

# 光学学报

## 基于紫外光诱导的银/泡沫镍复合结构增强拉曼散射

陈泓先, 汤智谋, 张洁\*

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** 采用基于紫外光诱导的金属间置换反应的方法制备出了银/泡沫镍复合结构基底, 将其作为表面增强拉曼散射 (SERS) 基底。采用 COMSOL Multiphysics 仿真软件对银纳米粒子直径分别为 43, 53, 63 nm 的银/泡沫镍复合结构基底进行了电磁场分布和理论增强因子计算, 得到最大电场强度分别为 43.76, 55.16, 87.25 V/m, 对应的增强因子分别为  $3.67 \times 10^6$ ,  $9.26 \times 10^6$ ,  $5.80 \times 10^7$ 。拉曼测试实验表明: 反应溶液浓度为  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、置换时间为 120 min 的银/泡沫镍复合结构基底的拉曼测试效果是最佳的, 基底对罗丹明 6G (R6G) 的检测极限可以达到  $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算得到增强因子为  $2.47 \times 10^9$ 。利用浓度为  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 R6G 作为探针分子, 对银/泡沫镍复合结构基底进行拉曼均匀性测试, 在  $613 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1364 \text{ cm}^{-1}$  这两个拉曼位移特征峰处的相对标准偏差值分别为 14.5% 和 13.6%, 说明基底具有较好的均匀性。

**关键词** 散射; 表面增强拉曼散射; 泡沫镍; 置换反应; 银纳米结构

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1529001

### Enhanced Raman Scattering of Silver/Foam Nickel Composite Structure Based on Ultraviolet Induction

Chen Hongxian, Tang Zhimou, Zhang Jie\*

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

**Abstract** A method of displacement reaction between metals based on ultraviolet (UV) induction is employed to prepare a substrate of a silver/foam nickel composite structure, which is then used as the surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate. The simulation software COMSOL Multiphysics is utilized to calculate the electromagnetic field distributions and the theoretical enhancement factors for substrates composed of silver nanoparticles with diameters of 43 nm, 53 nm, and 63 nm, respectively. The maximum electric field intensities obtained are 43.76 V/m, 55.16 V/m, and 87.25 V/m, respectively, and the corresponding enhancement factors (EFs) are  $3.67 \times 10^6$ ,  $9.26 \times 10^6$ , and  $5.80 \times 10^7$ , respectively. Raman tests show that the measurement effect of the prepared substrate of the silver/foam nickel composite structure is optimal when the concentration of the reaction solution is  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and the displacement time is 120 min. The detection limit of the substrate on rhodamine 6G (R6G) is as low as  $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and the EF calculated reaches  $2.47 \times 10^9$ . R6G with a concentration of  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  is used as the probe molecule of Raman uniformity tests on the substrate of the silver/foam nickel composite structure. The relative standard deviation (RSD) values corresponding to the characteristic peaks at  $613 \text{ cm}^{-1}$  and  $1364 \text{ cm}^{-1}$  in the Raman shift spectrum are 14.5% and 13.6%, respectively, which indicates that the substrate enjoys favorable uniformity.

**Key words** scattering; surface-enhanced Raman scattering; nickel foam; displacement reaction; silver nanostructure

## 1 引言

拉曼光谱技术是一种能对待测分子进行“指纹”识

别、对样品进行较为准确的探测的技术<sup>[1]</sup>。拉曼散射信号的强度较弱, 容易淹没在较强的荧光信号里面, 这是目前该技术存在的主要问题。

收稿日期: 2021-12-09; 修回日期: 2022-01-16; 录用日期: 2022-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(61875024, 62175023)、重庆市杰出青年基金(cstc2019jcyjqqX0018)

通信作者: \*zhangjie@cqu.edu.cn

表面增强拉曼散射(SERS)是指当入射光照射到粗糙的金属纳米结构的外表面时拉曼散射光被极大增强的一种现象<sup>[2-3]</sup>。该现象由英国科学家 Fleischmann 等<sup>[4]</sup>在粗糙的银电极表面对吡啶分子的 Raman 检测中首次发现。大量的实验和理论研究表明,这种方法的增强效果主要受两种因素的影响:基于表面等离子体共振的电磁场增强(EM)<sup>[5]</sup>和基底与分子间电荷转移的化学增强(CE)<sup>[6-7]</sup>。相比于化学增强,电磁场增强要强得多。

贵金属(金、银、铜等)纳米颗粒比表面积大,活性高,增强效果明显,常被选为 SERS 基底材料<sup>[8-10]</sup>。随着 SERS 技术的发展,科研人员研制出了各种复合结构的 SERS 基底,如沉积在硅片或玻璃片上的各类金属纳米结构,包括金属纳米颗粒/纳米线/纳米片/纳米棒<sup>[11-13]</sup>、纳米孔金光栅<sup>[14]</sup>、纳米金属自组装结构<sup>[15]</sup>、纳米结构薄膜<sup>[16]</sup>等 SERS 基底;并且 SERS 技术在环境分析<sup>[17-19]</sup>、生物分子检测<sup>[20-21]</sup>等领域实现了广泛应用。2010年, Yang 等<sup>[22]</sup>采用电子束光刻的方法制备了呈周期性排列的 Au 纳米颗粒簇阵列作为 SERS 活性基底,实现了对单细胞的高灵敏度检测。2014年, Yamamoto 等<sup>[23]</sup>利用 boehmite 自组装制备了具有大面积均匀性的 SERS 活性基底,并且进行了小鼠缺血性脑组织拉曼成像,发现 SERS 生物成像技术在揭示组织的急性能量紊乱方面有极大的发展前景。2017年, Sivashanmugan 等<sup>[24]</sup>用聚焦离子束和纳米压痕法制备了 Au/Ag/Au 纳米棒和 Au 纳米腔阵列,对氯菊酯、氰菊酯、甲萘威等多种农药残留物实现了有效检测。2019年, Mu 等<sup>[25]</sup>报道了一种用于农药残留 SERS 检测的集成化 SERS 系统,实现了残留农药的快速和现场检测。

传统的 SERS 复合结构基底的支撑材料大多是使用硅片、石英片、玻璃片等刚性材料<sup>[26-27]</sup>。与刚性支撑材料相比,柔性支撑材料具有更好的机械柔韧性,能够被裁剪成想要的形状和尺寸,并且成本低、易携带,采用金属纳米粒子制作出的复合结构基底能够与待测样品的表面充分接触,实现对待测分子的高效检测。而目前应用最广泛的柔性支撑材料主要是泡沫镍、碳布、滤纸、棉花等<sup>[28-31]</sup>。

泡沫镍是一种具有多孔网状结构的三维柔性支撑材料,其比表面积较大、表面吸附能力强<sup>[32]</sup>,其与金属纳米粒子的复合结构能够有效地收集到更多的“热点”分子,从而使得拉曼信号的强度得到极大增强。

本文设计了一种基于柔性泡沫镍材料与银纳米颗粒耦合的结构,采用硝酸银溶液与金属镍之间的置换反应来在泡沫镍材料上生长银纳米粒子,并且考察了此 Ag/泡沫镍复合结构的拉曼增强特性和均匀性。结果表明,该结构能有效地增强拉曼信号且具有较好的均匀性。

## 2 实验部分

### 2.1 材料

泡沫镍(厚度 0.3 mm;购买于佳士德泡沫金属有

限公司)、硝酸银[分析纯,购买于阿拉丁试剂(上海)有限公司]、盐酸(分析纯,购买于成都市科隆化学品有限公司)。

### 2.2 仪器设备

扫描电子显微镜(SEM):日本电子株式会社(JEOL)的 JSM 7800F 型场发射扫描电子显微镜。拉曼光谱仪:法国 Horiba Jobin Yvon S. A. S 公司的 LabRAM HREvolution 型显微共聚焦拉曼光谱仪,激发波长为 532 nm,采用 10% 功率衰减片、10 倍物镜,积分时间为 2 s。

### 2.3 制备和表征

泡沫镍耦合银纳米结构基底的制备流程可分为 8 个步骤,步骤①~③采用丙酮和无水乙醇超声清洗纯泡沫镍基底,以去除纯泡沫镍基底上沾染的杂质,具体步骤是:先将 1 cm×1 cm 的泡沫镍基底放入丙酮溶液中超声清洗 20 min,然后用无水乙醇超声清洗 20 min,再放入去离子水中超声清洗 10 min。步骤④~⑥采用稀盐酸将洗净后的纯泡沫镍基底进行表面去氧化物处理,清除其上的氧化层,具体步骤是:将清洗后的泡沫镍基底放入稀盐酸中超声清洗 30 min,然后用无水乙醇和去离子水依次超声清洗 10 min 以去除残余的稀盐酸溶液,再使用氮气将基底吹干。步骤⑦、⑧采用化学置换反应法,在泡沫镍基底上生长银纳米粒子,具体步骤是:将去氧化干燥后的泡沫镍基底放入浓度为 1.5 mol/L 的硝酸银溶液中,在 254 nm 的紫外光灯的照射下进行金属间的置换反应,置换时间分别为 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 min。图 1 所示为泡沫镍镀银基底的具体实验方案。

图 2 所示为泡沫镍镀银基底的光学照片和光学显微照片,从中可清晰分辨出泡沫镍基底上银纳米粒子的情况。当置换反应时间为 90 min 时,泡沫镍基底上的银纳米粒子相对比较分散和细小;当反应时间为 100 min、110 min 时,泡沫镍上的银纳米粒子开始逐渐密集;当置换反应时间延长到 120 min 时,泡沫镍上形成了一层既密集又均匀的银纳米粒子;当反应时间到达 130, 140, 150 min 时,泡沫镍上的银纳米结构逐渐形成银膜,并且开始团聚,置换时间越长,团聚越厉害。

## 3 结果分析

### 3.1 仿真分析

泡沫镍镀银基底对 R6G 分子的拉曼信号增强效果主要由三个因素影响:1)银纳米粒子的电磁增强;2)银纳米粒子的费米能级和 R6G 的最低轨道未占据分子能级之间的电荷转移;3)R6G 分子轨道能级之间的电荷转移。

为研究泡沫镍镀银基底的拉曼增强机制,采用 COMSOL Multiphysics 仿真软件来对基底进行电磁增强仿真,以探究银纳米粒子的局域表面等离子体共振引起的电磁场增强效应。设置入射波长  $\lambda=532$  nm,入射电场强度  $E_0=1$  V/m,入射光沿着一  $z$  方向传播,  $y$



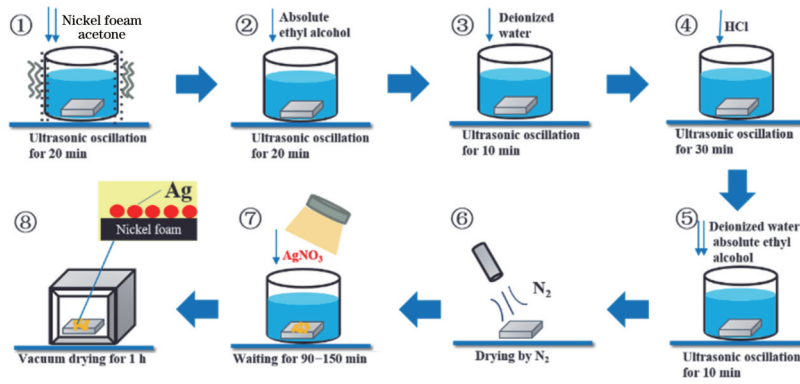


图 1 泡沫镍镀银基底的具体实验方案

Fig. 1 Specific experimental scheme of nickel foam coated silver substrate

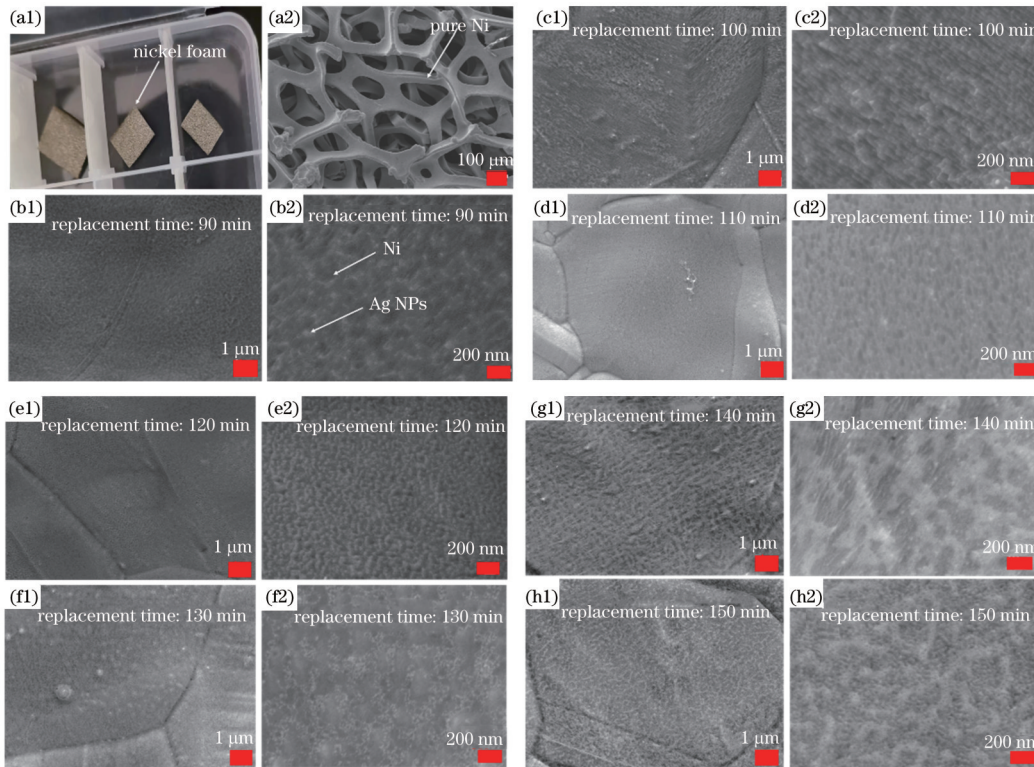


图 2 泡沫镍镀银基底。(a1)泡沫镍镀银基底的光学照片;(a2)纯泡沫镍基底的SEM图;(b1)~(h1),(b2)~(h2)泡沫镍镀银基底的SEM图

Fig. 2 Nickel foam coated silver substrate. (a1) Optical photos of nickel foam coated silver substrate; (a2) SEM image of pure nickel foam substrate; (b1)~(h1), (b2)~(h2) SEM images of nickel foam substrates coupled silver nanostructures

轴方向偏振,仿真结构如图 3(a)所示。

根据图 2(e2)中的 SEM 图,利用软件 Nano Measurement 统计了 AgNPs 的分布情况,统计出 Ag 纳米粒子的粒径分布范围为 29.93~85.86 nm,平均粒径(直径)约为 43 nm,粒子间距约为 2.5 nm,因此将银纳米粒子的直径分别设置为 43, 53, 63 nm,其对应的  $y-z$  平面的电场分布分别如图 3(b)~(d)所示,对应的最大局域电场分别为 43.76, 55.16, 87.25 V/m。

由增强因子(EF)的计算公式  $E_F = |E_{loc}(\omega_L)|^4 / |E_0(\omega_L)|^4$  [其中  $E_{loc}(\omega_L)$  和  $E_0(\omega_L)$  分别为局域电场和自由电场的振幅],计算得到图 3(b)~(d)

中的银纳米粒子的直径分别为 43, 53, 63 nm 时对应的增强因子分别为  $3.67 \times 10^6$ ,  $9.26 \times 10^6$ ,  $5.80 \times 10^7$ , 其中,电场主要分布在 Ag 纳米粒子之间,即热点区域。

### 3.2 R6G 分子的拉曼实验

以罗丹明 6G ( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ) 作为探针分子,将浓度为  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 R6G 分子滴加在硝酸银溶液浓度分别为 1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时制成的泡沫镍镀银基底上,真空干燥后进行 Raman 测试,发现硝酸银溶液浓度为 1.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时制作出的基底的拉曼效果是最佳的,如图 4(a)、(b)所示;将纯泡沫镍基底与浓度为 1.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸银溶液进行置换反应,置换

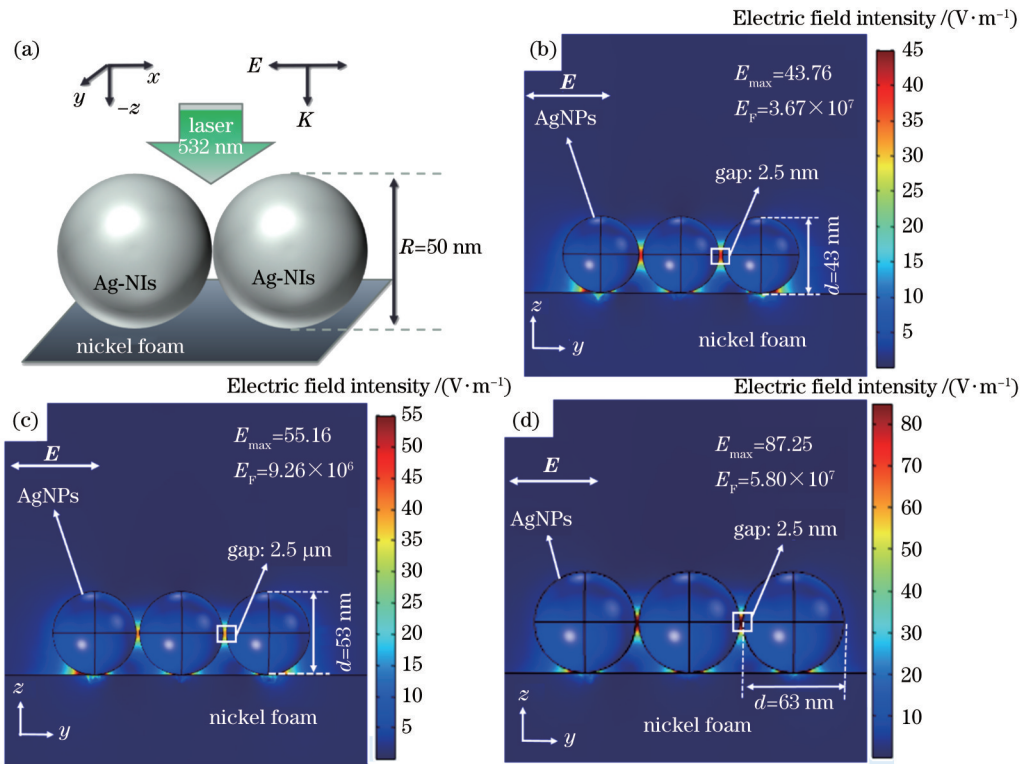


图 3 电磁场仿真。(a)银纳米粒子仿真模型；(b)~(d)基底在  $y-z$  平面的电场分布

Fig. 3 Simulation of electromagnetic field. (a) Simulation model of silver nanoparticles; (b)~(d) electric field distributions of substrates at  $y-z$  plane

时间分别为 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 min, 发现置换时间为 120 min 时制作出的泡沫镍镀银基底的拉曼增强效果是最佳的, 如图 4(c)、(d) 所示。

图 4(b)、(d) 计算了在  $613\text{ cm}^{-1}$  的拉曼位移处, 不同硝酸银溶液浓度和不同置换时间基底的增强因子, 增强因子的计算公式为

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

式中:  $I_{\text{SERS}}$  是 SERS 基底上 R6G 分子的拉曼强度;  $I_{\text{RS}}$  是  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的拉曼强度;  $C_{\text{SERS}}$  是 SERS 基底上 R6G 分子的浓度;  $C_{\text{RS}}$  是  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上 R6G 分子的浓度。当置换时间一定, 硝酸银溶液的浓度分别为 1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对应的增强因子分别为 4800, 7800, 120000, 11000, 2400, 从而得出硝酸银溶液浓度为 1.5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时基底的增强因子最高, 拉曼增强效果最好; 当硝酸银浓度为 1.5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 置换时间分别为 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 min 时, 对应的增强因子分别为 14000, 45000, 87000, 120000, 57000, 29000, 6000, 从而得出置换时间为 120 min 的基底的增强因子最高, 其拉曼增强效果最佳。

基底出现上述变化的原因是: 当硝酸银溶液浓度较低、置换反应的时间较短时, 置换反应不彻底, 使得泡沫镍基底上生长的银纳米粒子相对较少, 从而导致拉曼增强所需的“热点”较少; 当硝酸银浓度较高、置换反应时间过长时, 基底上生长的银纳米结构相对更密集, 产生团聚现象, 导致拉曼增强效果变差<sup>[33-38]</sup>; 当硝

酸银浓度为 1.5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 120 min 时, 基底上生长的银纳米粒子分布相对更均匀, 使得拉曼增强效果更好。

### 3.3 基底的均匀性拉曼实验

本实验所购置的泡沫镍尺寸为  $20\text{ cm}\times 30\text{ cm}$ , 实验时将其剪裁为  $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$  大小。为了探究 Ag/泡沫镍基底的均匀性, 在图 5(a) 中  $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的方形区域内随机选取了 16 个点进行拉曼均匀性实验测试, 实验样品为置换时间为 120 min 的 Ag/泡沫镍基底, 探针分子为  $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G, 方形测试区域内的拉曼光谱如图 5(a) 所示。为了更直观地评价泡沫镍镀银基底的均匀性, 计算了 R6G 分子在  $613\text{ cm}^{-1}$  和  $1364\text{ cm}^{-1}$  这两个拉曼位移特征峰处的 RSD (relative standard deviation) 值, 其计算公式如下:

$$M_{\text{RSD}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:  $n$  为样本数据的个数;  $x_i$  为第  $i$  个样本数据;  $\bar{x}$  为  $n$  个样本数据的平均值。计算得到 R6G 分子在  $613\text{ cm}^{-1}$  和  $1364\text{ cm}^{-1}$  这两个拉曼位移特征峰处的 RSD 值分别为 14.5% 和 13.6%, 图 5(b) 表明此基底具有较好的均匀性。并且, 实验也探究了一次合成的不同基底的 SERS 增强性能与不同批次合成的基底的 SERS 增强性能, 发现二者均良好, 这进一步说明了此 Ag/泡沫镍基底制备工艺的可行性。



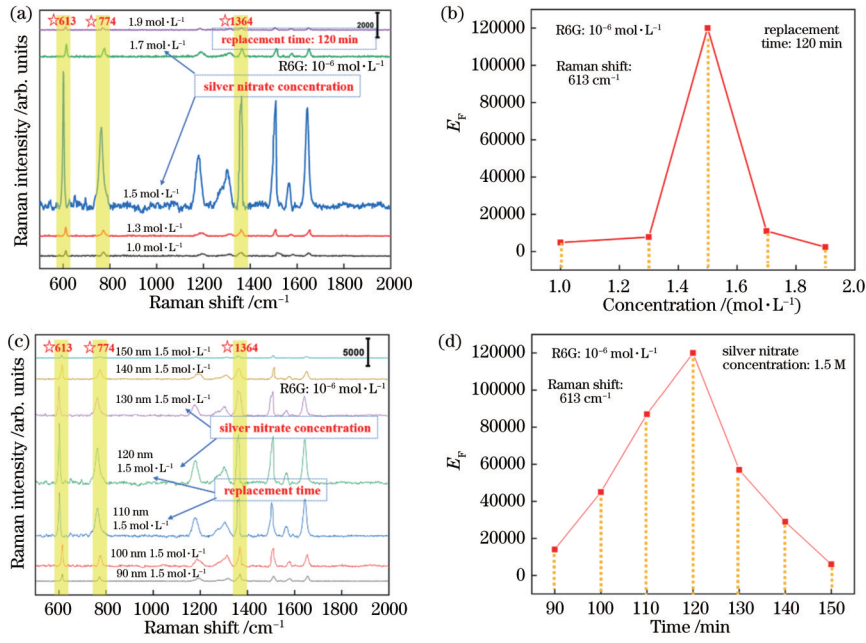


图 4 R6G 分子在不同条件下的拉曼光谱和增强因子。(a)(b) R6G 分子在不同硝酸银浓度的基底上的拉曼光谱和增强因子；(c)(d) R6G 分子在不同置换时间基底上的拉曼光谱和增强因子  
 Fig. 4 Raman spectra and enhancement factor of R6G molecules for different conditions. (a)(b) Raman spectra and enhancement factor of R6G molecules on substrates with different silver nitrate concentration; (c)(d) Raman spectra and enhancement factor of R6G molecules on substrates with different replacement time

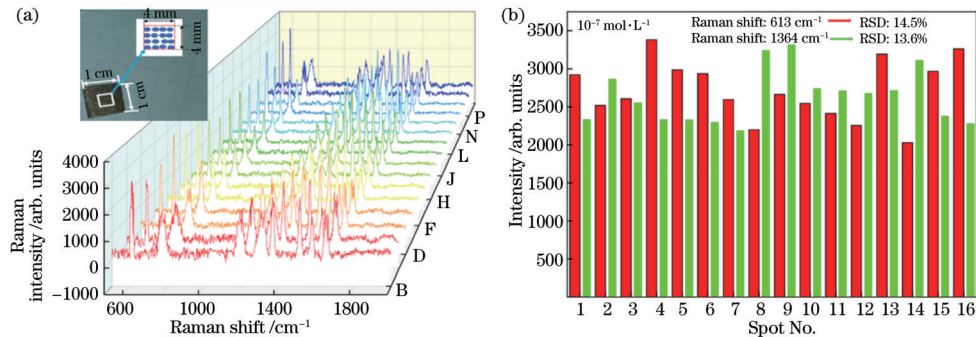


图 5 样品测试区域和拉曼光谱, 以及基底的 RSD 值。(a) 样品测试区域和拉曼光谱; (b) 基底的 RSD 值  
 Fig. 5 Test areas and Raman spectra of sample, and RSD of substrate. (a) Test areas and Raman spectra of sample; (b) RSD of substrate

### 3.4 基底的检测极限

采用不同浓度的 R6G 分子来对置换时间为 120 min 的泡沫镍镀银基底进行拉曼测试, 以探究置换时间为 120 min 的泡沫镍镀银基底的检测极限。测试结果如图 6 所示, 置换时间为 120 min 的基底具有较好的测试效果, R6G 的浓度为  $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 均能在基底上测到有效信号。

可见, 置换时间为 120 min 的泡沫镍镀银基底对探针分子 R6G 的检测极限为  $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且  $613 \text{ cm}^{-1}$  处的增强因子由公式  $E_F = \frac{I_{\text{SERS}}/C_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/C_{\text{RS}}}$  计算得出, 为  $2.47 \times 10^9$ 。

## 4 结 论

研究了一种有较好的拉曼增强效果且均匀性较好的泡沫镍镀银基底, 进行了仿真、实验和一系列表征分析。结果表明: 硝酸银浓度为  $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、置换时间为 120 min 的基底的拉曼增强效果是最佳的, 且其对 SERS 活性强的 R6G 分子的检测可以达到  $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 基底本身的均匀性较好, 探针分子在  $613 \text{ cm}^{-1}$  和  $1364 \text{ cm}^{-1}$  这两个拉曼特征峰处的 RSD 值分别为 14.5% 和 13.6%。下一步将探究其他在泡沫镍基底上生长的金属纳米粒子的情况, 如电化学镀银的方法, 以实现更高的灵敏度。

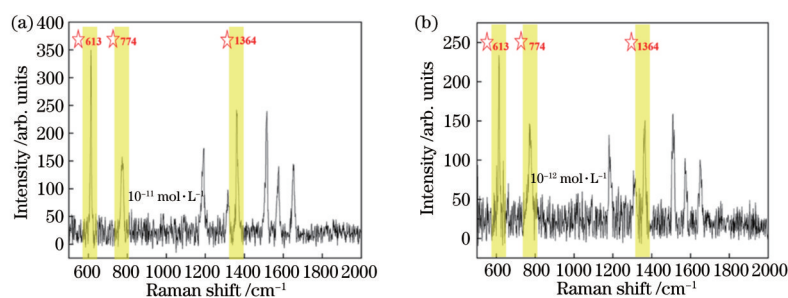


图6 R6G的拉曼光谱。(a) R6G浓度为 $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的拉曼光谱;(b) R6G浓度为 $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of R6G. (a) Raman spectra of R6G with concentration of  $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b) Raman spectra of R6G with concentration of  $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

### 参 考 文 献

- [1] 徐斌, 林漫漫, 姚辉璐, 等. 拉曼光谱技术测量单个红细胞的血红蛋白浓度[J]. 中国激光, 2016, 43(1): 0115003.  
Xu B, Lin M M, Yao H L, et al. Measurement of hemoglobin concentration of single red blood cell using Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(1): 0115003.
- [2] Campion A, Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering[J]. Chemical Society Reviews, 1998, 27(4): 241-250.
- [3] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(37): 9463-9483.
- [4] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [5] Pitarke J M, Silkin V M, Chulkov E V, et al. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons[J]. Reports on Progress in Physics, 2007, 70(1): 1-87.
- [6] 邢豪健, 尹增鹤, 张洁, 等. 基于内标法的表面增强拉曼散射定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(3): 030002.  
Xing H J, Yin Z H, Zhang J, et al. Quantitative analysis of surface-enhanced Raman scattering based on internal standard method[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(3): 030002.
- [7] Persson B N J, Zhao K, Zhang Z Y. Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(20): 207401.
- [8] Niaura G, Gaigalas A K, Vilker V L. Surface-enhanced Raman spectroscopy of phosphate anions: adsorption on silver, gold, and copper electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(45): 9250-9262.
- [9] Kudelski A. Structures of monolayers formed from different HS—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—X thiols on gold, silver and copper: comparative studies by surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2003, 34(11): 853-862.
- [10] 张晓蕾, 朱永, 丁一民, 等. TiO<sub>2</sub>/石墨烯/Ag复合结构 SERS 实验[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3441-3445.  
Zhang X L, Zhu Y, Ding Y M, et al. TiO<sub>2</sub>/graphene/Ag composite structure for surface-enhanced Raman scattering[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(11): 3441-3445.
- [11] Sekhar P K, Ramgir N S, Bhansali S. Metal-decorated silica nanowires: an active surface-enhanced Raman substrate for cancer biomarker detection[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(6): 1729-1734.
- [12] Wang T, Hu X G, Dong S J. Surfactantless synthesis of multiple shapes of gold nanostructures and their shape-dependent SERS spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(34): 16930-16936.
- [13] Abdelsalam M E, Mahajan S, Bartlett P N, et al. SERS at structured palladium and platinum surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7399-7406.
- [14] Jiao Y, Ryckman J D, Ciesielski P N, et al. Patterned nanoporous gold as an effective SERS template[J]. Nanotechnology, 2011, 22(29): 295302.
- [15] Chen L M, Liu Y N. Surface-enhanced Raman detection of melamine on silver-nanoparticle-decorated silver/carbon nanospheres: effect of metal ions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(8): 3091-3096.
- [16] Sun Y H, Liu K, Miao J, et al. Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate made from superaligned carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2010, 10(5): 1747-1753.
- [17] Lopez-Ramirez M R, Guerrini L, Garcia-Ramos J V, et al. Vibrational analysis of herbicide diquat: a normal Raman and SERS study on Ag nanoparticles[J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 48(1): 58-64.
- [18] Lee S Y, Ganbold E O, Choo J, et al. Detection of melamine in powdered milk using surface-enhanced Raman scattering with no pretreatment[J]. Analytical Letters, 2010, 43(14): 2135-2141.
- [19] Demeritte T, Kanchanapally R, Fan Z, et al. Highly efficient SERS substrate for direct detection of explosive TNT using popcorn-shaped gold nanoparticle-functionalized SWCNT hybrid[J]. The Analyst, 2012, 137(21): 5041-5045.
- [20] Das G, Mecarini F, Gentile F, et al. Nano-patterned SERS substrate: application for protein analysis vs.

- temperature[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24(6): 1693-1699.
- [21] Chen J M, Huang Y J, Kannan P, et al. Flexible and adhesive surface enhance Raman scattering active tape for rapid detection of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(4): 2149-2155.
- [22] Yang L 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.
- [23] Yamamoto Y S, Ozaki Y, Itoh T. Recent progress and frontiers in the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2014, 21: 81-104.
- [24] Sivashanmugan K, Lee H, Syu C H, et al. Nanoplasmonic Au/Ag/Au nanorod arrays as SERS-active substrate for the detection of pesticides residue[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 75: 287-291.
- [25] Mu T T, Wang S N, Li T S, et al. Detection of pesticide residues using nano-SERS chip and a smartphone-based Raman sensor[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2019, 25(2): 18123038.
- [26] Gong T C, Zhu Y, Zhang J, et al. Study on surface-enhanced Raman scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and few-layer graphene[J]. *Carbon*, 2015, 87: 385-394.
- [27] Liu X F, Ma J M, Jiang P F, et al. Large-scale flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors with high stability and signal homogeneity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45332-45341.
- [28] Li C H, Xu S C, Yu J, et al. Local hot charge density regulation: vibration-free pyroelectric nanogenerator for effectively enhancing catalysis and *in situ* surface enhanced Raman scattering monitoring[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105585.
- [29] Zhang C, Li C H, Yu J, et al. SERS activated platform with three-dimensional hot spots and tunable nanometer gap[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 258: 163-171.
- [30] Zhang J, Zhang P Y, Ding Y M, et al. Ag-Cu nanoparticles captured by graphene with magnetron sputtering and CVD for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Plasmonics*, 2016, 11(6): 1495-1504.
- [31] 刘绍根, 尹君, 郑煜铭, 等. 基于柔性SERS基底的快速原位检测环境污染物物的方法[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(8): 2157-2162.
- Liu S G, Yin J, Zheng Y M, et al. Flexible SERS substrates-based *in situ* method for rapid detection of environmental pollutant[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(8): 2157-2162.
- [32] Muneer S, Sarfo D K, Ayoko G A, et al. Gold-deposited nickel foam as recyclable plasmonic sensor for therapeutic drug monitoring in blood by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1756.
- [33] 张灿, 张洁, 朱永. 槽型波导耦合纳米结构增强拉曼光谱[J]. *光学学报*, 2020, 40(3): 0313001.
- Zhang C, Zhang J, Zhu Y. Slot-waveguide coupled nanostructure enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(3): 0313001.
- [34] 刘思佳, 王锐, 孔宪明, 等. 原位生长法制备可擦拭柔性SERS基底应用于农药快速检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(S1): 183-184.
- Liu S J, Wang R, Kong X M, et al. Fabrication of plasmonic absorbent cotton as SERS substrate for adsorption and detection of harmful ingredients in food[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(S1): 183-184.
- [35] Vu T D, Duy P K, Chung H. Nickel foam-caged Ag-Au bimetallic nanostructure as a highly rugged and durable SERS substrate[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 282: 535-540.
- [36] Liu R C, Zha Z P, Li C, et al. Coupling of multiple plasma polarization modes in particles-multilayer film system for surface-enhanced Raman scattering[J]. *APL Photonics*, 2021, 6(3): 036104.
- [37] Xu Y, Kutsanedzie F Y H, Hassan M, et al. Mesoporous silica supported orderly-spaced gold nanoparticles SERS-based sensor for pesticides detection in food[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126300.
- [38] Cheng M Z, Zhang J, Bao D, et al. Gold surface plasmon crystal structure based-on polystyrene template for biosensor application[J]. *Electrophoresis*, 2019, 40(8): 1135-1139.