

基于石墨烯复合薄膜的等离激元传感研究进展

赵元¹, 杜袁鑫¹, 陈冠雄¹, 陶柱晨¹, 程涛¹, 朱彦武^{1,2}

1. 中国科学院能量转换材料重点实验室; 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026
2. 中国科学技术大学化学能源材料协同创新中心, 合肥 230026

摘要 做为由单层碳原子紧密堆积而成的六边形蜂窝状二维晶体, 石墨烯具有高载流子迁移率、良好的生物兼容性和优异的化学稳定性。本文简要综述了石墨烯-金属纳米粒子复合薄膜在表面增强拉曼散射研究进展, 以及石墨烯等离激元的激发方式和传感性能。在可见光波段, 石墨烯和金属纳米粒子之间的耦合使复合薄膜具有强的光学吸收和局域电场增强, 从而使复合薄膜可以作为高灵敏的表面增强拉曼基底。在中红外波段, 除可以利用石墨烯微纳结构激发等离激元, 还可以对介电基底进行微纳加工利用波导模式激发, 使得石墨烯等离激元可能用于折射率传感。讨论了石墨烯基复合薄膜研究过程中面临的机遇和挑战, 展望了其在表面增强拉曼和传感方面的应用前景。

关键词 石墨烯; 金属纳米粒子; 表面增强拉曼散射; 等离激元; 传感

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.05.002

Recent advances in plasmonic sensing of graphene based hybrid films

ZHAO Yuan¹, DU Yuanxin¹, CHEN Guanxiong¹, TAO Zhuchen¹, CHENG Tao¹, ZHU Yanwu^{1,2}

1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion; Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2. Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract The graphene, a single layer of carbon atoms in a hexagonal configuration, enjoys high carrier mobility, good biocompatibility and chemical stability. This paper briefly reviews the recent research progresses in the surface-enhanced Raman scattering (SERS) of graphene-metal nanoparticles (NPs) hybrid films, the excitation of graphene plasmons and the performance in sensing. In the visible region, the coupling between the graphene and the metal NPs allows the hybrid films to have enhanced absorption and much stronger electric field enhancement, and thus they can be used as highly sensitive SERS substrates. In the mid-infrared region, the graphene plasmons can be excited by directly fabricating the graphene or fabricating the dielectric substrates with the help of guided-mode resonances, making them promising in refractive index sensing. In addition, the opportunities and challenges in this area are discussed.

Keywords graphene; metal nanoparticles; surface-enhanced Raman scattering; plasmonics; sensing

自2004年英国曼彻斯特大学的Geim和Novoselov首次使用胶带分离的方法制备出高质量石墨烯以来, 对石墨烯和石墨烯基复合材料的研究在世界范围内引起了广泛的关注^[1]。

石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积而成的六边形蜂窝状二维晶格结构, 单层石墨烯厚度仅为0.34 nm^[2]。其独特的结构使其具有优异的性质, 如高的费米速度(光速的1/300)^[3],

收稿日期: 2015-01-07; 修回日期: 2015-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51322204); 高校基础研究基金项目(WK2060140014); 中国科学院国际合作局对外合作重点项目(211134KYSB20130017)

作者简介: 赵元, 博士研究生, 研究方向为石墨烯复合薄膜, 电子信箱: yzhaol@mail.ustc.edu.cn; 朱彦武(通信作者), 教授, 研究方向为新型碳基复合材料, 电子信箱: zhuyanwu@ustc.edu.cn

引用格式: 赵元, 杜袁鑫, 陈冠雄, 等. 基于石墨烯复合薄膜的等离激元传感研究进展[J]. 科技导报, 2015, 33(5): 18-25.

高载流子迁移率($200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[4],良好的生物兼容性和化学稳定性等^[5,6],使得石墨烯在光学、光电子学、化学和生物学等领域吸引了人们广泛的研究兴趣。特别是,石墨烯的引入不仅能增强光与物质相互作用、提高吸收,而且可在表面增强拉曼散射和等离激元传感方面增强复合体系的灵敏性和稳定性,具有广阔的应用前景^[7-10]。

在石墨烯中,每个碳原子具有4个价电子,其中3个以 sp^2 杂化形式与周围的碳原子成键形成平面正六边形结构,剩余的1个价电子与邻近原子的价电子相互作用形成贯穿于整个石墨烯层的离域 π 键。当单层分子沉积在石墨烯上时,分子倾向于平行躺在石墨烯表面^[11]。石墨烯与分子之间产生的电荷转移会进一步增强拉曼信号^[11,12]。由于在可见近红外区域,石墨烯是一种介电质^[7,13],通常将石墨烯对吸附分子的拉曼增强归结为化学增强^[9,11,14,15]。实验表明,当将苯二甲蓝染料(Pc),罗丹明6G(R6G),原卟啉IX(PPP),结晶紫(CV)等分子吸附在机械剥离的石墨烯表面时,拉曼信号增强了2~17倍^[11]。另一方面,在表面增强拉曼散射中,金属纳米颗粒由于表面等离激元的激发能产生强的电场增强,放大了拉曼信号^[7,8,16-19]。因而,将石墨烯与金属纳米颗粒复合,可以将化学增强与电场增强相结合,进一步提高基底的拉曼活性。例如,将石墨烯与金纳米颗粒复合结构检测R6G分子时,拉曼信号比单纯的金纳米颗粒提高了一个量级,且稳定性进一步提高^[20]。

在中红外、远红外或太赫兹范围,石墨烯本身能够激发等离激元,吸收强度大于在可见光波段的2.3%,这打破了由于石墨烯在可见光区域本身吸收较弱且不随波长变化而造成的应用局限^[21-23]。并且石墨烯等离激元的性质能够通过外加电压和化学掺杂进行调控。与金属结构激发的表面等离激元相比,石墨烯等离激元具有更强的电场局域性^[24,25]。而且,由于石墨烯等离激元的共振波长与周围介电环境有关,当改变周围环境的折射率时,可以实现高灵敏度的等离激元传感^[26]。

本文综述石墨烯与金属纳米粒子复合薄膜在表面增强拉曼方面的研究进展,阐述复合体系的结构类型及石墨烯在复合结构中的作用,并探讨石墨烯等离激元的激发方式和在传感应用中的可能性。

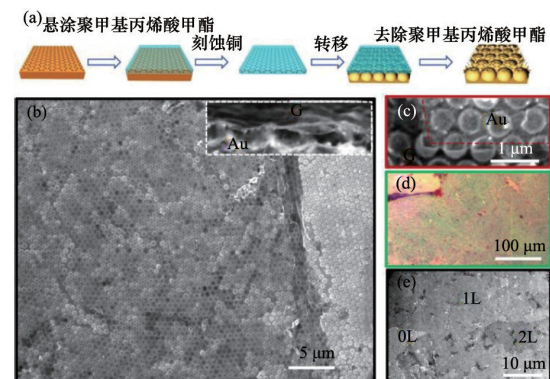
1 石墨烯与金属纳米粒子复合薄膜

根据石墨烯-金属纳米粒子复合薄膜中组成单元的组合方式,复合薄膜可以简单分为:1) 石墨烯覆盖在金属纳米粒子之上;2) 金属纳米粒子沉积于石墨烯薄膜之上;3) 石墨烯置于两层金属纳米粒子之间形成三明治结构。

1.1 石墨烯覆盖在金属纳米粒子之上

目前合成高质量石墨烯的方法主要包括机械剥离法和化学气相沉积法。机械剥离法是将胶带贴附在高定向热解石墨片表面,慢慢撕下,然后把胶带的两端对折,将石墨薄片一分为二。这样重复多次,直到得到理想层数的石墨烯^[9,27]。该方法过程简单,得到的石墨烯质量高,但产量低,并较难得

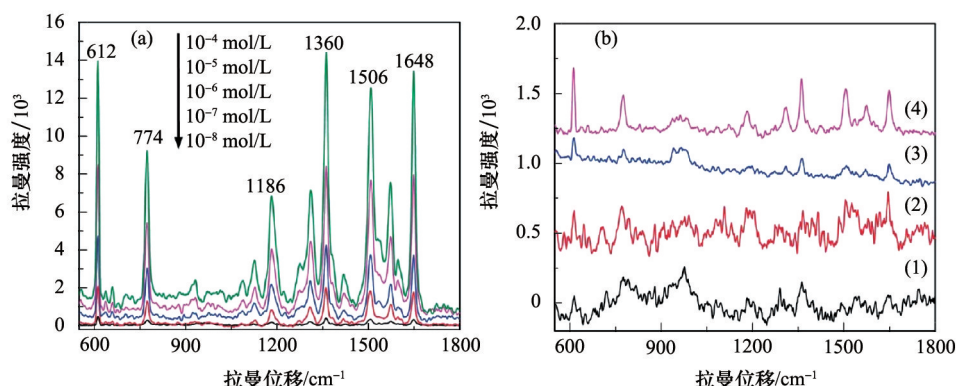
到宏观尺寸完整的石墨烯薄膜。化学气相沉积法,是在一定温度和气氛条件下,利用甲烷等含碳化合物作为碳源在金属催化基底上分解迁移,碳原子自相结合形成石墨烯^[28]。该方法简单易行,所得石墨烯质量较高,可实现大面积生长,而且易于转移到其他基底上,目前已逐渐成为制备高质量、大面积石墨烯薄膜的主要方法^[29,30]。最近研究表明,化学气相沉积法生长的石墨烯单晶尺寸可以达到厘米量级^[31]。金属纳米粒子制备方法包括微纳加工、化学合成和物理沉积等。Zhu等^[7]将化学气相沉积生长的石墨烯覆盖在金纳米孔上,得到了石墨烯/金纳米孔复合结构(图1)。金纳米孔是通过利用聚苯乙烯小球在基底表面自组装,然后沉积金薄膜,最后溶解聚苯乙烯小球而得到的^[7]。改变金薄膜的沉积时间可以调控金纳米孔的直径和厚度。通过测量发现石墨烯的拉曼信号提高了700倍,检测R6G分子时,能得到更干净而强的拉曼峰。将化学气相沉积生长的石墨烯覆盖在微纳加工的金纳米孔阵列或金纳米圆盘上,检测亚甲蓝分子的拉曼信号时,与单纯的金纳米孔阵列或金纳米圆盘相比,拉曼灵敏度分别提高了3或9倍^[12]。相比于单独的金纳米粒子,研究人员把这种情况下的拉曼增强归结为石墨烯与金属粒子进一步耦合产生的电场增强,并且石墨烯本身由于 π - π 键堆积和电荷转移产生的化学增强也对拉曼信号产生增强作用^[12,32]。



石墨烯转移至金纳米孔的过程示意(a);石墨烯/金纳米孔结构的扫描电子显微镜(SEM)图(b,c);石墨烯/金纳米孔结构的光学显微镜图(d);不同层数的石墨烯覆盖的金纳米孔结构的SEM图(e)

图1 石墨烯转移过程和石墨烯/金纳米孔复合结构的形貌表征
Fig. 1 Schematic illustrations of the graphene transfer process and morphological characterizations of graphene covered Au nanovoids structures

朱彦武研究组^[20]将化学气相沉积生长的石墨烯转移覆盖在化学合成的金纳米粒子表面,检测R6G分子时,最低检测极限可以达到 10^{-8} mol/L ;与无石墨烯覆盖的金纳米粒子薄膜相比,R6G分子的拉曼信号提高了一个量级(图2)。通过有限元计算发现,石墨烯覆盖以后的电场增强比未覆盖的金纳米粒子有所提高,吸收进一步增强。在这样的石墨烯-金纳米粒子复合薄膜体系中,在电场增强与化学增强的共同作用下,实现了更强的拉曼灵敏度和更低的检测极限。



石墨烯覆盖的金纳米粒子结构检测不同浓度的R6G分子的表面增强拉曼光谱(a); 10^{-2} mol/L R6G在石英(曲线1), 10^{-3} mol/L R6G在石墨烯/石英(曲线2), 10^{-7} mol/L R6G在金纳米粒子(曲线3), 10^{-8} mol/L R6G在石墨烯/金纳米粒子(曲线4)情况下的拉曼光谱(b)

图2 石墨烯/金纳米粒子复合结构及参考基底检测R6G的表面增强拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of R6G on monolayer graphene covered Au NPs hybrid films and on reference substrates

1.2 金属纳米粒子沉积于石墨烯薄膜之上

先将化学气相沉积法得到的石墨烯转移到基底上,然后沉积金属薄膜,进行退火处理,可以形成金属纳米粒子覆盖于石墨烯之上的复合薄膜结构。这种组合方式可以通过石墨烯层数直接改变金属纳米粒子的尺寸、密度和形貌,简化实验过程和降低微纳加工制备金属纳米结构的成本^[33-36]。Zhou等^[37]在373 K温度下退火处理5 nm厚的银薄膜得到的银纳米粒子,其密度随石墨烯层数增多而减小,对石墨烯产生的拉曼增强也相应的不同(图3)。这主要由于石墨烯表面自由能和金属原子在石墨烯表面的扩散系数随着石墨烯层数有所不同而导致。随着石墨烯层数的增加,扩散系数增大,形成的金纳米粒子密度减小^[33]。由于电场增强与金属纳米粒子尺寸、密度和形貌有关,产生的拉曼增强也有所差异^[8]。

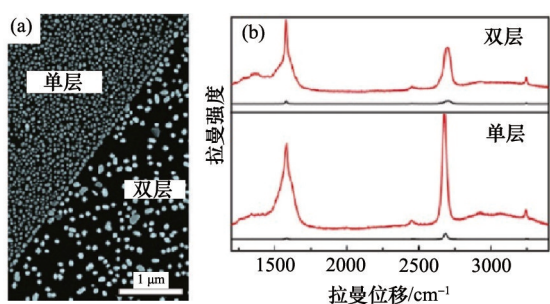


图3 银纳米粒子沉积于单层或双层石墨烯表面的SEM图(a)和单层或双层石墨烯的拉曼光谱(b)

Fig. 3 SEM image (a) and SERS spectra (b) of graphene for Ag NPs on both monolayer and bilayer graphene films

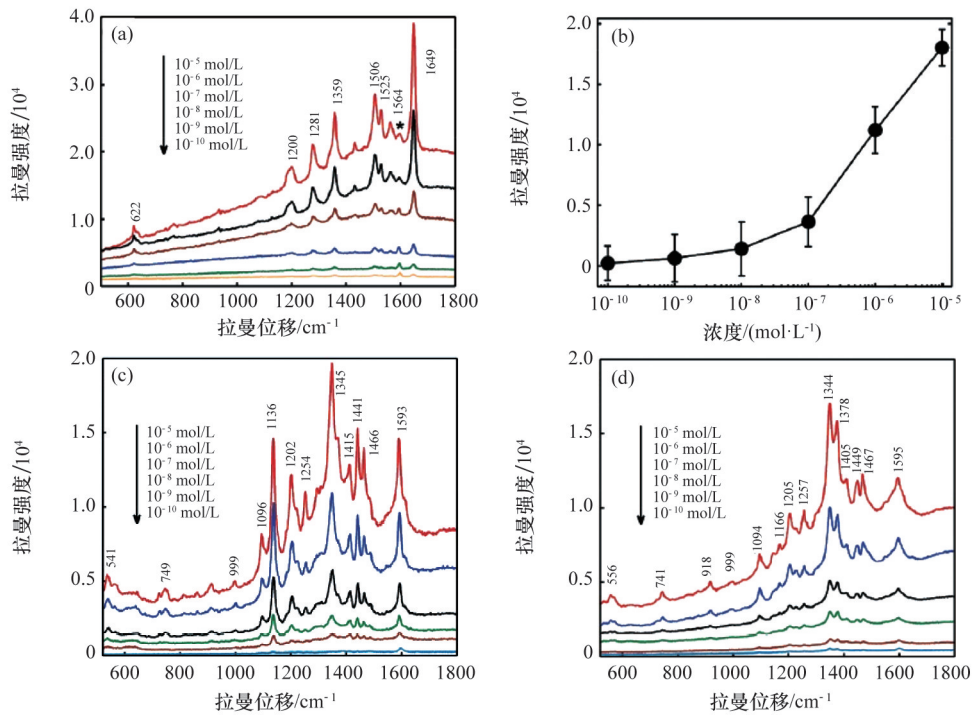
除了可以将金属薄膜沉积在转移到其他基底上的石墨烯形成复合结构,也可以直接在生长于铜基底的石墨烯表面沉积金属薄膜,经过自组装,形成纳米岛。这减少了由于转移操作对石墨烯薄膜结构和性能的破坏,并且可以对生长于基底上的石墨烯进行研究和探索其应用可能性。由于金属

纳米岛表面等离激元的激发,产生局域电场增强,使得石墨烯的拉曼信号有所增强。朱彦武研究组通过在石墨烯/铜表面沉积4 nm厚的金,将石墨烯的拉曼信号强度提高了42倍^[38]。将这种金纳米岛/石墨烯/铜复合结构用于检测染料分子罗丹明B(RhB)、苏丹红III和IV时,最低检测极限可以达到0.1 nmol/L(图4)^[38]。相比于直接将探针分子沉积在石墨烯表面的结构,拉曼信号的稳定性也有了很大提高。这对于探索在直接生长于基底上的石墨烯光学性质和传感应用提供了新的思路。

1.3 石墨烯置于两层金属纳米粒子之间形成的三明治结构

表面增强拉曼理论计算结果表明,拉曼增强因子与电场增强的4次方成正比,而电场增强与金属粒子之间的间隙尺寸成反比,因此构建纳米甚至亚纳米尺寸的介电间隙对拉曼增强非常关键^[17]。刘等^[39]将石墨烯掩埋在两层热蒸发的金属中制备了金属/石墨烯/金属结构,通过比较RhB在金属/金属与金属/石墨烯/金属的拉曼光谱,发现后者比前者具有增强的拉曼信号。Li等^[40]通过将石墨烯掩埋在银纳米粒子与银基底之间构造了亚纳米间隙;该结构中石墨烯的拉曼信号增强了1700倍。通过比较R6G在银纳米粒子/石墨烯/银基底与银纳米粒子/石英基底的拉曼光谱,发现前者比后者的拉曼信号增强了130倍(图5)。这种高度增强的拉曼信号表明石墨烯在构造亚纳米尺寸的间隙中可以发挥重要作用。

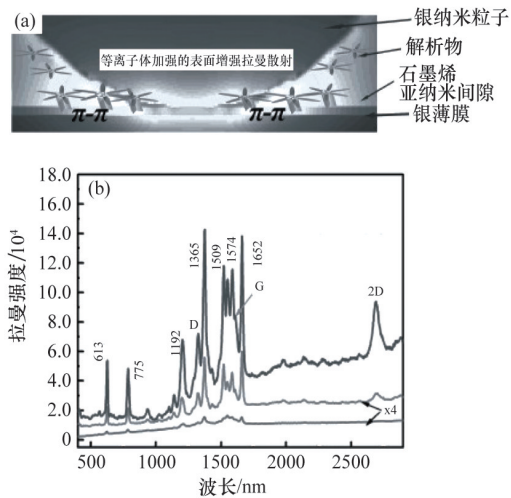
利用石墨烯本身的单原子层厚度,朱彦武研究组^[41]通过制备金纳米粒子/石墨烯/金纳米粒子三明治结构在金纳米颗粒之间构建了亚纳米间隙。样品制备过程包括先在石英基底上沉积和退火处理金薄膜得到第一层金纳米粒子,然后将化学气相沉积生长的石墨烯转移到金纳米粒子表面,得到石墨烯覆盖的金纳米粒子薄膜。最后在其表面再次沉积和退火处理另外一层金薄膜得到金纳米粒子/石墨烯/金纳米粒子三明治复合结构。通过比较RhB在金纳米粒子/金纳米粒子与金纳米粒子/石墨烯/金纳米粒子结构的拉曼光谱,发现后



金纳米岛/石墨烯/铜复合结构检测RhB的表面增强拉曼光谱(a); 1649 cm⁻¹峰在不同浓度的RhB时的拉曼强度变化(b); 金纳米岛/石墨烯/铜复合结构检测苏丹红III(c)和苏丹红IV(d)的表面增强拉曼光谱

图4 金纳米岛/石墨烯/铜复合结构检测3种不同染料分子的表面增强拉曼光谱

Fig. 4 SERS spectra of three different dyes on Au nanoisland/graphene/Cu structures



待测分子在银纳米粒子/石墨烯/银基底的结构示意(a); R6G在银纳米粒子/石墨烯/银薄膜,银纳米粒子/石墨烯和银纳米粒子(从上往下的)表面增强拉曼光谱(b)

图5 银纳米粒子/石墨烯/银基底检测分子的示意图和表面增强拉曼光谱

Fig. 5 Scheme of detection of molecule by using graphene-nanoparticle-film-gap system and SERS spectra

者比前者的最低检测限降低2个量级;且拉曼信号可靠性得到提高(图6)^[41]。通过有限元计算发现,石墨烯掩埋的三明治结构电场增强可达88倍,而两层金纳米粒子堆叠的结构电场

增强最大值只有25倍。除了石墨烯构建的亚纳米间隙处产生强烈的电场增强外,石墨烯本身 $\pi-\pi$ 键堆积和探针分子-石墨烯之间的电荷转移产生的化学增强也进一步促进拉曼增强。由于石墨烯仅有一个原子层厚度,其与金纳米粒子良好的接触形成的结构具有较好的均匀性,拉曼信号均匀可靠^[41]。

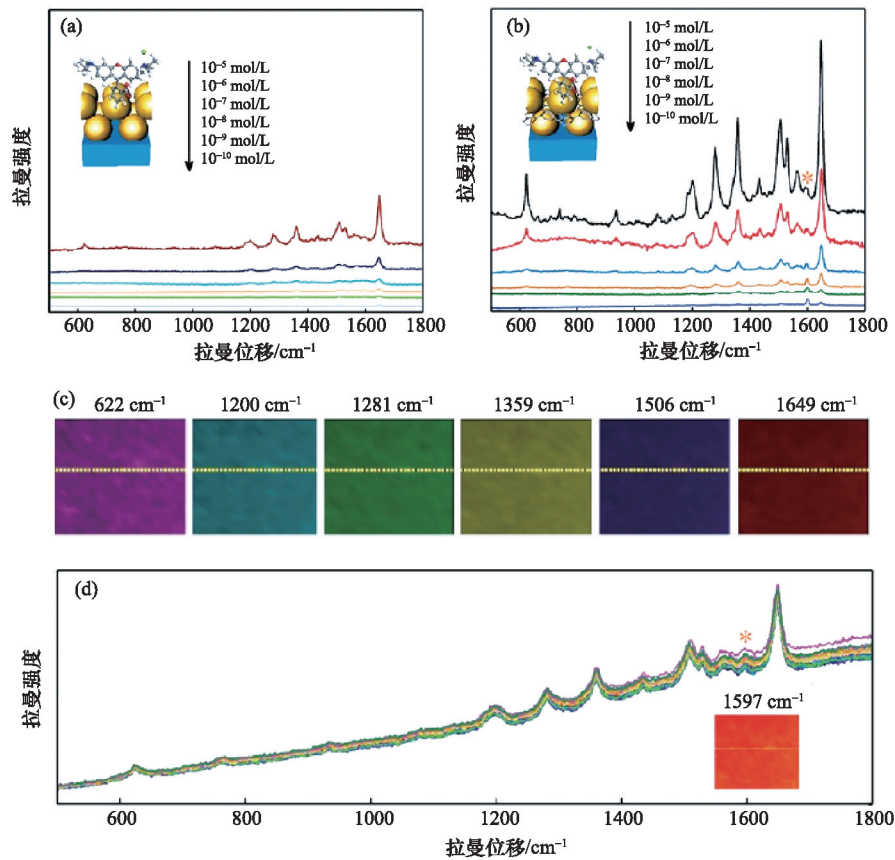
此外,朱彦武研究组^[42]制备了金纳米粒子/石墨烯/银纳米粒子/银薄膜/石英结构。由于金属纳米粒子激发的局域表面等离激元和银薄膜激发的传输表面等离激元的进一步耦合,电场增强可达115倍。当用这种表面增强拉曼基底检测RhB分子时,检测极限可以进一步低至0.1 pmol/L(图7)^[42]。

2 石墨烯等离激元的激发和传感应用

在中红外、远红外或太赫兹波段,通过外加电压和化学掺杂调控石墨烯电导率,石墨烯本身可以激发等离激元^[43-45]。石墨烯等离激元共振波长^[26,46]可以表示为

$$\lambda_{\text{LSPR}} = \frac{2\pi\hbar c}{e} \sqrt{\frac{W(\epsilon_{\text{med}} + \epsilon_{\text{sub}})\epsilon_0}{E_F}} \quad (1)$$

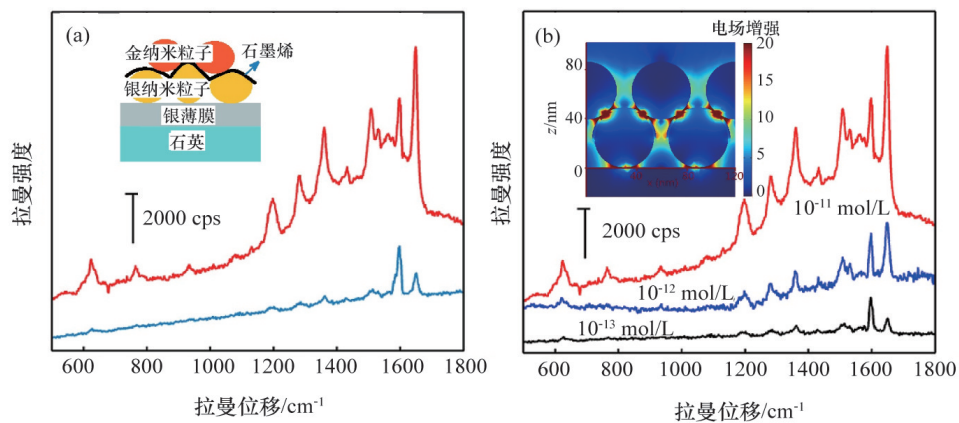
其中, \hbar 为简化普朗克常量, c 为真空光速, e 为基元电荷, W 为石墨烯条带宽度, ϵ_{med} 为石墨烯上面的物质的相对介电常数, ϵ_{sub} 为石墨烯下面的基底的相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, E_F 为石墨烯费米能级。从式(1)可以看出,石墨烯等离激元的共振波长与周围的介电环境有关,可以根据共振波长的移动对周围介质的折射率进行探测,实现折射率传感。



金纳米粒子/金纳米粒子(a)与金纳米粒子/石墨烯/金纳米粒子复合结构(b)检测不同浓度的RhB的表面增强拉曼光谱; 10^{-7} mol/L的RhB在金纳米粒子/石墨烯/金纳米粒子复合结构的拉曼扫描(c);沿着图(c)中黄线位置的表面增强拉曼光谱(d)

图6 金纳米粒子/金纳米粒子与金纳米粒子/石墨烯/金纳米粒子复合结构检测RhB的表面增强拉曼光谱和扫描图

Fig. 6 SERS spectra and mapping of RhB on Au NP/Au NP and Au NP/graphene/Au NP structures



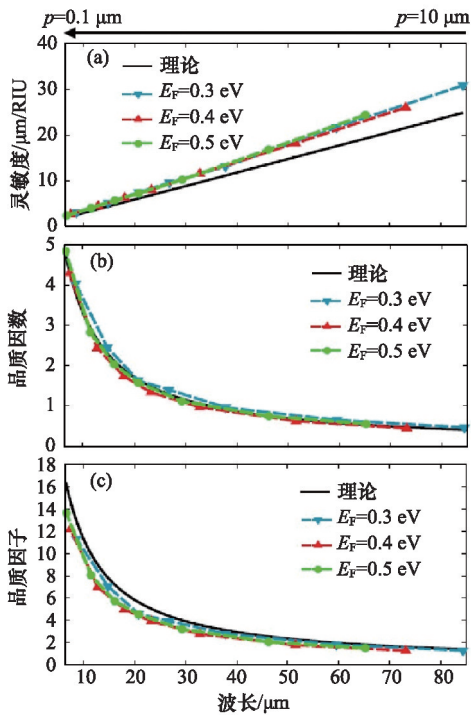
金纳米粒子/石墨烯/银纳米粒子复合结构在银薄膜/石英基底(红色曲线)和石英基底(蓝色曲线)检测 10^{-11} mol/L RhB的表面增强拉曼光谱(a);金纳米粒子/石墨烯/银纳米粒子/银薄膜/石英基底检测不同浓度的RhB的拉曼光谱(b)

图7 金纳米粒子/石墨烯/银纳米粒子/银薄膜/石英基底检测RhB的表面增强拉曼光谱

Fig. 7 SERS spectra of RhB on Au NP/graphene/Ag NP/Ag film/quartz

Vasić等^[26]的研究表明,石墨烯等离激元传感灵敏度、品质因数及品质因子随着共振波长的增大而减小(图8)。这是由于随着波长的增大,石墨烯电导率的实部增大,损耗增大的缘故。由于石墨烯具有良好的生物兼容性,通过石墨烯等离

激元共振波长的移动,可以实现生物分子的探测。朱彦武研究组^[47]通过检测DNA分子的变化,发现灵敏度可以达到1697 nm/RIU,且灵敏度、精确度及品质因数随基底折射率的增大而减小(图9)。



石墨烯等离激元传感灵敏度(a),品质因数(b)和品质因子(c)在3种不同费米能级时随波长的变化

图8 石墨烯等离激元传感性能随波长的变化

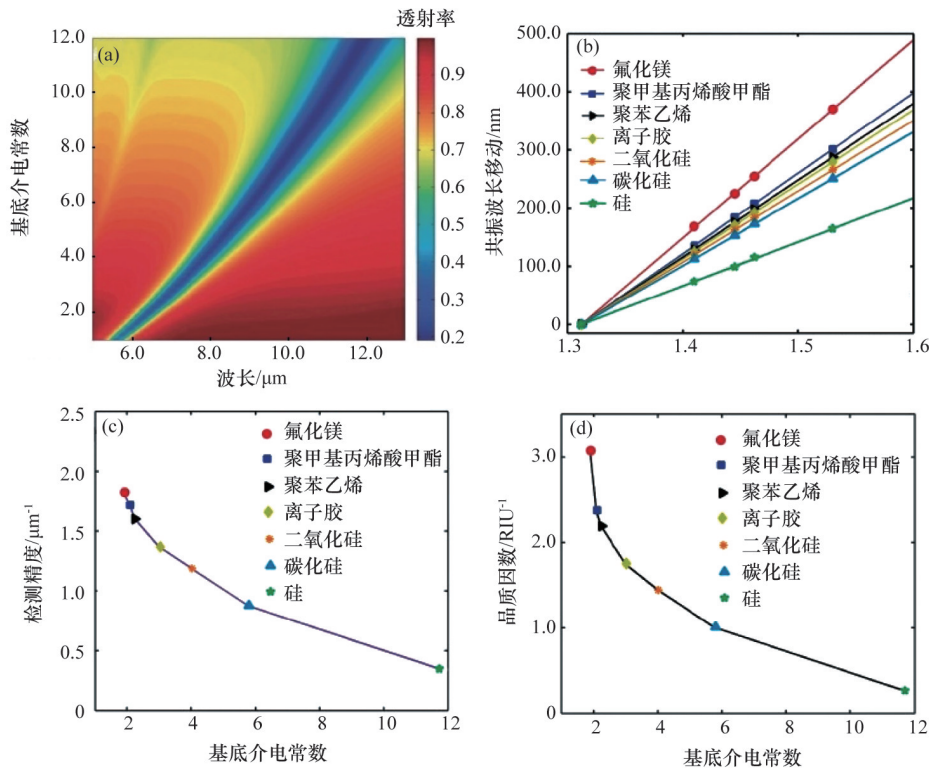
Fig. 8 Graphene based plasmonic sensors at different wavelengths

除了对石墨烯进行微纳加工,也可以利用导模对介电材料进行加工实现波矢补偿激发石墨烯等离激元。这样就有可能避免较为复杂的微纳加工过程。Gao等^[46]通过在大片连续的石墨烯下面设置硅光栅在中红外激发了石墨烯等离激元,并且共振波长可以通过石墨烯费米能、硅光栅周期和宽度进行调控。朱彦武研究组^[48]通过在石墨烯与硅光栅之间加一层低折射率介电质,实现共振波长蓝移,同时品质因子提高了47.55%。这是因为石墨烯等离激元共振波长与石墨烯周围介电环境折射率成正比(式(1)),石墨烯下面材料折射率降低,共振波长减小,从而石墨烯电导率的实部减小,损耗降低,品质因子提高。当用于传感时,加一层低折射率介电质的结构与没有加介电质的结构相比,传感灵敏度提高了45.13%,品质因数提高了190%(图10)^[48]。

3 应用前景、挑战及展望

石墨烯在可见与中红外波段不同的光学特性具有重要的应用前景。在可见光区域,利用石墨烯的介电性质可以构建金属纳米颗粒之间的亚纳米间隙,实现电场强度的局域汇聚放大,加之石墨烯本身的化学增强,可以放大拉曼信号,实现高的灵敏度和低的检测极限。在中红外区域,通过调控石墨烯的电导率可以激发石墨烯等离激元,进行传感探测。

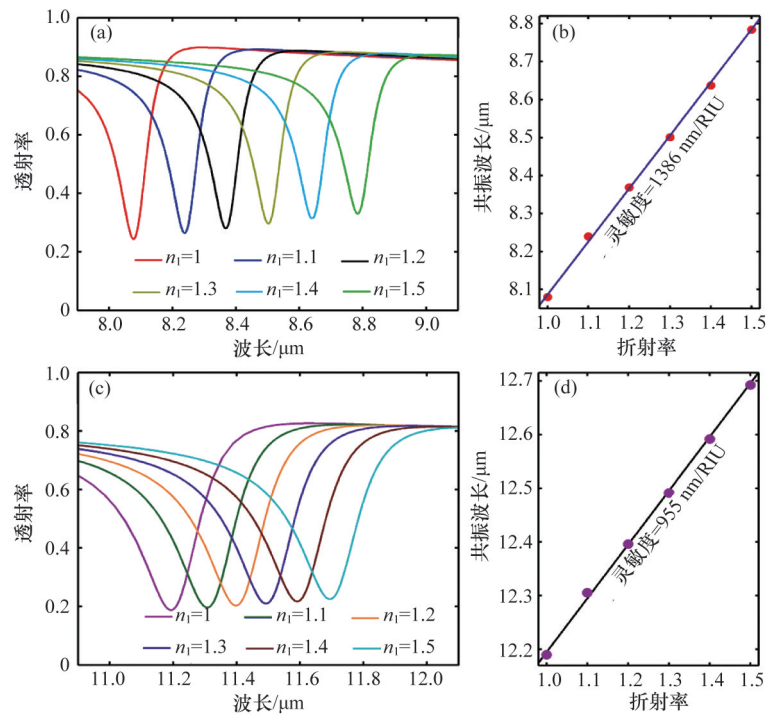
在过去几年中,石墨烯基复合体系在表面增强拉曼和折射率传感方面的科学研究已取得了很大的研究进展,但是从



石墨烯等离激元共振波长与基底介电常数的关系(a);石墨烯等离激元用于DNA传感时的灵敏度(b);精确度(c)和品质因数(d)随基底材料的变化

图9 石墨烯等离激元传感性能与基底介电常数的关系

Fig. 9 Graphene plasmonic biosensing with varying dielectric constants of transparent substrates



石墨烯/硅光栅(a,b)与石墨烯/缓冲层/硅光栅结构(c,d)用于石墨烯等离子元传感时的光谱变化和相应的灵敏度

图10 石墨烯/硅光栅与石墨烯/缓冲层/硅光栅结构传感性能比较

Fig. 10 Graphene plasmonic sensing with and without a buffer layer beneath graphene

基础研究到实际应用仍然面临着很大的挑战。目前关于石墨烯复合体系的研究仍然存在着很多问题需要解决和改进,主要包括:

1) 对石墨烯进行大面积和高质量的生长和转移以提高金属纳米粒子与石墨烯的接触和均匀性。构建亚纳米间隙,得到高灵敏度、可靠和均匀的拉曼信号。

2) 对石墨烯进行微纳加工,提高石墨烯微纳结构的质量,对影响石墨烯等离子元激发的因素进行探索,实现高响应的石墨烯等离子元激发。对生物分子的吸附性进行探索,对传感性能进行理论分析和实验验证,提高其灵敏度。

3) 对石墨烯复合结构进行优化,对其性能进行深入探索分析。提高复合结构的加工工艺,均匀性和稳定性,力求解决实际问题中存在的问题,扩大应用可能性。

4 结论

综述了石墨烯与金属纳米粒子复合结构在表面增强拉曼光谱以及石墨烯等离子元的激发和在传感方面的研究进展。研究表明,石墨烯与金属纳米粒子复合体系能有效提高待测分子拉曼信号的灵敏度。通过外加电压和静电掺杂,石墨烯在中红外波段能够激发石墨烯等离子元,传感灵敏度与共振波长有关。目前已对石墨烯复合体系进行大量的研究和探索,并取得了一些重要的进展。基于这些研究,石墨烯复合体系具有很广阔的应用前景。但是石墨烯复合

薄膜体系的基础研究和实际应用仍面临着诸多挑战。

致谢: 本工作得到中共中央组织部“青年千人”计划、教育部“新世纪优秀人才”的支持,特此致谢。

参考文献 (References)

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Bunch J S, van der Zande A M, Verbridge S S, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets[J]. Science, 2007, 315(5811): 490-493.
- [3] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 109-162.
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [5] Lu C H, Yang H H, Zhu C L, et al. A graphene platform for sensing biomolecules[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48(26): 4785-4787.
- [6] Wu L, Chu H S, Koh W S, et al. Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance[J]. Optics Express, 2010, 18(14): 14395-14400.
- [7] Zhu X, Shi L, Schmidt M S, et al. Enhanced light-matter interactions in graphene-covered gold nanovoid arrays[J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4690-4696.
- [8] Xu W, Ling X, Xiao J, et al. Surface enhanced raman spectroscopy on a flat graphene surface[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(24): 9281-9286.
- [9] Xu W, Mao N, Zhang J. Graphene: A platform for surface-enhanced raman spectroscopy[J]. Small, 2013, 9(8): 1206-1224.
- [10] Zhu J, Liu Q H, Lin T. Manipulating light absorption of graphene

- using plasmonic nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 7785-7789.
- [11] Ling X, Xie L, Fang Y, et al. Can graphene be used as a substrate for raman enhancement?[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 553-561.
- [12] Hao Q, Wang B, Bossard J A, et al. Surface-enhanced raman scattering study on graphene-coated metallic nanostructure substrates[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(13): 7249-7254.
- [13] Nelson F J, Kamineni V K, Zhang T, et al. Optical properties of large-area polycrystalline chemical vapor deposited graphene by spectroscopic ellipsometry[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(25): 253110.
- [14] Zhang L, Jiang C, Zhang Z. Graphene oxide embedded sandwich nanostructures for enhanced raman readout and their applications in pesticide monitoring[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(9): 3773-3779.
- [15] Wang P, Liang O, Zhang W, et al. Ultra-sensitive graphene-plasmonic hybrid platform for label-free detection[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4918-4924.
- [16] Lim D K, Jeon K S, Kim H M, et al. Nanogap-engineerable raman-active nanodumbbells for single-molecule detection[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(1): 60-67.
- [17] Lee J, Hua B, Park S, et al. Tailoring surface plasmons of high-density gold nanostar assemblies on metal films for surface-enhanced raman spectroscopy[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 616-623.
- [18] Osberg K D, Rycenga M, Harris N, et al. Dispersible gold nanorod dimers with sub-5 nm gaps as local amplifiers for surface-enhanced raman scattering[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3828-3832.
- [19] Szunerits S, Boukherroub R. Sensing using localised surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(72): 8999-9010.
- [20] Du Y, Zhao Y, Qu Y, et al. Enhanced light-matter interaction of graphene-gold nanoparticles hybrid films for high-performance sers detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2: 4683-4691.
- [21] Yan H, Li X, Chandra B, et al. Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 330-334.
- [22] Fang Z, Wang Y, Schather A E, et al. Active tunable absorption enhancement with graphene nanodisk arrays[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(1): 299-304.
- [23] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Highly confined tunable mid-infrared plasmonics in graphene nanoresonators[J]. *Nano Letters*, 2013, 8(9): 7806-7813.
- [24] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, et al. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging[J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 82-85.
- [25] Chen J, Badioli M, Alonso-Gonzalez P, et al. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons[J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 77-81.
- [26] Vasic B, Isic G, Gajic R. Localized surface plasmon resonances in graphene ribbon arrays for sensing of dielectric environment at infrared frequencies[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(1): 013110.
- [27] Xu W, Xiao J, Chen Y, et al. Graphene-veiled gold substrate for surface-enhanced raman spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(6): 928-933.
- [28] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [29] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [30] Frank O, Vejpravova J, Holy V, et al. Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation[J]. *Carbon*, 2014, 68: 440-451.
- [31] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, et al. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper[J]. *Science*, 2013, 342(6159): 720-723.
- [32] Fan W, Lee Y H, Pedireddy S, et al. Graphene oxide and shape-controlled silver nanoparticle hybrids for ultrasensitive single-particle surface-enhanced raman scattering (SERS) sensing[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4843-4851.
- [33] Zhou H, Qiu C, Liu Z, et al. Thickness-dependent morphologies of gold on *n*-layer graphenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 944-946.
- [34] Zhou H, Yu F, Chen M, et al. The transformation of a gold film on few-layer graphene to produce either hexagonal or triangular nanoparticles during annealing[J]. *Carbon*, 2013, 52: 379-387.
- [35] Zhou H, Yu F, Yang H, et al. High-throughput thickness determination of *n*-layer graphenes via gold deposition[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 518: 76-80.
- [36] Qiu C, Zhou H, Cao B, et al. Raman spectroscopy of morphology-controlled deposition of Au on graphene[J]. *Carbon*, 2013, 59: 487-494.
- [37] Zhou H, Qiu C, Yu F, et al. Thickness-dependent morphologies and surface-enhanced raman scattering of Ag deposited on *n*-layer graphenes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23): 11348-11354.
- [38] Zhao Y, Chen G, Du Y, et al. Plasmonic-enhanced raman scattering of graphene on growth substrate and its application in sers[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22): 13754-13760.
- [39] 刘金养. 石墨烯及其复合结构的设计、制备和性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
Liu Jinyang. Design, preparation and properties of graphene and graphene composite structures[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [40] Li X, Choy W C H, Ren X, et al. Highly intensified surface enhanced raman scattering by using monolayer graphene as the nanospacer of metal film-metal nanoparticle coupling system[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3114-3122.
- [41] Zhao Y, Li X, Du Y, et al. Strong light-matter interactions in sub-nanometer gaps defined by monolayer graphene: Toward highly sensitive sers substrates[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(19): 11112-11120.
- [42] Zhao Y, Zeng W, Tao Z, et al. Highly sensitive surface-enhanced raman scattering based on multi-dimensional plasmonic coupling in Au-graphene-Ag hybrids[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(5): 866-869.
- [43] Garcia de Abajo F J G. Graphene plasmonics: Challenges and opportunities [J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(3): 135-152.
- [44] Koppens F H L, Chang D E, Thongrattanasiri S, et al. Graphene plasmonics: A platform for strong light-matter interactions[J]. *Optics & Photonics News*, 2011, 22(12): 36-36.
- [45] Zhan T R, Zhao F Y, Hu X H, et al. Band structure of plasmons and optical absorption enhancement in graphene on subwavelength dielectric gratings at infrared frequencies[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(16): 165416.
- [46] Gao W, Shu J, Qiu C, et al. Excitation of plasmonic waves in graphene by guided-mode resonances[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(9): 7806-7813.
- [47] Zhao Y, Hu X, Chen G, et al. Infrared biosensors based on graphene plasmonics: Modeling[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(40): 17118-17125.
- [48] Zhao Y, Chen G, Tao Z, et al. High Q-factor plasmonic resonators in continuous graphene excited by insulator-covered silicon gratings[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 26535-26542.

(责任编辑 吴晓丽)