

一种中空金/银双金属纳米颗粒的制备及其 SERS 性能

刘峥怡, 杜静静, 饶 燕, 张 晶, 赵蔚雯, 汪启伟, 顾学芳*, 田 澍

(南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226019)

摘 要: 以银纳米颗粒为牺牲模板, 利用 Ag 和 HAuCl_4 之间的置换反应, 结合柠檬酸钠同步还原的方法制备了一种中空金/银双金属纳米颗粒。通过对颗粒形貌及局域表面等离子体共振(LSPR)的分析, 初步研究了此类金/银纳米颗粒的生长机理, 并对影响反应的因素进行了探讨。结果表明, 通过控制反应条件可以实现对 LSPR 的精密调控。该类金/银双金属纳米颗粒可用作 SERS 基底, 苯硫酚在其表面增强因子可达 10^7 , 并具有良好的信号重现性。该基底用于 atto610 标记的生物素与亲和素的 SERS 检测, 检测限可达 80 pg/mL。

关键词: 金/银双金属纳米颗粒; 表面增强拉曼光谱; 苯硫酚; atto610 标记生物素; 亲和素

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0001-06

Fabrication of Ag/Au Hollow Bimetallic Nanoparticles and Their SERS Property

LIU Zhengyi, DU Jingjing, RAO Yan, ZHANG Jing, ZHAO Weiwen, WANG Qiwei, GU Xuefang*, TIAN Shu
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, Jiangsu, China)

Abstract: A novel strategy based on the galvanic replacement reaction (between Ag and HAuCl_4) and the coreduction of Ag^+ (by sodium citrate) was proposed for the formation of Au/Ag hollow nanoparticles. In the process of synthesis, silver nanoparticles were used as sacrificial templates. The growth mechanism of such Au/Ag hollow nanoparticles was preliminarily investigated by analyzing their morphology and localized surface plasmon resonance (LSPR). The effects of the pipetting mode, the reaction temperature and the amount of reducing agent on the reaction were also discussed. The result shows that, by controlling the proper reaction condition, the SPR of Au/Ag nanoparticles from visible to near infrared region can be precisely modulated. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra of thiophenol on Au/Ag nanoparticle substrate were measured, and the enhancement factors could be as high as the value of 10^7 . In addition to the significant SERS activity, signals were found excellent repeatability on this Au/Ag nanoparticle substrate. The substrate was further used for the SERS detection of avidin through the recognition between avidin and atto610 labeled biotin. Avidin could be detected over a wide concentration range and the detection limit was 80 pg/mL.

Key words: Ag/Au nanoparticles; SERS; thiophenol; atto610 labeled biotin; avidin

表面增强拉曼散射(SERS)是指当分子处于粗糙金属表面时, 其拉曼散射信号相比于本体分子信号明显增强的现象, 这一现象被广泛应用在分析科学、表面科学、生物科学的众多领域内^[1-2]。目前学界普遍认为 SERS 增强是长程的电磁增强和短程的

化学增强共同作用的结果, 而其中起主要贡献的电磁增强与金属纳米颗粒表面产生的局域表面等离子体共振(LSPR)有着密切联系^[3-4]。研究表明, 当 SERS 基底的 LSPR 波长处于激光入射波长与分子特定基团散射波长之间时, 将产生最大 SERS 增强^[5]。这

收稿日期: 2018-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(21505079)、南通市工业创新(MS12016039)、江苏省大学生创新训练(201610304085X、201710304099X)。

第一作者: 刘峥怡, 女, 硕士研究生, 研究方向: 金属纳米颗粒制备及应用。E-mail: 1076353169@qq.com

*通讯作者: 顾学芳, 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 基于表面增强拉曼光谱及电化学的生物传感器构建。E-mail: xuefang818@ntu.edu.cn

就要求基底的 LSPR 具有可调谐性。然而单一金属纳米粒子往往在紫外和可见波段表现出强而窄的吸收带,限制了其在表面增强拉曼领域的应用。

为了解决这一问题,目前通常采用的方法有以下 2 类:第一类是制备特殊形貌的金、银纳米颗粒,如立方体、三角形等^[6-8]。但此类颗粒在合成中往往需要使用大量的表面活性剂来控制纳米颗粒的生长,使得纳米颗粒表面活性位点被表面活性剂所占据,从而降低了颗粒的 SERS 增强效果^[9];另一类方法则是制备金/银双金属核壳结构,通过双金属的协同作用及 2 种粒子间电磁场耦合来实现对 LSPR 波长的调谐^[10-11]。然而,此类方法对合成条件的控制要求相对苛刻,且不同批次间重现性不理想。

近年来,较多文献报道了利用金和银的金属活泼性差异,通过置换反应制备一类空心金银纳米颗粒的方法^[10, 12-13]。然而,由于反应过程中 3 当量的银原子仅能置换出 1 当量的金原子,此类金银纳米颗粒的 SERS 增强效果相对较差,514 nm 激光下甚至无法得到可测信号。本文以柠檬酸钠还原法制备的银纳米颗粒为牺牲模板,借助 Ag 和 HAuCl₄ 之间的置换反应,并利用溶液体系中过量柠檬酸钠同步还原 Ag⁺的方法制备了一种中空金/银双金属纳米颗粒(gold/silver nanoparticles, Au/Ag NPs)。以苯硫酚为探针分子研究其 SERS 增强效应,同时以亲和素以及 atto610 标记的生物素为模型讨论了该种基底进行定量分析的可行性。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

苯硫酚(thiophenol, TP), atto610 标记的生物素,亲和素,牛血清白蛋白(BSA),聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)购自 Sigma-Aldrich; AgNO₃ 及四水合氯金酸购自国药集团;其余试剂均为分析纯。实验用水为经 Millipore 公司超纯水仪过滤的三次水。

用 FEI-Tecna G2 及 F20(FEI, USA)场发射透射电子显微镜表征纳米颗粒形貌。用岛津 UV-3600 测量颗粒在紫外-可见-近红外区域内的吸收光谱。Raman 光谱采用配置有 Leica 共聚焦显微系统的 iHR320 拉曼光谱仪(Jobin Yvon technology)测量,激发光波长为 785 nm,激光到达样品的功率为 1 mW。

1.2 实验方法

1.2.1 Au/Ag NPs 的制备

30~40 nm 的单分散银纳米颗粒采用 Lee 法(柠

檬酸钠还原硝酸银)^[14]合成。Au/Ag NPs 的合成则以银纳米颗粒为牺牲模板,调节反应体系温度为 70~80℃,以 20~30 滴/min 的速度分批滴加浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的氯金酸水溶液 20~200 mL, 20 mL 为一批次,每批次间隔 10 min。通过紫外-可见-近红外光谱对产品进行实时检测,制得等离子体共振频率连续变化的 Au/Ag NPs 溶胶。

1.2.2 Au/Ag NPs 作为 SERS 增强基底的固定

预先洗净的玻璃片置于 0.5% PDDA 水溶液中浸泡 5 h,彻底冲洗干净后浸入 Au/Ag NPs 溶胶中 8 h,此时表面荷负电的 Au/Ag NPs 则因静电吸附固定于玻璃表面形成单吸附层。三次水彻底冲洗后保存于充有 N₂ 的容器中。

1.2.3 TP 和亲和素样品的 SERS 检测

将所制基底浸入 1 mmol/L TP 乙醇溶液中 3 h,乙醇冲洗, N₂ 吹干后测量 Raman 光谱。

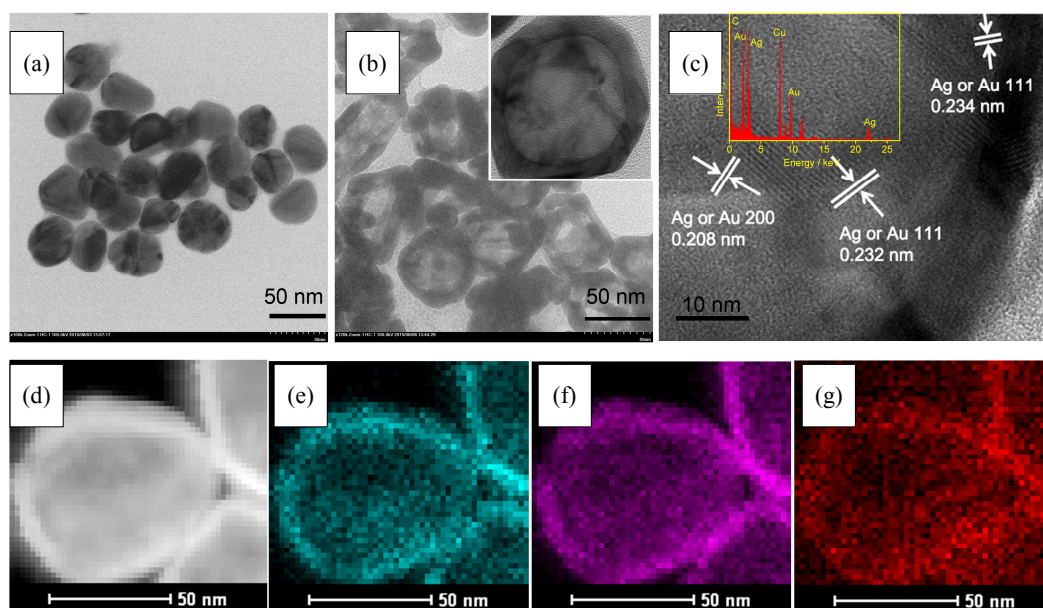
亲和素先以 pH=7.2 的 PBS 缓冲液稀释成不同浓度, Au/Ag NPs 基底随之浸入各溶液中, 37℃ 下孵育 2 h。三次水彻底冲洗以去除基底表面未吸附的样品。吸附有亲和素的 SERS 基底随后浸入到含有 1%BSA 的封闭缓冲液中, 37℃ 下孵育 2 h 后取出,以洗涤液冲洗 3 次后浸入含有 20 μg/mL Atto610-生物素的溶液中, 37℃ 下识别反应 2 h,取出后以超纯水彻底冲洗, N₂ 吹干后测 Raman 光谱。

2 结果与讨论

2.1 Au/Ag NPs 颗粒的表征

图 1 为银纳米颗粒与氯金酸溶液反应前后的透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)及元素分布能谱扫描(EDX)表征图像。

图 1(a)为用作牺牲模板的银纳米颗粒,粒径约为 30~40 nm 且分布相对均匀。图 1(b)为制得的中空 Au/Ag NPs,其粒径较初始银纳米颗粒有一定增大;由插图高倍率的 HRTEM 图像清晰可见明显的中空结构。通过 HRTEM(图 1(c))可观察到纳米颗粒表面金、银不同晶面的分布情况,内插的 EDX 图则给出了对纳米颗粒成分的进一步确认。图 1(d)~(g)为单个纳米颗粒的暗场照片以及金、银的元素成像图。由图可以清晰地观察到金和银在纳米颗粒表面彼此融合,均匀分布,从而证明了 Au/Ag NPs 颗粒是一个整体,而不是简单地由金和银纳米颗粒通过物理方法堆砌而成。图 1(g)为碳元素在颗粒表面的成像图,表明在合金颗粒表面吸附有柠檬酸根离子,其



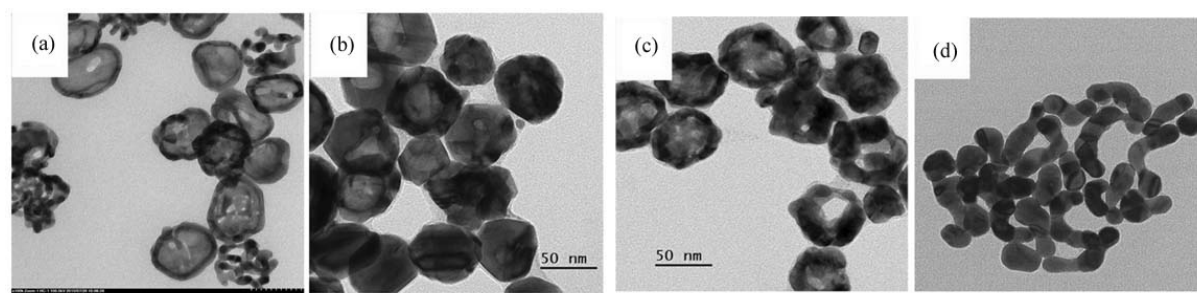
(a). Ag 溶胶(Ag nanoparticles); (b). Ag 溶胶与 1 mmol/L HAuCl₄ 溶液反应后(Ag nanoparticles after reacted with 1 mmol/L HAuCl₄ solution);
(c). Ag/Au 纳米粒子的 HRTEM, 插图为纳米结构的 EDX (HRTEM of Ag/Au nanoparticles, the inset is EDX of nanostructures);
(d). 银纳米颗粒与 HAuCl₄ (80 mL)溶液反应后的高角环形暗场-扫描透射和 EDX (HAADF-STEM and EDX mapping analysis of the silver nanoparticle after reacted with HAuCl₄ solution); (e). Ag-L; (f). Au-L; (g). C-K

图 1 银纳米粒子的透射电子显微表征 Fig.1 TEM Characterization of Ag nanoparticles

负电荷的特性使得粒子表面静电相斥, 保证了粒子在较长时间内不发生团聚而得以稳定保存。

2.2 温度对制备 Au/Ag NPs 的影响

合适的温度对于 Au/Ag NPs 的成功制备至关重要。图 2 为不同温度条件下所制得的 Au/Ag NPs 的透射电镜图像。



(a). 100 mL-90°C; (b). 100 mL-60°C; (c). 100 mL-75°C; (d). 180 mL-75°C

图 2 银纳米颗粒在不同温度条件下与 1 mmol/L HAuCl₄ 水溶液(不同体积)反应后的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of Ag nanoparticles after reacted with 1 mmol/L aqueous HAuCl₄ solution (different volume) at different temperatures

由图 2(a)可见, 当温度为 90°C 时, 部分氯金酸溶液在滴加过程中被柠檬酸钠直接还原为金纳米颗粒, 而不发生与银的置换反应。与之相反, 图 2(b)中, 当温度过低时(例如 60°C), 尽管氯金酸的直接还原反应受到抑制, 但置换反应速率也相应降低, 导致金、银纳米合金颗粒的中空结构难以形成。合适的温度可在保证置换反应顺利进行的同时, 抑制

氯金酸的直接还原, 当温度设定为 70~80°C 之间时, 尤其是温度控制在 75°C 附近时, Au/Ag NPs 得以有序生成, 如图 2(c)所示, 中空结构随氯金酸加入量的增加逐渐清晰。更重要的是, 纳米颗粒的形貌及表面等离子共振频率可因此得到精细调控, 这恰恰是 SERS 检测中选择合适的增强基底的首要标准。

根据前述实验, 金/银双金属纳米颗粒的制备机

理可简单解释为:以原有的银纳米颗粒为模板,银纳米颗粒首先与氯金酸发生置换反应得到金纳米颗粒,生成的银离子随后被溶液中的还原剂柠檬酸钠在一定温度下原位还原为新的银纳米颗粒,从而在模板表面形成具有中空结构的 Au/Ag NPs。也就是说,银纳米颗粒在 Au/Ag NPs 生成过程中相当于牺牲模板,一方面作为反应物用于置换氯金酸,另一方面又作为新生成的金/银纳米颗粒的支撑骨架。这一反应机制也可在后叙的可见-近红外光谱变化规律中得到进一步的证明。

2.3 氯金酸用量对 Au/Ag NPs 在可见-近红外区域内吸收的影响

反应温度为 75℃ 时,不同氯金酸用量制备所得 Au/Ag NPs 在可见-近红外区域内的吸收光谱如图 3 所示。

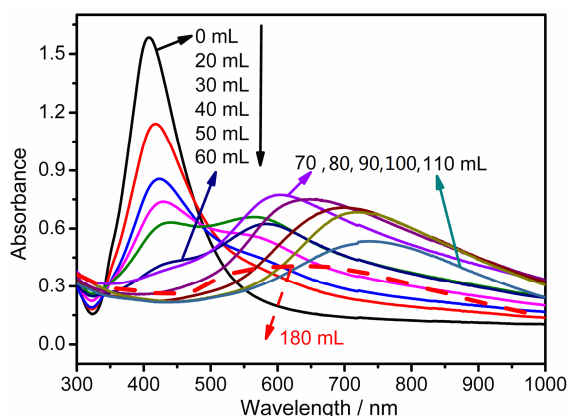


图 3 银纳米与不同体积 HAuCl_4 溶液反应所得金/银纳米颗粒悬浮液的 UV-Vis-NIR 光谱

Fig.3 UV-Vis-NIR spectra of Au/Ag NPs suspensions of Ag nanoparticles after reacted with different volumes of HAuCl_4 solution

氯金酸用量对 Au/Ag NPs 的吸收有着显著的影响。由图 3 可知, Au/Ag NPs 表面等离子体共振随氯金酸溶液滴加量增加而发生连续变化。根据图 3, 银溶胶在可见光区域的 LSPR 峰位于 409 nm 处, 随着氯金酸的加入, 409 nm 处的吸收峰逐渐降低, 直至消失。同时在长波方向上出现新吸收峰, 并不断红移。这可以归结为随反应生成的金/银纳米颗粒之间的共振耦合而产生的新 LSPR 峰。而在反应末期, 随反应体系中还原剂消耗殆尽, 参与置换的纳米银无法通过还原 Ag^+ 而再生, 导致支撑骨架的坍塌, Au/Ag NPs 实际已转变为金纳米颗粒, 此时纳米颗粒的 SPR 峰蓝移至 580 nm 附近, 这一点从图 2(d)

中亦可得到证明。

以本方法所制备的 Au/Ag NPs 可实现 LSPR 吸收峰在可见光区域内的调谐, 通过改变反应条件甚至可以实现近红外区域内的吸收。这就为不同激发波长以及不同使用条件, 特别是生物样品的 SERS 检测提供了理想的增强基底。

2.4 苯硫酚的 SERS 检测

反应温度为 75℃ 时, 加入不同体积的氯金酸, 制备得到 Au/Ag 纳米颗粒。在 785 nm 激光激发下, 考察吸附在所得纳米颗粒表面的苯硫酚的 SERS 吸收, 结果如图 4 所示。

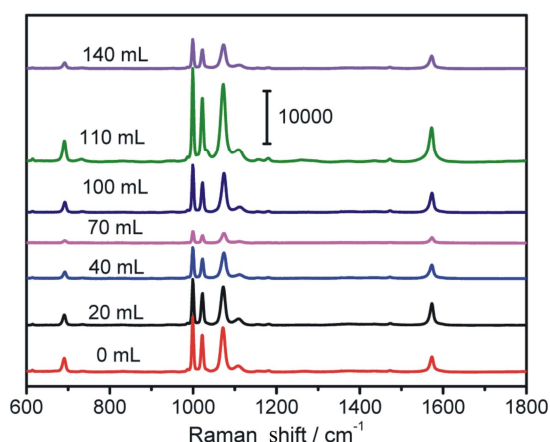


图 4 不同体积 HAuCl_4 溶液制备所得 Au/Ag 纳米颗粒吸附的苯硫酚的 SERS 光谱(785 nm 激光激发)

Fig.4 SERS spectra (785 nm excitation) of TP adsorbed on Au/Ag nanoparticles prepared with different volumes of HAuCl_4 solution

由图 4 可见, SERS 光谱的强度变化完全符合图 3 中 LSPR 的变化规律。氯金酸加入量较少时, 纳米颗粒外层尚未被金/银合金所包围, 作为模板的银纳米颗粒仍然在 SERS 增强中起主导作用, SERS 强度随颗粒中银含量的减少而降低。加入量为 70 mL 时, 银纳米颗粒的 LSPR 峰完全消失, 而金银耦合的 LSPR 吸收峰在 630 nm 处, 远离激发波长及苯硫酚特征峰的散射波长, 因此增强效果差, 峰强度最低。随氯金酸加入量的进一步增加, 吸收峰继续红移, 苯硫酚特征峰的 SERS 强度逐渐增强。加入量为 110 mL 时, 纳米颗粒 LSPR 峰红移至 770 nm, 位于激发波长 785 nm 附近, 因此获得最大增强。另外, 实验表明, 氯金酸溶液的加入方式对于纳米颗粒形貌控制以及增强效果的影响也很关键。在相同的反应条件下, 采取分批并结合加样间隔的方法缓慢滴加氯金酸所获得的多孔中空金/银合金

颗粒与一次性加入或连续滴加方式相比,其增强效果分别增加了近 10 倍和 7 倍。其原因可能是:分批加入氯金酸的方法降低了溶液中氯金酸的浓度,避免其被直接还原为金纳米颗粒,从而保证置换反应的充分进行。

实际工作中往往使用增强因子(EF)作为评价拉曼基底活性的重要指标^[15]:

$$EF = \frac{N_{\text{bulk}} I_{\text{surf}}}{N_{\text{surf}} I_{\text{bulk}}} \quad (1)$$

式(1)中, I_{surf} 和 I_{bulk} 分别为 TP 分子在 SERS 状态下 1074 cm^{-1} 拉曼峰及本体对应峰的积分强度, N_{surf} 和 N_{bulk} 代表共聚焦激光光斑区域内的增强表面及本体分子数^[16], 激光波长为 785 nm , 50 倍长焦物镜, 光斑直径大约 $3 \mu\text{m}$, TP 分子横截面积为 0.20 nm^2 。经计算, EF 可达 2.3×10^7 。由此推测, 本文所述中空金/银纳米颗粒独特的形貌特征是其 SERS 信号能够实现 10^7 数量级增强的主要原因: 1) 原位反应生成的金、银纳米颗粒之间紧密而均匀结合, 使得两者之间的电磁场得到有效耦合, 产生大量拉曼“热点”; 2) 后续生成的银纳米颗粒可以继续发生置换, 从而形成纳米尺度范围内的多孔结构, 增加空心金/银纳米颗粒的比表面积; 3) 合成过程中避免使用表面活性剂, 纳米颗粒表面相对洁净, 而还原剂柠檬酸根离子在金属表面属于弱吸附类型, 进行 SERS 检测时可被吸附能力更强的探针分子所取代, 也是 SERS 强度增强的另一个重要原因。

除优异的 SERS 增强效果外, Au/Ag NPs 基底还展现出令人满意的信号重现性。选取相同条件下制备的 5 批 Au/Ag NPs, 每一批次基底上随机测量 10 个样品点, 对 TP 分子 1074 cm^{-1} 处的拉曼峰强度进行了计算, 其强度间的相对标准偏差为 10.6%。

2.5 亲和素样品的 SERS 检测

本文制备的中空金/银双金属纳米颗粒具有表面等离子共振频率可调, 超强的 SERS 增强效果以及良好的信号重现性, 可以满足生物样品半定量检测要求。选用生物素和亲和素体系, 以标记的 atto610 为探针分子, 进行了相关的定量检测。根据前述实验, 实际检测中我们以氯金酸溶液加入量为 110 mL 所制得的中空金/银纳米颗粒作为优选的增强基底。图 5 是浓度范围为 $0.1 \sim 50 \text{ ng/mL}$ 的亲和素在优选基底上的 SERS 谱图。

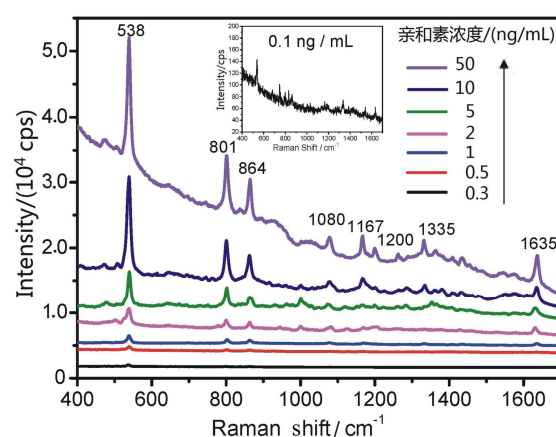


图 5 不同浓度亲和素的 SERS 光谱图(785 nm 激光激发)

Fig.5 SERS spectra of different concentrations of avidin (785 nm laser excitation)

由图 5 可知, 随亲和素浓度增加, 引入的标记分子 atto610 的 SERS 信号相应增强。由图 5 内插图可以看到, 当浓度低至 0.1 ng/mL 时, atto610 分子 538 cm^{-1} 处的特征拉曼峰仍清晰可见。

图 6 是以 538 cm^{-1} 处峰强度(每个数据点数值为 5 次平行测定的平均值)与亲和素浓度负对数作相关曲线。由图 6 可知, 在较大范围内, 拉曼峰强度随浓度增加而增强, 并且在 $0.3 \sim 5 \text{ ng/mL}$ 范围内浓度负对数与强度间存在着良好的线性关系(如图 6 内插图所示), 最低检测限可达 80 pg/mL 。这一结果表明, 金/银双金属纳米颗粒作为一种新颖的 SERS 基底, 能够完成高灵敏的定性和半定量分析。

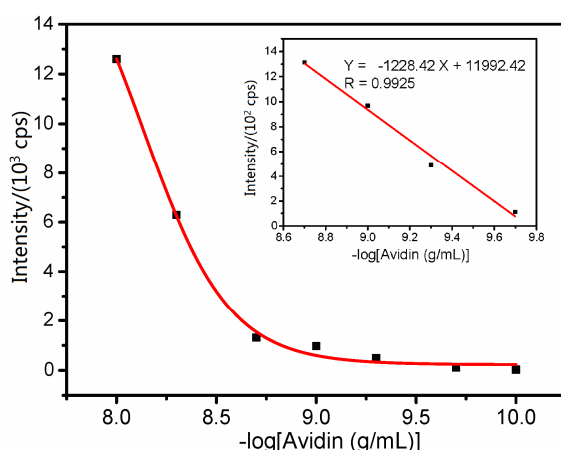


图 6 SERS 强度(538 cm^{-1})和浓度的关系

Fig.6 SERS intensity (538 cm^{-1}) as a function of the concentration

3 结论

1) 以纳米银为牺牲模板, 结合置换反应和 Ag^+ 的原位还原制备了一类中空金/银双金属纳米颗粒, 金和银在所得纳米颗粒表面彼此融合, 均匀分布。

2) 反应温度以及反应物比例影响产物制备。75 °C 为获得稳定有序 Au/Ag NPs 的最佳反应温度; 通过控制氯金酸的投加量可实现对金/银双金属纳米颗粒 LSPR 的有效调谐。

3) 以苯硫酚为探针分子进行的 SERS 检测表明, 785 nm 激发波长下, 氯金酸投加量为 110 mL 时可获得最大增强效果并具备良好的信号重现性。

4) 通过亲和素和 atto610 标记生物素的验证性实验表明, 以 Au/Ag NPs 为增强基底, 一定范围内亲和素浓度与标记分子 SERS 强度间存在线性关系, 其最低检测限达到 80 pg/mL。

参考文献:

- [1] KIM S, TRAN N H, KIM J, et al. Toehold-mediated DNA displacement-based surface-enhanced Raman scattering DNA sensor utilizing an Au-Ag bimetallic nanodendrite substrate[J]. *Analytica chimica acta*, 2015, 885(7): 132-139.
- [2] BAFFOU G, QUIDANT R. Nanoplasmonics for chemistry[J]. *Chemical society reviews*, 2014, 43(11): 3898-3907.
- [3] CAMPION A, IVANECKY J E, CHILD C M, et al. On the mechanism of chemical enhancement in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(47): 11807-11808.
- [4] LOMBARDI J, BIRKE R, LU T, et al. Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg-Teller contributions[J]. *Journal of chemical physics*, 1986, 84(8): 4174.
- [5] GU X F, YAN R Y, JIANG G Q, et al. Using a silver-enhanced microarray sandwich structure to improve SERS sensitivity for protein detection[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2014, 406(7): 1885-1894.
- [6] BOWEN A M, MOTALA M J, LUCAS J M, et al. Triangular elastomeric stamps for optical applications: near-field phase shift photolithography, 3D proximity field patterning, embossed antireflective coatings, and SERS sensing[J]. *Advanced functional materials*, 2012, 22(14): 2927-2938.
- [7] KLEINMAN S L, SHARMA B, BLABER M G, et al. Structure enhancement factor relationships in single gold nanoantennas by surface-enhanced Raman excitation spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(11): 301-308.
- [8] CESCA T, MICHIELI N, KALINIC B, et al. Nonlinear absorption tuning by composition control in bimetallic plasmonic nanoprism arrays[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(29): 12411-12418.
- [9] FATHI F, KRAATZ H B. Effects of surfactants on electrochemically prepared Ag nanostructures[J]. *Analyst*, 2013, 138(20): 5920-5925.
- [10] GARCIA L A, TORREGGIANI A, GARCIA-RAMOS J V, et al. Hollow Au/Ag nanostars displaying broad plasmonic resonance and high surface-enhanced Raman sensitivity[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(32): 13629-13637.
- [11] AHN S H, KIM D S, SEO D, et al. Localized plasmon resonances of bimetallic AgAuAg nanorods[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2013, 15(12): 4190-4194.
- [12] BOOTE B W, BYUN H, KIM J H. Silver-gold bimetallic nanoparticles and their applications as optical materials[J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2014, 14(2): 1563-1577.
- [13] LIU Y, ZHOU J, WANG B, et al. Au@Ag core-shell nanocubes: epitaxial growth synthesis and surface-enhanced Raman scattering performance[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2015, 17(10): 6819-6826.
- [14] EVANOFF D D, CHUMANOV G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 1. "Silver-only" aqueous suspensions via hydrogen reduction[J]. *Journal of physical chemistry B*, 2004, 108(37): 13948-13956.
- [15] HONG G, LI C, LIMIN Q. Facile fabrication of two-dimensionally ordered macroporous silver thin films and their application in molecular sensing[J]. *Advanced functional materials*, 2010, 20(21): 3774-3783.
- [16] 顾学芳, 石健, 江国庆, 等. 二维银球腔阵列的制备及其在 SERS 检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(4): 987-990.

GU X F, SHI J, JIANG G Q, et al. Fabrication of two dimensional silver cavity array and its application in SERS detection[J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2013, 33(4): 987-990.