

玻璃基底上纳米银粒子的原位生长及其表面增强拉曼散射活性

易早^{1,2}, 李恺¹, 韩尚君¹, 牛高¹, 易有根², 陈善俊^{1,3}, 罗江山¹, 唐永建^{1,3}

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 绵阳 621900;
2. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083; 3. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 利用预处理-化学沉积法在玻璃基底表面原位生长形貌各异的纳米银粒子, 获得高活性的表面增强拉曼散射(SERS)基底。采用 SEM、XRD 和 UV 等测试手段对样品进行分析和表征, 并考察纳米银粒子的形貌对其薄膜基底表面增强拉曼散射活性的影响。结果表明: 随着反应液中硝酸银与乙二胺的摩尔比以及反应温度的改变, 纳米银粒子的形貌发生变化。当反应温度为 30 °C、硝酸银与乙二胺的摩尔比为 1:5 时, 制备出的由纳米银薄片组成的薄膜具有最强的紫外吸收光谱红移, 可红移至 800 nm; 并且以此条件得到的表面增强拉曼散射活性基底具有最强的表面增强拉曼散射信号, 拉曼增强因子达到 258.4。

关键词: 表面增强拉曼散射基底; 化学沉积; 银纳米粒子; 拉曼增强因子

中图分类号: TG146

文献标志码: A

In-situ growth of silver nanoparticle on glass substrates and its surface-enhanced Raman scattering

YI Zao^{1,2}, LI Kai¹, HAN Shang-jun¹, NIU Gao¹, YI You-gen², CHEN Shan-jun^{1,3}, LUO Jiang-shan¹, TANG Yong-jian^{1,3}

(1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. School of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A novel solid substrate with high surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity was fabricated through in-situ growth of silver particles with variant morphology on glass substrates by pretreatment electroless. The effect of surface morphology of thin films of silver nanoparticles on the SERS activity of the substrate was studied by SEM, XRD and UV-Vis spectroscopy. The results show that the morphology of silver nanoparticles changes with the change of the molar ratio of AgNO₃ and ethylenediamine in reaction solution and the reaction temperature. The film containing nano flake of silver has the strongest UV absorption spectra at 800 nm with red-shift when the reaction temperature is 30 °C and the molar ratio of AgNO₃ to ethylenediamine is 1:5. The strongest SERS signal of SERS-active substrate is obtained under the same condition, and the Raman enhancement factor reaches 258.4.

Key words: surface-enhanced Raman scattering; electroless deposition; silver nano particle; Raman enhancement factor

表面增强拉曼光谱(SERS)是研究分子在金属表面吸附的有力工具, 它能提供大量的振动光谱信息, 可用来确定吸附分子的种类、吸附状态和取向等。同时, 巨大的增强因子使其具有亚单分子层的检测灵敏

度。在一些纳米银粒子的表面上, 某些分子的 SERS 信号灵敏度可与荧光光谱媲美, 甚至超过荧光光谱。通常情况下荧光峰峰的宽度比拉曼谱峰宽 10~100 倍, 因而, 其光谱选择性要大大优于荧光光谱。这无疑为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10804101); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB815102); 等离子体物理国防科技重点实验室基金资助项目(9140C6805020806)

收稿日期: 2009-11-27; 修订日期: 2010-03-22

通信作者: 唐永建, 教授; E-mail: myyz1984@yahoo.cn

SERS 在生物分子的结构和构象、分子界面行为和性质、分子与标记金属微粒表面的相互作用奠定了良好的基础^[1-3]。

拉曼信号的增大主要是由于入射激发光与粗糙金属表面电子相互作用,形成表面等离子激发,导致金属表面电磁场增强(物理增强);其次,是由于所谓的电荷转移增强(化学增强),即金属表面电子和吸附分子间电子相互转移。其中,电场增强效应起决定性作用,因此,表面增强拉曼效应必须以表面粗糙的金属为基底。从实际应用的角度出发,为了将 SERS 作为一种常规、在线的分析工具,一个理想的 SERS 基底应该具有增强能力巨大、稳定、易于制备以及 SERS 信号重现性好等优点,因此,关于 SERS 基底的制备研究一直是科学家们的一个重要的研究方向。目前,活性金属膜层的制备方法有多种,包括旋涂法^[4]、电化学法^[5]、真空蒸发沉积法^[6]、平版印刷法^[7]、自组装纳米金属胶体^[8]和原位化学还原法^[9]等。前几种方法依次需要旋涂机、电化学仪器、真空室和反应离子刻蚀配套等设备,而后 2 种方法的操作过程复杂且不易控制。为了克服以上不足,本文作者借鉴 YOSHIO 等^[10]以及 SABAHUDIN 等^[11]的方法,采用乙二胺为络合剂,并且借助其弱还原性在玻璃基底上制备出形貌各异的纳米银粒子。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:乙二胺(Ethylenediamine, en)、盐酸、硝酸银、二水合氯化亚锡、锡粒,所有药品均为分析纯,水为二次去离子水,基底为普通玻璃载玻片(切成 4 cm×1 cm 的长方形待用)。

仪器:XD-98 型 X 射线衍射仪,UV-3802 型紫外-可见分光光度计,Leica Cambridge S440 扫描电镜(SEM)。

1.2 SERS 活性基底的制备

将载玻片依次用洗衣粉水、乙醇和丙酮超声清洗 30 min,经纯水洗干净后,再经过 N₂ 吹干,置于由质量分数为 98% 的浓硫酸和 30% 的双氧水以 7:3 的体积比配制而成的 Piranha 洗液中,于 85 °C 煮沸 2 h,取出,充分水洗后吹干。将 6.85 g SnCl₂·2H₂O 加入 100 mL 6 mol/L 的盐酸溶液中配制成溶液,并加入 0.2 g 锡粒,防止 Sn²⁺氧化成 Sn⁴⁺。溶液搅拌 30 min 后陈化 12 h,将玻璃基片浸没敏化液中静止 2 h。室温下,取

新制备的 0.1 g/L 的 AgNO₃ 溶液 2 mL 加入到 100 mL 锥形瓶中,缓慢滴加 10 mL en 水溶液,之后用去离子水将反应液稀释至 100 mL。最后将敏化好的基片浸没于反应液中,静止反应 2 h,反应结束后,取出基片用去离子水清洗干净,干燥后真空保存。

1.3 SERS 活性测试

首先,将 5 μmol/L R6G 的甲醛溶液用微量移液枪取 1 μL 分别滴加在 6 种不同形貌的固体 SERS 基底上,等自然干燥后进行 SERS 活性探测,分析不同形貌纳米银粒子组成 SERS 基底活性的优劣,寻找最优的制备条件。SERS 用的共聚焦拉曼光谱仪为英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw-1000 型光谱仪,激发光源为空气制冷氦离子激发器(Spectra-Physics Model 163-C4260),激发波长为 514.5 nm,最大输出功率为 20 mW。测量时激发功率为 4.0 mW,积分时间均为 10 s,单次测量。在每个基片上取 5 点进行测量,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 反应机理分析

图 1 所示为玻璃基底上原位生长纳米银颗粒的过程示意图。玻璃基底表面一般带负电,通过静电吸附作用,Sn²⁺很容易吸附到基底表面。基底表面吸附的 Sn²⁺很容易发生如下的氧化还原反应:

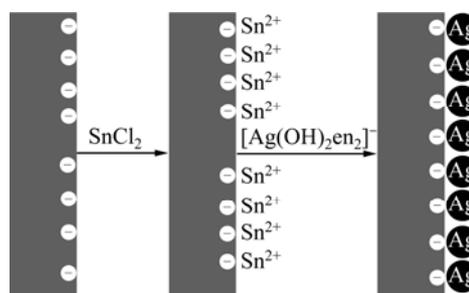
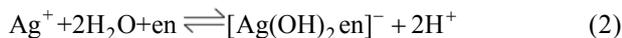


图 1 玻璃基底上原位生长银纳米颗粒的过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of in-situ growth of silver nanoparticle on glass substrate by electroless plating method

这样,银沉积在玻璃基底表面上形成一层均匀、细小的银颗粒。乙二胺在式(1)中作为一种络合剂,同时也作为一种较弱的还原剂,以小银颗粒为“成核点”,将 AgNO₃ 在小银颗粒上不断还原。在反应过程中,

Ag^+ 与 en 的络合和 Ag^+ 与氨的络合相似。当加入 en 之后, Ag^+ 以 $[\text{Ag}(\text{OH})_2\text{en}]^-$ 的形式存在, 反应如下:



en 与 AgNO_3 形成络合物可以调节氧化还原电位差 $\Delta\phi$, Ag^+ 以 $[\text{Ag}(\text{OH})_2\text{en}]^-$ 形式存在, 可以很好地控制反应速率, 使得反应稳定进行, 有利于粒子的均匀生长。

2.2 产物的形貌分析

在不同实验条件下制备不同形貌的 6 个样品以探明基底上不同形貌的纳米 Ag 颗粒对拉曼增强效应的影响, 具体制备条件如表 1 所列。

用 SEM 测得上述纳米 Ag 粒子薄膜形貌如图 2 所

示。从图 2 可以看出, 采用化学镀的方式, 通过改变实验条件, 可以制备出形貌不同的纳米结构的 Ag 薄膜。

表 1 样品的制备条件

Table 1 Preparation condition of samples

Sample	Reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	Molar ratio of AgNO_3 to en
a	30	1:1
b	30	1:3
c	30	1:5
d	30	1:7
e	30	1:9
f	60	1:5

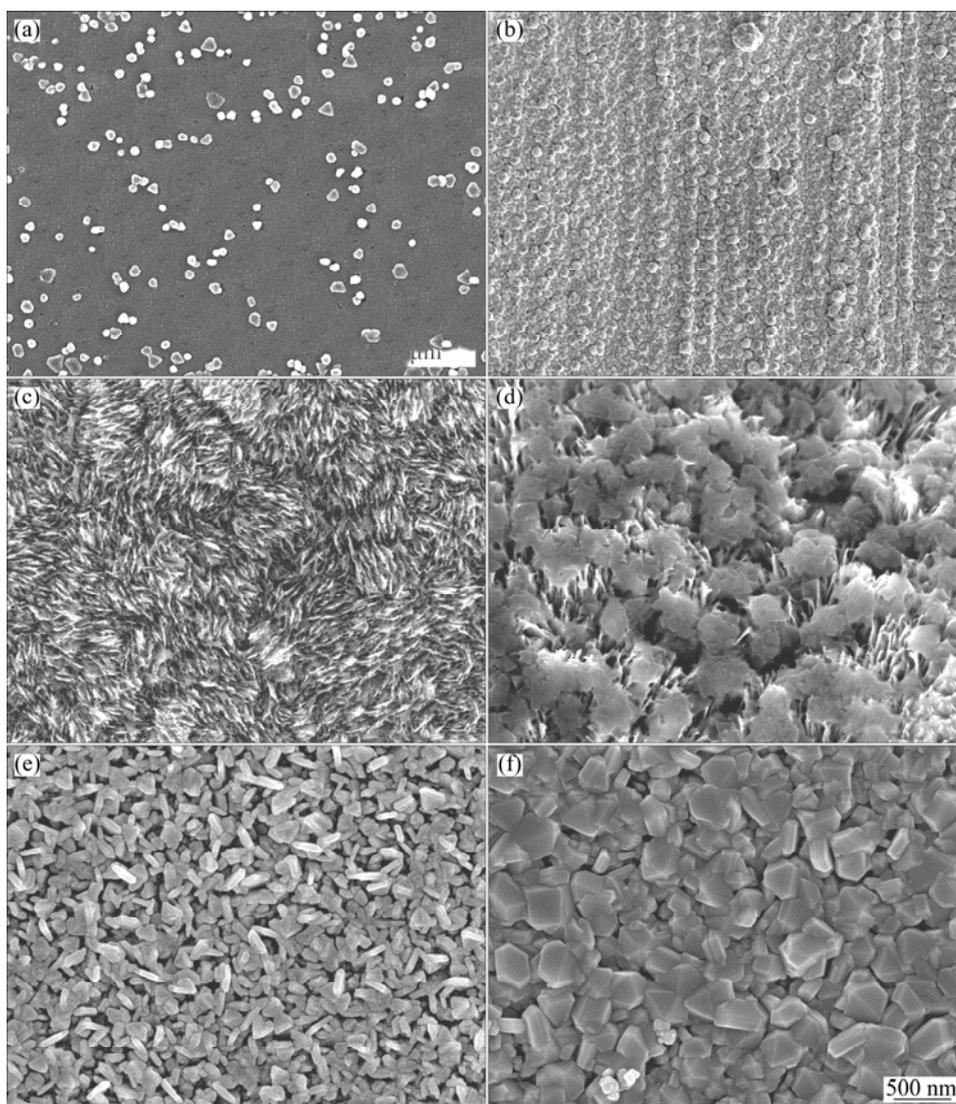


图 2 不同制备条件下样品的 SEM 像

Fig.2 SEM images of samples prepared under different preparation conditions: (a) Sample a; (b) Sample b; (c) Sample c; (d) Sample d; (e) Sample e; (f) Sample f

随着反应条件的改变, 纳米 Ag 薄膜呈现出不同的形貌: 球形 Ag 粒子, 平均粒径约为 100 nm, 在基底上单层排列, 排列非常紧密(见图 2(b)); 纳米 Ag 颗粒为薄片状, 薄片边长约为 500 nm, 厚度为 10 nm, 排列较紧密(见图 2(c)); 纳米 Ag 颗粒为薄片状, 但是存在大量团聚现象, 许多薄片粒子粘在一起(见图 2(d)); 纳米 Ag 颗粒为不规则粒子, 有片状、球状, 单层排列(见图 2(e)); 纳米 Ag 颗粒为不规则的多面体晶型结构(见图 2(f)). 图 2(f)与(c)对应的样品形貌有很大差异, 这是由于温度对产物形貌的影响主要作用在还原速度和晶型重整两个方面. 当温度过高时, 其反应进程会大大加快, 使得还原得到的银原子来不及在特定晶面吸附生长就团聚到一起形成较大的、不规则的多面体晶型的纳米颗粒.

2.3 产物的结构分析

根据 X 射线衍射理论, 对 X 射线衍射峰进行多重峰分离, 并对分离出的衍射峰进行线性分析, 把由仪器因素引起的几何宽化和由尺寸和微观应变等物理因素引起的物理宽化分开, 最后扣除几何宽化, 对衍射线性函数进行 Warren-Averbach 傅里叶变换, 求得样品的晶粒尺寸. 图 3 所示为样品的 X 射线衍射谱. 在 XRD 谱中出现了 4 个衍射峰, 与衍射卡片组(PDF—040836)的数据进行比较, 衍射线的 4 个衍射峰均为 Ag 的特征峰, 共有 4 个晶面, 对应的晶面指数由里到外依次为(111)、(200)、(220)、(311), 为面心立方结构. 由图 3 可见, 5 条谱线的峰位和峰形基本一致, 根据上述理论以及已有的数据, 计算出样品的平均晶粒尺寸分别为 3.75 nm(b), 3.74 nm(c), 3.75 nm(d), 3.76 nm(e)和 3.77 nm(f), 得到的晶粒尺寸基本一致. 该曲线衍射峰相当尖锐, 表明产品结晶性能良好^[12].

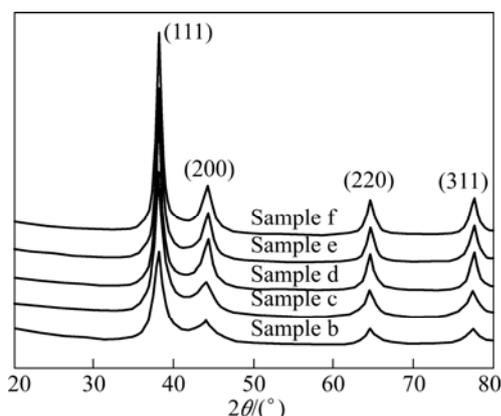


图 3 样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of samples

2.4 产物的紫外-可见吸收光谱分析

金属纳米粒子在紫外可见区的吸附带或者吸附区, 是由价带电子与电磁场的相互作用产生的连续振动, 即表面等离子体共振(Surface plasmons resonance, SPR)而产生的. 这是小粒子尺寸效应的表现, 吸收峰的位置和形状与粒子大小、形状和团聚状态有关^[13]. 图 4 所示为样品的紫外吸收光谱图. 金属纳米粒子的表面等离子体共振吸收由粒子表面导带电子受外光电场驱动发生集体振荡所致, 吸收峰位受粒子形貌和尺度、周围介质的介电常数、粒子表面偶联分子的性质、粒子间的聚集程度等因素的影响. 5 个样品均在 430~450 nm 区间有一个缓和的肩峰, 这是基底上不规则状的银纳米粒子产生的 SPR 特征吸收峰. 各基底均在更长波长处出现一个强而宽的吸收峰, 样品 b 和 d 的谱线由于该峰与球形纳米银粒子的 SPR 峰较接近, 故区分不明显. 在样品 d、e 和 c 的谱线中由于出现片状银纳米结构, 其紫外吸收峰在近红外区域产生强的吸收. 随着银纳米片的变薄, 其红移程度加强(见样品 e 和 c 的谱线), 机理类似于三角形银纳米片引起红移的增强^[14]. 当样品主要为片状银纳米结构时, 紫外吸收峰红移最为明显, 可达 800 nm(见样品 c 的谱线). 当纳米薄片部分出现团聚并且粘附在一起时, SPR 峰出现蓝移. 具体 SPR 峰位移动情况可见图 4 中箭头方向. 这些均可从 SEM 像得到验证.

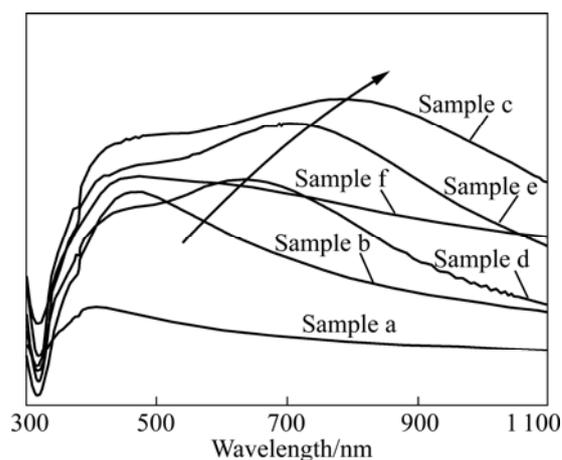


图 4 样品的紫外光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of samples

2.5 SERS 活性

实验时, 在样品 c 的表面和玻璃基底上分别滴一滴(5 μ L)浓度为 5 μ mol/L 的 R6G 甲醇溶液, 溶剂蒸发后, 在 2 个基底表面形成了直径为 20 mm 左右、大小基本一致的 R6G 薄膜. 假设在 20 mm 直径范围内分

子是均匀分布的, 通过计算, 可以得到 R6G 分子在这一区域内的密度为 $6.38 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 因此, 每个分子所占的面积为 877 \AA^2 。GUPTA 和 WEIMER^[15]用半经验分子轨道模型(Semi-empirical molecular orbital model)对 R6G 分子的结构进行优化, 得到每个 R6G 分子在表面上所能占有的最大面积为 222 \AA^2 。所以, 在这个实验中, R6G 分子在 2 种基底表面的覆盖度约为 25%, 是亚单层膜。然后, 用同一台拉曼光谱仪分别测纳米粒子表面的 R6G 的 SERRS 谱和玻璃基底上 R6G 的荧光光谱(见图 5)。在图 5(a)中, 荧光信号在 1361 cm^{-1} 处的强度为 1 213 cps, 而在经过基线校正除去荧光背景的 R6G 的 SERRS 谱图中, 相应位置的谱峰强度约为 200 cps, 即拉曼信号约为荧光信号强度的 20%。NIE 和 EMORY^[16]对 R6G 分子在 514.5 nm 激发波长下的荧光截面进行了计算, 得到的数值为 $2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, 而其拉曼信号的散射截面为荧光截面的 20 % 即 $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 在没有增强的情况下, R6G 的拉曼散射截面为 10^{-30} cm^2 , 所以, 在 514.5 nm 激发波长下纳米粒子对 R6G 的增强能力为 10^{13} , 除去共振的影响(大概在 $10^{4[16]}$), 这种纳米粒子实际的增强能力约为 10^9 。

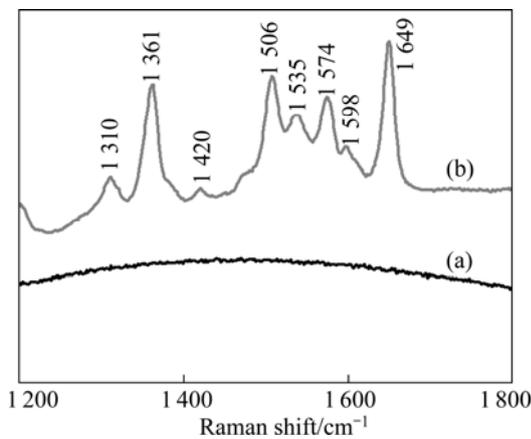


图 5 R6G 分子在玻璃基底上的荧光光谱以及 R6G 分子在样品 c 上的拉曼光谱

Fig.5 Fluorescence spectrum of R6G on glass substrates (a) and Raman spectrum of R6G on sample c (b)

分别用上述样品作为 SERS 的衬底材料, 采用 $5 \mu\text{mol/L}$ 的罗丹明 6G 为探针分子, 得到罗丹明 6G 的增强 Raman 散射信号, 并将 $5 \mu\text{mol/L}$ 的罗丹明 6G 直接滴加到普通玻璃上的 Raman 信号作为对比, 如图 6 所示。从图 6 可以清晰地看出: 将被稀释的探针罗丹明 6G 滴在玻璃基片上时, 其 Raman 散射信号强度很弱, 几乎没有峰值; 在基底上获得了高信噪比的 R6G 的 SERS 光谱, 与苯环相关的一系列 C=C 双键伸缩

振动特征谱^[17](1310 、 1361 、 1506 、 1574 、 1649 cm^{-1}) 以及与苯环相关的内、面外变形振动特征谱 610 、 773 、 1186 cm^{-1} 均获得了明显增强。上述结果证实这些基底的 SERS 活性较高, 需要指出的是并不是以上 6 种基底都具有这样优良的 SERS 活性, 只有当基底表面的纳米银颗粒出现活性点位时才具有 SER 活性, 并且活性点位的数量对荧光猝灭的能力和拉曼增强效果也不同, 并呈现出一定的规律。对不同基底上 R6G 进行 SERS 比较测定, 每一基底各取 5 个不同位置进行 SERS 检测后取平均值, 得到不同形貌纳米银粒子组装基底的 SERS 活性特点。对照样品的 SEM 像有, 当基片表面的球形纳米银颗粒分布相对稀疏时, 基底表面粗糙度不够, 以致 SERS 效果不理想, 大部分位置的 SERS 活性较差, 仅在少许“热点”位置才测得 SERS, 且荧光背景高、信噪比差, SERS 活性点位分布表现出明显的不均匀性(见图 6(a))。当基片表面的球形颗粒排列紧密时, 基底表面粗糙度随之变大, SERS 活性增强(见图 6(b))。当基底表面纳米 Ag 颗粒为薄片状时(见图 2(c)), 表面各位置 SERS 活性较均一, 荧光较好地猝灭, 获得了最佳的表面拉曼增强效果。而当表面粒子依旧为薄片状, 但是存在大量团聚现象时, SERS 活性减弱, SERS 仅在一些“热点”处测得(见曲线图 6(d))。这是因为在该区域, 片状银颗粒的连续絮状分布将会致使该区域银颗粒分布过度致密, 膜粗糙度降低(见图 2(d))。当基片表面纳米 Ag 颗粒为不规则粒子时, 形貌同时存在片状和球状(见图 2(e)), SERS 活性介于球状与薄片状之间(见图 6(e))。当基片表面纳米 Ag 颗粒为不规则的多面体晶型结构, 且其粒径较大时(见图 2(f)), SERS 活性减弱, 如图 6(f)所示。

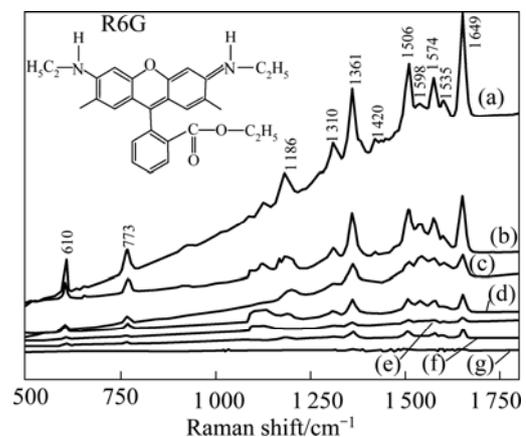


图 6 R6G 分子在样品以及玻璃基底上的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of R6G on samples and on glass substrate: (a) Sample c; (b) Sample e; (c) Sample d; (d) Sample f; (e) Sample b; (f) Sample a; (g) Glass substrate

要确定一种基底的增强能力,就必须计算出吸附在粒子表面上的分子吸附信号的表面增强因子。普遍的认识是物理增强和化学增强同时存在,只是对于不同分子,其在 SERS 中所占的比例不同。不管是从物理增强还是从化学增强考虑,对 SERS 有贡献的主要是吸附在银粒子表面的单分子层。因此,在实验中需要尽量保证吸附在基底表面的有机分子为单层膜的结构。现在普遍接受的方法是采用吸附分子的 SERS 信号与其荧光信号或与其常规拉曼信号的比值作为增强因子大小的衡量依据。这里采用的是前面一种方法,通过将 R6G 分子在活性基底上的拉曼散射截面与其在玻璃基底上测得的荧光散射截面进行比较即可得到增强因子^[18]。

SERS 的增强因子(Enhancement factor)定义为

$$e_{EF} = \frac{I_{\text{surf}}}{I_{\text{Raman}}} \times \frac{N_{\text{Raman}}}{N_{\text{surf}}} = \frac{I_{\text{surf}}}{I_{\text{Raman}}} \times \frac{MS_{\text{R6G}}}{S} \quad (3)$$

式中: I_{surf} 为吸附在基底上探针分子的特征峰的积分面积; I_{Raman} 为溶液中探针分子特征峰的积分面积; S 为样品上所有探针分子所占面积; S_{R6G} 为单个探针吸附分子所占的表面积; M 为探针分子总数量。增强因子越大,增强效应越强。

$$\frac{I_{\text{Raman}}}{I_{\text{flu}}} = \frac{\sigma_{\text{Raman}}}{\sigma_{\text{flu}}} = \frac{10^{-25}}{10^{-16}} = 10^{-9} \quad (4)$$

式中: σ_{Raman} 和 σ_{flu} 分别为拉曼强度和荧光强度,根据图 5 及相关数据计算得其增强能力约为 10^9 。

依据公式(3)和(4)有下列式子:

$$G = \frac{I_{\text{surf}}}{I_{\text{flu}}} \times \frac{MS_{\text{R6G}}}{S} \times 10^9 \quad (5)$$

基于式(5),可以对样品的 SERS 增强因子进行计算,计算结果见表 2。从表 2 可以看出,样品 c 对应的增强因子最大,增强效应最好,是最理想的 SERS 活性基底材料。

表 2 样品的拉曼增强因子

Table 2 Enhancement factor of samples

Sample	λ/cm^{-1}				
	1 649	1 506	1 361	1 186	773
a	80.3	76.5	70.5	60.4	57.1
b	108.3	94.5	87.6	76.3	68.5
c	258.4	246.3	233.4	220.7	211.5
d	120.5	106.1	101.1	94.6	88.6
e	238.3	226.3	216.3	206.3	185.9
f	201.4	194.3	174.3	164.6	143.7

3 结论

1) 以玻璃片为基底,采用预处理-化学镀法在其表面制备出形貌各异的纳米银粒子薄膜材料。随着反应液中 AgNO_3 与乙二胺的摩尔比以及温度的改变,银纳米粒子的形貌发生改变。

2) 玻璃基底表面纳米银粒子薄膜由形貌各异、纯度很高和面心立方结构的纳米银粒子堆积而成。当反应温度为 30°C 、 AgNO_3 与 en 的摩尔比为 1:5 时,制备出的由纳米银薄片组成的薄膜具有最强的紫外吸收光谱红移,可红移至 800 nm 。

3) 制备出的纳米银粒子薄膜具有很强的 SERS 活性,可以充当高 SERS 活性的固态基底材料。当纳米银粒子形貌不同时,SERS 效应不同,且当活性基底由纳米银薄片组成时,增强因子最大,增强效应最好。

REFERENCES

- [1] MORTON S M, JENSEN L. Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4090-4098.
- [2] TIAN Zhong-qun, REN Bin, WU De-yin. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures[J]. *J Phy Chem B*, 2002, 37(106): 9463-9483.
- [3] CANO T D, AROCA R, SAJA D J A, RODRIGUEZ-MENDEZ M L. Langmuir-blodgett mixed films of titanyl(VI) phthalocyanine and arachidic acid: Molecular orientation and film structure[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 3747-3751.
- [4] MICHAELS A M, NIRMAL M, BRUS L E. Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 9932-9939.
- [5] LIU Guang-qiang, CAI Wei-ping, LIANG Chang-hao. Trapeziform Ag nanosheet arrays induced by electrochemical deposition on Au-coated substrate[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(8): 2748-2752.
- [6] DRACHEV V P, NASHINE V C, THORESON M D, BEN-AMOTZ D, DAVISSON V J, SHALAEVET V M. Adaptive silver films for detection of antibody-antigen binding[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 8368-8373.
- [7] SMYTHE E J, DICKEY M D, BAO Ji-ming, WHITESIDES G M, CAPASSO F. Optical antenna arrays on a fiber facet for in situ surface-enhanced raman scattering detection[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(3): 1132-1138.
- [8] SUN Lan-lan, SONG Yong-hai, WANG Li, GUO Cun-lan, SUN

- Yu-jing, LIU Zhe-lin, LI Zhuang. Ethanol-induced formation of silver nanoparticle aggregates for highly active SERS substrates and application in DNA detection[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1415–1422.
- [9] SONG Wei, CHENG Yu-chuan, JIA Hui-ying, XU Wei-qing, ZHAO Bing. Surface enhanced Raman scattering based on silver dendrites substrate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298: 765–768.
- [10] YOSHIO K, VERO'NICA S M, LUIS M. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating[J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 1630–1633.
- [11] SABAHUDIN H, LIU Ya-li, GARY E, FARID B, JOHN H T. New strategy for preparing thin gold films on modified glass surfaces by electroless deposition[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 3958–3965.
- [12] 魏丽丽, 徐盛明, 徐刚, 陈崧哲, 李林艳. 表面活性剂对超细银粉分散性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 595–600.
- WEI Li-li, XU Sheng-ming, XU Gang, CHEN Song-zhe, LI Lin-yan. Effects of surfactants on dispersive performance of ultrafine silver powder[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 595–600.
- [13] 易早, 唐永建, 易有根, 李恺, 罗江山, 李喜波, 张建波, 叶鑫. 中空 Ag 纳米球壳的制备及性能表征[J]. *强激光与粒子束*, 2009, 21(9): 1354–1359.
- YI Zao, TANG Yong-jian, YI You-gen, LI Kai, LUO Jiang-shan, LI Xi-bo, ZHANG Jian-bo, YE Xin. Preparation of hollow silver microspheres and their characterization[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, 21(9): 1354–1359.
- [14] HE Yi, SHI Gao-quan. Surface plasmon resonances of silver triangle nanoplates: Graphic assignments of resonance modes and linear fittings of resonance peaks[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 17503–17511.
- [15] GUPTA R, WEIMER W A. High enhancement factor gold films for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 374(3): 302–306.
- [16] NIE S M, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(2): 1102–1106.
- [17] WEI Gang, ZHOU Hua-lan, LIU Zhi-guo, ZHUANG Li. A simple method for the preparation of ultrahigh sensitivity surface enhanced Raman scattering (SERS) active substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 240(4): 260–267.
- [18] JIA Hui-ying, ZENG Jiang-bo, SONG Wei, AN Jing, ZHAO Bing. Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(2): 281–287.

(编辑 杨华)