

## 二氧化钛/银复合结构的制备和拉曼增强实验

蒋沐, 朱永\*, 张洁

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

**摘要** 采用了紫外光诱导的方法在二氧化钛纳米杆的表面生长银纳米粒子, 将其作为表面增强拉曼散射基底。重点研究紫外光照时间对拉曼灵敏度的影响, 制备不同光照时间下二氧化钛纳米杆/银复合结构的样品。利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件计算二氧化钛纳米杆/银复合结构表面的电磁分布和理论增强因子。实验结果表明, 紫外光照 10 min 后, 基底对罗丹明分子的检测浓度低于  $10^{-10}$  mol/L, 最大增强因子约为  $1.84 \times 10^8$ , 该基底具有良好的自清洁功能。

**关键词** 散射; 拉曼散射; 可重复利用; 紫外光; 二氧化钛/银

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0429001

## Titanium Dioxide/Silver Composite Structure Prepared and Raman Enhancement Experiment

Jiang Mu, Zhu Yong\*, Zhang Jie

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

**Abstract** Silver nanoparticles are grown on the surface of  $\text{TiO}_2$  nanorods by ultraviolet irradiation and used as surface-enhanced Raman scattering substrate. The effect of ultraviolet irradiation time on Raman sensitivity is studied, and samples of  $\text{TiO}_2$  nanorods/silver composite structure are prepared under different irradiation time. COMSOL Multiphysics simulation software is used to calculate the electromagnetic distribution and theoretical enhancement factors on the surface of  $\text{TiO}_2$  nanorods/silver composite structure. The experimental results show that the detection concentration of rhodamine is lower than  $10^{-10}$  mol/L and the maximum enhancement factor is about  $1.84 \times 10^8$  after 10 min of ultraviolet irradiation, indicating that the substrate has good self-cleaning function.

**Key words** scattering; Raman scattering; reusable; ultraviolet light; titanium dioxide/silver

## 1 引言

拉曼光谱是一种分子振动光谱, 反映了分子的结构特征信息, 但是拉曼散射截面非常小 ( $10^{-30} \sim 10^{-25} \text{ cm}^2$ ), 散射信号微弱, 易受荧光干扰, 灵敏度低, 故在实际检测领域有很多的限制。表面增强拉曼散射 (SERS) 技术克服了传统拉曼光谱的缺点, 具有不需要预处理和检测速度快等优点, 在分析检测、

催化和医药等领域得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>。SERS 的增强机制归因于电磁增强和化学增强, 前者与金属纳米结构之间产生的间隙, 即“热点”有关, 后者与待测分子和基底表面的电荷转移有关。

SERS 基底的性能主要包括均匀性、稳定性和可重复利用性等, 其中可重复利用性基底的优点是制作方便且成本低廉。近年来, 半导体-金属纳米结构复合材料由于其具有柔性且稳定的结构、可重复

收稿日期: 2021-05-14; 修回日期: 2021-08-05; 录用日期: 2021-08-27

基金项目: 国家自然科学基金 (61875024)、重庆市杰出青年基金 (cstc2019jcyjqqX0018)、重庆大学人才计划 (cqu2018CDHB1A07)

通信作者: \*yongzhu@cqu.edu.cn

利用的性能以及更好的 SERS 效应而受到关注<sup>[7-9]</sup>。其中,以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  为代表的金属氧化物半导体因有着优良的光电性质而被广泛关注。Xie 等<sup>[10]</sup>利用磁控溅射沉积法在  $\text{TiO}_2$  阵列上沉积了金纳米粒子,制备了一种具有可重复利用和高稳定性的 SERS 基底,但是制备成本较高。Lei 等<sup>[11]</sup>采用简单的吸附和还原的方法,将  $\text{ZnO}$  纳米片先后浸入硼氢化钠乙醇溶液和硝酸银溶液各 5 s 并重复该过程 4 次,制备了  $\text{ZnO}/\text{Ag}$  的复合结构,该基底具有可回收的性能,但是制备过程繁琐。常见的金属氧化物半导体还有氧化锌纳米棒与银的复合结构<sup>[12]</sup>、三维多孔氧化锌/银的复合结构<sup>[13]</sup>以及氧化锌纳米线和银的复合结构<sup>[14]</sup>等。Venkataswamy 等<sup>[15]</sup>利用化学沉积法制备了  $\text{AgBr}/\text{LaO}$  的基底,再采用光还原法制备了  $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{LaO}$  的复合材料,该基底在可

见光下能够重复利用,但是制备工艺复杂,耗时长。

本文采用紫外光诱导的方法制备了二氧化钛纳米杆/银的复合结构,研究了基底拉曼检测技术的灵敏度、均匀性和自清洁性能。

## 2 实验部分

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 纳米杆阵列的制备

采用水热法在导电玻璃 FTO 上制备二氧化钛纳米棒阵列并作为基底材料<sup>[16]</sup>,基底材料购买于杭州禾石新材料科技有限公司。

### 2.2 $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 纳米杆阵列的制备

采用紫外光照还原的方法将银纳米颗粒沉积到  $\text{TiO}_2$  纳米棒的表面,具体的制备流程如图 1 所示,制备步骤如下,其中 R6G 为罗丹明 6G,UV 为紫外光。

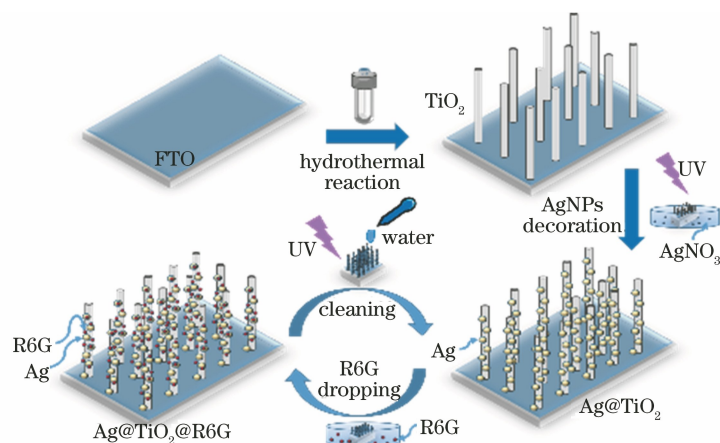


图 1 实验流程图

Fig. 1 Experimental flowchart

1) 配置浓度为  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ ) 溶液。

2) 将已经制备好的  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列浸泡在 40 mL 浓度为  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸银溶液中,紫外沉积的时间分别为 5, 10, 15, 20, 30 min。

3) 照射完毕后迅速从硝酸银溶液中取出  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列,用去离子水清洗该基底三次以去除表面残留的硝酸银溶液,自然风干后真空保存。

### 2.3 拉曼测试

拉曼测试前,将基底分别置于浓度为  $10^{-6} \sim 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的罗丹明 6G 溶液中浸泡 2 h (遮光处理),使 R6G 分子充分吸附在二氧化钛纳米杆上,浸泡过后的基底自然风干。

### 2.4 自清洁

为了获得可重复利用的 SERS 基底,在基底表面滴加适量的去离子水使基底表面湿润,然后在紫

外灯下照射 5 min 以去除表面的 R6G 分子。自然风干后,将在自清洁过的基底上滴加适量浓度为  $10^{-6} \text{ mol/L}$  的 R6G 溶液以检测其拉曼信号。该实验步骤重复 5 次,以评估该基底的稳定性以及可重复性。实验流程如图 1 所示。

### 2.5 材料与仪器

样品表面的形态用环境扫描电子显微镜 (ESEM) 表征;样品的成分和晶相用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征;样品表面的化学成分用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定;吸收光谱由紫外可见近红外分光光度计测试。拉曼测试实验采用 Horiba 生产的 LabRAM HR 型共聚焦拉曼光谱仪,激发波长为 532 nm,功率为 5 mW,积分时间为 2 s。使用 LapSpec 软件去除拉曼光谱的基线。实验采用 KW-4AC 型紫外固化机,紫外光的主波长为 254 nm,功率为 16 W。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SEM 表征

对所制备样品的表面形貌进行表征,扫描电子显微镜下的测试结果如图 2 所示,可以看到  $\text{TiO}_2$  纳米杆阵列生长均匀,且横截面呈四边形的平面状,

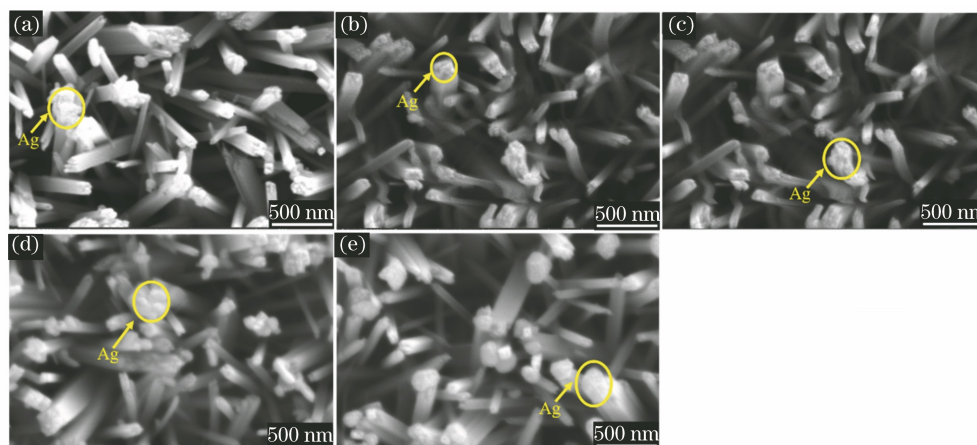


图 2 不同紫外光照时间下的 SEM 图。(a) 5 min;(b) 10 min;(c) 15 min;(d) 20 min;(e) 30 min

Fig. 2 SEM images under different UV irradiation time. (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 30 min

图 3 显示了样品的 XRD 图案,X 射线衍射谱的横坐标是以  $2\theta$  的角度扫描整个衍射区域。 $2\theta$  值分别为  $36.094^\circ$ 、 $54.445^\circ$  和  $61.707^\circ$  的三个衍射峰分别属于金红石相二氧化钛的(101)、(211)和(002)的晶格面(PDF no. 89-4920)。对于  $\text{TiO}_2$  以及  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  的 XRD 图案,具有相似的衍射峰。因为银纳米粒子的尺寸较小,而且高度分散在  $\text{TiO}_2$  纳米杆阵列表面,所以在  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  样品的 XRD 测试结果中未见明显的 Ag 衍射峰。

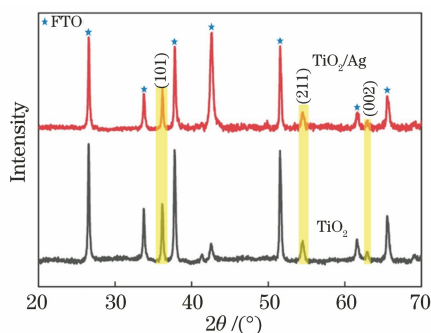


图 3  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  与  $\text{TiO}_2$  的 XRD 衍射峰

Fig. 3 XRD diffraction peaks of  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  and  $\text{TiO}_2$

为了进一步确定银成功吸附,对样品进行 XPS 测试。图 4(a)显示了  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  与  $\text{TiO}_2$  的 XPS 光谱,两种材料的光谱区别在于 Ag 峰。在  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  样品的 XPS 光谱中,可以明显看到 Ag 峰。在  $367.74 \text{ eV}$  和  $373.75 \text{ eV}$  的电子能量处分别是

平均直径约为  $120 \text{ nm}$ ,大量银纳米颗粒沉积在  $\text{TiO}_2$  纳米杆的末端。图 2(a)~2(e)分别显示了紫外光照射 5,10,15,20,30 min 后,银纳米粒子修饰  $\text{TiO}_2$  纳米杆后的俯视扫描电镜图像,可以看到随着光照时间的延长,银纳米颗粒的数量越来越多,且呈现团聚的现象。

$\text{Ag}3d_{5/2}$  和  $\text{Ag}3d_{3/2}$  峰,这两个峰证明了银的存在,而不是氧化银,如图 4(b)所示。对于  $\text{Ti}2p$  的高分辨率 XPS 光谱,两个峰值  $458.81 \text{ eV}$  和  $464.56 \text{ eV}$  分别与  $\text{Ti}2p_{1/2}$  和  $\text{Ti}2p_{3/2}$  有关,表明钛元素以  $\text{Ti}^{4+}$  的形式存在,如图 4(c)所示。图 4(d)显示了氧在  $530.19 \text{ eV}$  电子能量处的特征峰,其与钛氧键一致。

为了阐明  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  增强 SERS 的机理,对其光吸收响应进行研究,结果如图 5 所示。从图 5 可以看到,与裸的二氧化钛相比,用银修饰的二氧化钛在可见光范围内具有较强的吸收,但是没有观察到银的主吸收峰,说明银纳米粒子较小且分布较为分散。

#### 3.2 拉曼测试

为了验证  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  的拉曼增强效果,将制备好的基底分别浸入浓度为  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 水溶液中 2 h,取出自然晾干后进行拉曼测试。图 6(a)显示了在不同紫外光照时间下基底的 SERS 信号,结果表明探针分子 R6G 的典型拉曼峰( $610, 772, 1182, 1311, 1362, 1510, 1574, 1650 \text{ cm}^{-1}$ )都可以检测到,其中紫外光照射 10 min 后下基底的 SERS 效果最好。

为了进一步评估基底的灵敏度,将 R6G 的水溶液稀释到  $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度[图 6(b)]。以紫外光照 10 min 的样品作为 SERS 基底,实验结果表明即使在  $10^{-10} \text{ mol/L}$  的浓度下,基底也可以



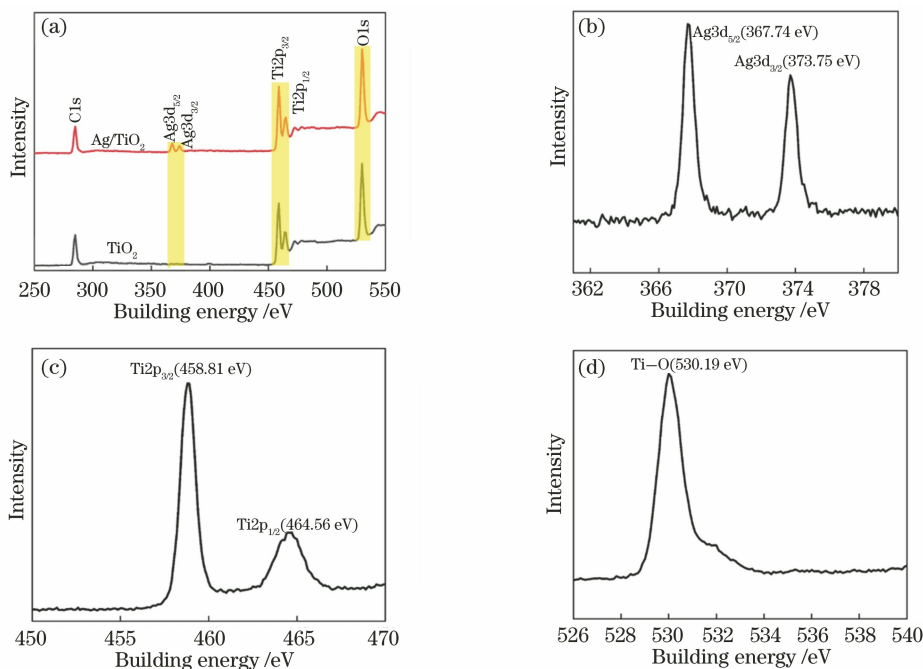


图 4 TiO<sub>2</sub>/Ag 与 TiO<sub>2</sub> 的 XPS 光谱。(a) 测绘图; (b) Ag3d; (c) Ti2p; (d) O1s  
 Fig. 4 XPS spectra of TiO<sub>2</sub>/Ag and TiO<sub>2</sub>. (a) Survey; (b) Ag3d; (c) Ti2p; (d) O1s

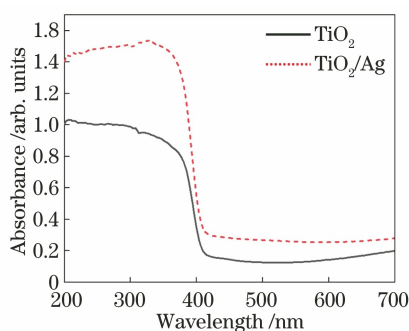


图 5 TiO<sub>2</sub>/Ag 与 TiO<sub>2</sub> 的紫外可见吸收光谱

Fig. 5 UV-VIS absorption spectra of TiO<sub>2</sub>/Ag and TiO<sub>2</sub>

检测到探针分子。低浓度 R6G 分子的拉曼检测主要是由于二氧化钛与银纳米粒子之间的超强吸附作用以及银纳米粒子之间的纳米间隙产生的“热点”，当分子吸附在纳米间隙附近时，这些分子的拉曼信号被大大增强。

此外，对样品进行增强因子(EF)的计算，表达式为

$$x_{EF} = \frac{I_{SERS}}{I_{normol}} \times \frac{C_{normol}}{C_{SERS}}, \quad (1)$$

式中： $I_{SERS}$  和  $C_{SERS}$  分别为 TiO<sub>2</sub>/Ag 复合结构 SERS 基底的拉曼散射强度和所用的 R6G 浓度； $I_{normol}$  和  $C_{normol}$  分别为没有 SERS 效应的拉曼散射强度和 R6G 浓度。因  $C_{SERS} = 10^{-10}$  mol/L,  $C_{normol} = 10^{-2}$  mol/L, 计算得到最大的增强因子约为  $1.84 \times 10^8$ 。

以 TiO<sub>2</sub>/Ag 基底作为研究对象，在样品的整个有效区域内随机选取 24 个不同位置，并分别测试其在 500~2000 cm<sup>-1</sup> 位移内的拉曼光谱。图 6(c)~6(d) 显示了紫外光照 10 min 后 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup> 浓度的 R6G 的强度值，可以看出基底的均匀性较好，且在 611 cm<sup>-1</sup> 处的相对标准差(RSD)为 19.2%。

通过对比裸二氧化钛纳米杆和银纳米粒子的拉曼信号，进一步证实了 TiO<sub>2</sub>/Ag 的 SERS 效果。图 6(e) 显示了在 R6G 浓度为 10<sup>-6</sup> mol/L 的情况下，裸二氧化钛纳米杆上没有检测到明显的 R6G 拉曼信号。相比于纯银纳米粒和裸二氧化钛纳米杆，TiO<sub>2</sub>/Ag 的复合结构表现出更加优异的 SERS 性能，这归因于三者之间的协同作用，该协同作用在结晶紫(CV)中也同样有效，如图 6(f) 所示。

### 3.3 自清洁

二氧化钛是一种优良的光催化剂，可在紫外光的照射下降解吸附在表面的有机物，因此它能够在紫外光下降解吸附在 TiO<sub>2</sub>/Ag 基底上的探针分子，表现出催化活性。图 7(a) 显示了 TiO<sub>2</sub>/Ag 基底在 R6G 浓度为 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> 下的自清洁效果，实验重复进行了 5 次。从图 7(a) 可以观察到，R6G 分子的特征拉曼信号在紫外光照射后几乎完全消失。当再次向基底滴加 R6G 溶液时，观察到强的 R6G 拉曼信号，这与未清洁前的拉曼信号相似[图 7(a) 中标注“1<sup>st</sup>~5<sup>th</sup>”的光谱曲线]。图 7(b) 显示了在重复循

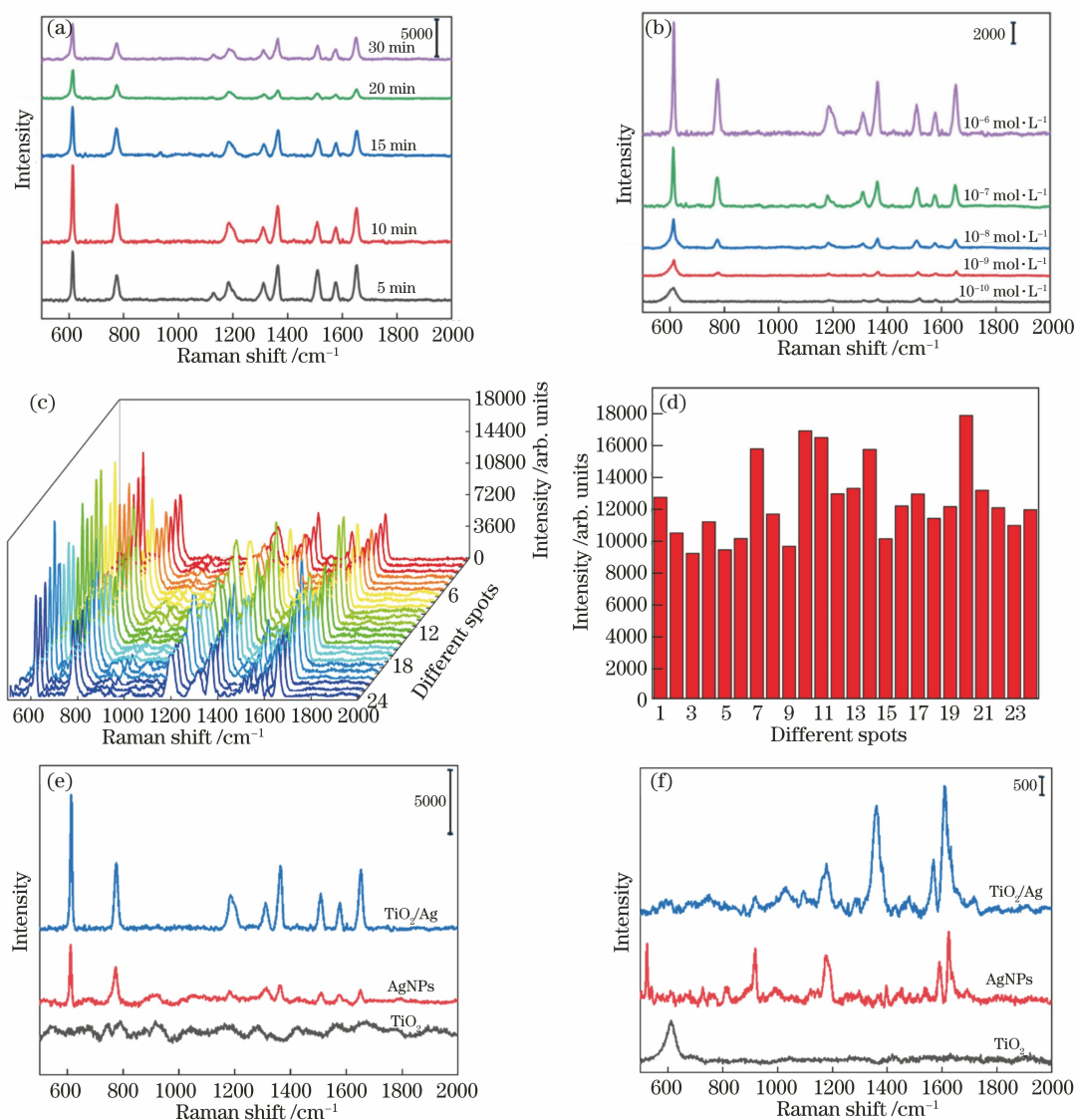


图 6  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  的 SERS 光谱图。(a) 不同光照时间下的 SERS 光谱; (b) 紫外光照 10 min 下不同 R6G 浓度的检测结果; (c) 大面积多点拉曼光谱测试结果; (d)  $611\text{ cm}^{-1}$  处的 RSD; (e)  $10^{-6}\text{ mol/L}$  的 R6G 在不同基底下的 Raman 信号对比; (f)  $10^{-6}\text{ mol/L}$  的 CV 在不同基底下的 Raman 信号对比

Fig. 6 SERS spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . (a) SERS spectra under different illumination time; (b) detection results of different R6G concentrations under 10 min of UV irradiation; (c) large-area multi-point Raman spectroscopy test results; (d) RSD at  $611\text{ cm}^{-1}$ ; (e) comparison of Raman signals of  $10^{-6}\text{ mol/L}$  R6G under different substrates; (f) comparison of Raman signals of  $10^{-6}\text{ mol/L}$  CV under different substrates

环测试以及自清洁期间 R6G 探针分子在  $1650\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度, 表明  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  基底在 5 次循环过程中保持优异的 SERS 性能。

### 3.4 拉曼增强机理

二氧化钛/银对 R6G 分子拉曼信号的增强主要有 4 个因素: 1) 银纳米粒子的电磁增强; 2) R6G 分子轨道能级之间的电子转移; 3) 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; 4) 银纳米粒子的费米能级和 R6G 分子的未

占用的最低分子轨道(LUMO)能级之间通过二氧化钛导带的“热电子”转移。

针对增强因素 1), 利用 COMSOL Multiphysics 多物理场建模与仿真软件来进行物理仿真, 建立图 8 的两种  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  模型以研究银纳米粒子的局域表面等离子共振所引起的电磁场增强, 其中  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{K}$  分别为光的偏振方向和光的传播方向, Ag 纳米粒子的直径为 50 nm。设置入射光波长  $\lambda = 532\text{ nm}$  (与实验中拉曼测试参数一致), 入射电场强度  $E_0 =$

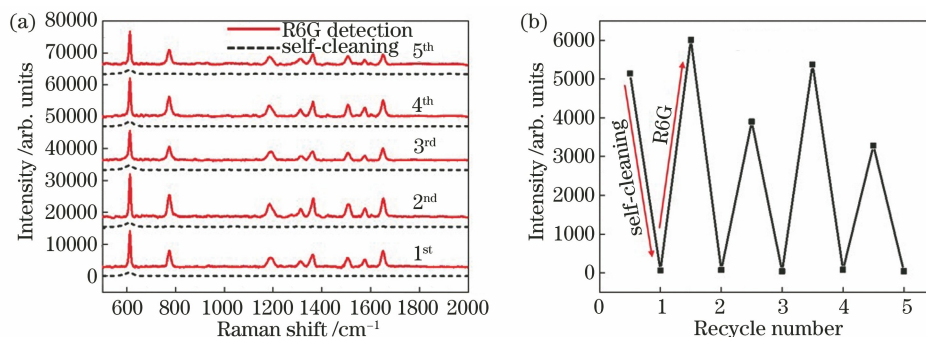


图 7  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  的 SERS 光谱。(a) R6G 在浓度为  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  下 5 次自清洁循环的 SERS 光谱；  
(b) 自清洁循环过程中  $1650 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度

Fig. 7 SERS spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . (a) SERS spectra of R6G with 5 self-cleaning cycles at concentration of  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  
(b) Raman intensity at  $1650 \text{ cm}^{-1}$  during self-cleaning cycle

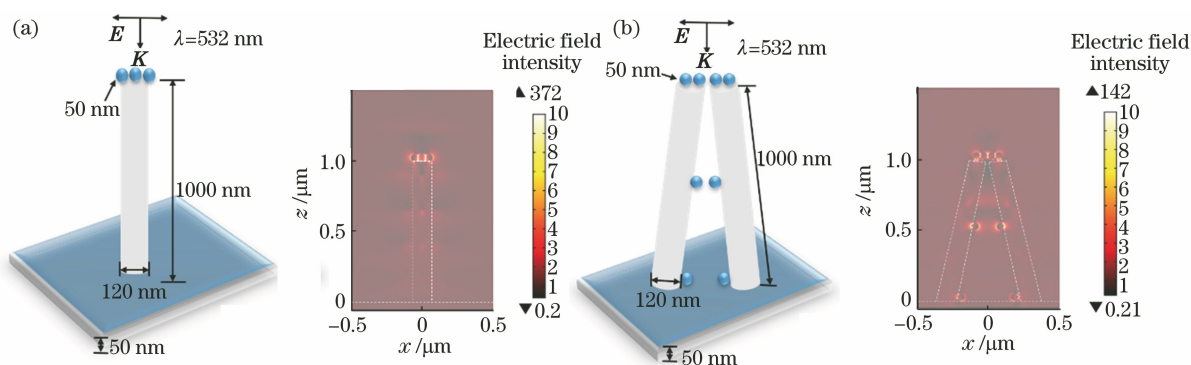


图 8 不同结构的电磁场仿真示意图。(a) 单个二氧化钛与银之间的电磁效应；(b) 两个二氧化钛之间的电磁效应  
Fig. 8 Schematic of electromagnetic field simulation of different structures. (a) Electromagnetic effects between individual titanium dioxide and silver; (b) electromagnetic effect between two titanium dioxide

1 V/m。设入射光沿  $x$  方向偏振,沿  $z$  方向传播。设置材料的光学特性参数,Ag 的折射率  $n_{\text{Ag}} = 0.14 + 3.0656i$ ,  $\text{TiO}_2$  的折射率  $n_{\text{TiO}_2} = 2.54$ 。在这两种结构中,Ag 纳米粒子周围均分布电场,这是由 Ag 纳米颗粒表面的局部表面等离子体共振效应产生的。同时,电磁场强度的最大值  $|E_{\text{max}}|$  均出现在 Ag 纳米粒子与二氧化钛的接触部分,这可能是由银纳米粒子与二氧化钛纳米之间的电荷转移效应产生的。银纳米粒子之间的  $|E_{\text{max}}|$  分别为  $75.356 \text{ V/m}$ [图 8(a)]和  $53.248 \text{ V/m}$ [图 8(b)]。

理论增强因子的计算表达式为

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

式中: $E_{\text{loc}}(\omega_L)$ 和  $E_0(\omega_L)$ 分别为局域电场和自由电场, $\omega_L$ 为入射光频率。根据电磁场增强因子的计算公式, $F_E$ 分别为  $3.2 \times 10^7$ [图 8(a)]和  $0.8 \times 10^7$ [图 8(b)]。

Wang 等<sup>[17]</sup>研究了 Ag/N719/ $\text{TiO}_2$  三者之间电荷转移的效果,Zhang 等<sup>[18]</sup>研究了 4-巯基苯甲酸

(4-MBA)在  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  基底中电荷转移的作用。针对拉曼增强因素 2)~4),从电荷传输过程来解释。据报道,电子和电荷的转移在很大程度上由光能决定。因此,有必要知道二氧化钛的导带(CB)和价带(VB)的位置、R6G 的最高占据态和最低占据态能级以及银的费米能级。已有文献报道,二氧化钛的价带和导带位置分别在  $7.83 \text{ eV}$  和  $4.8 \text{ eV}$ <sup>[19]</sup>,R6G 分子的 LUMO 和最高占据分子轨道(HOMO)的能级分别为  $3.4 \text{ eV}$  和  $5.7 \text{ eV}$ <sup>[20]</sup>,Ag 的费米能级相对于真空为  $4.84 \text{ eV}$ <sup>[21]</sup>。因此,波长为  $532 \text{ nm}$  ( $2.33 \text{ eV}$ )的光能远远小于二氧化钛的带隙能 ( $3.03 \text{ eV}$ ),光不能激发二氧化钛产生电子和空穴对,如图 9 所示。但是,波长为  $532 \text{ nm}$  的光能可以激发 R6G 分子轨道能级之间的电子转移。因为银的费米能级与 R6G 的 LUMO 能级的能量差为  $1.44 \text{ eV}$ ,小于光能 ( $2.33 \text{ eV}$ ),所以能激发银纳米粒子产生“热电子”,其可跃迁到 R6G 的 LUMO 能级上。此外,银纳米粒子的“热电子”可以驱动二氧化钛的 CB 上产生光电流,被激发到二氧化钛上的

“热电子”被可见光驱动到 R6G 的 LUMO 能级上, 导致 R6G 分子的拉曼信号增强。因此, 二氧化钛/银纳米结构的优异 SERS 性能归因于等离子体银、半导体二氧化钛和 R6G 的协同作用和有效的电荷转移。

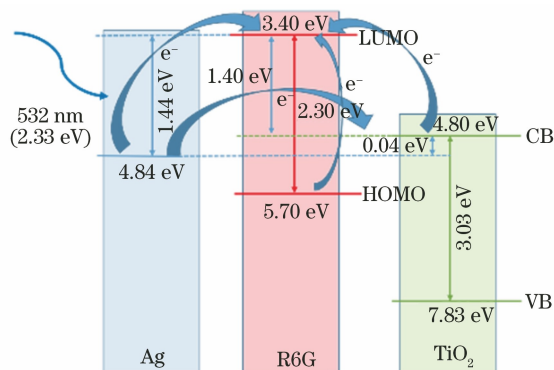


图 9  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  结构的电荷传输过程示意图

Fig. 9 Schematic of charge transfer process of  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  structure

## 4 结 论

利用简单的紫外诱导法在二氧化钛纳米杆上沉积了银纳米粒子, 分析了  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  结构的拉曼增强机制和自清洁机理。通过拉曼测试表明, 该基底对 R6G 分子的检测浓度低至  $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最大增强因子约为  $1.84 \times 10^8$ , 具有良好的自清洁功能, 在急需可重复、高灵敏度的 SERS 传感器中有潜在的应用。

### 参 考 文 献

- [1] Wang T Y, Wang Y Y, Lin X L, et al. Ultrasensitive quantitative detection of alpha-fetoprotein based on SERS spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(2): 0207026.  
王廷银, 王运焱, 林学亮, 等. 基于 SERS 光谱技术的甲胎蛋白超灵敏定量检测[J]. 中国激光, 2020, 47(2): 0207026.
- [2] Sharma B, Frontiera R R, Henry A I, et al. SERS: materials, applications, and the future[J]. Materials Today, 2012, 15(1/2): 16-25.
- [3] Deng Z A, Li S J, Liu J, et al. pH sensing based on surface-enhanced Raman scattering using R6G probe [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(3): 0311003.  
邓子昂, 李姝洁, 刘杰, 等. 基于 R6G 探针表面增强拉曼散射的 pH 传感[J]. 中国激光, 2021, 48(3): 0311003.
- [4] Jin H Z, Zhu L L, Jin S Z, et al. Raman spectroscopy analysis of graphene oxide-enhanced textiles[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2021, 52(4): 843-848.
- [5] Chen J F, Li T, Zhang J. Raman enhancement properties of a high uniformity PS microsphere-Ag nanoparticle substrate [J]. Optical Materials Express, 2020, 10(12): 3215-3225.
- [6] Sun N, Wang Z K, Jiang M, et al. Flexible carbon fiber cloth decorated by Ag nanoparticles for high Raman enhancement[J]. Optical Materials Express, 2021, 11(4): 1321-1333.
- [7] He X, Wang H, Zhang Q, et al. Exotic 3D hierarchical ZnO-Ag hybrids as recyclable surface-enhanced Raman scattering substrates for multifold organic pollutant detection[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 2014(14): 2432-2439.
- [8] Kumar S, Lodhi D K, Singh J P. Highly sensitive multifunctional recyclable Ag-TiO<sub>2</sub> nanorod SERS substrates for photocatalytic degradation and detection of dye molecules[J]. RSC Advances, 2016, 6(51): 45120-45126.
- [9] Wang Z M, Li Y M, Liao R H, et al. Preparation and photocatalytic properties of NiO/TiO<sub>2</sub> nanotubes by hydrothermal method[J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(3): 0316003.  
王竹梅, 李月明, 廖润华, 等. NiO/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管的水热制备及光催化性能[J]. 光子学报, 2019, 48(3): 0316003.
- [10] Xie Z, Zhao F T, Zou S M, et al. TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with Au nanoparticles as sensitive and recyclable SERS substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 157999.
- [11] Lei S J, Tao C J, Li J L, et al. Visible light-induced charge transfer to improve sensitive surface-enhanced Raman scattering of ZnO/Ag nanorod arrays [J]. Applied Surface Science, 2018, 452: 148-154.
- [12] Huang C Y, Xu C X, Lu J F, et al. 3D Ag/ZnO hybrids for sensitive surface-enhanced Raman scattering detection [J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 291-295.
- [13] Yang M S, Yu J, Lei F C, et al. Synthesis of low-cost 3D-porous ZnO/Ag SERS-active substrate with ultrasensitive and repeatable detectability[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 256: 268-275.
- [14] Pal A K, Chandra G K, Umopathy S, et al. Ultrasensitive, reusable, and superhydrophobic Ag/ZnO/Ag 3D hybrid surface enhanced Raman scattering substrate for hemoglobin detection [J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(16): 164501.
- [15] Venkataswamy P, Sudheera M, Vaishnavi K, et al. A new Ag/AgBr/LaAlO<sub>3</sub> plasmonic composite:



- synthesis, characterization, and visible-light driven photocatalytic activity [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(4): 2358-2370.
- [16] Zhao X, Wang W Z, Liang Y J, et al. Visible-light-driven charge transfer to significantly improve surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity of self-cleaning  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  nanowire arrays as highly sensitive and recyclable SERS sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 279: 313-319.
- [17] Wang X L, Wang Y, Sui H M, et al. Investigation of charge transfer in  $\text{Ag}/\text{N719}/\text{TiO}_2$  interface by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(24): 13078-13086.
- [18] Zhang X L, Yu Z, Ji W, et al. Charge-transfer effect on surface-enhanced Raman scattering (SERS) in an ordered  $\text{Ag}$  NPs/4-mercaptobenzoic acid/ $\text{TiO}_2$  system[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(39): 22439-22444.
- [19] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 798-801.
- [20] Wang X T, Shi W S, She G W, et al. Using Si and Ge nanostructures as substrates for surface-enhanced Raman scattering based on photoinduced charge transfer mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(41): 16518-16523.
- [21] Zhang X L, Yu Z, Ji W, et al. Charge-transfer effect on surface-enhanced Raman scattering (SERS) in an ordered  $\text{Ag}$  NPs/4-mercaptobenzoic acid/ $\text{TiO}_2$  system[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(39): 22439-22444.