wen J H, Zhang M N, et al. Design of hybrid nanostructural arrays to manipulate SERS-active substrates by nanosphere lithography[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7710-7716.
- [14] Ho C C, Zhao K, Lee T Y. Quasi-3D gold nanoring cavity arrays with high-density hot-spots for SERS applications via nanosphere lithography [J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8606-8611.
- [15] Xu S C, Jiang S Z, Wang J H, et al. Graphene isolated Au nanoparticle arrays with high reproducibility for high-performance surface-enhanced Raman scattering [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 1175-1183.
- [16] Shen W, Lin X, Jiang C Y, et al. Reliable quantitative SERS analysis facilitated by core-shell nanoparticles with embedded internal standards[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(25): 7308-7312.
- [17] Zhou Y, Ding R, Joshi P, et al. Quantitative surface-enhanced Raman measurements with embedded internal reference[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 874: 49-53.
- [18] Liu Y P, Lu Z W, Hasi W, et al. Self-assembled activated carbon nanoparticles for reliable time-discretized quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Analytical Methods, 2017, 9(47): 6622-6628.
- [19] Bell S E J, Sirimuthu N M S. Quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(5): 1012-1024.
- [20] Ye L L, Wen G Q, Dong J C, et al. A simple label-free rhodamine 6G SERS probe for quantitative analysis of trace As³⁺ in an aptamer - nanosol[J]. RSC Advances, 2014, 4(62): 32960-32964.
- [21] Tian H H, Zhang N, Tong L M, et al. *In situ* quantitative graphene-based surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Small Methods, 2017, 1(6): 1700126.
- [22] Zhang J, Yin Z H, Gong T C, et al. Graphene/Ag nanoholes composites for quantitative surface-enhanced Raman scattering [J]. Optics Express, 2018, 26(17): 22432-22439.
- [23] Zhang J, Yin Z H, Zhang X L, et al. Quantitative SERS by electromagnetic enhancement normalization with carbon nanotube as an internal standard [J]. Optics Express, 2018, 26(18): 23534-23539.
- [24] Gong T C, Zhang J, Zhu Y, et al. Optical properties and surface-enhanced Raman scattering of hybrid structures with Ag nanoparticles and graphene [J]. Carbon, 2016, 102: 245-254.
- [25] Zhang X L, Zhang J, Quan J M, et al. Surface-enhanced Raman scattering activities of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles [J]. The Analyst, 2016, 141(19): 5527-5534.
- [26] Palik E D, Prucha E J. Handbook of optical constants of solids [M]. Boston: Academic Press, 1985.
- [27] 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.
- [28] Kim K, Han H S, Choi I, et al. Interfacial liquid-state surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2182.