

文章编号: 1005-5630(2022)03-0023-08

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.03.004

# 岛状纳米多孔金制备及其 SERS 特性研究

周俊杰, 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:** 表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering,SERS)技术将纳米结构材料和拉曼光谱相结合, 解决了传统拉曼散射技术灵敏度低的问题, 为痕量物质检测提供了新的技术手段。高 SERS 活性基底材料是将拉曼光谱应用到痕量物质检测中的关键。采用磁控溅射技术结合脱合金工艺在硅片上制备出岛状纳米多孔金 SERS 基底, 该基底的孔隙尺寸和金韧带宽度的比值远小于传统纳米多孔金, 有效地增强了金韧带之间的电磁耦合效应, 表现出更强的局域电磁场。该基底的检测极限可达约  $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且 SERS 光谱相对强度与浓度呈现出较好的线性关系, 动态响应范围可达 3 个数量级。同时该基底结构均匀、性能稳定, 制备工艺具有良好的可重复性。

**关键词:** 表面增强拉曼散射; 岛状纳米多孔金; 磁控溅射

**中图分类号:** TB 31 **文献标志码:** A

## Nanoporous gold island fabrication and SERS property investigation

ZHOU Junjie, ZHANG Ling

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

**Abstract:** Surface-enhanced Raman scattering (SERS), which combines nanostructured materials with Raman spectroscopy, solves the problem of low sensitivity of traditional Raman scattering technique and provides a new technical means for trace detection. High SERS active substrate is the key to the application of Raman spectroscopy for trace detection. The island nanoporous gold SERS substrate was prepared by dealloying precursor alloy films which sputtered on silicon wafer, and the obtained substrate possesses much smaller ratio between pore size and gold ligament size compared with traditional nanoporous gold, resulting in much stronger local electromagnetic field due to improved coupling effect between gold ligaments. The detection limit of the substrate can reach about  $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the relative intensity of SERS spectrum has a good linear relationship with

收稿日期: 2021-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC61875126、NSFC61675133)

作者简介: 周俊杰(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为 SERS 基底吸附性研究。

E-mail: 18551580899@163.com

通信作者: 张 玲(1981—), 女, 教授, 研究方向为表面等离子体增强光谱及检测研究。

E-mail: lzhang@usst.edu.cn

the concentration, and the dynamic range can reach 3 orders of magnitude. Meanwhile, with uniform structure the substrate exhibits stable performance, and the preparation process shows good repeatability.

**Keywords:** surface enhanced Raman scattering; island like nanoporous gold; magnetron sputtering technology

## 引 言

表面增强拉曼散射技术<sup>[1]</sup>由于具有检测灵敏度高和结果可重复等优点,被广泛用于环境检测、食品安全、医疗诊断等领域<sup>[2-4]</sup>。表面增强拉曼散射增强机理主要来源于两个方面:一方面是基底与待测分子之间的电荷转移或化学键合引起的化学增强;另一方面是局域表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)引起的电磁场增强,其中电磁场增强起主要作用<sup>[5]</sup>。近年来,从增强机理出发,制备具有高性能表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)效应的基底成为了研究热点。

随着技术的更新和科研工作者们不断努力,目前已经报道了多种优异的 SERS 基底及制备方法:电化学沉积和离子束刻蚀法制备金属/半导体复合 SERS 基底;水热法合成均相核壳结构的 SERS 基底;光刻技术制备单层银纳米颗粒阵列结构的 SERS 基底;离子注入改性传统 MOFs 材料制备 SERS 基底<sup>[6-9]</sup>。

在 SERS 基底的研究中,制备高均匀性、高稳定性且性能优良的 SERS 基底仍具有一定挑战性。金银铜等贵金属被广泛用于制备 SERS 基底,与银和铜相比较,金具有较高的化学稳定性、优良的生物相容性和易改性等优点<sup>[10-13]</sup>。近年来,纳米多孔金(nanoporous gold, NPG)因其独特的三维双连续网状结构引起了人们的广泛关注,并被应用做 SERS 基底材料,其 SERS 增强主要源自金韧带表面的局域电磁场及比邻韧带间的电磁耦合效应<sup>[14-16]</sup>。传统 NPG 具有良好的均匀性和稳定性,但受限于纳米结构的尺度,其增强因子(EF)相对较低,进而限制了它在超灵敏检测中的应用。因此,如何通过结构调整进一步提升多孔金属结构的 SERS 活性是将该类基底应

用于痕量检测的关键。

本文以单晶硅片作为衬底,利用磁控溅射技术依次在其表面溅射铬、金、金银合金三层薄膜,获得薄膜前驱体,并通过脱合金法溶解银原子,制备得到岛状纳米多孔金 SERS 基底,与普通的纳米多孔金基底相比较,该基底纳米孔隙尺寸和金韧带宽度的比值更小,在相邻金韧带的间隙处及岛状结构的边缘处均具有更高密度的 SERS “热点”<sup>[17-18]</sup>,因此,表现出优良的 SERS 增强特性。此外,采用磁控溅射技术结合脱合金法所得基底均匀性良好可长久保存,且制备方法稳定、可重复。

## 1 实验

实验流程如图 1 所示,首先将清洗过的单晶硅衬底放入磁控溅射设备,进行镀膜得到前驱体,然后对前驱体做脱合金处理获得 SERS 基底,最后在基底上滴加 R6G 溶液进行 SERS 光谱检测。

### 1.1 磁控溅射

以 2 inch (1 inch = 2.54 cm) 的单晶硅作为衬底,以纯铬、纯金、Au<sub>25</sub>Ag<sub>75</sub> 作为靶材,进行磁控溅射。首先用无水乙醇和丙酮清洗单晶硅片,先后超声清洗 5 min,取出硅片用氮气吹干。在磁控溅射前用砂纸对靶材的溅射面进行打磨,去除表面的氧化物,再按顺序用无水乙醇和去离子水进行清洗,取出用氮气吹干。考虑到衬底与金属的晶格常数与热膨胀系数等因素,为了防止在脱合金的过程中薄膜与单晶硅衬底之间产生脱落现象,先在硅片衬底上沉积铬膜和金膜作为中间层,增强结合力,再沉积金银合金制备薄膜前驱体<sup>[19-20]</sup>。磁控溅射在室温下进行,工作气体为氩气,工作压强为 1 Pa,溅射功率为 120 W,铬和金的磁控溅射时间均为 1 min、金银合金的

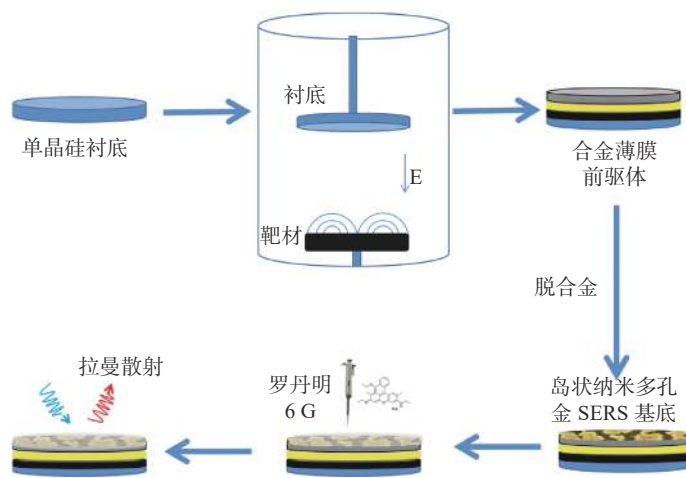


图1 实验流程

Fig.1 Experimental process

溅射时间为 1 min 和 5 min。

## 1.2 脱合金

脱合金法是一种高效、简便的制备纳米多孔金属的方法, 即从合金中选择性地溶解相对活泼的元素。纳米尺度下韧带网状结构具有明确的特征尺寸, 可以在几个纳米到几个微米之间调节<sup>[21]</sup>。通过此种方法制备传统的纳米多孔金属的结构为双连续韧带/孔道结构, 此结构提供的局域电场能够提高 SERS 信号强度, 因此脱合金法制备纳米多孔金属是一种较为理想的制备方法。

脱合金过程: 将大小为 20 mm×20 mm 的薄膜前驱体放入硝酸中, 室温下分别腐蚀 2, 5, 10, 30 和 120 min。腐蚀结束后取出 SERS 基底放入去离子水中浸泡 30 min, 取出基底更换去离子水, 再次浸泡, 此过程重复 3 次后将 SERS 基底放入去离子水中浸泡 12 h, 彻底清除残余的氢离子和硝酸根离子, 取出清洗干净的 SERS 基底, 用氮气吹干, 放入干燥柜中保存。

## 1.3 SERS 基底形貌的表征

SERS 基底的性能与其纳米结构相关, 使用场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)系统观察了不同制备参数下所得多孔金属的微观形貌。

## 1.4 SERS 光谱检测

以浓度为  $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> 罗丹明 6G(Rhodamine,

R6G)溶液作为探针分子, 将岛状纳米多孔金 SERS 基底浸没在 R6G 溶液中 2 h, 取出用去离子水清洗 10 s, 在空气中晾干后进行 SERS 光谱检测。激光功率密度为 1.40 W/cm<sup>2</sup>, 激光功率为 0.5 mW, 波长为 532 nm, 信号采集时间为 1 s。

## 1.5 实验药剂和设备清单

本文使用的高纯铬靶材、纯金靶材和金银合金靶材均购于中诺新材科技有限公司, 单晶硅购于苏州晶矽电子公司, 硝酸、罗丹明 6G、无水乙醇和丙酮均购于国药集团。场发射扫描电子显微镜型号为 Quanta FEG 250, 生产公司为 FEI。SERS 光谱检测设备为纳米光子拉曼光谱仪, 设备型号为 RAMANtouch, 生产公司为纳福通株式会社。高真空磁控溅射设备型号为 CF-SP01。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 岛状纳米多孔金的表面形貌

文中  $S$  代表磁控溅射时间,  $D$  代表脱合金时间, 单位均为 min, 例如  $S1$  表示磁控溅射 1 min 的薄膜前驱体,  $S1D2$  则表示磁控溅射时间为 1 min 的前驱体经过 2 min 的脱合金制备而得的基底。选用 120 W 作为溅射功率, 沉积原子既有足够的动能在单晶硅衬底表面进行扩散和重组排列, 又不会因为过高的能量造成缺陷, 如图 2 所示, 磁控溅射所得合金薄膜表面均匀, 且

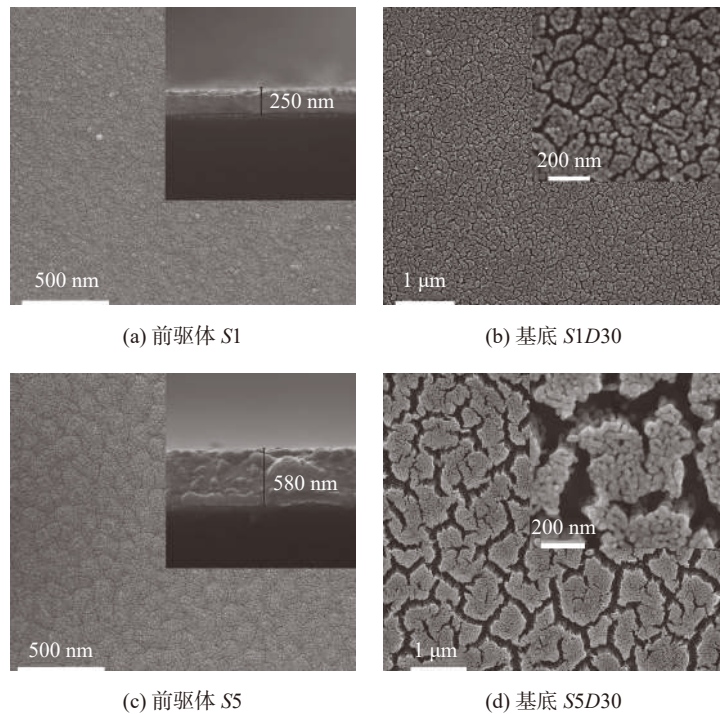


图 2 扫描电镜图

Fig. 2 SEM images

没有明显裂纹和缺陷, 致密性良好。薄膜表面由小颗粒构成, 这是因为磁控溅射产生的热效应很低, 在薄膜生长过程中, 单晶硅衬底的温度越低, 沉积到其表面的吸附原子迁移率越低, 因此图 2 中的这些颗粒是低迁移率条件下随机弹道聚集过程的自然结果<sup>[22]</sup>。磁控溅射 1min(S1)所得合金薄膜厚度为 250 nm(见图 2(a)), 溅射时间延长到 5min(S5)所得合金薄膜厚度为 580 nm(见图 2(c))。

在脱合金过程中, 使薄膜产生岛状结构的主要原因有两点: 一是薄膜存在残余应力; 二是脱合金过程中产生的附加应力。磁控溅射时间与薄膜厚度呈正比关系, 薄膜的残余应力与薄膜厚度相关, 通过控制磁控溅射的时间以及脱合金的时间来调控岛状纳米多孔金的结构。由于薄膜具有一定厚度, 残余应力使薄膜在剧烈的脱合金过程中产生裂纹, 同时因为单晶硅衬底在此过程中没有收缩, 薄膜的体积在不断的减小, 从而形成了岛状结构, 此种收缩效应也导致孔隙尺寸小于金韧带宽度<sup>[23-25]</sup>。这种结构具有 3 个要素: 第一, 随着银原子在脱合金过程中被溶解, 金原子自组装, 逐渐形成散列分布在硅衬底上的金团簇、金

颗粒; 第二, 有连续的裂缝隔开不同的金团簇、金颗粒, 使之成为孤立的岛屿; 第三, 金团簇由金韧带组成。从扫描电子显微镜的图像中可以看出, 这些金团簇具有纳米多孔金的双连续金韧带/孔道结构<sup>[26]</sup>, 综上所述, 通过该实验制备得到的岛状纳米多孔金 SERS 基底具有两种结构层次, 主结构为“岛屿”, 次结构为纳米多孔金。

如图 2(b)和 2(d)所示, 不同厚度的薄膜前驱体在相同的腐蚀条件下制备得到的岛状纳米多孔金形貌不尽相同。在脱合金的过程中, 由于应力的作用, 整片薄膜分裂成多块“岛屿”, 随着磁控溅射时间的增加, 薄膜厚度同步增加, 孤立的“岛屿”之间的间距明显变宽, 孤立“岛屿”的面积也呈增加趋势, 而金韧带直径几乎一致。岛状纳米多孔金 SERS 基底上的“岛屿”具有两种结构特征: 第一种“岛屿”由金韧带团簇组成; 第二种“岛屿”由金韧带团簇和金颗粒组成, 此结构在脱合金时间为 120 min 时出现。

## 2.2 岛状纳米多孔金的 SERS 性能研究

将 S1 和 S5 的薄膜前驱体进行不同时间段的脱合金处理, 制备得到表面形貌不尽相同的岛状



纳米多孔金 SERS 基底, 并探究基底的 SERS 性能。图 3(a)、(b)为溅射时间分别为 1 min 和 5 min 的薄膜前驱体经过 2, 5, 10, 30 和 120 min 脱合金制备得到的基底的 SERS 光谱图。图 3(c)为 S1D10 和 S5D30 在不同峰位下的 SERS 光谱的对比图。如图 3(a)和 3(b)所示, 两种厚度的薄膜前驱体均在脱合金时间为 2 min 时出现最强的 SERS 信号, 此时岛状纳米多孔金 SERS 基底的特征均为金韧带团簇, 且基底上残留的少量银原子对 SERS 性能也具有增强作用<sup>[27]</sup>。S1 的前驱体, 当脱合金时间在 5 min 以上时, 经过 10 min 脱合金制备得到的 SERS 基底信号最强, 此时基底的结构特征为由金韧带团簇组成的“岛屿”。S5 的前驱体, 当脱合金时间在 5 min 以上时, 经过 30 min 脱合金制备得到的 SERS 基底信号最强, 此时 S5D30 结构特征为金韧带团簇组成的

“岛屿”, 它与脱合金时间为 10 min 的基底相比, 在相同的面积下具有更多的金团簇“岛屿”, 且具有更小的纳米孔隙, 纳米孔隙与金韧带直径之比远小于后者, S5D30 与脱合金时间为 120 min 的基底相比具有更小尺寸的纳米孔隙。取上述基底做纵向比较, 考虑基底的时效性, 排除残留少量银原子的基底, 具有良好 SERS 性能的基底结构均为金韧带“岛屿”团簇。取 S1 和 S5 制备而得的 SERS 综合性能最好的基底, S1D10 和 S5D30 做横向对比, 由图 3(c)可知, S5D30 的 SERS 效应更强, 其结构具有更大面积的金团簇且具有更小的纳米孔隙, 纳米孔隙与金韧带直径之比远小与 S1D10, 与金韧带直径之比远小与 S1D10, 此结构金韧带间隙和“岛屿”边缘处存在大量“热点”。

岛状纳米多孔金上“岛屿”间的宽度不仅和

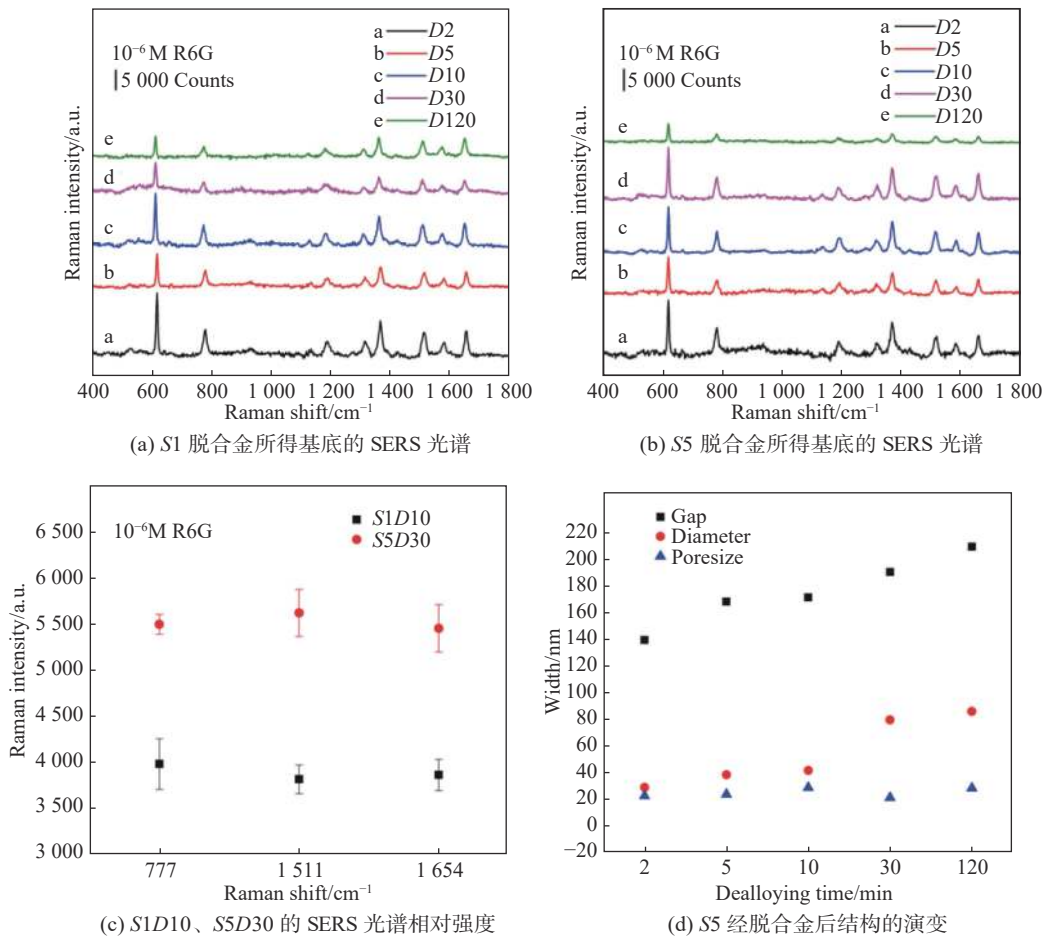


图 3 岛状纳米多孔金的 SERS 性能

Fig. 3 SERS performance of island nanoporous gold

薄膜前驱体的厚度相关,也与脱合金时间相关,脱合金时间越长,“岛屿”的间距越宽,此外岛状纳米多孔金的金韧带直径与脱合金时间也呈正相关的关系。值得注意的是,不同厚度的薄膜前驱体经过 30 min 以内脱合金处理,即自由刻蚀下得到的纳米多孔金的几何结构几乎一样,都为双连续孔道/金韧带组成的岛状结构,且都具有优秀的 SERS 效应。用此种方法制备的岛状纳米多孔金 SERS 基底具有很高的重复性<sup>[28-29]</sup>。如图 3(d)所示, Gap 表示“岛屿”之间宽度, Diameter 表示金韧带直径的宽度, Poresize 表示金韧带之间孔隙大小。在脱合金处理 10 min 以内的 SERS 基底,随着脱合金时间的增加,金韧带之间孔隙逐渐变大,金韧带直径的宽度也随着脱合金时间的增加而逐渐变宽,尽管孔隙尺寸和金韧带直径宽度同步增加,但是孔隙尺寸与金韧带宽度的比

值始终小于 1。当脱合金时间从 10 min 提高到 30 min 后,由于金韧带的直径在增加,同时“岛屿”会在脱合金过程中逐渐收缩,所以 30 min 时 SERS 基底上金韧带孔隙尺寸反而小于 10 min 时 SERS 基底上金韧带的孔隙尺寸,此时基底的 SERS 性能最佳。SERS 基底的纳米孔隙尺寸和金韧带直径的比值越小,由于电磁场耦合效应增强,具有更多的“热点”区域,表现出更好的 SERS 效应<sup>[20]</sup>。

作为 SERS 基底,均匀性、稳定性以及检测灵敏度都很重要,以 580 nm 厚的合金膜(S5)为前驱体,控制脱合金时间制备了多批次岛状纳米多孔金,并对其 SERS 特性进行了追踪测试。如图 4(a)所示,岛状纳米多孔金 SERS 基底的检测极限为  $10^{-10}$  mol·L<sup>-1</sup>,该基底具有良好的 SERS 性能。如图 4(b)所示,R6G 溶液的物质的量浓

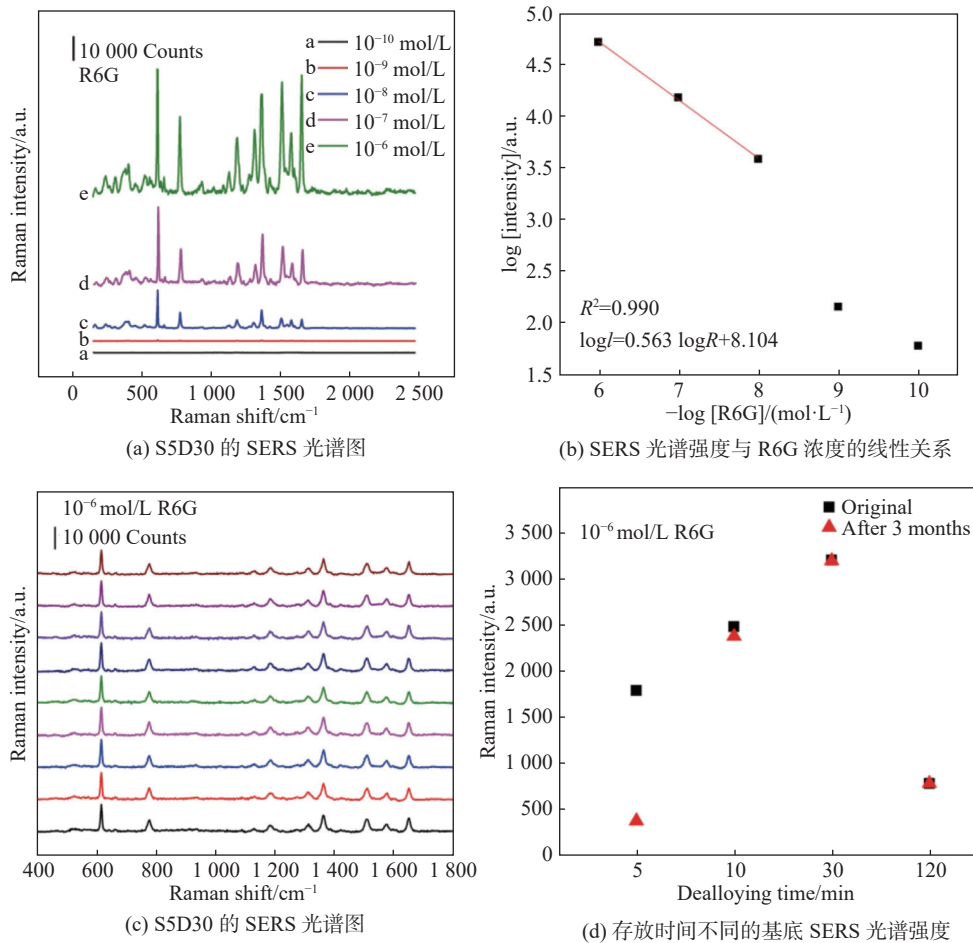


图 4 岛状纳米多孔金的 SERS 性能

Fig. 4 SERS properties of island like nanoporous gold

度位于  $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内时, 拉曼强度  $I$  与罗丹明 6G 浓度  $R$  之间的关系可以表达为  $\log I = 0.563 \log R + 8.104$ , 具有优异的线性关系。图 4(c) 为 SERS 信号最强的基底上不同点位的光谱图, 在 SERS 基底上随机取 9 个点, 进行 SERS 测试, SERS 信号强度并无太大差别, 具有很高得一致性, 该基底表现出较好的均匀性。图 4(d) 为前驱体 S5 经过不同脱合金时段制备得到的 SERS 基底, 在恒温恒湿的条件下保存 3 个月 SERS 性能的对比, S5D5 基底上残余的银原子被氧化后 SERS 信号强度大幅度下降, 而脱合金时间大于 10 min 的基底, 几乎不含有银原子, 其 SERS 性能在存放 3 个月后仍然表现出良好的一致性。

### 3 结论

本文采用磁控溅射技术结合脱合金法制备了性能良好、均匀性和时效性优异的岛状纳米多孔金 SERS 基底, 通过调控磁控溅射时间和脱合金时间对基底进行了进一步性能优化。“岛屿”具有为双连续金韧带/孔道结构的基底性能普遍优于“岛屿”由金颗粒和金韧带共同构成的基底。在此基础上, 增加单位面积岛屿的数量, 减小纳米孔隙与金韧带之间的比值可进一步提高基底的 SERS 增强特性。同时, 该结构基底的 SERS 信号强度的标准差很小, 不同峰位下均小于 4%, 且控制银的残留量, 基底可在干燥环境下长时间保存。本文采用的工艺稳定可重复, 为制备大面积高性能 SERS 基底提供了方法。

#### 参考文献:

- [1] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J, et al. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163 – 166.
- [2] SANIEL M B B, LIM L H V, LAMORENA R B. An initial study on the feasibility of using rudimentary SERS in quick chemical assessment of ambient aerosols[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(48): 14082 – 14090.
- [3] GANESH S, VENKATAKRISHNAN K, TAN B. Detecting the origin of cancer-mobile quantum probe for single cancer stem cell detection[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(9): 1907572.
- [4] LU S C, YOU T T, YANG N, et al. Flexible SERS substrate based on Ag nanodendrite-coated carbon fiber cloth: simultaneous detection for multiple pesticides in liquid droplet[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(5): 1159 – 1167.
- [5] LE RU E C, BLACKIE E, MEYER M, et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794 – 13803.
- [6] DING L, LI Y, CHU H B, et al. Creation of cadmium sulfide nanostructures using AFM dip-pen nanolithography[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(47): 22337 – 22340.
- [7] WEN S P, MIAO X R, FAN G C, et al. Aptamer-conjugated Au Nanocage/SiO<sub>2</sub> core-shell bifunctional nanoprobes with high stability and biocompatibility for cellular SERS Imaging and near-Infrared photothermal therapy[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(2): 301 – 308.
- [8] WANG Q, ZHANG C L, GONG T C, et al. Large-scale diamond silver nanoparticle arrays as uniform and sensitive SERS substrates fabricated by surface Plasmon lithography technology[J]. *Optics Communications*, 2019, 444: 56 – 62.
- [9] LIU L H, CUI S H, FU T Z, et al. Effect of concentration on the position of fluorescence peak based on black-silicon SERS substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 337 – 343.
- [10] ZEMAN E J, SCHATZ G C. An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(3): 634 – 643.
- [11] SONG R R, ZHANG L, ZHU F, et al. Hierarchical nanoporous copper fabricated by one-step dealloying toward ultrasensitive surface-enhanced Raman sensing[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(16): 1800332.
- [12] ZHANG L, CHEN L Y, LIU H W, 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.
- [13] LEE P C, MEISEL D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(17): 3391 –

- 3395.
- [14] DING Y, CHEN M W. Nanoporous metals for catalytic and optical applications[J]. *MRS Bulletin*, 2009, 34(8): 569 – 576.
- [15] ZHAO F S, ZENG J B, ARNOB M M P, et al. Monolithic NPG nanoparticles with large surface area, tunable plasmonics, and high-density internal hot-spots[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 8199 – 8207.
- [16] XUE Y P, SCAGLIONE F, RIZZI P, et al. Improving the chemical de-alloying of amorphous Au alloys[J]. *Corrosion Science*, 2017, 127: 141 – 146.
- [17] LANG X Y, CHEN L Y, GUAN P F, et al. Geometric effect on surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: improving Raman scattering by tailoring ligament and nanopore ratios[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(21): 213109.
- [18] HUANG J L, HE Z B, HE X S, et al. Island-like nanoporous gold: smaller island generates stronger surface-enhanced Raman scattering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28902 – 28910.
- [19] RAVEH A, MARTINU L, HAWTHORNE H M, et al. Mechanical and tribological properties of dual-frequency plasma-deposited diamond-like carbon[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1993, 58(1): 45 – 55.
- [20] VOEVODIN A A, REBHOLZ C, SCHNEIDER J M, et al. Wear resistant composite coatings deposited by electron enhanced closed field unbalanced magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 73(3): 185 – 197.
- [21] WEISSMÜLLER J, SIERADZKI K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior[J]. *MRS Bulletin*, 2018, 43(1): 14 – 19.
- [22] MESSIER R, VENUGOPAL V C, SUNAL P D. Origin and evolution of sculptured thin films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2000, 18(4): 1538 – 1545.
- [23] CHAUVIN A, HORAK L, DUVERGER-NÉDELLEC E, et al. Effect of the substrate temperature during gold-copper alloys thin film deposition by magnetron co-sputtering on the dealloying process[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 383: 125220.
- [24] CHAUVIN A, STEPHANT N, DU K, et al. Large-scale fabrication of porous gold nanowires via laser interference lithography and dealloying of gold-silver nano-alloys[J]. *Micromachines*, 2017, 8(6): 168.
- [25] XING L Y, LU N, LI X J, et al. Primary and secondary dealloying of Au(Pt)-Ag: structural and compositional evolutions, and volume shrinkage[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(12): C517 – C526.
- [26] ERLEBACHER J, SESHADRI R. Hard materials with tunable porosity[J]. *MRS Bulletin*, 2009, 34(8): 561 – 568.
- [27] ZHANG M, ZHANG L, CHEN B, et al. Silver nanoparticles decorated nanoporous gold for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(5): 055301.
- [28] ERLEBACHER J, AZIZ M J, KARMA A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying[J]. *Nature*, 2001, 410(6827): 450 – 453.
- [29] FUJITA T, QIAN L H, INOKE K, et al. Three-dimensional morphology of nanoporous gold[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(25): 251902.

(编辑: 张 磊)