

文章编号:1007-2780(2022)07-0806-10

基于溶致液晶制备 SERS 基底的拉曼 光谱一致性研究

江志辉¹, 张 申¹, 毛红敏¹, 陆焕钧¹, 李小平², 胡五生², 徐国定¹, 曹召良^{1*}

(1. 苏州科技大学 物理科学与技术学院 江苏微纳热流技术与能源应用重点实验室,

江苏 苏州 215009;

2. 济源职业技术学院 基础部, 河南 济源 459000)

摘要:在拉曼光谱测量中,表面增强拉曼散射(SERS)基底的微纳结构表面覆盖度对光谱一致性影响严重。为此,本文重点研究表面覆盖度对光谱的影响规律,并给出消除表面覆盖度影响的方法。首先利用溶致液晶软模板制备 SERS 基底,并分析表面覆盖度和拉曼光谱强度的关系,得到经验公式。然后基于该关系公式,以测量光谱平均强度对应的表面覆盖度作为基准覆盖度,将所有的测量光谱强度都归集到该基准覆盖度下,从而消除表面覆盖度对光谱强度的影响。最后,验证该方法在不同 SERS 基底和同一基底不同测量光斑大小下的有效性。拟合及实验结果表明:拉曼光谱强度和表面覆盖度呈指数变化关系;表面覆盖度法可以将不同基底的拉曼光谱变异系数减小到约 6%、不同测量光斑下基底的一致性均提升约 2 倍以上,且基底的光谱变异系数随光斑的增大线性减小。总之,表面覆盖度法可以显著提升 SERS 基底的拉曼光谱一致性,从而实现各种物质成分的定量、可靠检测,极大促进 SERS 基底在多个检测领域的应用。

关键词:表面增强拉曼散射;溶致液晶;拉曼光谱;表面覆盖度;光谱一致性

中图分类号:O753⁺.2 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2022-0110

Raman spectroscopic conformity of SERS substrate fabricated with lyotropic liquid crystal

JIANG Zhi-hui¹, ZHANG Shen¹, MAO Hong-min¹, LU Huan-jun¹, LI Xiao-ping²,
HU Wu-sheng², XU Guo-ding¹, CAO Zhao-liang^{1*}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application,
School of Physical Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology,
Suzhou 215009, China;

2. Basic Department, Jiyuan Vocational and Technical College, Jiyuan 454682, China)

Abstract: The surface coverage of micro-nano structure seriously affects the spectroscopic conformity of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate. In the paper, the influence of the surface coverage on the spectrum is studied, and a method is proposed to eliminate the influence of surface coverage. First, the SERS substrate was prepared by using the lyotropic liquid crystal soft template and the relationship

收稿日期:2022-04-02;修订日期:2022-04-23.

基金项目:“十四五”江苏省重点学科(No. 2021135)

Supported by Jiangsu Key Disciplines of the Fourteenth Five-Year Plan (No. 2021135)

*通信联系人, E-mail: caozl@usts.edu.cn

between the surface coverage and Raman spectral intensity is analyzed to obtain a formula. Then, based on the this formula, all measured spectral intensities are unified to the standard surface coverage, which is defined with the measured average spectral intensity corresponded surface coverage, thus, the influence of the surface coverage on the spectral intensity is eliminated. Finally, the effectiveness of the proposed method is verified with different SERS substrates and different test spot sizes on the same substrate. The fitting and experimental results show that the spectral intensity changes as an exponential function of the surface coverage, the coefficients of variation are reduced to about 6% for different substrates, the spectroscopic conformities of the substrate are improved more than twice or so for different measured spots, and the coefficients of variation linearly decrease with the spots increase. In a word, the proposed method can improve the spectroscopic conformity of the SERS substrate significantly, the quantitative and reliable detection of various material components will be realized. This work may greatly promote the application of the SERS substrate in multiple detection fields.

Key words: surface-enhanced raman scattering; lyotropic liquid crystal; Raman spectrum; surface coverage; spectroscopic conformity

1 引言

拉曼光谱技术以其快速、简单、无损等诸多优点被广泛应用于食品安全、生物科学、环境保护等分子结构鉴别和物质成分检测领域^[1-4]。表面增强拉曼散射(SERS)^[5-6]基底可以极大增强拉曼散射光的强度,从而大幅提高拉曼光谱的检测灵敏度^[7-8]。

SERS基底由多个突起的纳米级金属颗粒组成,这些突起的结构可以实现拉曼光谱的表面增强,尤其是形成的针尖、狭缝等曲率大的纳米结构具有更加明显的增强效果^[9-13]。早期利用化学手段制备的SERS基底纳米结构分布不均匀,甚至会发生堆叠,从而导致整个基底表面增强效果一致性差,无法用于定量检测^[14];采用光刻法制备的SERS基底,纳米结构呈现周期性排列,光谱一致性得到很大提高,但制备工艺复杂,成本较高,不利于产品市场化^[15-16]。2017年,Zhang等提出利用溶致液晶软模板辅助银离子生长的方法,制备出材料分布均匀且成本较低的SERS基底,为拉曼检测领域的快速发展创造了条件^[17-18]。

拉曼光谱仪采用准直物镜进行激光的发射和光谱信号的接收,激光经物镜聚焦在被测样品上,激光光斑一般是微米量级,与SERS基底的微纳结构尺度相当。当激光聚焦在SERS基底不同位置时,即使微纳结构分布均匀,光斑覆盖

的微纳结构数目也各不相同。由于拉曼光谱的增强依赖于微纳结构,因此不同的微纳结构数目会导致不同的光谱增强效果,使得SERS基底的光谱一致性差。为此,本文重点研究了激光聚焦区域微纳结构的表面覆盖度对SERS基底光谱一致性的影响。采用溶致液晶软模版结合电化学沉积方法制备SERS基底,然后研究表面覆盖度对光谱一致性的影响,并给出提升SERS基底光谱一致性的方法。该研究工作可进一步推动SERS基底在多种定量检测领域的应用。

2 SERS基底的制备

2.1 溶致液晶的配制

为了制备SERS基底,首先需要配制溶致液晶软模版。制备SERS基底使用的溶致液晶由表面活性剂、油和水混合而成,双纳磺基琥珀酸酯(AOT,质量分数98%)作为表面活性剂,对二甲苯(质量分数99%)作为油相,水相则用浓度为0.3 mol/L的硝酸银溶液代替。先称取6.353 g的AOT固体溶解于10 mL的对二甲苯溶液中,静置至完全溶解,使用移液枪取2.521 mL的硝酸银溶液逐滴加入烧杯中,溶液放置于搅拌器上搅拌1 h,颜色逐渐变深至橙黄色。将搅拌完的溶液放置于20℃恒温槽静置2 h,经过相分离后,AOT连接油相和水相形成油包水的反胶束状态,形成溶致液晶。

2.2 SERS 基底的电化学生长

SERS 基底采用电化学沉积方法制备,其装置如图 1 所示。分别采用银板和氧化铟锡(ITO)透明导电玻璃作为阳极和阴极,然后将其放置在溶致液晶中施加电压进行电化学沉积生长。两极之间的间隙通过粘贴 0.7 mm 的塑料片来控制,样品置于 25 mL 烧杯中,然后放置在 20 °C 恒温槽中。直流稳压电源在两极加上 5 V 直流电压,被定域在水相中的银离子^[19-22]在电场作用下在软模板限制下实现局域有序生长。制备前,需要先对 ITO 玻璃和银板进行清洗。将清洁剂喷在玻璃和银板表面,使用无尘纸擦拭干净,再将其放入去离子水中,使用超声波清洗机清洗至玻璃与银板表面光滑,取出烘干进行实验^[23]。

经过 3 h 的电沉积^[24],溶致液晶中的银离子逐渐成核,最终突破软模板的限制,在阴极 ITO 玻璃表面生长出银纳米花。然后利用热场发射

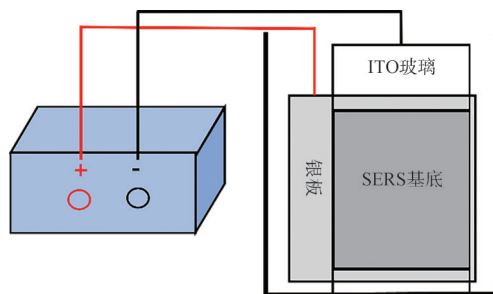


图 1 SERS 基底制备装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the SERS substrate preparation device

扫描电镜(SEM)进行 SERS 基底的形貌表征,如图 2 所示。图 2(a)是制备的 SERS 增强基底,灰色区域为制备的银纳米花材料;图 2(b)、(c)、(d)、(e)、(f)分别对应图 2(a)中的 5 个不同位置 1、2、3、4、5,可以看出 ITO 玻璃上生长出的花状银纳米结构分布均匀;图 2(g)为放大的单银纳米花,其直径约 4 μm,花瓣厚度约为 100 nm。

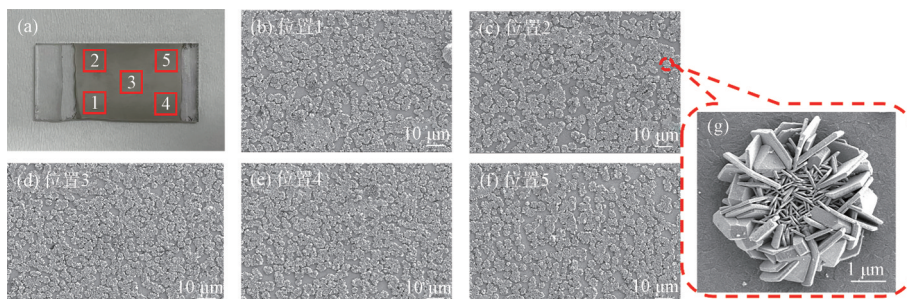


图 2 SERS 基底的 SEM 表征。(a)制备的 SERS 基底;(b)位置 1;(c)位置 2;(d)位置 3;(e)位置 4;(f)位置 5;(g)单银纳米花结构。

Fig. 2 SEM characterization of the SERS substrate. (a) Fabricated SERS substrate; (b) Position 1; (c) Position 2; (d) Position 3; (e) Position 4; (f) Position 5; (g) Single silver nanoflower structure.

3 表面覆盖度对拉曼光谱强度的影响

3.1 微纳结构的表面覆盖度

拉曼光谱仪的激光照射 SERS 基底,如图 3(a)所示。由于光斑大小与微纳结构尺寸相当,聚焦在基底不同位置时,光斑区域内的微纳结构数量不同,如图 3(b)所示。拉曼光谱强度受到微纳结构数目的影响,因此不同的微纳结构数目会严重影响光谱强度的一致性。为了研究其对拉曼光谱强度的影响规律,定义微纳结构在光斑区域内

的表面覆盖度^[25]:

$$r = \frac{S_{\text{nano}}}{S_{\text{exciting}}}, \quad (1)$$

式中: S_{nano} 和 S_{exciting} 分别表示光斑照射区域内微纳结构的覆盖面积和整个照射区域的面积。

在实际测量 SERS 基底光谱强度时,通过拉曼光谱仪及图像处理技术可以计算出光斑覆盖区域内微纳结构的表面覆盖度,如图 4 所示。

利用拉曼光谱仪控制计算机得到图 4(a),激光光斑的大小和位置基本可以确定。关闭激光,得到光斑区域内的微纳结构分布,如图 4(b)所示。对图像进行二值化处理,结合图像处理技术

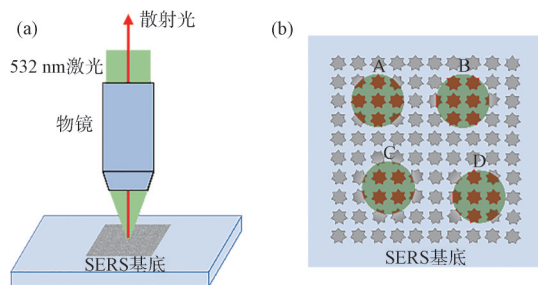


图3 拉曼光谱仪示意图。(a)激发和接收光路;(b)不同聚焦位置。

Fig. 3 Schematic representation of Raman spectrometer.
(a) Optical setup for excitation and collection light;
(b) Focused at different positions.

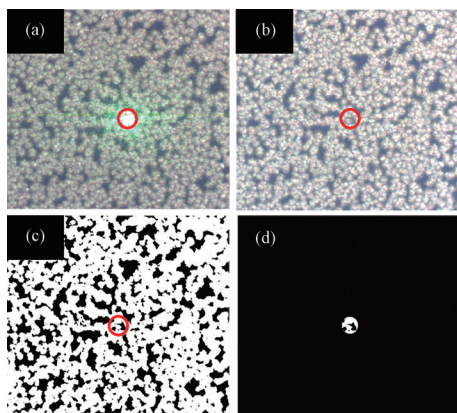


图4 拉曼光谱仪测量表面覆盖度的图片。(a)激光打开;(b)激光关闭;(c)二值化图像;(d)测试区域。

Fig. 4 Pictures of the surface coverage measured by a Raman spectrometer. (a) Laser is turned on; (b) Laser is turned off; (c) Binarized image; (d) Testing area.

提取光斑区域微纳结构分布,如图4(c)、(d)。最终根据区域内白色面积与总面积比值计算得出表面覆盖度^[25]。

3.2 光谱强度和表面覆盖度的关系

为了研究表面覆盖度对 SERS 基底拉曼光谱强度的影响,使用染色剂罗丹明 6G(R6G)作为探针,使用 HORIBA LabRAM HR 拉曼光谱仪进行拉曼光谱测量。拉曼光谱仪的工作波长为 532 nm,积分时间为 10 s,激光功率为 0.5 mW,仪器可选用 20 倍、10 倍和 5 倍的物镜,其对应的激光光斑大小分别为 10 μm 、20 μm 和 40 μm 。为了研究基底表面覆盖度对光谱强度的影响,首先制备了 4 片不同均匀度的 SERS 基底,SEM 表征如图 5 所示。

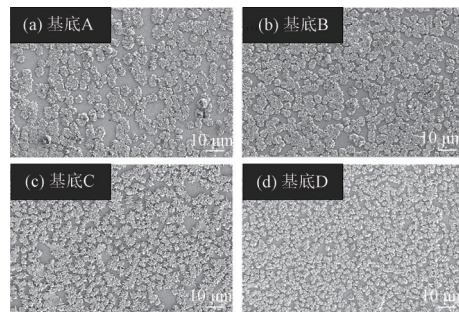


图5 不同 SERS 基底 SEM 图。(a)基底 A;(b)基底 B;(c)基底 C;(d)基底 D。

Fig. 5 SEM pictures of different SERS substrates.
(a) Substrate A; (b) Substrate B; (c) Substrate C; (d) Substrate D.

在 10 μm 尺度下 SEM 图片可以看出基底的微纳结构分布,由于制备工艺无法保证基底生长情况完全一致,基底均匀度有所不同,使用拉曼光谱仪测量时,不同样品的均匀度会对光斑区域内结构表面覆盖度产生影响。在研究表面覆盖度对光谱强度的影响时,利用 20 倍物镜(10 μm 光斑)在每个 SERS 基底上选取不同位置进行光谱测量,得到不同位置的表面覆盖度,拉曼光谱仪下基底分布及光斑选取区域如图 6 所示。

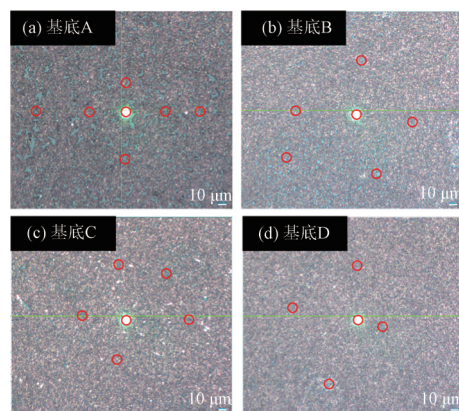


图6 拉曼光谱仪下不同 SERS 基底图。(a)基底 A;(b)基底 B;(c)基底 C;(d)基底 D。

Fig. 6 Pictures of different SERS substrates under the Raman spectrometer. (a) Substrate A; (b) Substrate B; (c) Substrate C; (d) Substrate D.

红色圆圈为 10 μm 光斑照射区域。计算圆圈内基底表面覆盖度并结合拉曼光谱仪测得的光谱强度,最终测得的结果如图 7 所示,4 片 SERS 基底均表现出拉曼光谱强度随着银纳米花

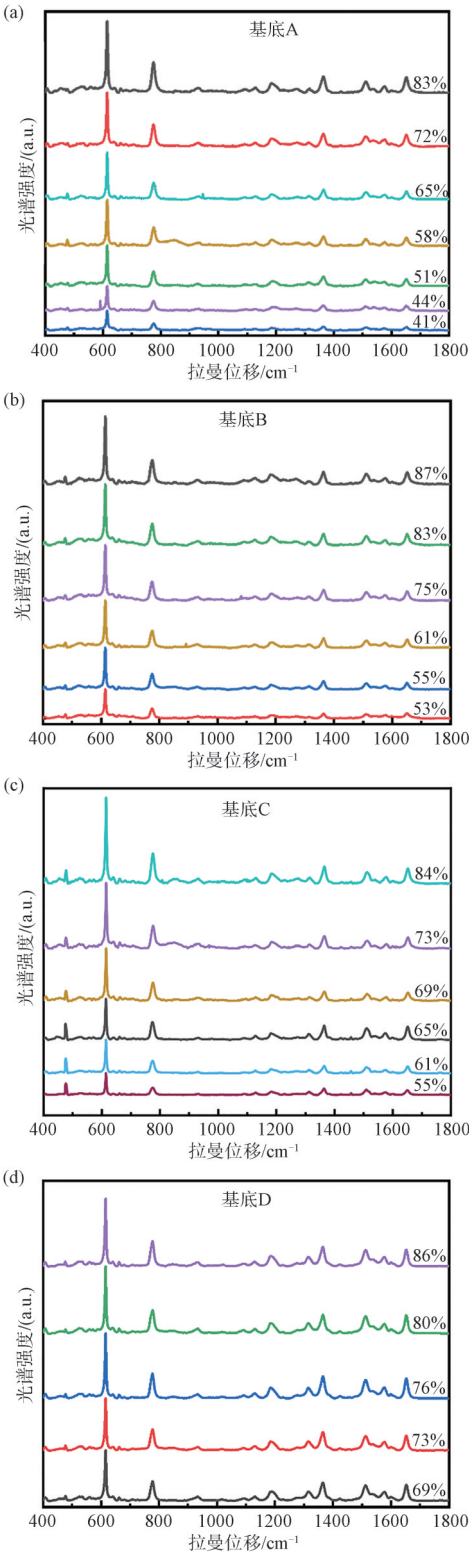


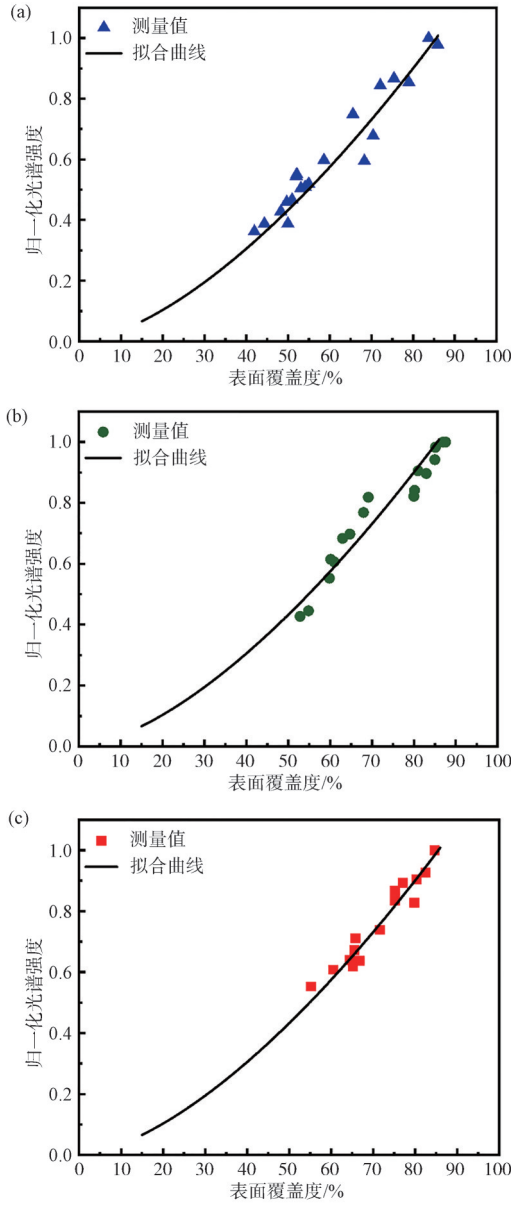
图7 SERS 基底在不同表面覆盖度下的拉曼光谱。(a) 基底 A;(b)基底 B;(c)基底 C;(d)基底 D。
Fig. 7 Raman spectra of the SERS substrate at different surface coverage levels. (a) Substrate A; (b) Substrate B; (c) Substrate C; (d) Substrate D.

材料表面覆盖度的增大而增大。

为了定量研究表面覆盖度和拉曼光谱强度之间的关系,选取罗丹明 6G 的一个特征峰 611 cm^{-1} 波数的光谱强度代表其光谱强度。然后将 611 cm^{-1} 波数处光谱强度归一化,得到归一化光谱强度随表面覆盖度的变化关系如图 8 所示。其中▲、●、■和★分别为 4 片 SERS 基底的归一化拉曼光谱强度,实线为拟合曲线。可以看出,不同基底测得的拉曼光谱归一化强度的变化趋势相似,最终拟合得到拉曼光谱强度与材料覆盖度的关系:

$$I=1.3r^{1.6}, \tag{2}$$

式中 r 为银纳米花材料的表面覆盖度。该经验公



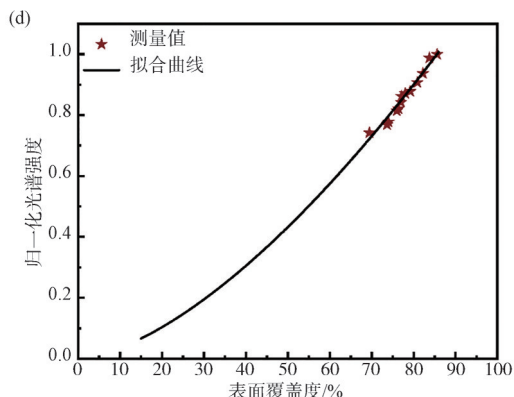


图8 表面覆盖度与归一化拉曼光谱强度的关系。(a)基底 A;(b)基底 B;(c)基底 C;(d)基底 D。

Fig.8 Relationship between the surface coverage and the normalized Raman spectral intensity. (a) Substrate A; (b) Substrate B; (c) Substrate C; (d) Substrate D.

式与本课题组实验初期得到的结论吻合^[23],进一步验证了该经验公式的有效性。

4 SERS 基底光谱一致性的改进

4.1 改进方法

由上可知,表面覆盖度会对光谱强度产生较大影响,即使制备出均匀一致的 SERS 基底,由于测量时聚焦光斑辐照的位置不同,也会得到不同的光谱强度。为此,本文拟利用表面覆盖度和光谱强度之间的经验公式,通过对测量数据的进一步处理来消除表面覆盖度的影响,从而提升 SERS 基底的光谱一致性,称之为表面覆盖度法。首先需要确定一个基准表面覆盖度,然后将测量得到的不同表面覆盖度下的光谱强度,都依据公式(2)归结到基准表面覆盖度下,求出在该表面覆盖度下光谱强度,这样便可以消除表面覆盖度的影响。为此,以测量光谱强度的平均值对应的表面覆盖度作为基准覆盖度。设在 SERS 基底上测量 n 个拉曼光谱,其强度平均值:

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i, \quad (3)$$

式中 I_i 是第 i 个光谱强度。根据公式(2)便可求出光谱强度平均值 μ 对应的表面覆盖度,即基准表面覆盖度:

$$r_{\text{基}} = \left(\frac{\mu}{1.3} \right)^{0.625}. \quad (4)$$

对于所有表面覆盖度为 $r_{\text{测}}$ 、光谱强度为 $I_{\text{测}}$ 的实测点,归结到基准覆盖度 $r_{\text{基}}$ 后,其光谱强度为:

$$I_{\text{归}} = I_{\text{测}} \left(\frac{r_{\text{基}}}{r_{\text{测}}} \right)^{1.6}, \quad (5)$$

利用该式即可将所有测量光谱强度转换为归集到基准表面覆盖度的光谱强度,消除表面覆盖度的影响。

实际上,除了表面覆盖度的影响之外,基底微纳结构的均匀一致性也会影响光谱强度的一致性。因此,须分析归集到基准表面覆盖度后的光谱一致性。通常采用变异系数(相对标准差 RSD)来评价 SERS 基底的拉曼光谱一致性:

$$C_v = \frac{\sigma}{\mu} \times 100\%, \quad (6)$$

式中: σ 为拉曼光谱强度的标准差, μ 为拉曼光谱强度的平均值。变异系数越小, SERS 基底的光谱一致性越高。利用该式可以求解 SERS 基底拉曼光谱一致性,进而评价表面覆盖度法的有效性。

4.2 不同基底的光谱一致性

为了验证表面覆盖度法的有效性,基于制备的4片基底的拉曼光谱数据,首先利用公式(6)计算其变异系数,然后再利用表面覆盖度法和公式(5)对光谱数据进行归集处理,进而计算得到变异系数,最终结果如图9所示。可以看出,依据原始测量数据计算得到的4片基底的变异系数分别为34.2%、24.2%、18.6%和9.3%,光谱一致性较差,且不同基底之间差异较大。利用表面覆盖度法处理后,4片基底的变异系数分别减小到6.3%、6.2%、6.2%和5.7%,且不同基底的变异系数经改进后都减小到6%左右。该结果表明,

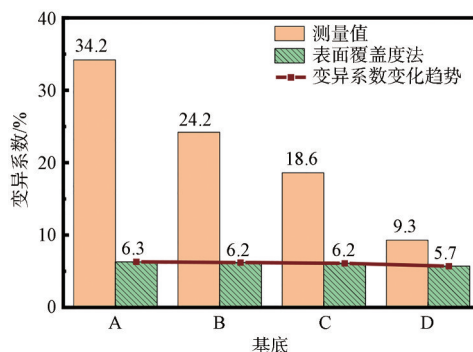


图9 不同基底的变异系数

Fig.9 Coefficient of variation for different substrates

对于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的检测激光光斑,表面覆盖度法能将不同基底的拉曼光谱变异系数减小到 6% 左右,大幅提升了 SERS 基底的光谱一致性。

4.3 光斑大小对光谱一致性的影响

为了研究激光光斑面积对拉曼光谱一致性的影响,分别选取 20 倍、10 倍和 5 倍的物镜对基底 C 进行拉曼检测,对应的光斑尺寸分别为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 和 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。不同倍镜下拉曼光谱强度的测量值以及利用公式(5)处理后的光谱数据如图 10 所示,图中■和●分别代表测量的拉曼光谱强度和表面覆盖度法处理后的光谱强度,实线表示测量拉曼光谱强度平均值。可以看出,对于不同激光光斑,表面覆盖度法处理后,光谱强度起伏都更小,且更靠近测量平均值。

对于图 10 中的数据,利用公式(6)进一步处理,得到同一基底在不同测量光斑下的变异系数,结果如图 11 所示。可以看出,即使是同一片 SERS 基底,由于激光光斑面积不同,其光谱一致性也不同。同时,变异系数都随着光斑面积的增大而减小,且近似为线性关系。这是由于激光光斑的增大会减小光斑覆盖区域内微纳结构分布的不一致性,从而减小测量位置带来的误差。当

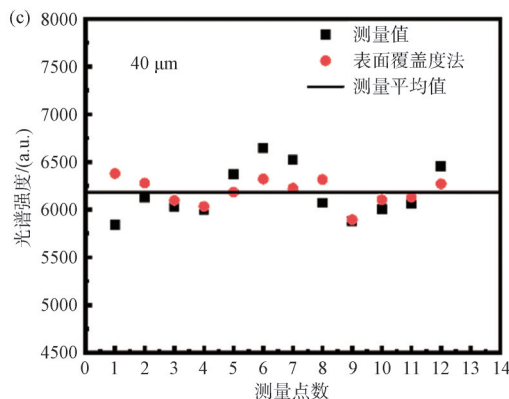


图 10 同一基底多次测量的拉曼光谱强度。(a) $10\text{ }\mu\text{m}$ 光斑;(b) $20\text{ }\mu\text{m}$ 光斑;(c) $40\text{ }\mu\text{m}$ 光斑。

Fig. 10 Raman spectral intensities measured on the same substrate with multiple times. (a) $10\text{ }\mu\text{m}$ spot; (b) $20\text{ }\mu\text{m}$ spot; (c) $40\text{ }\mu\text{m}$ spot.

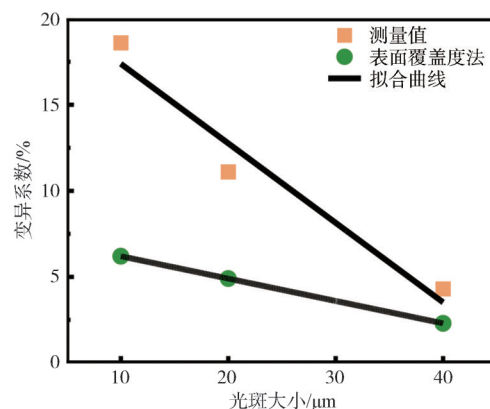
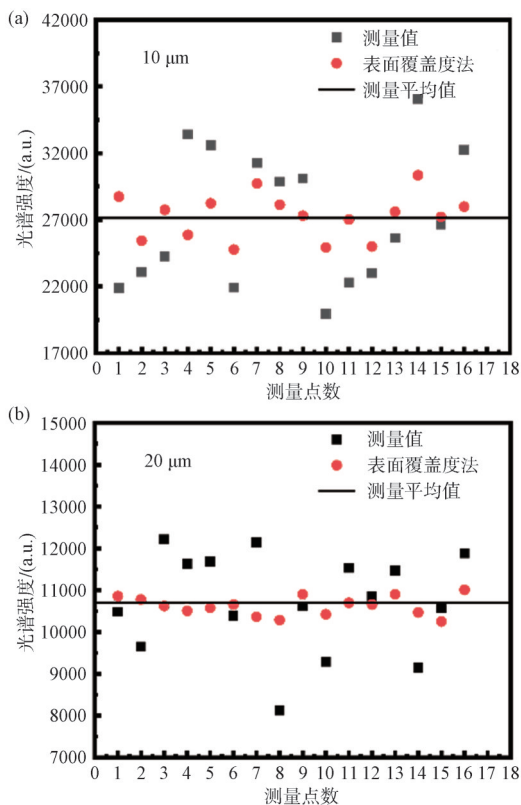


图 11 光斑大小对光谱变异系数的影响

Fig. 11 Effect of spot size on the spectral coefficient of variation



光斑从 $10\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $40\text{ }\mu\text{m}$ 时,利用表面覆盖度法处理后,变异系数从 6.2% 减小到 2.3%,说明增大测量激光光斑可以进一步提升 SERS 基底的光谱一致性。但由于光斑越大,光谱强度越弱,基底光谱增强效果^[25-27]也会降低。从图 10 中也可以看出, $10\text{ }\mu\text{m}$ 光斑的光谱强度比 $40\text{ }\mu\text{m}$ 光斑的要高得多。因此在实际应用中,应综合考虑进行选择。此外,经表面覆盖度法处理后,对于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 和 $40\text{ }\mu\text{m}$ 光斑, SERS 基底的拉曼光谱一致性分别提高 3 倍、2.3 倍和 1.8 倍,即 SERS 基底的一致性都获得约 2 倍以上的提升。因此,针对不同大小的激光光斑,表面覆盖度法均能提升基底的光谱一致性。

5 结 论

本文重点研究了增强材料微纳结构的表面覆盖度对SERS基底拉曼光谱一致性的影响,并给出了提升SERS基底光谱一致性的方法。首先,基于溶致液晶软模板法制备的SERS基底,分析了表面覆盖度和拉曼光谱强度的关系:针对制备的4片基底,分别测量出其不同区域的拉曼光谱和表面覆盖度,然后进行光谱强度归一化并进行曲线拟合,最后得到表面覆盖度与光谱强度的关系公式。结果显示,4片基底均符合公式(2)变化规律,说明该经验公式有效。

基于光谱强度随表面覆盖度的变化规律,提出表面覆盖度法以改进基底的光谱一致性:以测量光谱平均强度对应的表面覆盖度作为基准覆盖度,并将所有的测量光谱强度都归集到该基准覆盖度下,从而消除表面覆盖度对光谱强度的影

响。然后利用该方法对4片基底的光谱数据分别进行处理,并重新计算了每个基底的光谱变异系数,结果显示,表面覆盖度法可以将不同基底的拉曼光谱变异系数减小到6%左右。进一步验证表面覆盖度法在不同测量光斑下的有效性:利用同一基底在10 μm 、20 μm 和40 μm 光斑下进行拉曼光谱测量,结果显示,经表面覆盖度法处理后,在不同光斑下SERS基底的一致性均有约2倍以上的提升。同时得出,基底的光谱变异系数随光斑的增大线性减小,即:较大的光斑可以获得更好的光谱一致性,其为基底的光谱一致性进一步提升提供了一条技术途径。

总之,利用本文提出的表面覆盖度法,仅通过数据处理便可以显著提升SERS基底的拉曼光谱一致性,从而实现各种物质成分的定量、可靠稳定检测,进一步推动其在环境、生物医药、农药残留等检测领域的广泛应用。

参 考 文 献:

- [1] CRAIG A P, FRANCA A S, IRUDAYARAJ J. Surface-enhanced Raman spectroscopy applied to food safety [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2013, 4: 369-380.
- [2] HUH Y S, CHUNG A J, ERICKSON D. Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2009, 6(3): 285-297.
- [3] LIU Y, CHEN Y, ZHANG Y Y, *et al.* Detection and identification of estrogen based on surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) [J]. *Molecules*, 2018, 23(6): 1330.
- [4] LI Z, WANG J X, LI D L. Applications of Raman spectroscopy in detection of water quality [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2016, 51(4): 333-357.
- [5] CAMPION A, KAMBHAMPATI P. Surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chemical Society Reviews*, 1998, 27(4): 241-250.
- [6] 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.
- [7] GU C Y, MAN S Q, TANG J Q, *et al.* Preparation of a monolayer array of silica@ gold core-shell nanoparticles as a SERS substrate [J]. *Optik*, 2020, 221: 165274.
- [8] DAI C H, LIN Z H, AGARWAL K, *et al.* Self-assembled 3D nanosplit rings for plasmon-enhanced optofluidic sensing [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(9): 6697-6705.
- [9] EL-KHOURY P Z, GONG Y, ABELLAN P, *et al.* Tip-enhanced Raman nanographs: Mapping topography and local electric fields [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(4): 2385-2390.
- [10] 王学沛,魏恒勇,吴明明,等. $\text{Mo}_2\text{N}/\text{TiN}$ 复合薄膜制备及其表面增强拉曼光谱[J]. *发光学报*, 2019, 40(12): 1460-1468.
WANG X P, WEI H Y, WU M M, *et al.* Preparation of $\text{Mo}_2\text{N}/\text{TiN}$ composite films and their surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(12): 1460-1468. (in Chinese)
- [11] 荣振. 热点效应表面增强拉曼散射免疫检测新技术及其应用研究[D]. 北京:中国人民解放军军事医学科学院, 2016.
RONG Z. Study on surface-enhanced Raman scattering immunoassays based on the hot spot effect and their applica-

- tions [D]. Beijing: Academy of Military Medical Sciences of the Chinese People's Liberation Army, 2016. (in Chinese)
- [12] KANG X L, RUAN Q F, ZHANG H, *et al.* Concave gold bipyramids bound with multiple high-index facets: improved Raman and catalytic activities [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(18): 5879-5886.
- [13] 任升, 刘丽炜, 李金华, 等. 纳米尺度下的局域场增强研究进展[J]. 中国光学, 2018, 11(1): 31-46.
REN S, LIU L W, LI J H, *et al.* Advances in the local field enhancement at nanoscale [J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(1): 31-46. (in Chinese)
- [14] WHITNEY A V, ELAM J W, STAIR P C, *et al.* Toward a thermally robust operando surface-enhanced Raman spectroscopy substrate [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(45): 16827-16832.
- [15] LIU G J, LI K G, ZHANG Y B, *et al.* A facile periodic porous Au nanoparticle array with high-density and built-in hotspots for SERS analysis [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146807.
- [16] WU T, LIN Y W. Surface-enhanced Raman scattering active gold nanoparticle/nanohole arrays fabricated through electron beam lithography [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 1143-1149.
- [17] ZHANG Y, YANG C L, XUE B, *et al.* Highly effective and chemically stable surface enhanced Raman scattering substrates with flower-like 3D Ag-Au hetero-nanostructures [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 898.
- [18] ZHANG Y, YANG C L, XIANG X J, *et al.* Highly effective surface-enhanced fluorescence substrates with roughened 3D flowerlike silver nanostructures fabricated in liquid crystalline phase [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 401: 297-305.
- [19] 吴晗宇, 冯训达. 可交联型两性双亲分子的合成及其溶致液晶相结构的研究[J]. 液晶与显示, 2021, 36(8): 1069-1074.
WU H Y, FENG X D. Synthesis and lyotropic liquid crystalline behavior of a cross-linkable zwitterionic amphiphile [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(8): 1069-1074. (in Chinese)
- [20] 马洪超, 袁杰, 于丽, 等. 水相和特殊介质中有序聚集体的结构、性质和应用 (VI)——反相胶束/微乳液, 反相溶致液晶和囊泡[J]. 日用化学工业, 2010, 40(2): 129-140.
MA H C, YUAN J, YU L, *et al.* Structure, properties and application of ordered aggregates in aqueous and special media (VI)-Reversed micelle/microemulsion, reversed lyotropic liquid crystal and vesicle [J]. *Daily Chemical Industry*, 2010, 40(2): 129-140. (in Chinese)
- [21] 万涛, 王跃川. 反胶束溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ [J]. 石油化工, 2005, 34(5): 464-469.
WAN T, WANG Y C. Preparation of Titania nanoparticles by reverse micelle Sol-Gel process [J]. *Petrochemical Technology*, 2005, 34(5): 464-469. (in Chinese)
- [22] EKWALL P, MANDELL L, FONTELL K. Solubilization in micelles and mesophases and the transition from normal to reversed structures [J]. *Molecular Crystals*, 1969, 8(1): 157-213.
- [23] 林志超, 张方辉, 王江南, 等. 在 Liq 中掺杂 Yb 作为电子注入层修饰电极 Yb/Al [J]. 液晶与显示, 2020, 35(3): 189-197.
LIN Z C, ZHANG F H, WANG J N, *et al.* Yb/Al electrode modified by Yb-doped Liq electron injection layer [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(3): 189-197. (in Chinese)
- [24] HUANG L M, WANG H T, WANG Z B, *et al.* Nanowire arrays electrodeposited from liquid crystalline phases [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 61-64.
- [25] ZHANG S, JIANG Z H, LIANG Y J, *et al.* Effect of the duty cycle of flower-like silver nanostructures fabricated with a lyotropic liquid crystal on the SERS spectrum [J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6522.
- [26] ROY A, CHINI T K, SATPATI B. A simple method of growing endotaxial silver nanostructures on silicon for applications in surface enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 501: 144225.
- [27] DIES H, NOSRATI R, RAVEENDRAN J, *et al.* SERS-from-scratch: An electric field-guided nanoparticle assembly method for cleanroom-free and low-cost preparation of surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 553: 695-702.

作者简介:



江志辉(1997—),男,江苏泰州人,硕士研究生,2020年于苏州大学获得学士学位,主要从事光电仪器与智能检测技术方面的研究。E-mail: zhihui_jiang@163.com



曹召良(1974—),男,河南济源人,博士,教授,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事液晶自适应光学系统光学设计、光学实验以及理论分析和模拟方面的研究。E-mail: caozl@usts.edu.cn