

## 泡沫镍耦合金纳米结构增强拉曼散射

陈泓先, 孙宁, 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** 采用一种简易的化学置换反应方法在泡沫镍基底上生长花针状的金纳米结构, 并将其作为表面增强拉曼散射(SERS)基底, 主要研究置换时间对 SERS 基底性能的影响。采用 COMSOL Multiphysics 仿真软件对金纳米粒子高度分别为 100, 150, 175, 200 nm 的基底进行电磁增强仿真, 得到最大电场强度分别为 20.112, 29.060, 24.766, 21.382 V/m, 计算得到增强因子分别为  $1.64 \times 10^5$ 、 $7.13 \times 10^5$ 、 $3.76 \times 10^5$  和  $2.09 \times 10^5$ 。使用罗丹明 6G(R6G)溶液作为探针分子, 对不同置换时间下的泡沫镍镀金基底进行拉曼表征、检测极限测试以及拉曼 mapping 测试。测试结果表明, 置换时间为 10 min 的基底增强效果是最佳的, 对 R6G 分子的检测浓度可以达到  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在 613, 774, 1364  $\text{cm}^{-1}$  这三个 R6G 分子的拉曼位移特征峰处的相对标准偏差值分别为 11.3%、10.9% 和 11.9%, 说明基底具有较好的均匀性, 增强因子为  $1.04 \times 10^5$ 。

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

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0524001

## Nickel Foam Coupled Gold Nanostructures Enhanced Raman Scattering

Chen Hongxian, Sun Ning, Zhang Jie\*

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

**Abstract** A simple chemical substitution reaction method is used to grow needle-like gold nanostructures on nickel foam substrates, which are used as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates to study the effect of substitution time on the properties of SERS substrates. COMSOL Multiphysics simulation software is used to simulate the electromagnetic enhancement of gold nanoparticles with the heights of 100, 150, 175, 200 nm, respectively, and the maximum electric field intensity is 20.112, 29.060, 24.766, 21.382 V/m, respectively. The enhanced factors are  $1.64 \times 10^5$ ,  $7.13 \times 10^5$ ,  $3.76 \times 10^5$ , and  $2.09 \times 10^5$ , respectively. Using rhodamine 6G (R6G) solution as probe molecule, Raman characterization, detection limit test, and Raman mapping test are carried out on the nickel foam gold-plated substrate at different replacement times. The test results show that the substrate with displacement time of 10 min has the best enhancement effect, and the detection concentration of R6G molecule can reach  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , RSD (Relative Standard Deviation) values at the characteristic peaks of Raman shift of 613, 774, and 1364  $\text{cm}^{-1}$  are 11.3%, 10.9%, and 11.9%, respectively. It shows that the substrate has good uniformity, the enhancement factor is  $1.04 \times 10^5$ .

**Key words** optics at surfaces; surface-enhanced Raman scattering; nickel foam; displacement reaction; gold nanostructure

## 1 引言

拉曼光谱是由入射光入射到物质后发生散射,

并以新的频率出射光子产生的散射光谱。拉曼光谱能实现对待测分子的“指纹”识别, 可对样品进行较为准确的探测。但是拉曼散射截面(面积为  $10^{-30} \sim$

收稿日期: 2021-06-21; 修回日期: 2021-06-28; 录用日期: 2021-09-10

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: \*zhangjie@cqu.edu.cn

$10^{-25} \text{ cm}^2$ )非常小,散射信号的强度极其微弱,大约只有入射光强度的  $10^{-12} \sim 10^{-6}$ [1],这使得微弱的拉曼信号很容易被淹没在较强的荧光信号里面,从而导致其灵敏度低下。

目前,有效增强拉曼散射信号强度的一种方法是表面增强拉曼散射(SERS)技术[1]。SERS 是一种光谱技术,该技术将分子置于金属纳米结构的超强局域电磁场(热点)中,从而大大增加了分子的拉曼散射[2],该现象由英国科学家 Fleischmann 等在粗糙的银电极表面对吡啶分子的 Raman 检测中首次发现[3-4]。经过大量的实验和理论表明,SERS 技术的增强效果主要受两种因素的影响,即金属纳米结构间的局域电磁场增强(EM)[5-6]以及基底与分子间电荷转移的化学增强(CE)[7-8]。

传统的 SERS 基底大多是基于玻璃片、石英片和硅片等刚性材料制备的[9-10]。与传统刚性基底相比,柔性基底能够包裹复杂的表面,可以随意裁剪成想要的尺寸与形状,容易与其他结构或器件集成,拥有良好的机械耐性、不易损坏、便于携带及运输、成本低和易处理的优点。目前,已经得到广泛应用的柔性 SERS 基底主要是基于砂纸、棉签、胶布、纤维纸、泡沫镍以及一些二维材料等制备的[11-14]。

柔性基底对于推动 SERS 技术的现实应用具有重要意义。近年来,随着对柔性基底研究的不断深入,不同的柔性基底具有不同的优点,如真空沉积砂纸基底具有价格低廉和灵活耐用的优点[15],自组装原位合成棉签基底具有稳定性强和灵敏度高的优点[16],物理吸附胶布基底具有重复性好和能充分吸附复杂待测物的优点[17],原位合成纤维素纤维基底具有制备简单和灵敏度高的优点[17]。

泡沫镍是一种具有蜂窝状、三维网络结构的柔性材料,具有孔隙度高和密度小等特点,而且还具有一定的粗糙度和较大的比表面积[18],能够在三维聚焦体积内包含更多的“热点”分子,从而增加表面增强拉曼散射信号的强度。

本文设计一种基于三维泡沫镍基底与金纳米颗粒耦合的结构,采用氯金酸与金属镍之间的置换反应在泡沫镍基底上生长金纳米结构,并观察此泡沫镍镀金基底的拉曼增强特性和均匀性。实验结果表明,所提结构能有效增强拉曼信号强度且具有较好的均匀性。

## 2 实验部分

### 2.1 材料

泡沫镍(厚度为 0.3 mm,购买于佳士德泡沫

金属有限公司),氯金酸(质量分数 $\geq 99\%$ ,购买于阿拉丁®试剂公司),浓氨水[分析纯,质量分数为 25%~28%,购买于重庆川东化工(集团)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(JE-OL)生产的 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 公司生产的 LabRAM HREvolution 型显微共聚焦拉曼光谱仪,激发波长为 633 nm,配备 10%的功率衰减片和 10 倍物镜,积分时间为 2 s。

### 2.3 制备和表征

泡沫镍耦合金纳米结构基底的制备流程可分为三个步骤:1)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(先将 7 片泡沫镍放入丙酮溶液中超声清洗 20 min,再用无水乙醇超声清洗 20 min,最后放入去离子水中超声清洗 10 min);2)采用浓氨水对洗净后的纯泡沫镍基底进行去氧化物处理,清除其表面上的氧化层(将清洗后的泡沫镍基底放入浓氨水溶液中 1 h,再用去离子水超声 10 min 以去除残余的浓氨水溶液,再使用氮气将基底吹干);3)通过化学置换反应法在泡沫镍基底上生长金纳米结构(将去氧化干燥后的 7 片泡沫镍基底分别放入浓度为 0.03 mol/L 的氯金酸溶液中进行金属间的置换反应,放置时间分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 min)。图 1 为泡沫镍镀金基底的具体实验方案。

图 2(a)~2(k)为泡沫镍镀金基底的光学照片和光学显微照片。从图 2(a)~2(k)可以看到:泡沫镍基底上金纳米结构;当置换反应时间为 5 min 时,泡沫镍基底上的金纳米结构多数呈现较小的片状;当反应时间为 10 min 时,泡沫镍上的金纳米结构多数为针尖状;当置换反应时间加长到 15 min 和 20 min 时,形成的针尖状更大更长;但是,当反应时间到达 25, 30, 35 min 时,泡沫镍上的金纳米结构开始团聚,且时间越长,团聚得越厉害。

## 3 结果分析

### 3.1 仿真分析

泡沫镍镀金基底增强罗丹明 6G(R6G)分子的拉曼信号主要有三个因素影响:一是金纳米粒子的电磁增强;二是金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;三是 R6G 分子之间的电荷转移。

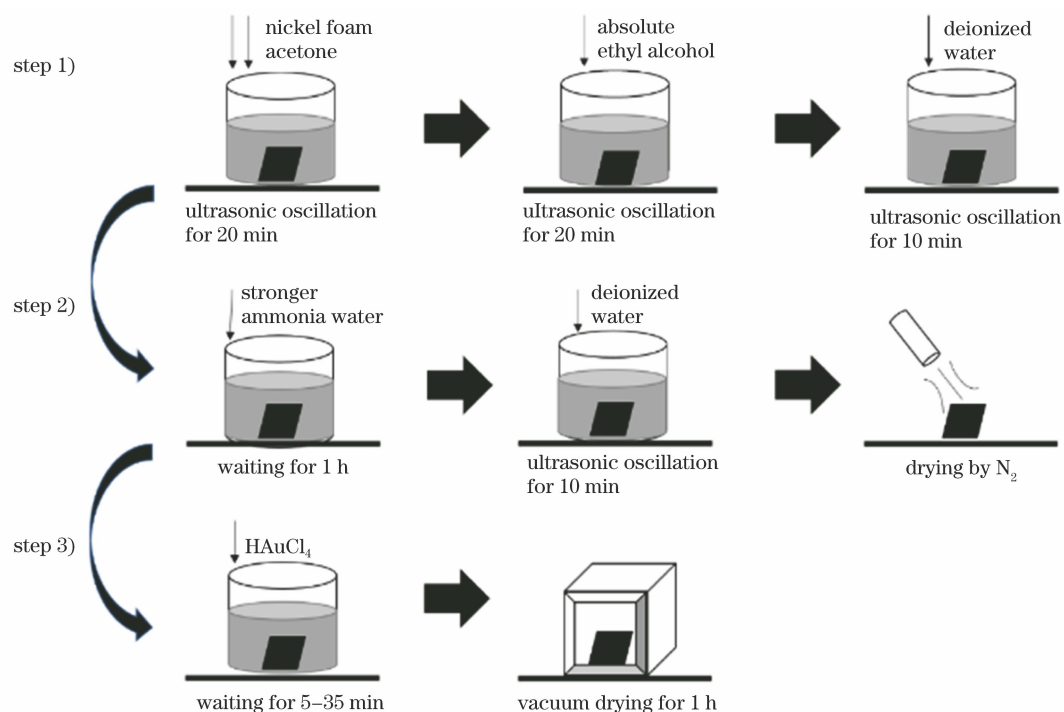


图 1 泡沫镍镀金基底的具体实验方案

Fig. 1 Specific experimental scheme of nickel foam substrate coupled gold nanostructures

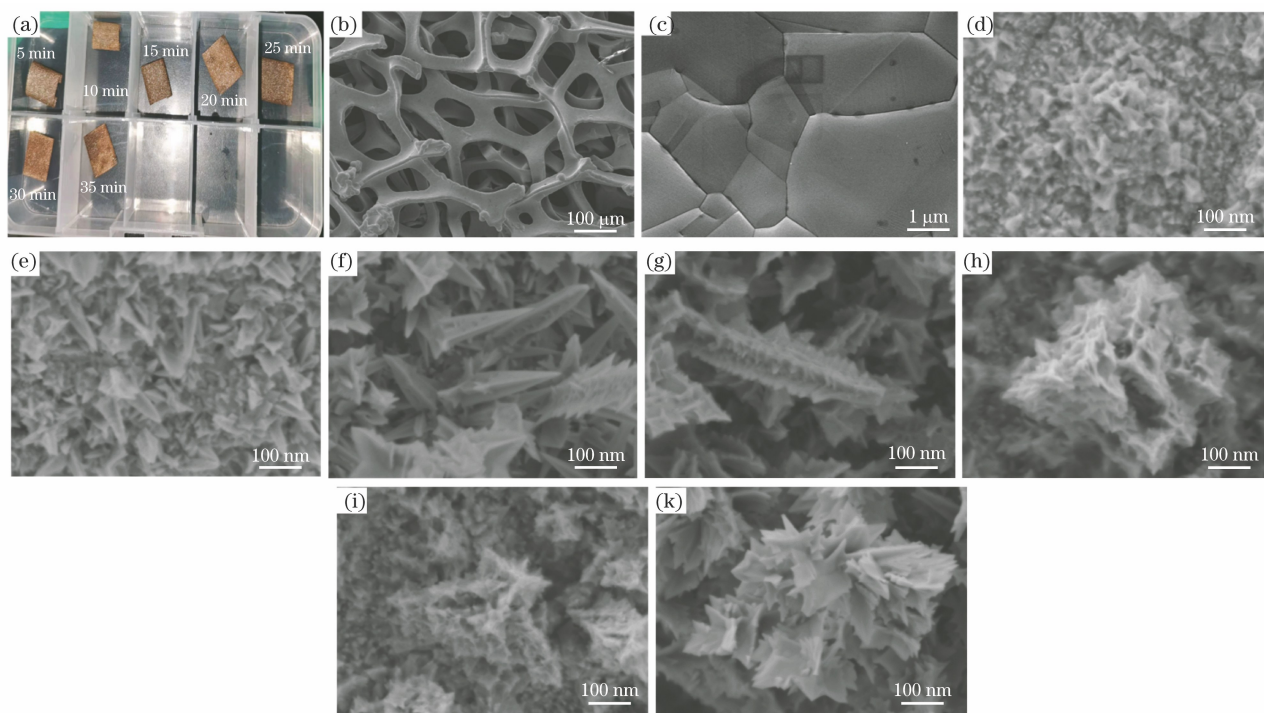


图 2 泡沫镍镀金基底。(a) 置换时间分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 min 的镀金基底的光学照片; (b) 放大 100 倍下纯泡沫镍基底的 SEM 图; (c) 放大 5000 倍下纯泡沫镍基底的 SEM 图; (d)~(k) 置换时间分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 min 的镀金基底的 SEM 图

Fig. 2 Nickel foam substrate coupled gold nanostructures. (a) Optical photographs of substrates coupled gold nanostructures with replacement time of 5, 10, 15, 20, 25, 30, and 35 min, respectively; (b) SEM images of pure nickel foam substrate at 100 times magnification; (c) SEM images of pure nickel foam substrate at 5000 times magnification; (d)~(k) SEM images of substrates coupled gold nanostructures with replacement time of 5, 10, 15, 20, 25, 30, and 35 min, respectively



为了研究泡沫镍镀金基底的拉曼信号增强机制, 采用 COMSOL Multiphysics 仿真软件对基底进行电磁增强仿真, 以探究金纳米粒子的局域表面等离子体共振所引起的电磁场增强效应。设置入射波长  $\lambda=633\text{ nm}$ , 入射电场强度  $E_0=1\text{ V/m}$ , 入射光沿  $-Z$  方向传播,  $Y$  轴方向偏振, 仿真结构如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 其中  $\mathbf{E}$  为入射电场向量,  $\mathbf{k}=(0,0,-1)$ 。

根据图 2 的 SEM 图, 将金纳米粒子的高度分别设置为 100, 150, 175, 200 nm, 其在  $Y-Z$  平面上的电场分布分别为图 3(c)~3(f) 所示, 对应的最大

局域电场强度分别为 20.112, 29.060, 24.766, 21.382 V/m。

增强因子(EF)的计算公式  $x_{EF} = |\mathbf{E}_{loc}(\omega_L)|^4 / |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^4$ , 其中  $\mathbf{E}_{loc}(\omega_L)$  和  $\mathbf{E}_0(\omega_L)$  分别为局域电场和自由电场的振幅,  $\omega_L$  为拉曼散射光频率。根据 EF 的计算公式, 可以计算得到在金纳米粒子的高度分别为 100, 150, 175, 200 nm 情况下的增强因子分别为  $1.64 \times 10^5$ ,  $7.13 \times 10^5$ ,  $3.76 \times 10^5$  和  $2.09 \times 10^5$ , 其中电场主要分布在 Au 纳米粒子的侧边和 Au 纳米粒子之间的地方, 即热点区域<sup>[18-19]</sup>。

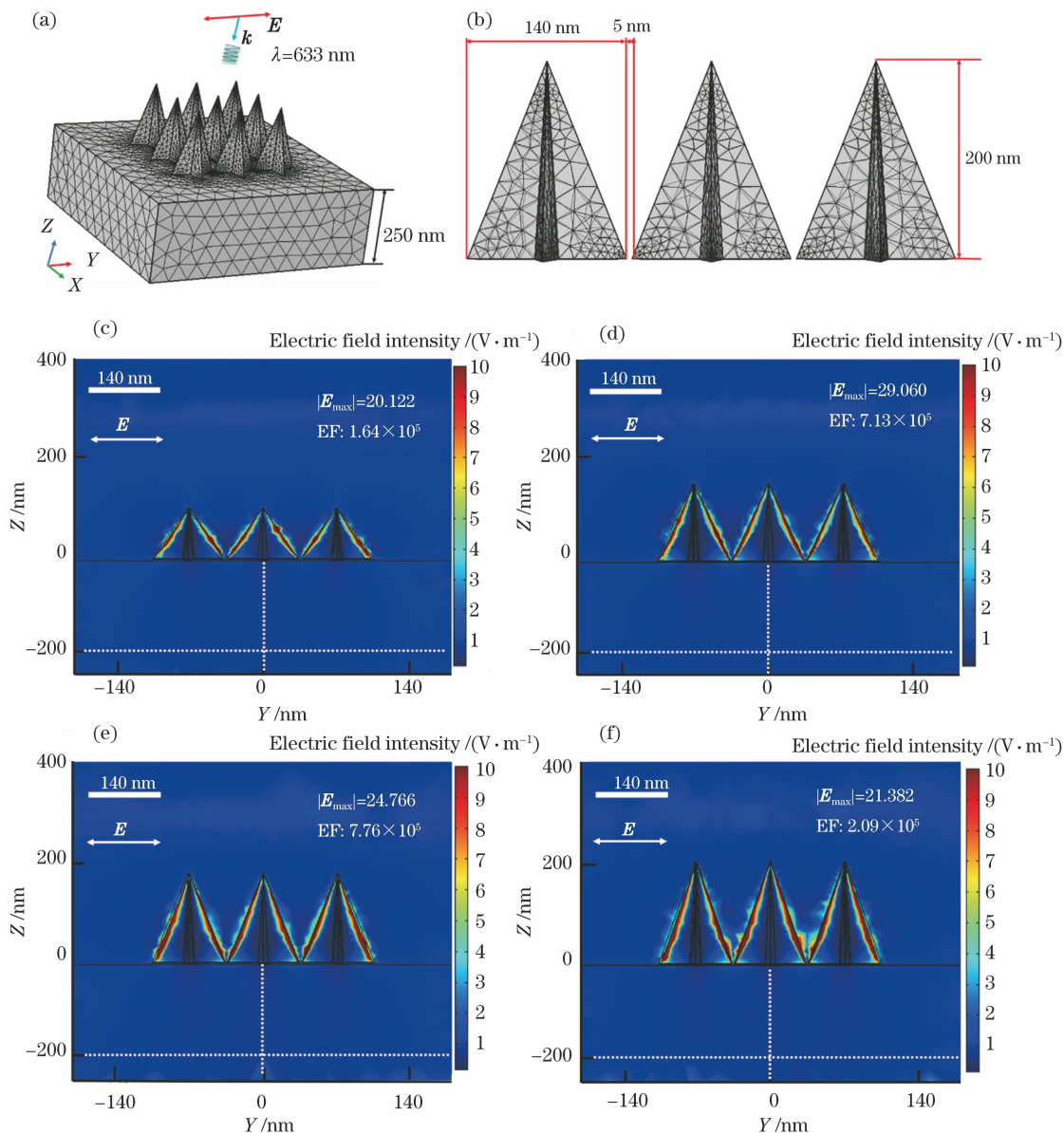


图 3 电磁场仿真结果。(a) 仿真结构; (b) 金纳米粒子仿真模型; (c)~(f) 高度分别为 100, 150, 175, 200 nm 的金纳米粒子在  $Y-Z$  平面上的电场分布

Fig. 3 Simulation results of electromagnetic field. (a) Simulation structure; (b) gold nanoparticles simulation model; (c)~(f) electric field distribution of gold nanoparticles with heights of 100, 150, 175, 200 nm in  $Y-Z$  plane

### 3.2 R6G 分子的拉曼实验

以 R6G( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ) 作为探针分子, 将浓度为  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 分子滴加在进行不同置换时间的泡沫镍镀金基底上, 真空干燥后进行拉曼测试, 结果如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看到, 在  $613, 774, 1364 \text{ cm}^{-1}$  波数处 R6G 分子有拉曼峰, 信号光强度随着置换时间的不同呈现由低到高再到低的变化趋势。

图 4(b) 计算了在  $613 \text{ cm}^{-1}$  波数的拉曼位移处, 不同置换时间下基底的增强因子, 此时 EF 的计算公式为

$$x_{\text{EF1}} = \frac{I_{\text{SERS}}/C_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/C_{\text{RS}}}, \quad (1)$$

式中:  $I_{\text{SERS}}$  为 SERS 基底上 R6G 分子的拉曼强度;

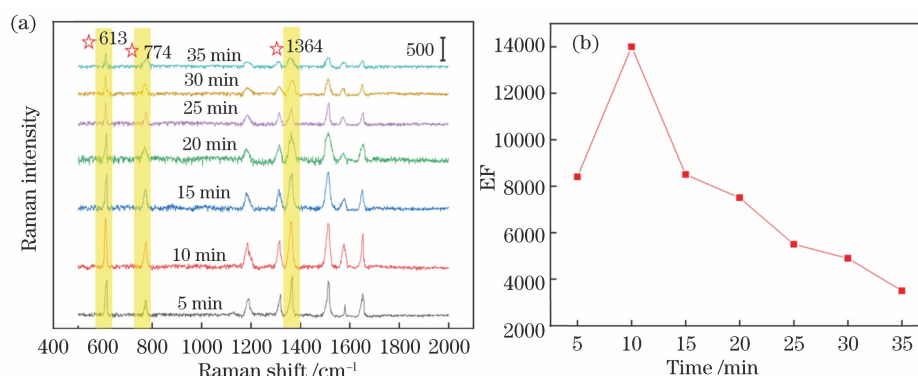


图 4 R6G 分子的性能变化曲线。(a) 浓度为  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 分子在置换时间为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 min 的拉曼光谱; (b) 浓度为  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 分子在  $613 \text{ cm}^{-1}$  波数处不同置换时间的增强因子

Fig. 4 Performance curve of R6G molecule. (a) Raman spectra of R6G molecules with a concentration of  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  at replacement time of 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 min; (b) enhancement factors of R6G molecules with concentration of  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  at different displacement times at  $613 \text{ cm}^{-1}$  wave number

### 3.3 基底的均匀性拉曼实验

采用拉曼 mapping (扫描步进和区域尺寸分别设为  $10 \mu\text{m}$  和  $40 \mu\text{m}\times 40 \mu\text{m}$ , 激发波长为  $633 \text{ nm}$ ) 对图 5(a) 的方形区域进行测试, 方形区域为经过 10 min 置换时间后的泡沫镍基底, 探针分子为  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G。扫描区域内的拉曼光谱如图 5(b) 所示。为了更直观地评价泡沫镍镀金基底的均匀性, 还计算了 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), 计算公式为

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

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。由 (2) 式计算得到

$I_{\text{RS}}$  为  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上 R6G 分子的拉曼强度;  $C_{\text{SERS}}$  为 SERS 基底上 R6G 分子的浓度;  $C_{\text{RS}}$  为  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上 R6G 分子的浓度。当置换时间分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 min 时, 对应的增强因子分别为 8400、14000、8500、7500、5500、4900 和 3500, 从而得出 10 min 的置换时间下基底的增强因子最高, 其拉曼增强效果最佳。

基底的增强因子出现由低到高又到低的原因: 5 min 的置换反应后基底上的金纳米粒子相对较少, 反应不彻底, 导致拉曼增强实验所需的“热点”较少<sup>[20-22]</sup>; 当反应时间过长时, 金纳米结构又团聚得太厉害, 导致增强效果变差<sup>[23-28]</sup>; 当反应时间为 10 min 时, 基底上的金纳米结构分布相对更均匀, 使得增强效果更强。

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 11.3% 和 11.9%, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示。从图 5(c) 和图 5(d) 可以看到, 设计的基底具有较好的均匀性, 进一步说明此泡沫镍镀金样品制备工艺的可行性。

### 3.4 基底的检测极限

采用不同浓度的 R6G 分子对经过 10 min 的置换时间后的泡沫镍镀金基底进行拉曼测试, 以探究经过 10 min 的置换时间后泡沫镍镀金基底的检测极限, 测试结果如图 6 所示。从图 6 可以看到, 经过 10 min 的置换时间后, 基底具有较好的测试效果, 当 R6G 的浓度为  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 均能在基底上检测到有效信号。

综上所述, 经过 10 min 的置换时间后, 泡沫镍镀金基底对探针分子 R6G 的检测极限为  $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且在  $613 \text{ cm}^{-1}$  波数处的增强因子为  $1.04 \times 10^5$ 。

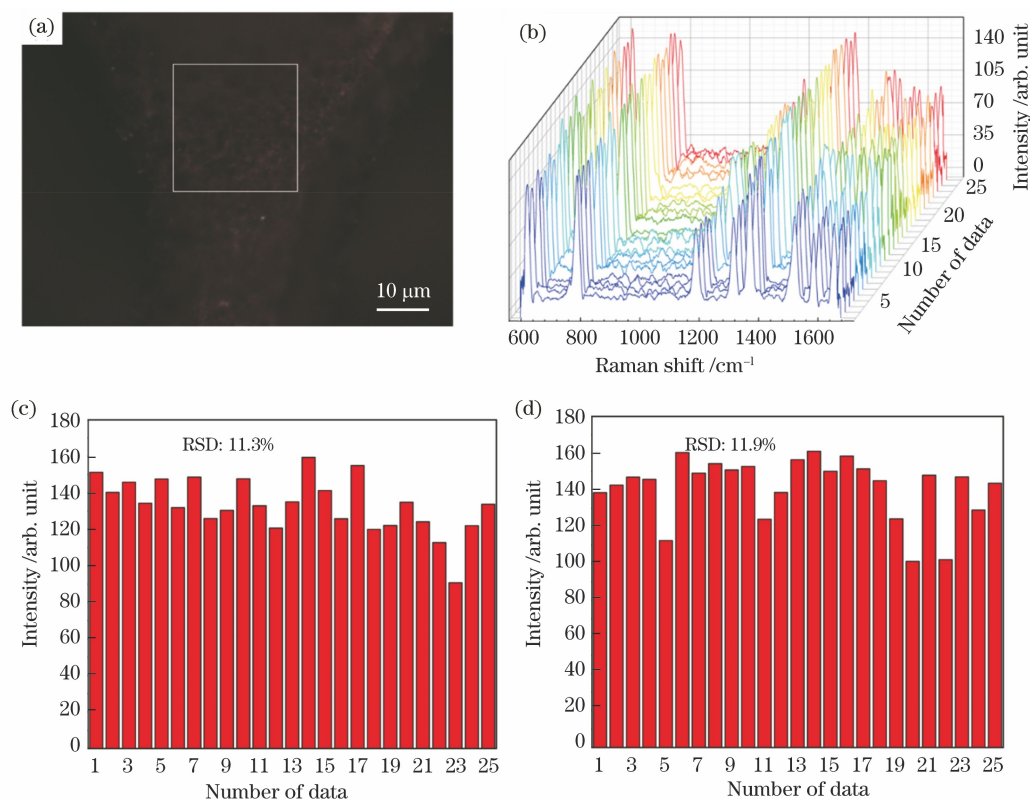


图 5 基底的均匀性拉曼实验结果。(a)样品和方形扫描区域;(b)拉曼 mapping 扫描光谱;(c) 613  $\text{cm}^{-1}$  处的 RSD 值;(d) 1364  $\text{cm}^{-1}$  处的 RSD 值

Fig. 5 Results of Raman experiments on uniformity of substrate. (a) Sample and square scanning area; (b) Raman mapping scanning spectra; (c) RSD value at 613  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) RSD value at 1364  $\text{cm}^{-1}$

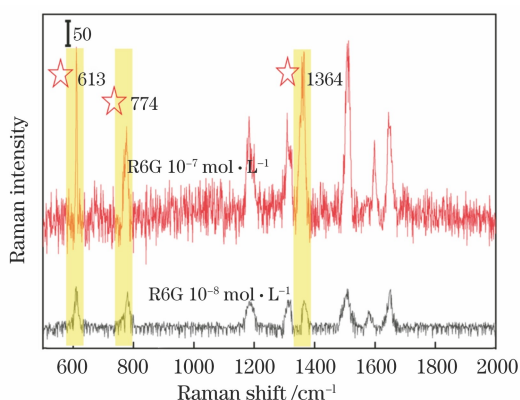


图 6 不同浓度下 R6G 分子的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of R6G molecules at different concentrations

## 4 结 论

本文研究了一种具有较好的拉曼增强效果且均匀性较好的泡沫镍镀金基底,并对其进行实验分析。实验和一系列表征分析表明,经过 10 min 的置换时间后基底的增强效果是最佳的,且对 SERS 活性强的 R6G 分子的检测浓度可以达到  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

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 11.3% 和 11.9%。下一步的工作将探究不同金属的纳米粒子在泡沫镍基底上的生长情况,以获得更高的灵敏度。

## 参 考 文 献

- [1] Pettinger B, Picardi G, Schuster R, et al. Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman spectroscopy at metal surfaces [J]. *Single Molecules*, 2002, 3(5/6): 285-294.
- [2] Zong C, Xu M X, Xu L J, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(10): 4946-4980.
- [3] Zhang C, Zhang J, Zhu Y. Slot-waveguide coupled nanostructure enhanced Raman spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(3): 0313001. 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.
- [4] 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.
- 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.
- [5] Ding S Y, Yi J, Li J F, et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16021.
- [6] 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.
- [7] Jensen L, Aikens C M, Schatz G C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(5): 1061-1073.
- [8] Persson B N J, Zhao K, Zhang Z Y. Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(20): 207401.
- [9] Wen F, Zheng H B, Xue X X, et al. Electro magnetically induced transparency-assisted four-wave mixing process in the diamond-type four-level atomic system[J]. *Optical Materials*, 2014, 37: 724-726.
- [10] Polavarapu L, Liz-Marzán L M. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(15): 5288-5300.
- [11] 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.
- 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的方法[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(8): 2157-2162.
- [12] 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.
- 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.
- [13] Zhang Y Z, Wang Z Y, Wu L, et al. Rapid simultaneous detection of multi-pesticide residues on apple using SERS technique[J]. *The Analyst*, 2014, 139(20): 5148-5154.
- [14] Liu S J, Jiang C L, Yang B, et al. Controlled depositing of silver nanoparticles on flexible film and its application in ultrasensitive detection [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(80): 42358-42363.
- [15] Vo-Dinh T, Hiromoto M Y K, Begun G M, et al. Surface-enhanced Raman spectrometry for trace organic analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(9): 1667-1670.
- [16] Prasanth R, Shankar R, Gupta N, et al. Application of carbon nanotubes for resolving issues and challenges on electrochemical capacitors[M]// *Handbook of polymer nanocomposites. processing, performance and application*. Heidelberg: Springer, 2015: 415-445.
- [17] Mondal S, Rana U, Malik S. Facile decoration of polyaniline fiber with Ag nanoparticles for recyclable SERS substrate [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(19): 10457-10465.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Mao P, Chen Q, Wang G H, et al. Gas-phase deposited plasmonic nanoparticles supported on 3D-graphene/nickel foam for highly SERS detection[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2019, 32(2): 200-206.
- [21] Xu F G, Lai H S, Xu H. Gold nanocone arrays directly grown on nickel foam for improved SERS detection of aromatic dyes[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(26): 3170-3177.
- [22] Liu Y Y, Liu Y, Xing Y, et al. Magnetically three-dimensional Au nanoparticles/reduced graphene/nickel foams for Raman trace detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 884-890.
- [23] 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.
- [24] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.
- [25] Cottingham K. SERS enters the art scene [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(17): 7128.
- [26] Raman C V, Krishnan K S. A new type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501-502.
- [27] Maier S A. *Plasmonics: fundamentals and applications* [M]. New York: Springer, 2007.
- [28] Jones M R, Osberg K D, MacFarlane R J, et al. Templated techniques for the synthesis and assembly of plasmonic nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3736-3827.