

一种可重复利用的Ag基SERS基底设计与加工

刘仁星*, 林 雪

伊犁师范大学电子工程学院, 新疆 伊宁

收稿日期: 2025年6月9日; 录用日期: 2025年7月14日; 发布日期: 2025年7月24日

摘 要

本研究针对现有表面增强拉曼散射(SERS)基底存在的一次性使用、环境要求严格、加工工艺复杂等问题, 开发了一种基于扫描探针光刻(SPL)技术的可重复使用、灵敏度较高的Ag SERS基底。通过金刚石针尖的刻划结合所设计的加工轨迹, 系统研究了法向载荷、间距、周期等参数对银表面微纳结构形成的影响, 筛选出最佳SERS基底制备条件。结果表明, 该方法可适用于金、银、铜等软金属, 且在相同加工参数下, 银基底的拉曼检测限显著优于金或铜基底。通过表面清洁和氧化层去除工艺, 实现了Ag SERS基底的重复利用。本研究为低成本、高性能SERS基底的制备提供了新的参考。

关键词

SERS基底, 痕量检测, 微纳米结构

Design and Fabrication of a Reusable Ag-Based SERS Substrate

Renxing Liu*, Xue Lin

College of Electronic Engineering, Yili Normal University, Yining Xinjiang

Received: Jun. 9th, 2025; accepted: Jul. 14th, 2025; published: Jul. 24th, 2025

Abstract

This study develops a novel reusable and highly sensitive Ag SERS substrate based on scanning probe lithography (SPL) technology to address the problems of existing surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates, including single-use nature, stringent environmental requirements, and complex fabrication protocols. Through the inscription of diamond tip-mediated mechanical machining combined with the designed processing trajectory, the impacts of parameters such as normal load, spacing, and period on the formation of micro- and nanostructures on Ag surfaces were systematically investigated to identify optimal preparation conditions for SERS substrate. The results show that the

*通讯作者。

文章引用: 刘仁星, 林雪. 一种可重复利用的 Ag 基 SERS 基底设计与加工[J]. 材料科学, 2025, 15(7): 1477-1486.
DOI: 10.12677/ms.2025.157157

method can be applied to soft metals such as Au, Ag, Cu, etc., and the Raman detection limit of the Ag substrate is significantly better than that of the Au or Cu substrate under the same processing parameters. The reuse of the Ag SERS substrate was achieved via surface cleaning and oxide layer removal. This study provides a new reference for fabricating low-cost and high-performance SERS substrates.

Keywords

SERS Substrate, Trace Detection, Micro- and Nanostructures

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会的发展, 病毒传播、农药过度使用、毒品泛滥等问题频发, 对人类生命安全与身体健康构成严重威胁[1]。这些问题涉及的有害物质通常浓度极低, 而早期精准检测对于风险防控至关重要。因此, 开发高灵敏度、高可靠性的检测技术成为人们研究的重要目标, 其核心挑战在于如何从极微量样本中实现精准检测。表面增强拉曼散射光谱(SERS)技术通过解析散射光的频率特征, 能够获取分子结构与振动状态的指纹信息, 从而实现对物质组成及含量的精准表征。由于其检测制样简单、用量小、速度快、无损伤等优点, 在化学[2]、生物学[3]、生命科学[4]、医学[5]、环境[6]、反恐[7]、毒品检测[8]等许多领域具有重要的应用价值。拉曼信号增强的机制主要归因于 SERS 基底上存在强局部电磁场的区域, 这种区域被称为 SERS “热点”, 其能极大地增强拉曼散射信号[9]。因此, SERS 检测的效果在很大程度上取决于 SERS 基底[10][11]。然而, 目前 SERS 基底仍然存在一次性使用、一致性差、环境要求苛刻、加工流程复杂等问题, 开发新型的 SERS 基底对于现代检测意义重大。

具有高效“热点”结构的基底是 SERS 检测技术的关键, 其会直接影响检测灵敏度、稳定性、重现性。近年来, 科研人员不断致力于设计和加工各种微纳结构, 以期获得高性能 SERS 基底。根据已有的研究, 利用化学/电化学沉积、电化学腐蚀和水热法等化学合成方法可以在基底表面析出或沉积金属纳米颗粒来作为 SERS 基底[12]-[14], 此类方法制备过程简便、成本低廉、增强能力较好。例如, Tao 等[12]利用水热法在结构化的硅片上控制 ZnO 纳米棒生长, 进而在其上组装银纳米粒子形成径向等离子体纳米结构, 获得了一种新的三维表面增强拉曼散射基底, 增强因子在 10^7 左右。Wu 等[15]采用了种子诱导法合成了短轴约为 50 nm、长轴约为 120 nm 的双锥 Au 纳米颗粒并制成了柔性 SERS 基底, 用便携式拉曼光谱仪可以在农产品上检测痕量农药, 分别对苹果、黄瓜和西红柿果皮上微量甲基对硫磷进行 SERS 检测, 检测限分别为 $36.58 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $98.63 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $31.56 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但是, 化学合成方法中的化学试剂会造成环境污染, 所制备的纳米粒子结构或纳米结构存在热点不均匀、重复性较差、热点位置难以定位等问题, 并且所加工的 SERS 基底大多仅供一次性使用, 阻碍了其进一步应用[16]。

相比之下, 采用典型微纳加工技术所实现的规则有序的微纳米结构表现出优异的均匀性和稳定性[17]。这些方法包括光刻[12]、纳米压印光刻[18]、激光干涉光刻[19]、电子/离子束光刻[20]和纳米球光刻[21]等。Chirumamilla 等[20]利用 EBL 和反应离子蚀刻制造了具有 10 nm 间隙的三维纳米星二聚体的 SERS 基底, 可实现对腺嘌呤分子的低浓度检测(1 pM)。Jin 等[16]制备了一种具有可定制环形纳米间隙的新型莲子莖(LSP)阵列 SERS 基底, 其对罗丹明 6G (R6G)的检测限达 10^{-12} M 。Mu 等[22]制备了具有可调节粒径和颗

粒间隙的金纳米颗粒阵列 SERS 活性基底, 并且从 4-巯基吡啶目标分子获得的 SERS 信号的增强因子高达 10^7 。这些纳米加工技术的局限性是环境要求苛刻、加工流程复杂, 成本高[23]。

近年来, 扫描探针加工(SPL)由于其对环境的依赖性低、分辨率高而被证明是一种制造 SERS 基底的简便方法[24][25], 这种方法基于针尖在材料表面进行刻划使得材料表面发生变形或去除, 从而得到微纳米结构。例如, Wu 等[26]利用机械化学 SPL 技术, 制备了大面积、高均匀性的交错光栅阵列 SERS 基底, 其对孔雀石绿的检测限为 10^{-11} M。Zhang 等[27]利用针尖叠加压痕与化学氧化还原反应相结合的方法, 制备了具有三维复杂阵列结构的铜基银纳米颗粒 SERS 基底, 检测限达 10^{-9} M。针尖刻划加工技术既能够实现复杂的微纳结构的加工, 同时适用的材料范围广、加工过程简便, 是一种有效的 SERS 基底加工方法。

在本研究中, 提出了波形加工轨迹来制造 SERS 基底。研究了载荷、周期和间距对拉曼强度的影响, 确定了 Ag SERS 基底的最佳制造工艺。制备了 Au、Ag、Cu SERS 基底。为了验证其实际应用, 在 SERS 基底上采集了 R6G 的 SERS 光谱。最后, 通过丙酮清洗和酸洗去除氧化层, 实现了 Ag SERS 基底的重复使用。

2. 实验部分

为了保证纳米结构的顺利加工(RMS 粗糙度 < 10 nm), 金、银、铜(纯度 $> 99.999\%$)样品需要预先进行抛光处理。采用镀金金刚石探针进行刻划, 针尖的曲率半径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 锥角为 90° 。目标分子选用罗丹明 6G (R6G)。测试时将 R6G 粉末溶解在无水乙醇中配制成不同浓度的溶液, 然后将制备的微纳结构浸入溶液中, 使 R6G 分子吸附在基底表面, 自然干燥后, 表征其性能。

本文针尖刻划所用的设备是自制的 SPL 加工系统。包括样品台、激光位移传感器、XY 二维位移台、Z 向加载位移台、运动控制器、上位机 PC 端以及相应控制软件。该加工平台可实现高精度微纳尺度的二维结构加工。加工周期性波结构的加工示意图如图 1(a)所示, 加工时将样品固定在位移台上, 首先控制探针按照所设计的加工轨迹如图 1(b)和设定的参数进行刻划, 加工出单条波结构, 再按照设计好的间距将探针移动到下一条加工轨迹的起点。循环加工便可以得到周期性波结构。

原子力显微镜 MFP-3D Infinity (Asylum Research, Oxford Instruments, England)用于三维形貌表征; SEM (FEI, Nova NanoSEM 450, Netherlands)用来观测结构微观特征。拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, Horiba France SAS, France)用于采集拉曼信号, 采样参数为积分时间 5 秒, 积分次数 2 次, 激光波长 532 nm, 激光强度 1%。拉曼面扫描图采用 SWFIT 快速扫描模式, 参数为每个点积分时间 1 秒, 积分次数 1 次, 激光波长 532 nm, 激光强度 1%, x 方向和 y 方向步长均为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 波形纳米结构的形成/加工

图 2(a)所示在银样品上用载荷 0.1 mN、0.2 mN、0.3 mN、0.4 mN、0.5 mN 和 0.6 mN 加工了周期为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、振幅为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的正弦波结构。可以看到沟槽的深度、宽度与堆积的高度随载荷的增大而增大。对于银这种硬度较小、塑性较好的材料, 当针尖在其表面刻划的过程中, 材料的去除方式主要以材料堆积为主[28]。堆积的形成过程伴随着材料形变和断裂会产生纳米裂纹与间隙, 这对于拉曼信号增强起到一定作用。如图 2(b)所示, 经过正弦波轨迹刻划后, 沟槽两侧会产生对应轮廓的堆积, 用合适的间距重复加工这种波结构时, 会形成一侧堆积的可控排列, 从而得到所需的波形周期性纳米结构。相比于直线轨迹加工[29], 波形轨迹产生的沟槽与堆积形状更复杂, 其可能更有利于 SERS 信号的增强。图 3 所示是正弦波周期性 SERS 基底(参数: 载荷 0.3 mN、间距 500 nm、周期 1500 nm、振幅 375 nm)的 SEM 图像。

加工时波峰处形成翘起的月牙状堆积, 并且与底部之间存在间隙。这种结构作为 SERS “热点” 有利于拉曼信号的增强。

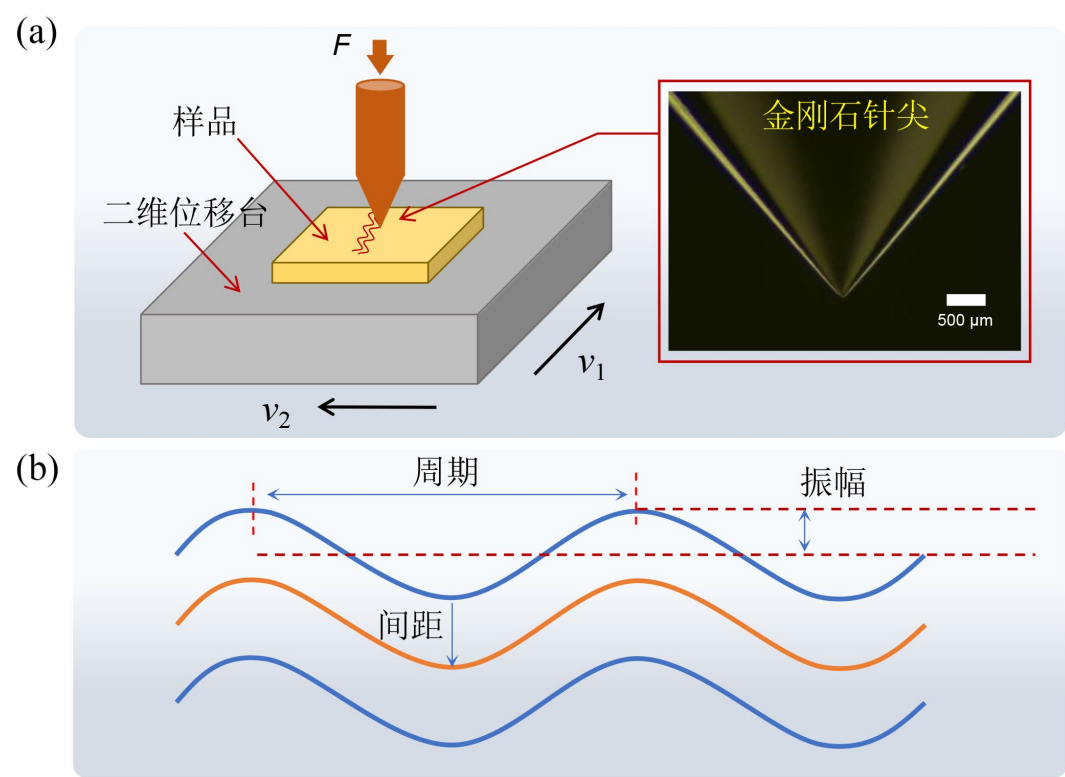


Figure 1. Tip-based machining: (a) Schematic diagram of tip-based machining; (b) Machining trajectory design
图 1. 针尖刻划加工: (a) 针尖刻划加工示意图; (b) 加工轨迹设计

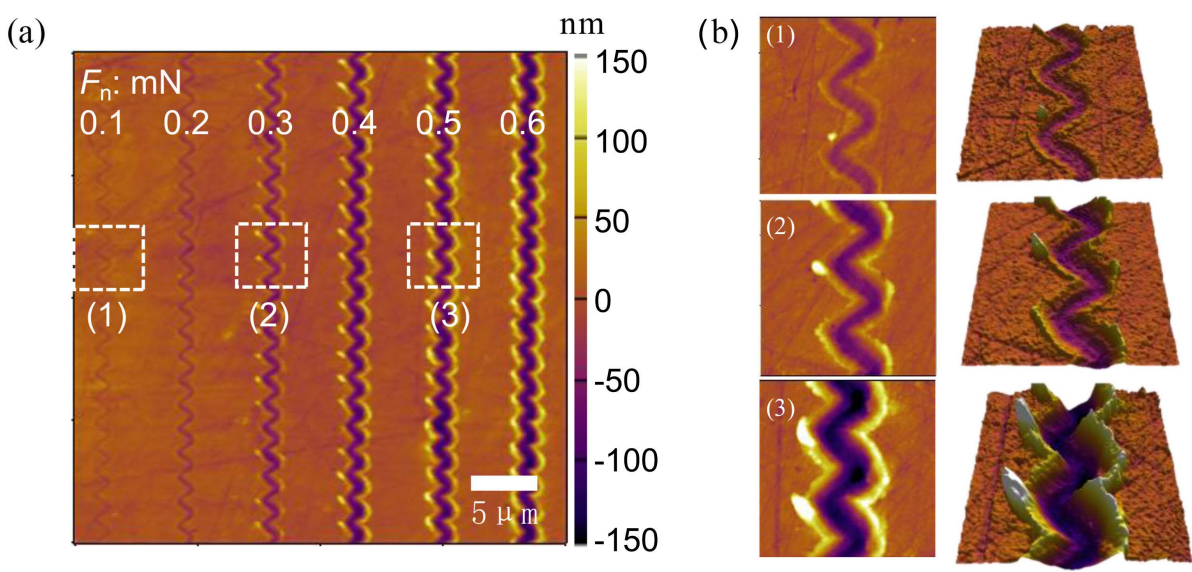


Figure 2. (a) AFM morphology image of Ag surface at 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, and 0.6 mN scribing loads; (b) Located amplified 2D and 3D morphology corresponding to the areas marked in (a)
图 2. (a) 在 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mN 刻划载荷下银表面的 AFM 形貌图; (b) 图(a)中标记局部放大的二维和三维形貌

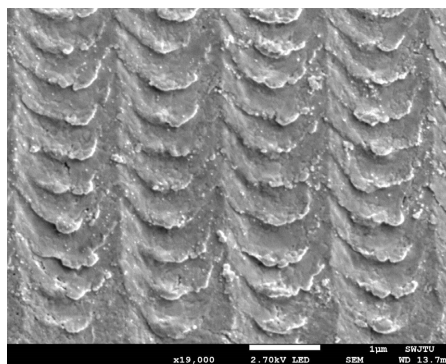


Figure 3. SEM images of sine wave SERS structures

图 3. 正弦波 SERS 基底 SEM 图像

3.2. 加工参数对 SERS 基底拉曼强度的影响

在正弦波加工轨迹中, 振幅和周期共同决定了波的曲折程度, 振幅与周期的比值越大, 波越曲折, 反之波越平缓。为了简化实验流程, 采用固定振幅优化周期的方式优化波的曲折程度。为了研究间距参数对拉曼增强性能的影响, 制备了周期为 $1.5\ \mu\text{m}$, 载荷为 $0.3\ \text{mN}$, 振幅为 $0.75\ \mu\text{m}$, 间距从右到左依次为 $200\ \text{nm}$ 、 $400\ \text{nm}$ 、 $600\ \text{nm}$ 、 $800\ \text{nm}$ 的周期性正弦波结构, 如图 4(a)所示, 当间距较小时(如 $200\ \text{nm}$), 前一次刻划产生的沟槽与堆积会因为后一次刻划时的挤压覆盖而破坏而无法形成完整规则的纳米结构, 随着间距的增大, 这种挤压效果减弱, 沟槽与堆积更多地得到了保留, 所以当间距为 $200\ \text{nm}$ 时, 三种结构的拉曼信号强度较小, 随着间距的增大拉曼信号强度增大。当间距进一步增大时, 沟槽和堆积变得分散不利于信号的采集, 导致拉曼信号强度减小。图 4(b)为图 4(a)框选区域结构的拉曼区域扫描强度分布图, 间距为 $400\ \text{nm}$ 左右时拉曼信号强度达到最大值。为了研究载荷参数对拉曼增强性能的影响, 制备了间距为 $0.75\ \mu\text{m}$, 周期为 $1.5\ \mu\text{m}$, 振幅为 $0.75\ \mu\text{m}$, 周期从左到右依次为 $0.2\ \text{mN}$ 、 $0.3\ \text{mN}$ 、 $0.4\ \text{mN}$ 、 $0.5\ \text{mN}$ 、 $0.6\ \text{mN}$ 的周期性正弦波结构, 如图 4(c)所示, 随着载荷的增大, 沟槽深度和堆积高度逐渐增大, 拉曼信号强度随载荷的增大而增大。当载荷增大到一定程度, 堆积的形状也发生了变化, 朝着扁平和不规则方向发展, 这导致材料难以形成规则有序的纳米结构, 不利于获得更大的拉曼信号强度。因此, 图 4(d)显示在载荷 $0.5\ \text{mN}$ 附近拉曼信号强度最大。为了研究周期参数对拉曼增强性能的影响, 制备了间距为 $0.75\ \mu\text{m}$, 载荷为 $0.3\ \text{mN}$, 振幅为 $0.75\ \mu\text{m}$, 周期从右到左依次为 $1\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \mu\text{m}$ 的周期性正弦波结构, 如图 4(e)所示, 当周期比较小时(如 $1\ \mu\text{m}$), 波形加工轨迹弯曲程度大, 对于正弦波产生的月牙状堆积容易局限在波峰处且形状不完整, 虽然周期较小时堆积在刻划方向上密集排列但是其不完整的形状和较小的尺寸还是不利于堆积形成导致拉曼信号强度不高。随着周期的增大, 波峰处的月牙状堆积越来越大。拉曼信号强度增大, 但是伴随着周期的增大, 堆积刻划方向上逐渐变得分散, 这不利于拉曼信号的采集, 因此, 拉曼强度分布图 4(f)显示在周期为 $2000\ \text{nm}$ 时拉曼信号强度达到最大值。

不同参数对波形结构的形貌影响显著, 同时也影响着增强性能, 月牙状堆积与基底形成的间隙结构可近似看作 V 形槽结构, 其对电磁场影响的模拟计算[30] V 形槽结构的增强性能随着周期的变小而增强, 振幅的增大而增强, 而波形参数中间距与 V 形槽结构周期成正相关, 载荷与 V 形槽结构振幅成正相关, 间距与载荷越大, 增强性能越高, 其结论与实验结果相符。当间距减小超过一定范围时, 密集的堆积无法形成完整规则的纳米结构, 当载荷增大超过一定范围时, 堆积的形状朝着扁平 and 不可控方向发展, 这导致难以形成规则有序的纳米结构。这都会造成增强性能的降低, 因此, 我们认为波形结构加工时波峰处形成翘起的月牙状堆积与基底形成的间隙是拉曼增强的主要贡献, 并且可以通过优化得到最优参数。

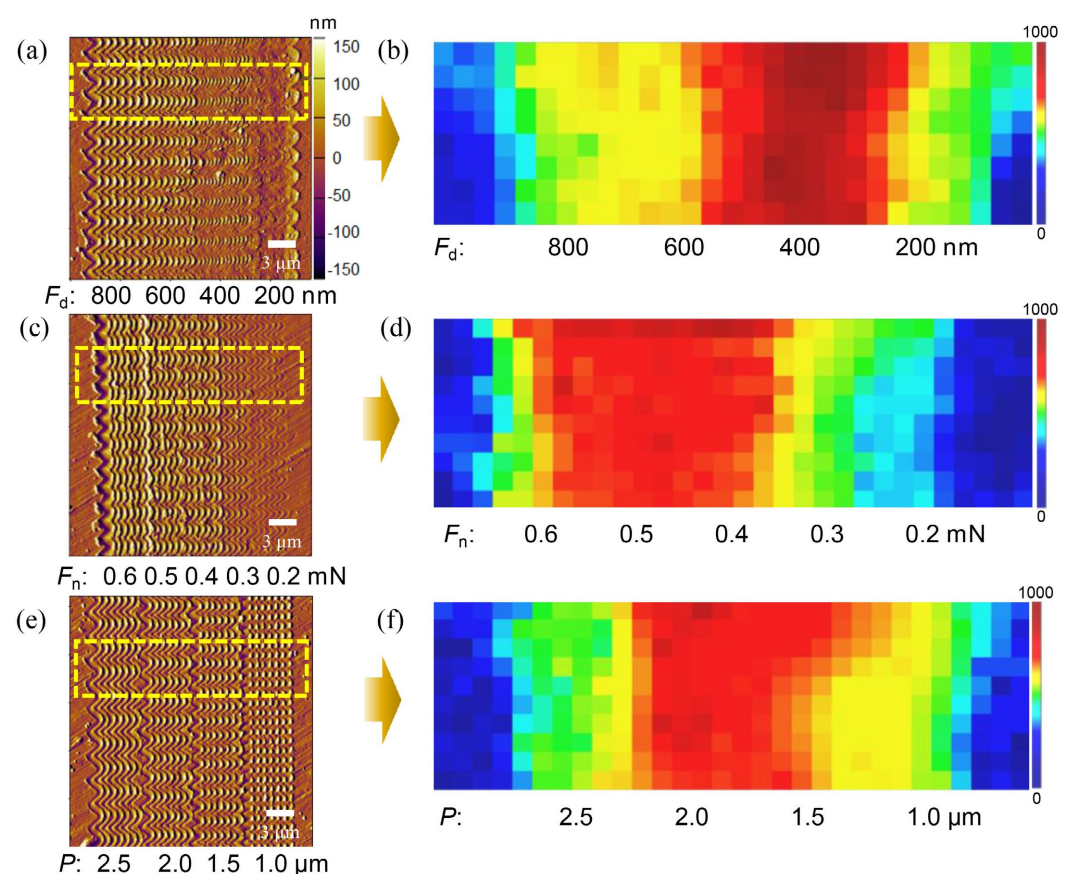


Figure 4. (a) AFM morphology image of structures at different feed; (b) Raman intensity distribution map of the R6G peak at 612 cm^{-1} in the sectional profile area in (a); (c) AFM morphology image of structures at different load; (d) Raman intensity distribution map of the R6G peak at 612 cm^{-1} in the sectional profile area in (c); (e) AFM morphology image of structures at different periods; (f) Raman intensity distribution map of the R6G peak at 612 cm^{-1} in the sectional profile area in (e)

图 4. (a) 不同间距下结构的 AFM 形貌图; (b) 图(a)框选区域的 612 cm^{-1} 处 R6G 峰的拉曼强度分布图; (c) 不同载荷下结构的 AFM 形貌图; (d) 图(c)框选区域的 612 cm^{-1} 处 R6G 峰的拉曼强度分布图; (e) 不同周期下结构的 AFM 形貌图; (f) 图(e)框选区域的 612 cm^{-1} 处 R6G 峰的拉曼强度分布图

Table 1. Machining parameters of sine wave SERS substrates

表 1. 正弦波 SESR 基底加工参数

	载荷(mN)	间距(nm)	周期(nm)	振幅(nm)
1	0.4	400	1500	750
2	0.4	500	2500	750
3	0.4	600	2000	750
4	0.5	400	2500	750
5	0.5	500	2000	750
6	0.5	600	1500	750
7	0.6	400	2000	750
8	0.6	500	1500	750
9	0.6	600	2500	750
10	0.4	400	2000	750

为了得到周期性正弦波结构 SERS 基底的最优加工参数, 同时考虑到波形参数间距、载荷、周期可能产生的相互影响, 设计了三因素三水平正交表, 此外与三个参数独立实验的最优参数(载荷 0.5 mN、间距 400 nm、周期 2000 nm)组成 10 组参数。按照表 1 的 10 组参数制备了周期性正弦波结构 SERS 基底拉曼光谱分析如图 5(a)所示, 为了便于对比将拉曼谱峰做了拉平处理, 图 5(b)为检测 R6G 中 612 cm^{-1} 峰值的平均拉曼强度, 其中实验选取 5 个点进行数据处理, 其中上下偏差分别代表了每种结构拉曼信号强度的最大值和最小值, 数据显示第 10 组参数拉曼信号强度最强。

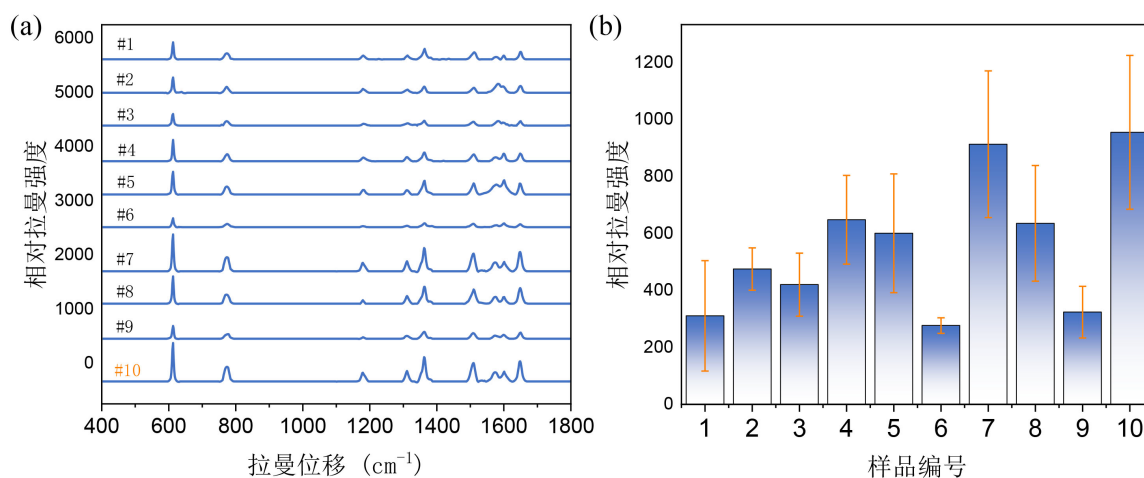


Figure 5. Raman detection of R6G molecules by SERS substrates produced under the parameters of Table 1: (a) Comparison of Raman spectral peaks; (b) Comparison of average Raman intensity at 612 cm^{-1}

图 5. 表 1 参数下加工的 SERS 基底对 R6G 分子的拉曼检测: (a) 拉曼谱峰对比; (b) 612 cm^{-1} 处平均拉曼强度对比

3.3. 不同金属 SERS 基底的性能对比

金、银、铜的硬度(HBW)分别为 20、25、35, 弹性模量(E)分别为 0.84、0.75、1.2 [31]。考虑到金、银、铜材料力学性能较为接近以及简化实验工作量, 对于金和铜 SERS 基底的加工参考了银基底的最优加工参数, 如图 6(a)~(c)所示, 选择拉曼增强性能最好的 10 号加工参数, 分别在金、银、铜表面制备了周期性正弦波结构作为 SERS 基底。Ag SERS 基底拉曼检测极限如图 6(d)所示, 金、银、铜 SERS 基底在 10^{-7} mol/L 浓度下检测的拉曼光谱图如图 6(e)所示。金、银、铜 SERS 基底的检测 R6G 分子的极限浓度为 10^{-8} mol/L 、 $5 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$ 、 10^{-7} mol/L 。

3.4. 重复使用性能研究

本文所制备的周期性纳米结构与金属基底结合牢固, 这为该 SERS 基底重复使用提供了基础[32], 将刚制备好的 Ag SERS 基底浸泡 R6G 溶液之后在氮气流中吹干, 拿到拉曼光谱仪下进行检测之后, 将使用过的基底在丙酮中两次超声清洗 5 分钟再拿到拉曼光谱仪下进行检测, 可以观察到 R6G 的拉曼谱峰消失, 这表明基底表面的 R6G 分子基本上被清洗干净。重复上述操作, 多次清洗使用该基底得到如图 7(a)所示的 Ag SERS 基底重复使用拉曼光谱图, 可以看到多次重复使用拉曼信号强度稳定, 这表明用该方法制备的贵金属周期性纳米结构 SERS 基底具有重复使用的潜力。

在金、银、铜三种金属中, 抗氧化能力金 > 银 > 铜[33], 在 SERS 基底的研究过程中金属的氧化问题值得探讨, 金属氧化可能会导致 SERS 基底性能下降甚至失效, 将制备好的 Ag SERS 基底进行检测之后使用丙酮清洗干净放置一周, 用相同浓度的 R6G 分子再次进行检测, 两次测试以 Si 峰强度为基准对比得到图 7(b)拉曼光谱图, 在放置一周后 Ag SERS 基底信号强度下降, 猜测是由于 Ag SERS 基底表面氧

化导致, Ag_2O 与 HF 反应会生成可溶于水的 AgF , 于是将放置一周的 Ag SERS 基底在 HF 溶液中浸泡 5 分钟后用去离子水清洗再次进行检测, 得到的拉曼光谱图显示拉曼信号强度甚至高于一周前的 Ag SERS 基底, 可以认为拉曼信号强度增大是由于氧化层的去除, 并且可以得出结论: 氧化对该 Ag SERS 基底的增强性能有很大的影响, 在一定时间范围内, 可以通过 HF 反应去除氧化层实现 Ag SERS 基底的重复使用。

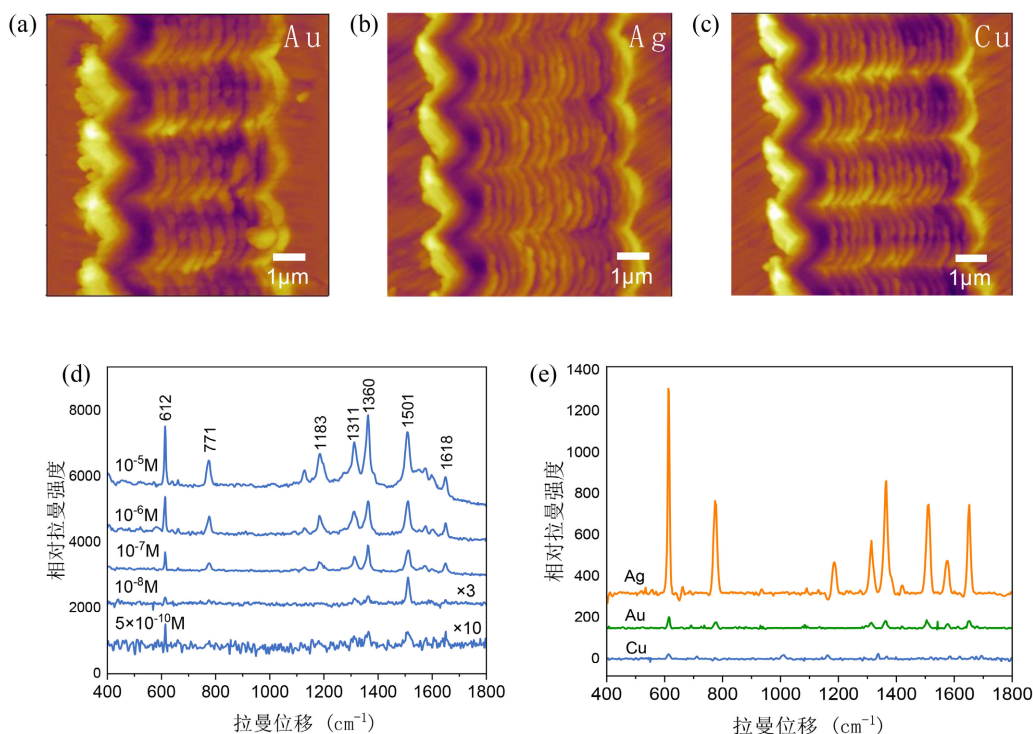


Figure 6. AFM morphology images of (a) Au, (b) Ag, and (c) Cu SERS substrates; (d) Raman spectra of Ag SERS substrates with different R6G concentrations at #10 parameter; (e) Raman spectra of Au, Ag, and Cu SERS substrates detected at 10^{-7} mol/L concentration at #10 parameter

图 6. (a) Au、(b) Ag、(c) Cu SERS 基底的 AFM 形貌图; (d) 10 号参数下不同 R6G 浓度 Ag SERS 基底的拉曼光谱图; (e) 10 号参数下 Au、Ag、Cu SERS 基底在 10^{-7} mol/L 浓度下检测的拉曼光谱图

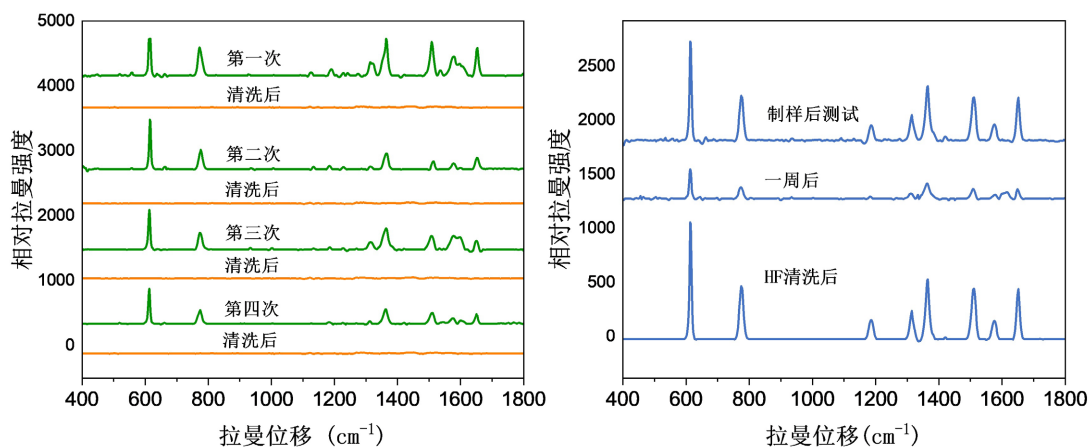


Figure 7. (a) Raman spectra of Ag SERS substrate through repetitive use and clean; (b) Raman spectra of Ag SERS substrate in its original state, left for a week, and oxidized layer removed

图 7. (a) Ag SERS 基底通过多次使用和清洗的拉曼光谱图; (b) Ag SERS 基底原始状态、放置一周、去氧化层的拉曼光谱图

4. 结论

本文研究了探针在贵金属表面直接加工制备 SERS 基底的加工工艺, 通过针尖在贵金属表面刻划产生沟槽与堆积的叠加来构造 SERS “热点”, 实现了可重复使用的 Ag SERS 基底的加工。设计了波形加工轨迹, 进行周期性纳米结构加工的工艺研究, 研究载荷、间距、周期等加工参数对周期性波形纳米结构的拉曼信号强度的影响, 并讨论了波形结构的增强机理。通过优化加工参数, 最终实现贵金属 SERS 基底的可控加工。所制备的金、银、铜 SERS 基底的检测 R6G 分子的检测极限为 10^{-8} mol/L、 5×10^{-10} mol/L、 10^{-7} mol/L。同样条件下, Ag 基底的效果最好。在此基础上, 对于使用过的银基底在丙酮中超声清洗后, 发现其表面的目标分子消失, 该 Ag SERS 基底可再次使用。同时, 对于使用过的银基底氧化后拉曼增强性能降低的问题, 选用 HF 溶液去除氧化层可在一定程度上恢复基底的增强性能, 从而实现 SERS 基底的重复使用。

参考文献

- [1] Langer, J., Jimenez de Aberasturi, D., Aizpurua, J., Alvarez-Puebla, R.A., Auguie, B., Baumberg, J.J., *et al.* (2019) Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano*, **14**, 28-117. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>
- [2] Von Raben, K.U., Dorain, P.B., Chen, T.T. and Chang, R.K. (1983) NO_2^- and NO_3^- Formation on Oxygenated Ag Surfaces Exposed to Nitrogen Oxide Gases: A Sers Study. *Chemical Physics Letters*, **95**, 269-273. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)87247-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87247-9)
- [3] Cialla-May, D., Zheng, X., Weber, K. and Popp, J. (2017) Recent Progress in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Biological and Biomedical Applications: From Cells to Clinics. *Chemical Society Reviews*, **46**, 3945-3961. <https://doi.org/10.1039/c7cs00172j>
- [4] Song, C.Y., Yang, Y.J., Yang, B.Y., Sun, Y.Z., Zhao, Y.P. and Wang, L.H. (2016) An Ultrasensitive SERS Sensor for Simultaneous Detection of Multiple Cancer-Related miRNAs. *Nanoscale*, **8**, 17365-17373. <https://doi.org/10.1039/c6nr05504d>
- [5] Yang, Y., Zhu, J., Zhao, J., Weng, G., Li, J. and Zhao, J. (2019) Growth of Spherical Gold Satellites on the Surface of Au@Ag/SiO₂ Core-Shell Nanostructures Used for an Ultrasensitive SERS Immunoassay of Alpha-Fetoprotein. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 3617-3626. <https://doi.org/10.1021/acsnami.8b21238>
- [6] Du, J., Cui, J. and Jing, C. (2014) Rapid *in Situ* Identification of Arsenic Species Using a Portable Fe₃O₄@Ag SERS Sensor. *Chemical Communications*, **50**, 347-349. <https://doi.org/10.1039/c3cc46920d>
- [7] Hatab, N.A., Eres, G., Hatzinger, P.B. and Gu, B. (2010) Detection and Analysis of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in Environmental Samples by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1131-1136. <https://doi.org/10.1002/jrs.2574>
- [8] Pu, H., Xiao, W. and Sun, D. (2017) Sers-microfluidic Systems: A Potential Platform for Rapid Analysis of Food Contaminants. *Trends in Food Science & Technology*, **70**, 114-126. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.001>
- [9] Raja, S.S., Cheng, C., Sang, Y., Chen, C., Zhang, X., Dubey, A., *et al.* (2020) Epitaxial Aluminum Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates for Large-Scale 2D Material Characterization. *ACS Nano*, **14**, 8838-8845. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03462>
- [10] Wang, Y., Lu, N., Wang, W., Liu, L., Feng, L., Zeng, Z., *et al.* (2013) Highly Effective and Reproducible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates Based on Ag Pyramidal Arrays. *Nano Research*, **6**, 159-166. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0291-0>
- [11] Kanipe, K.N., Chidester, P.P.F., Stucky, G.D. and Moskovits, M. (2016) Large Format Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrate Optimized for Enhancement and Uniformity. *ACS Nano*, **10**, 7566-7571. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02564>
- [12] Tao, Q., Li, S., Zhang, Q.Y., Kang, D.W., Yang, J.S., Qiu, W.W., *et al.* (2014) Controlled Growth of ZnO Nanorods on Textured Silicon Wafer and the Application for Highly Effective and Recyclable SERS Substrate by Decorating Ag Nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, **54**, 6-12. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.02.027>
- [13] Xu, Y., Zhang, D., Lin, J., Wu, X., Xu, X., Akakuru, O.U., *et al.* (2022) Ultrahigh SERS Activity of the TiO₂@Ag Nanostructure Leveraged for Accurately Detecting CTCs in Peripheral Blood. *Biomaterials Science*, **10**, 1812-1820. <https://doi.org/10.1039/d1bm01821c>

- [14] Wang, J., Hassan, M.M., Ahmad, W., Jiao, T., Xu, Y., Li, H., *et al.* (2019) A Highly Structured Hollow ZnO@Ag Nanosphere SERS Substrate for Sensing Traces of Nitrate and Nitrite Species in Pickled Food. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **285**, 302-309. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.052>
- [15] Wu, H., Luo, Y., Hou, C., Huo, D., Zhou, Y., Zou, S., *et al.* (2019) Flexible Bipyramid-AuNPs Based SERS Tape Sensing Strategy for Detecting Methyl Parathion on Vegetable and Fruit Surface. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **285**, 123-128. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.038>
- [16] Jin, B., He, J., Li, J. and Zhang, Y. (2018) Lotus Seedpod Inspired SERS Substrates: A Novel Platform Consisting of 3D Sub-10 Nm Annular Hot Spots for Ultrasensitive SERS Detection. *Advanced Optical Materials*, **6**, Article ID: 1800056. <https://doi.org/10.1002/adom.201800056>
- [17] Lin, D., Wu, Z., Li, S., Zhao, W., Ma, C., Wang, J., *et al.* (2017) Large-Area Au-Nanoparticle-Functionalized Si Nanorod Arrays for Spatially Uniform Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, **11**, 1478-1487. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06778>
- [18] Ou, F.S., Hu, M., Naumov, I., Kim, A., Wu, W., Bratkovsky, A.M., *et al.* (2011) Hot-Spot Engineering in Polygonal Nanofinger Assemblies for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, **11**, 2538-2542. <https://doi.org/10.1021/nl201212n>
- [19] Botta, R., Eiamchai, P., Horprathum, M., Limwichean, S., Chananonwathorn, C., Patthanasettakul, V., *et al.* (2020) 3D Structured Laser Engraves Decorated with Gold Nanoparticle SERS Chips for Paraquat Herbicide Detection in Environments. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **304**, Article ID: 127327. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127327>
- [20] Chirumamilla, M., Toma, A., Gopalakrishnan, A., Das, G., Zaccaria, R.P., Krahne, R., *et al.* (2014) 3D Nanostar Dimers with a Sub-10-nm Gap for Single-/Few-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. *Advanced Materials*, **26**, 2353-2358. <https://doi.org/10.1002/adma.201304553>
- [21] Dong, S., Zhang, X., Li, Q., Liu, C., Ye, T., Liu, J., *et al.* (2020) Springtail-Inspired Superamphiphobic Ordered Nanohoodoo Arrays with Quasi-Doubly Reentrant Structures. *Small*, **16**, Article ID: 2000779. <https://doi.org/10.1002/sml.202000779>
- [22] Mu, C., Zhang, J. and Xu, D. (2009) Au Nanoparticle Arrays with Tunable Particle Gaps by Template-Assisted Electroless Deposition for High Performance Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nanotechnology*, **21**, Article ID: 015604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/1/015604>
- [23] Cho, W.J., Kim, Y. and Kim, J.K. (2011) Ultrahigh-Density Array of Silver Nanoclusters for SERS Substrate with High Sensitivity and Excellent Reproducibility. *ACS Nano*, **6**, 249-255. <https://doi.org/10.1021/nn2035236>
- [24] Ryu Cho, Y.K., Rawlings, C.D., Wolf, H., Spieser, M., Bisig, S., Reidt, S., *et al.* (2017) Sub-10 Nanometer Feature Size in Silicon Using Thermal Scanning Probe Lithography. *ACS Nano*, **11**, 11890-11897. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06307>
- [25] Chen, S., Kim, S., Chen, W., Yuan, J., Bashir, R., Lou, J., *et al.* (2019) Monolayer MoS₂ Nanoribbon Transistors Fabricated by Scanning Probe Lithography. *Nano Letters*, **19**, 2092-2098. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00271>
- [26] Wu, L., Zhou, H., He, W., *et al.* (2022) Fabrication of Large-Area and Highly Uniform Interlaced Silicon Grating Arrays for High-Performance SERS Substrates. *Surfaces and Interfaces*, **32**, Article ID: 102156.
- [27] Zhang, J., Jia, T., Yan, Y., Wang, L., Miao, P., Han, Y., *et al.* (2019) Label-Free Highly Sensitive Probe Detection with Novel Hierarchical SERS Substrates Fabricated by Nanoindentation and Chemical Reaction Methods. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **10**, 2483-2496. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.239>
- [28] Pineau, A., Benzerga, A.A. and Pardoen, T. (2016) Failure of Metals I: Brittle and Ductile Fracture. *Acta Materialia*, **107**, 424-483. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.034>
- [29] Zhang, J., Yan, Y., Hu, Z. and Zhao, X. (2016) Fabrication of Copper Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Using the Microscratching Method. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, **232**, 1310-1315. <https://doi.org/10.1177/0954405416666908>
- [30] 孔德鹏. AFM 加工 SERS 基底与微流控系统集成研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [31] Pelleg, J. (2013) Mechanical Properties of Materials. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4342-7>
- [32] Gill, H.S., Thota, S., Li, L., Ren, H., Mosurkal, R. and Kumar, J. (2015) Reusable SERS Active Substrates for Ultrasensitive Molecular Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **220**, 794-798. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.114>
- [33] Markin, A.V., Markina, N.E., Popp, J. and Cialla-May, D. (2018) Copper Nanostructures for Chemical Analysis Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **108**, 247-259. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.004>