



Original Article

Fabrication of CuO/Au Nanowires on a Copper Substrate for Ultra-Sensitive SERS Sensors

Tran Thi Ngoc Anh¹, Sai Cong Doanh¹, Nguyen Thi Thu², Do Huy Hoang^{1,*}

¹VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

²University of Economic and Technical Industries, 456 Minh Khai, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam

Received 14 January 2024

Revised 30 March 2024; Accepted 23 April 2024

Abstract: To optimize the surface-enhanced Raman scattering (SERS) with straightforward approach by synthesizing gold nanoparticles onto nano-sized copper oxide wires, thereby facilitating dispersion of gold particles on the research surface. Our experimental procedure was carried out in two stages. First, the thin copper substrate was lightly oxidized with ammonium persulfate in an alkaline medium, then incubated at 200 °C for 3 hours to form copper oxide nanowires that exist stably on the surface. Subsequently, highly uniform CuO/Au nanowires were formed by the chemical reduction of HAuCl₄ on the surface of the oxidized copper plate. The results showed that approximately 5 nm of gold nanoparticles were attached to CuO nanowires with lengths of up to 10 μm and a diameter spanning between 100 and 300 nm. The SERS CuO/Au substrate detecting methylene blue at a low concentration of 9.2 pM corresponding to a signal at the peak 1625 cm⁻¹ as the C-C deformation vibrations of the aromatic ring. The logarithms of the methylene blue concentrations were linearly proportional to their SERS signal intensity of methylene blue at the peak of 1625 cm⁻¹ with a value R² = 0.96. The signals of SERS for methylene blue at twelve different points on the material sample showed no significant differences in both intensity and spectrum shape, with an RSD value of 5.9%.

Keywords: Raman scattering, CuO nanowire, core-shell.

* Corresponding author.

E-mail address: dohuyhoang@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5637>

Chế tạo dây nano CuO/Au trên đế đồng ứng dụng trong cảm biến SERS siêu nhạy

Trần Thị Ngọc Anh¹, Sái Công Doanh¹, Nguyễn Thị Thu², Đỗ Huy Hoàng^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Kinh tế Kỹ thuật Công nghiệp, 456 Minh Khai, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 14 tháng 01 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 30 tháng 3 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 4 năm 2024

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản với mục đích tối ưu hiện tượng Raman tăng cường bề mặt (SERS) trên đối tượng hạt nano vàng. Các hạt nano vàng đã được tổng hợp trên bề mặt các dây đồng oxit kích thước nano nhằm tăng cường sự phân tán của hạt nano vàng trên bề mặt nghiên cứu. Một quy trình thí nghiệm đơn giản đã được thực hiện qua hai giai đoạn. Trước hết, lá đồng được oxi hóa nhẹ bằng ammonium persulfate trong môi trường kiềm, sau đó được ủ ở 200 °C trong 3 giờ tạo thành dây nano đồng oxit tồn tại bền trên bề mặt đế. Sau đó, hạt nano vàng được dính lên trên bề mặt của dây nano CuO bằng phương pháp khử hóa học. Các kết quả cho thấy hạt nano vàng có kích thước khoảng 5 nm đã được dính lên dây nano CuO có chiều dài lên đến 10 μ m đường kính trong khoảng 100 đến 300 nm. Để SERS CuO/Au có thể phát hiện methylene blue có nồng độ siêu thấp lên tới 9,2 pM được xác định từ đỉnh 1625 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng C-C của vòng thơm. Cường độ tín hiệu SERS tại đỉnh 1625 cm^{-1} của methylene blue ở các nồng độ dung dịch khác nhau thể hiện sự tuyến tính với logarit của nồng độ với giá trị $R^2 = 0,96$. Kết quả nghiên cứu SERS tại mười hai điểm khác nhau trên mẫu vật liệu đối với methylene blue không có sự khác biệt lớn về cả cường độ cũng như hình dáng của phổ với giá trị RSD đạt 5,9%.

Từ khóa: Tán xạ Raman, dây nano CuO, lõi-vỏ.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của quá trình công nghiệp hóa và hiện đại hóa đã dẫn đến sự ô nhiễm môi trường ngày càng tăng, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước [1-3]. Hàng triệu tấn nước thải chưa được xử lý đã được thải ra môi trường mỗi ngày đã gây ra các vấn đề nghiêm trọng về sức khỏe dẫn đến cái chết của hàng triệu người mỗi năm [1]. Do đó, vấn đề kiểm soát ô nhiễm môi trường nước là rất cấp thiết. Có rất nhiều phương pháp đã được đưa ra nhằm phát hiện ô nhiễm môi trường nước như quang phổ khối plasma kết

hợp cảm ứng (ICP-MS), phổ hấp thụ UV-Vis, phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [4-8],... Các phương pháp phân tích này có khả năng phát hiện các chất có nồng độ rất thấp trong môi trường nước nhưng thường được áp dụng đối với các chất vô cơ và các phương pháp này có quy trình thực hiện rất phức tạp, đòi hỏi đội ngũ chuyên gia có nhiều kinh nghiệm [5, 8]. Phương pháp hấp thụ UV-Vis là phương pháp phân tích tương đối đơn giản, rẻ tiền, thời gian phân tích ngắn nhưng độ chính xác, giới hạn phát hiện cũng như độ chọn lọc thấp [6, 7]. Gần đây, phương pháp Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã được sử dụng ngày càng phổ biến do có thể khắc phục được những hạn chế nêu trên như thời gian phân tích ngắn, độ nhạy và độ chọn lọc cao [9-12]. Do đó, SERS được ứng dụng ngày càng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: dohuyhoang@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5637>

như công nghệ nano, sinh học, y sinh, khoa học thực phẩm, phân tích môi trường,...

Hiện nay, hầu hết các đế SERS được phát triển trên cơ sở cấu trúc nano của các kim loại quý như vàng, bạc, platin [13-16]. Mặc dù khả năng tăng cường tín hiệu Raman trên đế SERS kim loại quý là rất tốt, tuy nhiên do sự co cụm ngẫu nhiên của các hạt nano kim loại nên dẫn đến hạn chế trong việc phân tích tín hiệu. Để khắc phục những hạn chế nêu trên một số cấu trúc nano một chiều đỉnh hạt nano kim loại quý đã được sử dụng để chế tạo các đế SERS như ZnO, TiO₂, Si, CuO [17-20],... Trong đó, cấu trúc một chiều TiO₂, Si, ZnO có quy trình chế tạo rất phức tạp và sử dụng nhiều hóa chất độc hại như HF trong quá trình ăn mòn, đồng thời quá trình xử lý để Si sau khi sử dụng vẫn gặp rất nhiều khó khăn [10]. Trái lại, cấu trúc một chiều CuO có quy trình chế tạo đơn giản, không sử dụng các chất hóa học độc hại và có độ đồng đều cao, mật độ cao là ứng viên tiềm năng để chế tạo đế SERS.

2. Thực nghiệm

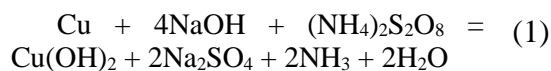
2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này các hóa chất được sử dụng gồm HCl (analytical reagent - Xilong), acetone ($\geq 99,5\%$, Xilong), NaOH ($\geq 97\%$, Sigma Aldrich), (NH₄)₂S₂O₈ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), NaBH₄ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), HAuCl₄.3H₂O ($\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich) và lá đồng (copper foil $\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), methanol ($\geq 99,5\%$, Xilong).

2.2. Chế tạo dây nano CuO

Quy trình chế tạo dây nano CuO đã được báo cáo trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi [21], quy trình có thể tóm tắt như sau: tấm đồng kim loại có kích thước 50 × 20 mm được rửa sạch bằng nước khử ion và axit HCl loãng bằng xung siêu âm. Tiếp theo các lá đồng này tiếp tục được rửa nhiều lần bằng acetone, sau đó lá đồng được sấy khô trong không khí ở nhiệt độ phòng. Sau khi hoàn tất quá trình làm sạch, các lá đồng được ngâm trong hỗn hợp dung dịch bao gồm 100 ml dung dịch NaOH

2,5 M và 100 ml dung dịch (NH₄)₂S₂O₈ 0,2M trong thời gian 60 phút. Lá đồng chuyển từ màu đỏ đặc trưng của Cu⁰ sang màu xanh của Cu^{II} theo phương trình phản ứng sau:



Sau đó các lá đồng này được rửa nhiều lần bằng methanol trước khi đưa vào sấy ở nhiệt độ 200 °C trong thời gian 180 phút. Dưới tác dụng của nhiệt độ xảy ra quá trình nhiệt phân Cu(OH)₂ thành CuO.



2.3. Chế tạo dây nano CuO/Au

Quy trình chế tạo dây nano CuO/Au đã được báo cáo bởi A. K. Mishra và cộng sự [22], dây nano CuO được ngâm trong 20 ml dung dịch HAuCl₄.3H₂O 0,25 mM trong thời gian 30 phút để dây nano CuO tiếp xúc hoàn toàn với Au³⁺. Sau đó, 5 ml dung dịch NaBH₄ 1 mM lạnh được nhỏ từ từ vào trong dung dịch chứa dây nano CuO và HAuCl₄.3H₂O. Sau 30 phút lá đồng được lấy ra và rửa nhiều lần bằng methanol để loại bỏ các hóa chất tồn dư sau phản ứng trước khi được sấy khô ở 60 °C trong thời gian 120 phút.

2.4. Quy trình phân tích tín hiệu Raman

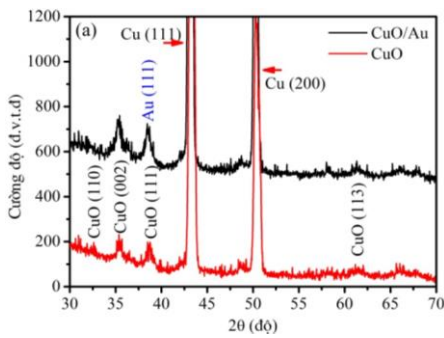
Các mẫu dây nano CuO/Au được ngâm 30 phút trong dung dịch MB ở các nồng độ 10⁻⁵, 10⁻⁷, 10⁻⁸, 10⁻⁹, 10⁻¹⁰, 10⁻¹¹ và 10⁻¹² M trong bóng tối và được làm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trước khi tiến hành ghi phổ Raman. Tất cả các mẫu được đo ở nhiệt độ phòng bởi nguồn laser 632,8 nm, thời gian thu tín hiệu giữ cố định là 20 giây cho tất cả các mẫu.

2.5. Phương pháp phân tích

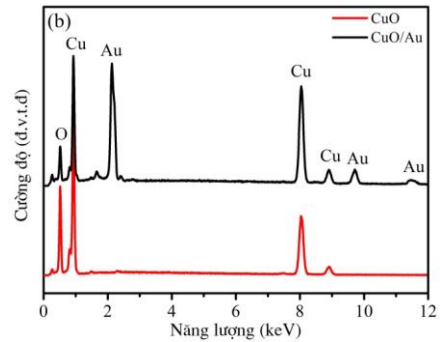
Cấu trúc tinh thể của các mẫu chế tạo được xác định bởi hệ nhiễu xạ tia X Empyrean (PANalytical), hình dạng, thành phần hóa học của dây nano được chụp bởi kính hiển vi điện tử quét Nova NanoSEM 450 (FEI), phổ Raman được ghi bởi thiết bị Labram HR800 (Horiba).

3. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu dây nano CuO và CuO/Au được trình bày trên Hình 1a. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ có thể quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của Cu, CuO và Au mà không có bất cứ đỉnh nhiễu xạ ứng với pha tinh thể lạ nào khác. Trong đó, trên cả hai giản đồ nhiễu xạ tia X đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh của đồng kim loại tương ứng với nhiễu xạ từ các mặt (111) và (200), các đỉnh nhiễu xạ này có nguồn gốc từ lá đồng ban đầu.



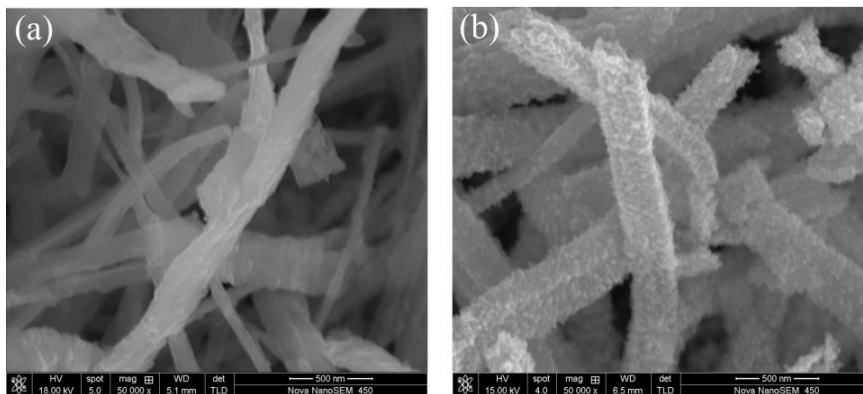
Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của dây nano CuO tại các vị trí lần lượt là 32,3; 35,4; 38,4; 61,6° tương ứng với các mặt (110), (002), (111) và (113) của cấu trúc tứ giác (tetragonal) của CuO được chỉ ra trên cả hai phổ. Tuy nhiên, trên giản đồ nhiễu xạ của mẫu dây nano CuO/Au có sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ liên quan đến cấu trúc lập phương tâm mặt của Au tại vị trí 38,0°. Phổ tán sắc năng lượng EDS của mẫu được chỉ ra trên Hình 1b cho thấy các mẫu chế tạo chỉ chứa các nguyên tố đồng, vàng, oxi và không có tạp chất còn tồn dư sau chế tạo như Na, Cl.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) và phổ tán sắc năng lượng (b) của dây nano CuO và CuO/Au.

Ảnh SEM của các mẫu CuO và CuO/Au đã được chỉ ra trên Hình 2. Kết quả cho thấy dây nano CuO có chiều dài lên tới vài micromet, đường kính dây khoảng 100 đến 300 nm. Bề mặt của dây nano CuO tương đối mịn, mật độ dây nano CuO là khá lớn (Hình 2a). Trái lại, bề mặt của dây nano CuO/Au tương đối nhám và

có thể dễ dàng quan sát được các hạt có đường kính rất nhỏ bao xung quanh dây CuO, các hạt nhỏ này được cho là hạt nano vàng (Hình 2b). Có thể thấy rằng mật độ hạt vàng là khá lớn và phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt của dây, do đó, dây nano CuO/Au có thể sử dụng làm để SERS.



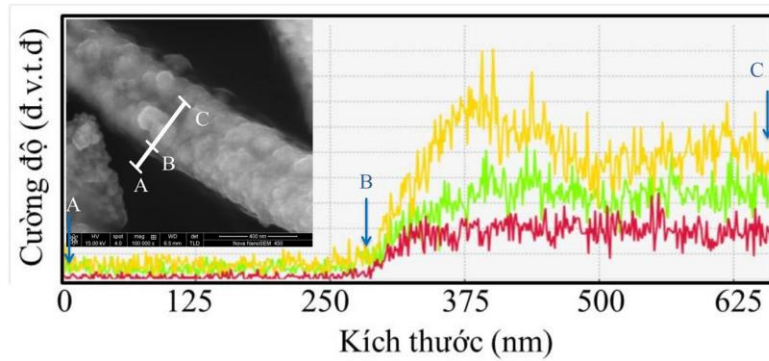
Hình 2. Ảnh SEM của dây nano CuO (a) và CuO/Au (b).

Cấu trúc lõi vỏ của dây nano CuO/Au đã được chứng minh qua phổ tán sắc năng lượng

bằng kỹ thuật line scan (EDS-LS). Hình 3 là ảnh SEM của một dây nano CuO/Au và đồ thị

phân bố hàm lượng của các nguyên tố hóa học theo bề mặt, trong đó nguyên tố đồng (đường màu đỏ), nguyên tố oxi (đường màu xanh lá cây), nguyên tố vàng (đường màu vàng). Có thể thấy rằng, tại vị trí bên ngoài của dây nano CuO/Au (đoạn AB) không cho thấy dấu hiệu sự

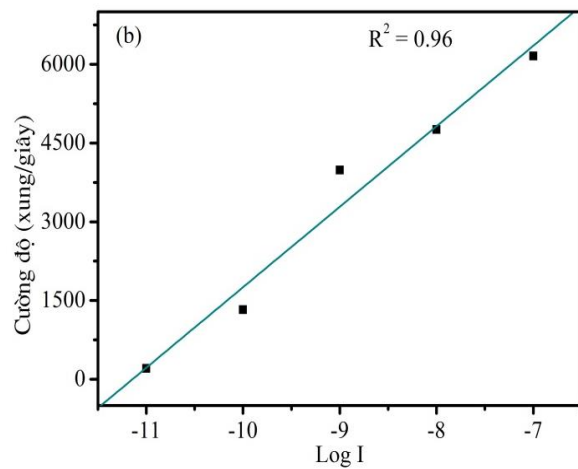
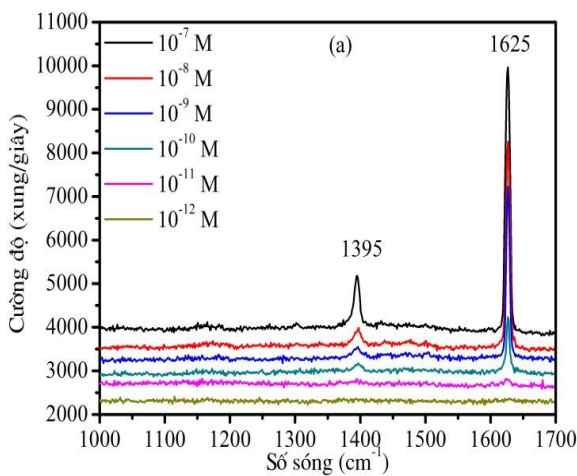
tồn tại của các nguyên tố Au, Cu và O. Tuy nhiên hàm lượng của nguyên tố Au, Cu và O có xu hướng tăng dần khi tín hiệu được ghi nhận từ vị trí biên (điểm B) đến trung tâm (điểm C) của dây nano CuO/Au.

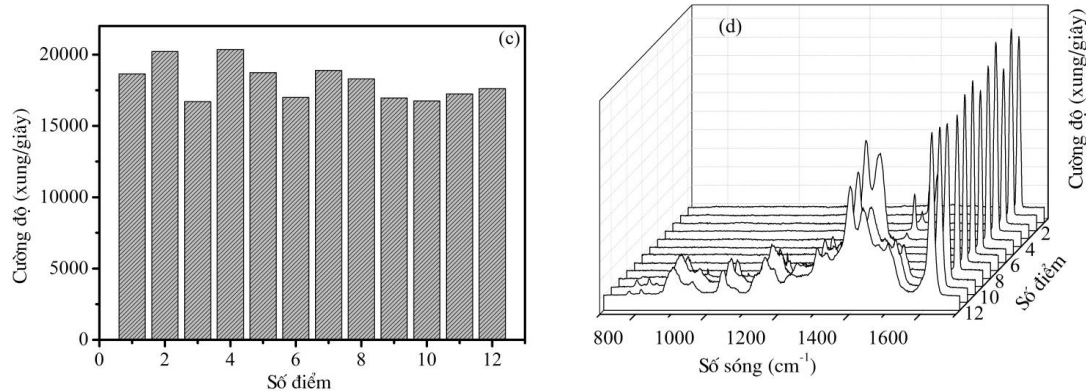


Hình 3. Ảnh SEM và phổ tán sắc năng lượng (line scan) trên dây CuO/Au.

Hình 4a là phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau trên đế SERS CuO/Au. Trên phổ Raman chỉ có thể quan sát được các đỉnh dao động đặc trưng tại vị trí 1395 và 1625 cm^{-1} với nồng độ MB trong khoảng 10^{-7} đến 10^{-11} M. Trong đó, các đỉnh dao động mạnh ở vị trí 1395 và 1625 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng C-H và C-C của vòng thơm. Đồ thị sự phụ thuộc của cường độ đỉnh 1625 cm^{-1} vào logarit của nồng độ MB được chỉ ra trên Hình 4b với hệ số tương quan $R^2 = 0,96$, trong đó I là cường độ của đỉnh 1625 cm^{-1} . Giới hạn phát hiện (LOD) MB của đế SERS CuO/Au được

ước lượng là $9,2 \times 10^{-12}$ M với tỉ lệ tín hiệu nhiễu là 3 ($S/N=3$). Để khẳng định sự đồng đều của mẫu chúng tôi đã tiến hành ghi phổ Raman của MB ở nồng độ 10^{-5} M trên đế SERS CuO/Au ở mười hai vị trí khác nhau. Cường độ đỉnh 1625 cm^{-1} của MB ở nồng độ 10^{-5} M được sử dụng để xác định giá trị của độ lệch chuẩn (RSD). Giá trị của RSD được xác định từ Hình 4c là 5,9%, điều này có thể cho thấy rằng đế SERS CuO/Au có độ đồng nhất và hoàn toàn có thể ứng dụng cho việc phân tích. Ngưỡng phát hiện MB của đế SERS CuO/Au có thể so sánh với các đế SERS khác như được chỉ ra trên Bảng 1.





Hình 4. Phổ Raman của MB trên đế SERS CuO/Au ở các nồng độ khác nhau (a), sự phụ thuộc của cường độ đỉnh tại vị trí 1625 cm⁻¹ vào logarit của MB ở các nồng độ khác nhau (b), phân bố cường độ phổ Raman của đỉnh 1625 cm⁻¹ (c) và phổ Raman của MB ở nồng độ 10⁻⁵ M ở các vị trí khác nhau (d).

Hầu hết các nghiên cứu đều cho rằng quá trình hình thành dây nano Cu(OH)₂ được cho là liên quan đến quá trình oxi hóa đồng thành Cu²⁺ bởi (NH₄)₂S₂O₈ trong môi trường có pH cao [23-25]. Quá trình này tạo thành lớp dung dịch chứa Cu²⁺ ngay trên bề mặt của lá đồng, khi nồng độ của Cu²⁺ đạt trạng thái bão hòa các ion

này sẽ kết tủa trở lại trên bề mặt của lá đồng ở dạng Cu(OH)₂.

Những điểm này sẽ tiếp tục phát triển để hình thành dây nano Cu(OH)₂ cho đến khi các dây đạt trạng thái cực hạn [25]. Cuối cùng, các dây nano Cu(OH)₂ được ủ nhiệt để hình thành dây CuO.

Bảng 1. Ngưỡng phát hiện MB của một số đế SERS

STT	Đế SERS	Ngưỡng phát hiện	TLTK
1	Hạt nano bạc	1 μM	[13]
2	Ống nano carbon/Ag	1 μM	[26]
3	Tấm ZnO/Ag	1nM	[27]
4	Thanh nano ZnO/Au	1 pM	[17]
5	Dây nano CuO/Ag	1 nM	[28]
6	CuO/Au	9,2 pM	Bài báo này

4. Kết luận

Đế SERS CuO/Au đã được chế tạo thành công bằng phương pháp khử hóa học đơn giản. Cấu trúc vỏ Au bao phủ dây CuO đã được chỉ ra bằng ảnh SEM và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Đế SERS CuO/Au đồng đều và có mật độ cao đã được sử dụng để phát hiện MB trong dung dịch có nồng độ thấp lên tới 9,2 pM.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại

học Quốc gia Hà Nội đã hỗ trợ các phép đo phân tích. Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài QG.23.12 của Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. Lin, H. Yang, X. Xu, Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review, *Frontiers in Environmental Science*, Vol. 10, 2022, <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>.
- [2] P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. Hasija, A. A. Parwaz Khan, P. Singh, S. Gautam, M. Kaur,

- V. H. Nguyen, Engineering Nanostructures of CuO-Based Photocatalysts for Water Treatment: Current Progress and Future Challenges, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 13, No. 11, 2020, pp. 8424-8457, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.031>.
- [3] K. L. Wasewar, S. Singh, S. K. Kansal, Process Intensification of Treatment of Inorganic Water Pollutants, *Inorganic Pollutants in Water*, 2020, pp. 245-271, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00013-5>.
- [4] C. Sharma, Y. S. Negi, Methods of Inorganic Pollutants Detection in Water, *Inorganic Pollutants in Water*, 2020, pp. 115-134, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00007-X>.
- [5] V. Balaran, L. Copia, U. S. Kumar, J. Miller, S. Chidambaram, Pollution of Water Resources and Application of ICP-MS Techniques for Monitoring and Management - A Comprehensive Review, *Geosystems and Geoenvironment*, Vol. 2, No. 4, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2023.100210>.
- [6] Y. Guo, C. Liu, R. Ye, Q. Duan, Applied Sciences Advances on Water Quality Detection by Uv-vis Spectroscopy, *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 19, 2020, <https://doi.org/10.3390/app10196874>.
- [7] M. Spangenberg, J. I. Bryant, S. J. Gibson, P. J. Mousley, Y. Ramachers, G. R. Bell, Ultraviolet Absorption of Contaminants in Water, *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, 2021, pp. 1-8, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83322-w>.
- [8] A. M. Tenny, Application of Atomic Absorption Spectroscopy in a Water-Pollution Control Program, *Developments in Applied Spectroscopy*, Vol. 6, 1968, https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8697-1_25.
- [9] S. Almaguila, F. Artuso, I. Giardina, A. Lai, A. Pasquo, Fast Detection of Different Water Contaminants by Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Sensors*, Vol. 22, 2022, <https://doi.org/10.3390/s22218338>.
- [10] N. D. Thien, T. H. Dang, S. C. Doanh, L. Q. Thao, N. Q. Hoa, N. N. Dinh, N. M. Hieu, L. V. Vu, A Study on Fabrication of SERS Substrates Base on Porous Si Nanostructures and Gold Nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 34, No. 2, 2023, pp. 1-9, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09518-6>.
- [11] T. H. Tran, M. H. Nguyen, T. H. T. Nguyen, V. P. T. Dao, Q. H. Nguyen, C. D. Sai, N. H. Pham, T. C. Bach, A. B. Ngac, T. T. Nguyen, K. H. Ho, H. Cheong, V. T. Nguyen, Facile Fabrication of Sensitive Surface Enhanced Raman Scattering Substrate Based on CuO/Ag Core/shell Nanowires, *Applied Surface Science*, Vol. 509, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145325>.
- [12] K. B. Mabrouk, T. H. Kauffmann, M. D. Fontana, Abilities of Raman Sensor to Probe Pollutants in Water, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 450, No. 1, 2013, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/450/1/012014>.
- [13] M. Jung, S. K. Kim, S. Lee, J. H. Kim, D. H. Woo, Ag Nanodot Array as a Platform for Surface-enhanced Raman Scattering, *Journal of Nanophotonics*, Vol. 7, No. 1, 2013, <https://doi.org/10.1117/1.jnp.7.073798>.
- [14] Y. Yang, SERS Enhancement Dependence on the Diameter of Au Nanoparticles, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 844, No. 1, 2017, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/844/1/012030>.
- [15] B. X. Yan, Y. Y. Zhu, Y. Wei, H. Pei, Study on Surface Enhanced Raman Scattering of Au and Au@Al₂O₃ Spherical Dimers Based on 3D Finite Element Method, *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, 2021, pp. 1-8, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87997-z>.
- [16] S. Choi, S. Kweon, J. Kim, Electrodeposition of Pt Nanostructures with Reproducible SERS Activity and Superhydrophobicity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, No. 36, 2015, <https://doi.org/10.1039/c5cp04261e>.
- [17] G. Sinha, L. E. Depero, I. Alessandri, Recyclable SERS Substrates Based on Au-Coated ZnO Nanorods, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 3, No. 7, 2011, pp. 2557-2563, <https://doi.org/10.1021/am200396n>.
- [18] Z. Xie, F. Zhao, S. Zou, F. Zhu, Z. Zhang, W. Wang, TiO₂ Nanorod Arrays Decorated with Au Nanoparticles as Sensitive and Recyclable SERS Substrates, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 861, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157999>.
- [19] F. Ye, S. Ju, Y. Liu, Y. Jiang, H. Chen, L. Ge, C. Yan, A. Yuan, Ag-CuO Nanocomposites: Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate and Photocatalytic Performance, *Crystal Research and Technology*, Vol. 54, No. 7, 2019, pp. 1-10, <https://doi.org/10.1002/crat.201800257>.
- [20] A. K. Verma, R. Das, R. K. Soni, Laser Fabrication of Periodic Arrays of Microsquares on Silicon for SERS Application, *Applied Surface Science*, Vol. 427, 2018, pp. 133-140, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.143>.

- [21] C. D. Sai, V. T. Pham, T. N. A. Tran, T. T. H. Tran, T. B. N. Vu, T. H. H. Hoang, A. S. Pham, T. M. T. Nguyen, T. T. H. Duong, H. H. Do, Construction of Highly Condensed Cu₂O/CuO Composites on Cu Sheet and Its Photocatalytic in Photodegradation of Hazardous Colouring Agent Rose Bengal, *Materials Transactions*, Vol. 64, No. 9, 2023, pp. 2134-2142, <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MG2022008>.
- [22] A. K. Mishra, D. K. Jarwal, B. Mukherjee, A. Kumar, S. Ratan, M. R. Tripathy, S. Jit, Au Nanoparticles Modified CuO Nanowireelectrode Based Non-enzymatic Glucose Detection with Improved Linearity, *Scientific Reports*, Vol. 10, 2020, pp. 1-10, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67986-4>.
- [23] Y. K. Hsu, C. H. Yu, H. H. Lin, Y. C. Chen, Y. G. Lin, Template Synthesis of Copper Oxide Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 704, 2013, pp. 19-23, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.008>.
- [24] W. Zhang, X. Wen, S. Yang, Y. Berta, Z. L. Wang, Single-crystalline Scroll-type Nanotube Arrays of Copper Hydroxide Synthesized at Room Temperature, *Advanced Materials*, Vol. 15, No. 10, 2003, pp. 822-825, <https://doi.org/10.1002/adma.200304840>.
- [25] A. M. Balachandra, A. G. N. D. Darsanasiri, I. Harsini, P. Soroushian, M. G. Bakker, Surface Grown Copper Nanowires for Improved Cooling Efficiency, *Cogent Engineering*, Vol. 5, No. 1, pp. 1-22, <https://doi.org/10.1080/23311916.2018.1512039>.
- [26] N. X. Dinh, T. Q. Huy, L. V. Vu, L. T. Tam, A. T. Le, Multiwalled Carbon Nanotubes/silver Nanocomposite as Effective SERS Platform for Detection of Methylene Blue Dye in Water, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol. 1, No. 1, 2016, pp. 84-89, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.04.007>.
- [27] T. T. H. Pham, X. H. Vu, N. D. Dien, T. T. Trang, T. T. K. Chi, P. H. Phuong, N. T. Nghia, Ag Nanoparticles on ZnO Nanoplates as a Hybrid SERS-active Substrate for Trace Detection of Methylene Blue, *RSC Advances*, Vol. 12, No. 13, 2022, pp. 7850-7863, <https://doi.org/10.1039/d2ra00620k>.
- [28] J. Yang, B. Chen, J. Peng, B. Huang, W. Deng, W. Xie, Z. Luo, Preparation of CuO Nanowires/Ag Composite Substrate and Study on SERS Activity, *Plasmonics*, Vol. 16, 2021, pp. 1059-1070, <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01358-6>.