引用格式: CAI Ronghui, SONG Ruirui, ZHANG Ling. Regulation of Hierarchical Structure on Surface-enhanced Raman Scattering Characteristics of Nanoporous Metals[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(6):0629001

蔡荣辉,宋瑞瑞,张玲. 分级结构对纳米多孔金属表面增强拉曼散射特性的调控[J].光子学报,2021,50(6):0629001

分级结构对纳米多孔金属表面增强拉曼散射 特性的调控

蔡荣辉,宋瑞瑞,张玲

(上海理工大学光电信息与计算机工程学院,上海200093)

摘 要:在单级纳米多孔金属韧带上构建次级介孔,获得具有高密度"热点"的分级纳米多孔结构材料。采用时域有限差分法模拟得到分级纳米多孔结构局域电磁场强度及分布,借助拉曼光谱技术对脱合金所得分级纳米多孔金属的 SERS 特性进行检测。由实验和模拟结果可见,分级纳米多孔金属结构局域电磁场强度及"热点"密度均高于单级纳米多孔金属结构,表现出更好的表面增强拉曼散射特性,分级纳米多孔金和分级纳米多孔铜对结晶紫分子的检测极限均可达到 10^{-11} mol·L⁻¹, SERS 增强因子相对于单级纳米多孔金属提高了两个数量级。次级结构的引入,可极大提高单级纳米多孔结构表面局域电磁场强度,为制备高性能 SERS基底提供了新的方法。

关键词:表面增强拉曼散射;分级纳米多孔金属结构;时域有限差分法;结晶紫;热点

中图分类号: 0657.3

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215006.0629001

Regulation of Hierarchical Structure on Surface-enhanced Raman Scattering Characteristics of Nanoporous Metals

CAI Ronghui, SONG Ruirui, ZHANG Ling

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Hierarchical nanoporous materials with high-density "hot spots" were obtained by constructing secondary mesopores on the single-stage nanoporous metal ligaments. The finite difference time domain method was used to simulate the local electromagnetic field intensity and distribution of hierarchical nanoporous structures, and the SERS characteristics of dealloyed hierarchical nanoporous metals were detected with the help of Raman spectroscopy. Combined experimental results with theoretical analysis, it can be seen that the local electromagnetic field intensity and hot spots density of the hierarchical nanoporous metals are higher than that of the single-stage nanoporous metals, resulting in better SERS activity. The detection limit of hierarchical nanoporous gold and hierarchical nanoporous copper for crystal violet molecules can reach 10^{-11} mol·L⁻¹, and the SERS enhancement factor is about two orders of magnitude higher than that of single-stage nanoporous metals. The study indicates that the introduction of secondary structure can greatly improve the local electromagnetic field intensity of single-stage nanoporous metals, which provides a new method for preparing of high-performance SERS substrate.

Key words: Surface-enhanced Raman scattering; Hierarchical nanoporous metals structures; Finite-difference time domain; Crystal violet; Hot spots

OCIS Codes: 290.5860; 300.6450; 310.6860; 350.5400

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61875126,61675133),上海市科学技术委员会资助项目(No. 17ZR1447500)

第一作者:蔡荣辉(1992一),男,硕士研究生,主要研究方向为SERS基底的制备与应用。Email: caironghuichn@163.com

导师(通讯作者): 张玲(1981—), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为超灵敏检测。Email: lzhang@usst.edu.cn

收稿日期:2021-01-29;录用日期:2021-03-25

0 引言

表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)是一种基于金属纳米结构材料的灵敏光谱技术,被探测物吸附在金属纳米结构表面,其拉曼散射信号强度会被显著增强[1-2]。其中,基于金属与吸附物之间电荷转移所产生的化学增强一般可提供10~100倍的增强因子[3],而基于金属纳米结构局域表面等离激元的共振激发引起的局域电磁场增强,则可提供大于10⁶的增强因子^[4]。因此,如何通过成分、形貌、尺寸和结构等参数的调整在纳米结构表面获得强局域电磁场是制备高性能 SERS 基底的关键^[5-6]。研究表明,由于尖端效应及耦合效应,小尺度金属纳米结构的顶部、拐角以及纳米间隙可产生相对强的局域电磁场^[7],这些位置被称为"热点",热点的密度越大,基底 SERS 增强特性越好^[8]。

如何通过结构设计及调控构建均匀高密度"热点"结构是制备 SERS 基底的主要研究方向 [9-10]。WANG Jiajia 等 [11] 将银纳米粒子组装在多孔硅光栅获得了具有复合结构的高灵敏度 SERS 基底,其对罗丹明 6G 分子的检测极限可达 10^{-12} mol·L⁻¹; CHENG Ziqiang 等 [12] 通过阳极氧化铝模板辅助电化学沉积法制备了高密度银纳米颗粒阵列,对 1,4-苯二硫醇分子的 SERS 检测极限可达 10^{-13} mol·L⁻¹; WU Meimei 等 [13] 利用聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl Methacrylate,PMMA) 包裹银纳米颗粒制备了一种三维金字塔立体复合 SERS 基底,其对罗丹明 6G 分子的 SERS 增强因子达到 3.95×10^{9} 。由此可见,复合结构的搭建可加强电磁耦合,进而提高基底的 SERS 增强特性。

纳米多孔金属是采用脱合金法制得的具有双连续孔径的三维网状结构,由于独特的纳米结构,金基、银基和铜基纳米多孔金属均表现出 SERS 活性[14-17];但由于其内部热点数量不充分以及大孔径韧带之间的电磁耦合较弱,在实际使用中探测灵敏度有限[18]。采用内嵌纳米粒子,添加次级孔以及构建尖端耦合结构等可有效增强电磁耦合,获得电磁"热点",进一步提高纳米多孔金属的 SERS 活性[19-20]。

本文采用三维建模软件构建了分级纳米多孔金属结构,该结构由两种不同长度尺寸的网络嵌套而成,其中,大尺度初级韧带上嵌套小尺度的次级介孔。以分级纳米多孔金属结构为模型,采用时域有限差分法(Finite Difference Time Domain,FDTD)模拟并对比了金基和铜基分级纳米多孔结构与单级纳米多孔结构表面的局域电磁场分布及强度变化。同时,通过化学脱合金法分别制备了单级和分级纳米多孔金属结构基底,以结晶紫(Crystal Violet,CV)和罗丹明(Rhodamine 6G,R6G)为探针分子,对其基底 SERS 特性进行检测。模拟结果与实验结果表明,相较于单级纳米多孔金属结构,分级纳米多孔金属结构富含高密度"热点",SERS 信号强度增强显著,SERS 增强因子提高倍数可达两个数量级。本文的研究结果为制备高性能 SERS基底提供了一种新的途径。

1 实验和模拟方法

1.1 材料

实验材料主要包括:氢氧化钠(NaOH,96.0%)、盐酸(HCl,38.0%)、乙醇(C_2H_0O ,99.7%)和结晶紫(CV)购自国药集团化学试剂有限公司,去离子水规格为 18.25 MQ。金属原料 Au(99.99wt.%)、Al(99.99wt.%)、Mg(99.99wt.%)、Cu(99.99wt.%)购自中诺新材(北京)科技有限公司,并按照比例在单辊甩带机中进行甩带,最后得到 Au-Al和 Mg-Cu合金条带。

1.2 单级纳米多孔金与分级纳米多孔金基底的制备

金基纳米多孔结构的制备参考了QI Zhen等[21]的化学脱合金法,使用 50 mL NaOH(0.01 mol·L⁻¹)溶液在室温下自由腐蚀 5分钟,从 Au₂₀Al₈₀(wt.%)合金中选择性地溶解铝来制备单级纳米多孔金(Nanoporous Gold, NPG)基底。用去离子水仔细清洗 3次以上,除去孔道中残留的化学物质后,将制备的 2×0.7 cm 的单级纳米多孔金基底条带在 300 °C下退火 3 h。最后,将具有粗化纳米孔和韧带的退火后的 NPG 条带进一步在 50 mL NaOH(0.01 mol·L⁻¹)水溶液中室温条件下分别再次脱合金 15 min、30 min、60 min,形成具有不同次级介孔孔径尺寸的分级纳米多孔金(Hierarchical Nanoporous Gold,h-NPG)基底。

1.3 单级纳米多孔铜与分级纳米多孔铜基底的制备

铜基纳米多孔结构的制备方法选自文献[22],将 2×0.7 cm 的 $Mg_{72}Cu_{28}(at.\%)$ 合金条带完全浸入 50 mL 盐酸乙醇溶液 $(0.68 \text{ mol·L}^{-1})$ 中在室温条件下脱合金 0.5 h 后形成单级纳米多孔铜(Nanoporous Copper,

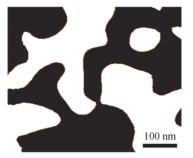
NPC)结构基底。延长脱合金时间至3 h、6 h、9 h,通过一步脱合金制备具有不同次级介孔孔径尺寸的分级 纳米多孔铜(Hierarchical Nanoporous Copper, h-NPC)基底,最后对所制备的基底在去离子水中清洗3次 以上。

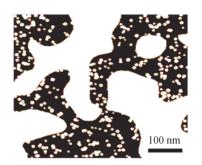
1.4 仪器介绍

用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察了脱合金样品的多孔微观结构。使用自主搭建的共焦拉曼光谱仪进行SERS测量。 本研究中使用的激光波长为532 nm 和633 nm,光束直径设置为2 μm,激光功率为1 mW。

1.5 仿真细节

本文使用时域有限差分法对金基及铜基单级和分级纳米多孔结构进行仿真,图1(a)和图1(b)分别是在 三维建模软件中建立的单级纳米多孔结构与分级纳米多孔结构的截面图,并导入到仿真软件中进行模拟仿 真。Au和Cu的介电常数取自文献[23],模拟中背景折射率设为1。参考前期研究报道,在脱合金过程,随 着活泼金属的腐蚀及惰性金属原子的自组装,形成的韧带表面为惰性金属,因此在仿真过程中以及基底 SERS增强特性分析过程中均未考虑残留惰性金属[24-25]。采用波长为532 nm 和633 nm 水平偏振的全场散 射场光源作为激发光源,垂直入射结构表面,研究纳米多孔金属结构在不同激发波长下的电磁场分布特性。 在所有的模拟中网格尺寸设为 0.6 nm, 用来测试数值结果的收敛性[26]。





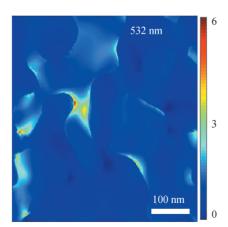
(a) Cross section of single-stage nanoporous structure model (b) Cross section of hierarchical nanoporous structure model

图1 单级纳米多孔结构与分级纳米多孔结构模型的截面图 Fig.1 Cross section of single-stage and hierarchical nanoporous structure models

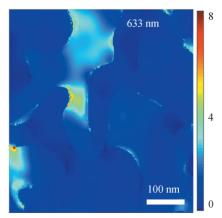
结果和讨论 2

2.1 仿真结果分析

图 2 为仿真所得单级纳米多孔金和分级纳米多孔金的局域电磁场分布。图 2(a)和 2(b)显示了单级纳 米多孔金结构在不同波长激发下的电磁场分布,由图可见,强的局域电磁场仅出现在具有高曲率的金韧带 表面附近,位点相对较少,空间占比很低。相比之下,次级介孔的引入使得分级纳米多孔金结构中产生了大



(a) Local electromagnetic field distribution of NPG for 532 nm incidence wavelength



(b) Local electromagnetic field distribution of NPG for 633 nm incidence wavelength

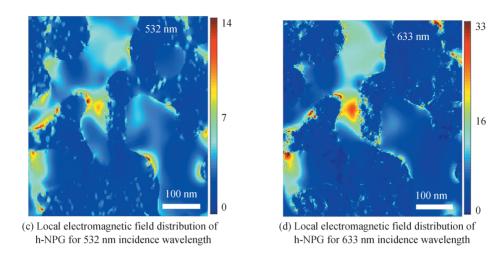


图2 不同激发波长下,FDTD模拟单级与分级纳米多孔金结构的局域电磁场分布

Fig.2 FDTD simulations of local electromagnetic field distribution in NPG and h-NPG with different incidence wavelength

量小尺度的沟壑、尖端和小孔结构,由于电磁场尖端效应和电磁耦合效应,大量强电磁场热点分布在分级纳米多孔金韧带表面、边缘、尖端和内部孔隙区域(图 2(c)和图 2(d))。在不同激发波长下,分级纳米多孔金结构均表现出强于单级纳米多孔金结构的电磁场。

为了进一步研究这种分级纳米多孔结构对不同金属局域电磁场的影响,选取与金的介电常数不同的铜进行类似仿真。图 3(a)和图 3(b)分别展示了 532 nm 和 633 nm 激发波长下单级纳米多孔铜的表面电磁场分布,图 3(c)和图 3(d)为与之对应的分级纳米多孔铜结构的仿真结果。以图 3(b)和图 3(d)为例,通过计算高

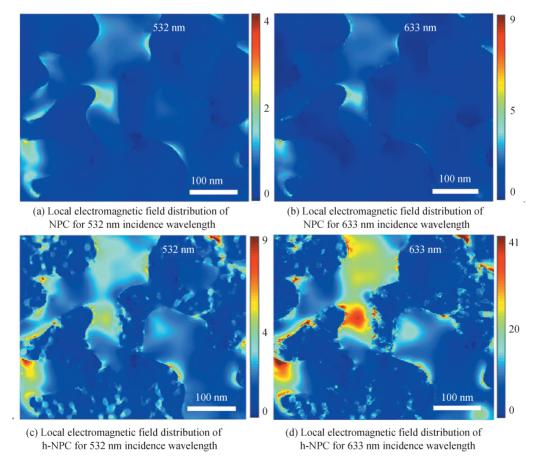


图 3 不同入射波长下,FDTD模拟单级与分级纳米多孔铜结构的局域电磁场分布 Fig. 3 FDTD simulations of local electromagnetic field distribution in NPC and h-NPC with different incidence wavelength

增强位点(本例中以 $|E/E_o|$ >4为高增强位点)与总增强位点比值,对比单级纳米多孔铜结构和分级纳米多孔铜结构中相对较强局域电磁场的分布占比 $^{[26]}$ 。单级纳米多孔铜结构中 $|E/E_o|$ >4区域占比为 2.93%,而与之对应的分级纳米多孔铜结构中的占比则达到了 22.61%。此外,可以用局域电磁场强度来估算一下拉曼增强因子(Enhancement Factor, EF)中电磁场增强的贡献, EF通常定义为($|E/E_o|$) $^{4[27]}$ 。图 3(b)单级纳米多孔铜结构中 $|E/E_o|$ 最强点为 9,表明电磁场增强对总拉曼增强因子的贡献约为 6.5×10 3 ;分级纳米多孔铜结构(图 3(d))中最强点为 41,估算电磁场增强对总 EF的贡献超过 2.82×10 6 ,同时考虑强局域电磁场分布占比,次级介孔的引入可将增强因子提高约 2个数量级。

2.2 金基基底的表征与 SERS 特性分析

以 Au-Al合金为前驱体,通过控制脱合金程度,实验制得了单级和分级纳米多孔金基底,两者都具有开放的、双连续的、长度在纳米尺度上相互贯穿的韧带通道结构。图 4(a)为化学脱合金后制备的 NPG 的 SEM 图,从图中可以看到,NPG表面上的韧带尺寸大小约为 70~90 nm。图 4(b)~(d)为在一步脱合金得到 NPG 的基础上进行退火后,再二次脱合金所得 h-NPG 的 SEM 图。退火后 NPG 的金韧带会粗化,尺寸变大,当第二次脱合金 15 min后,在粗化的金韧带上会生成孔径 10 nm 左右的次级介孔(图 4(b));延长第二次脱合金时间至 30 min,此时得到的分级纳米多孔金结构与图 4(b)中类似,平均次级介孔孔径约为 20 nm(图 4(c));继续延长脱合金时间至 60 min,得到的分级纳米多孔金结构中的初级孔逐渐扩展,且金韧带上次级介孔孔径随之增大,直径达 35 nm 左右。

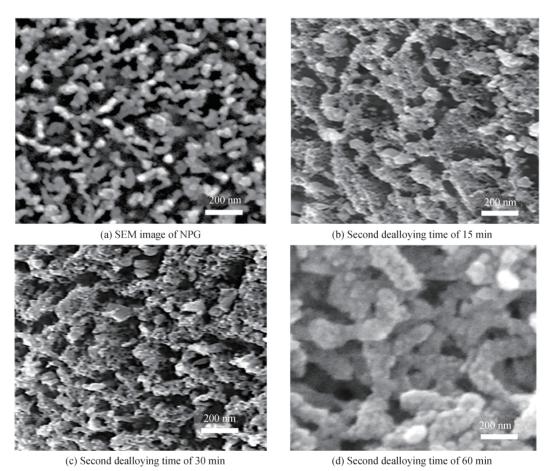


图 4 单级纳米多孔金与第二次不同脱合金时间形成的分级纳米多孔金的 SEM 图 Fig. 4 SEM images of NPG and h-NPG formed by the second different dealloying time

FDTD仿真结果表明,分级纳米多孔金属结构具有更好的电磁场增强性能,以CV分子和R6G分子作为探针分子,对分级纳米多孔金基底的实际SERS性能进行了检测,并与单级纳米多孔金基底进行了比较。图 5(a)和图 5(b)分别为 10⁻⁶ mol·L的 CV 分子和R6G 分子吸附在 NPG 和 h-NPG 基底上的 SERS 光谱,可

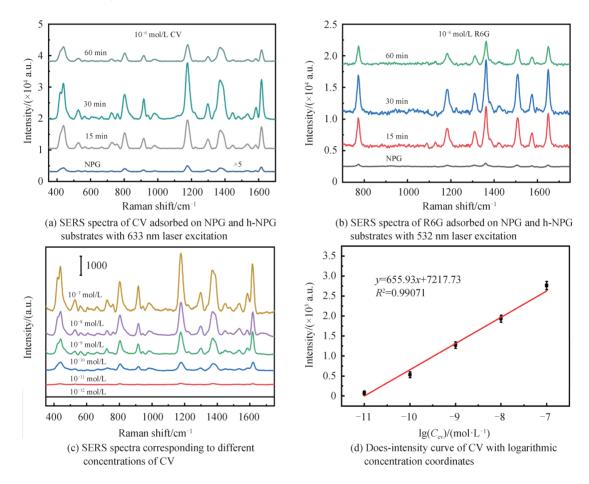


图 5 NPG和不同h-NPG基底上CV和R6G分子的SERS光谱,不同浓度CV的SERS光谱及对数坐标下的剂量-强度曲线 Fig. 5 SERS spectra of CV and R6G on NPG and h-NPG substrates, and SERS spectra corresponding to different concentrations of CV and dose-intensity curve in logarithmic coordinates

图 6(a)为 CV 分子 $(10^{-11} \text{ mol·} L^{-1})$ 在 h-NPG 基底上的 SERS 光谱和 CV 分子 $(10^{-3} \text{ mol·} L^{-1})$ 在平坦的硅片上获得的正常拉曼光谱,对比位于 1 1 79 cm^{-1} 处两者峰值,采用式(1) 计算 h-NPG 基底的 SERS 增强因子[28]

$$EF = (I_{SERS}/N_{SERS})/(I_{RS}/N_{RS})$$
(1)

式中, I_{SERS} 和 I_{RS} 分别表示 CV 分子的 SERS 特征峰和正常拉曼特征峰的积分强度, N_{RS} 与 N_{SERS} 分别表示激光照射光斑内硅片和 h-NPG 基底上对 RS和 SERS 信号有贡献的 CV 分子数。假设被探测的分子均匀地分布在基底上,由于样品进行 SERS和 RS测试时在同样的实验条件下进行,因此可以通过式(2)估算被检测分子的数量[19]为

$$N = (N_{\rm A}MV_{\rm solution}/S_{\rm sub})S_{\rm laser} \tag{2}$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数,M是 CV溶液的摩尔浓度, V_{solution} 是滴到基底上 CV溶液的体积, S_{sub} 是有效基底面积, S_{laser} 是激光光斑直径。由实验参数计算得到 h-NPG基底的拉曼增强因子约为 2.16×10^7 ,表明制备的分级纳米多孔金结构具有很强的 SERS 活性。图 6(b)给出了 h-NPG基底上随机选取 20个点进行 SERS 测量得到的 CV 分子位于 1 179 cm⁻¹处的拉曼峰强度,其相对偏差为 3.47%,表明 h-NPG基底具有优良的均匀性。

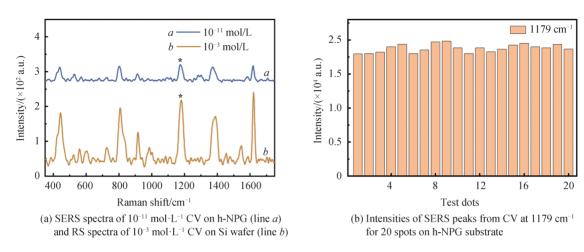


图 6 CV 的 SERS 光谱和拉曼光谱以及在 h-NPG 基底上 20 个点的 SERS 峰强度 Fig. 6 SERS and Raman spectra of CV and the intensities of SERS peaks for 20 spots on h-NPG substrate

2.3 铜基基底的表征与SERS特性分析

采用一步脱合金法分别制备了单级及分级纳米多孔铜基底,其纳米结构如图7所示。脱合金0.5 h后得

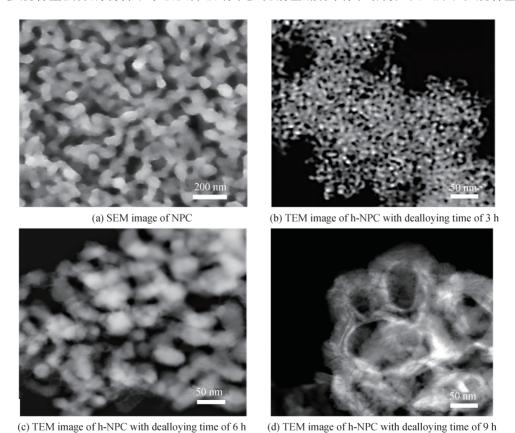


图 7 脱合金不同时间制备的单级纳米多孔铜与分级纳米多孔铜基底的 SEM 及 TEM 图 Fig. 7 SEM of NPC and TEM images of h-NPC prepared by dealloying at different times

到的 NPC 表面(图 7(a))呈现双连续多孔结构,平均孔径约 80~nm。图 $7(b)\sim(d)$ 分别是脱合金 3~h、6~h和 9~h后获得的 h-NPC 基底的 TEM图,可以看到,随着脱合金时间的增加,铜韧带上形成的次级介孔孔径也会变大。为研究制备的基底对 SERS 性能的影响,分别在 NPC 和 h-NPC 基底上滴加 $2~\mu$ L($10^{-6}~mol\cdot L^{-1}$)的 CV 和 R6G 进行 SERS 测量,结果如图 8~m示。结合图 8(a)和(b)可知,分级纳米多孔铜基底上测得的 CV 和 R6G 分子的 SERS 特征峰强度均高于单级纳米多孔铜基底,且随着次级介孔孔径的增大,SERS 信号强度先增强后减弱,脱合金 6~h后形成的 h-NPC 的 SERS 信号强度最优,后续实验选择这一基底进行研究。图 8(c)展示了对应不同浓度 CV 的 SERS 光谱,随着 CV 浓度的降低,位于 $1~179~cm^{-1}$ 处的特征峰强度逐渐降低,其对应的剂量强度曲线如图 8(d)所示,拟合方程为:y=603.44x+6~673.53,相关系数 R^2 =0.996~07,在 $10^{-11}~mol\cdot L^{-1}$ 。至 $10^{-7}~mol\cdot L^{-1}$ 检测范围内对 CV 分子的检测限达到 $0.87\times10^{-11}~mol\cdot L^{-1}$ 。

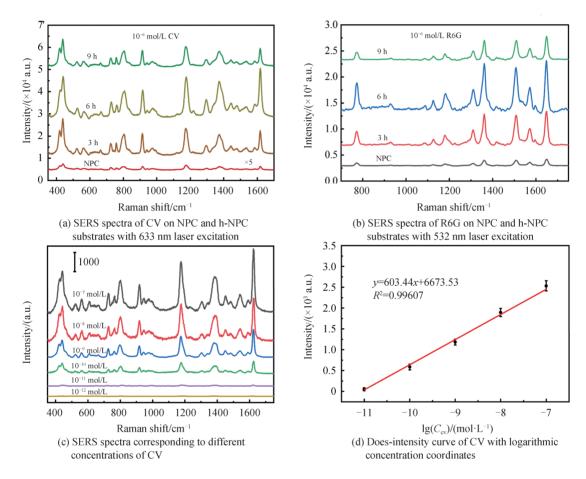
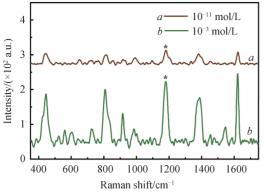
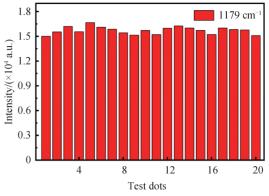


图 8 NPC 和各种 h-NPC 基底上 CV 与 R6G 分子的 SERS 光谱,不同浓度 CV 的 SERS 光谱及对数坐标下的剂量-强度曲线 Fig. 8 SERS spectra of CV and R6G on NPC and h-NPC substrates, and SERS spectra corresponding to different concentrations of CV and dose-intensity curve in logarithmic coordinates

进一步,结合不同浓度 CV 分子在 h-NPC 和硅片上的 SERS 光谱及正常拉曼光谱(图 9(a)),采取式(1) 并选择 CV 分子 1 179 cm⁻¹处的特征峰计算 h-NPC 基底 SERS 增强因子,得出分级纳米多孔铜基底的拉曼增强因子约为 2.03×10^7 ,远高于单级纳米多孔铜基底($\sim10^5$)。最后,在 h-NPC 基底上随机取 20 个测试点,测量得到 CV 在 1 179 cm⁻¹处的峰值(图 9(b)),计算出相对偏差为 2.82%,表明基底的均匀性良好。





(a) SERS spectra of 10^{-11} mol·L⁻¹ CV on h-NPC (line *a*) and RS spectra of 10^{-3} mol·L⁻¹ CV on Si wafer (line *b*)

(b) Intensities of SERS peaks from CV at 1179 cm⁻¹ for 20 spots on h-NPC substrate

图 9 CV的 SERS 光谱和拉曼光谱以及在 h-NPC 基底上 20 个点的 SERS 峰强度 Fig. 9 SERS and Raman spectra of CV and the intensities of SERS peaks for 20 spots on h-NPC substrate

3 结论

通过化学脱合金法在传统的单级纳米多孔金属结构的韧带上构建次级介孔,制备了一种三维嵌套网络状分级纳米多孔金属结构的复合基底,并对其 SERS 活性及增强机理进行了研究。FDTD 理论模拟结果表明,由于尖端效应及电磁耦合效应,次级介孔的引入使分级纳米多孔金属结构中富含高密度电磁"热点",能有效提高局域电磁场强度及分布密度。实验中分级纳米多孔金属基底相较于单级纳米多孔金属基底,SERS增强因子提高了两个数量级,对 CV 分子的检测极限低至 10^{-11} mol·L⁻¹。该研究结果为构建表面等离激元材料以及高性能 SERS 基底提供了一种新的途径。

参考文献

- [1] YILMAZ M, BABUR E, OZDEMIR M, et al. Nanostructured organic semiconductor films for molecular detection with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature Materials, 2017, 16(9): 918-924.
- [2] ZHANG Chao, LI Chonghui, YU Jing, et al. SERS activated platform with three-dimensional hot spots and tunable nanometer gap[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 163-171.
- [3] XIA Lixin, CHEN Maodu, ZHAO Xiuming, et al. Visualized method of chemical enhancement mechanism on SERS and TERS[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45(7): 533-540.
- [4] CAMDEN J P, DIERINGER J A, WANG Yingmin, et al. Probing the structure of single-molecule surface-enhanced raman scattering hot spots[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(38): 12616-12617.
- [5] IONESCU R E, AYBEKE E N, BOURILLOT E, et al. Fabrication of annealed gold nanostructures on pre-treated glow-discharge cleaned glasses and their used for Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) detection of adsorbed (Bio)molecules[J]. Sensors, 2017, 17(2): 236.
- [6] JEON T Y, KIM D J, PARK S G, et al. Nanostructured plasmonic substrates for use as SERS sensors [J]. Nano Convergence, 2016, 3(1): 1-20.
- [7] LIM D K, JEON K S, HWANG J H, et al. Highly uniform and reproducible surface-enhanced Raman scattering from DNA-tailorable nanoparticles with 1-nm interior gap[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(7): 452-460.
- [8] DING Songyuan, YI Jun, LI Jianfeng, et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(6): 1-16.
- [9] XU Shuyu, TANG Wengqiong, CHASE D B, et al. A highly sensitive, selective, and reproducible sers sensor for detection of trace metalloids in the environment[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(3): 1257–1264.
- [10] YANG Chen, CHEN Ying, LIU Dan, et al. Nanocavity-in-multiple nanogap plasmonic coupling effects from vertical sandwich-like Au@Al₂O₃@Au arrays for surface-enhanced raman scattering [J]. ACS Applied Materials&-Interfaces, 2018, 10(9): 8317-8323.
- [11] WANG Jiajia, JIA Zhenghong, LV Changwu. Enhanced Raman scattering in porous silicon grating [J]. Optics Express, 2018, 26(6): 6507-6518.
- [12] CHENG Ziqiang, SHI Haiquan, YU Ping, et al. Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array [J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(19): 197302. 程自强,石海泉,余萍,等.银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究[J].物理学报,2018,67(19): 197302.

- [13] WU Meimei, ZHANG Chao, ZHANG Can, et al. Surface enhanced Raman scattering characteristics of three-dimensional pyramid stereo composite substrate[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(5): 058103. 吴美梅,张超,张灿,等.三维金字塔立体复合基底表面增强拉曼散射特性[J]. 物理学报,2020, 69(5): 058103.
- [14] CECCHINI M P, WIENER A, TUREK V A, et al. Rapid ultrasensitive single particle surface-enhanced raman spectroscopy using metallic nanopores[J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4602-4609.
- [15] CHEN Luyang, YU Jinshan, FUJITA T, et al. Nanoporous copper with tunable nanoporosity for SERS applications [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(8): 1221–1226.
- [16] SEKER E, REED M L, BEGLEY M R. Nanoporous gold: fabrication, characterization, and applications[J]. Materials, 2009, 2(4): 2188–2215.
- [17] WITTSTOCK A, BIENER J, BAUMER M. Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(40): 12919–12930.
- [18] LANG Xinyou, GUAN P F, FUJITA T, et al. Characteristic length and temperature dependence of surface enhanced raman scattering of nanoporous gold[J]. The Journal of Physical Chemiscry C, 2009, 113(25): 10956–10961.
- [19] ZHANG Ling, LANG Xinyou, AKIHIKO H, et al. Wrinkled nanoporous gold films with ultrahigh surface-enhanced raman scattering enhancement[J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 4407-4413.
- [20] YANG Min, ZHANG Ling, CHEN Bin, et al. Silver nanoparticles decorated nanoporous gold for surface-enhanced Raman scattering[J]. Nanotechnology, 2017, 28(5): 055301.
- [21] QI Zhen, WEISSMULLER J. Hierarchical nested-network nanostructure by dealloying [J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 5948-5954.
- [22] SONG Ruirui, ZHANG Ling, ZHU Fan, et al. Hierarchical nanoporous copper fabricated by one-step dealloying toward ultrasensitive surface-enhanced raman sensing[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(16): 1800332.
- [23] PALIK E D. Handbook of optical constants of solids [M]. New York: Academic Press, 1985: 350.
- [24] ERLEBACHER J, AZIZ M J, KARMA A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying [J]. Nature, 2001, 410 (6827): 450-453.
- [25] ZHANG Ling, CHEN Luyang, LIU Hongwen, et al. Effect of residual silver on surface-enhanced raman scattering of dealloyed nanoporous gold[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(40): 19583-19587.
- [26] ZENG Zheng, LIU Yiyang, WEI Jianjun. Recent advances in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method for SERS and sensing applications[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 75: 162-173.
- [27] STILES P L, DIERINGER J A, SHAH N C, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2008, 1: 601-626.
- [28] LE RU E C, BLACKIE E, MEYER M, et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13794-13803.