

一种基于光纤器件的表面增强拉曼散射光谱检测系统

廖艳林^{1,2} 刘 晔¹ 曹 杰¹ 张兴坊¹ 毛庆和¹

(¹中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)

²安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230039

摘要 报道了一种基于表面增强拉曼散射(SERS)效应的结构简单、成本低的近红外拉曼光谱探测系统。该系统采用近红外半导体激光器作为激发光源。通过提高激发光源的输出背景抑制比,抑制激发光光纤传输产生的光纤拉曼信号,采用光纤型波分复用器滤除剩余激发光,利用光子计数模式的铟镓砷雪崩光电二极管作为探测器代替昂贵的近红外光电倍增管或近红外电荷耦合器件,实现了对 4-胺苯并噻吩表面增强拉曼光谱的检测。该近红外光纤型检测系统具有结构简单、小型化、成本低廉以及远程检测等优势。

关键词 激光技术;光纤器件;检测;表面增强拉曼光谱

中图分类号 TN248.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0715002

A Surface Enhanced Raman Scattering Spectrum Detection System Based on Fiber Devices

Liao Yanlin^{1,2} Liu Ye¹ Cao Jie¹ Zhang Xingfang¹ Mao Qinghe¹

(¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
²School of Physics and Materials, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China)

Abstract A near-infrared fiber-type Raman spectrum detection system with low cost and simple configuration, which is based on the surface enhanced Raman scattering (SERS) effect, is reported. This system uses a near-infrared laser diode as the excitation light source. By improving the background suppression ratio of the excitation light, suppressing the Raman noise caused by the excitation laser propagating along the fiber, and eliminating the residual excitation light reflected from the nano-sample surface with cascaded wavelength-division-multiplexing couplers, the SERS spectrum for 4-aminothiophenol is successfully measured with an InGaAs avalanche photo diode detector in photon counting mode instead of the expensive near-infrared photomultiplier or near-infrared charge-coupled device. The fiber-type Raman spectrum detection system may have advantages of simple configuration, miniaturization, low cost and remote detection.

Key words laser technique; fiber device; detection; surface enhanced Raman spectroscopy

OCIS codes 140.3510; 290.2200; 300.6450

1 引 言

拉曼散射光谱反映光与物质间的一种非线性相互作用,与分子的振动、转动能级直接相关,具有“指纹特征”,在分子鉴定和物质检测中发挥着重要作用^[1]。通常,分子的拉曼散射截面小,拉曼散射信号

微弱,难以检测。随着激光光源、带阻滤波器等新型高效光器件、电荷耦合器件(CCD)等技术的进步,出现了多种高灵敏度的大型拉曼光谱仪,如共聚焦拉曼光谱仪^[2]、傅里叶变换拉曼光谱仪^[3]等,使得拉曼光谱技术已可应用于众多领域。近年来,为实现对

收稿日期: 2012-02-28; 收到修改稿日期: 2012-04-12

基金项目: 国家 973 计划(2007CB936603)和国家自然科学基金(11104282)资助课题。

作者简介: 廖艳林(1978—),男,博士研究生,主要从事微纳光子学方面的研究。E-mail: liaoyl@ahu.edu.cn

导师简介: 毛庆和(1963—),男,研究员,博士生导师,主要从事微纳光子学、光纤光学、光纤激光器件等方面的研究。

E-mail: mqinghe@aiofm.ac.cn(通信联系人)

散射截面更小的分子及更低浓度分子样品的微弱拉曼信号检测,发展了共振拉曼光谱(RRSS)^[4]、针尖增强拉曼光谱(TERS)^[5]以及表面增强拉曼散射(SERS)光谱^[6]等更高灵敏度的探测技术,甚至可在单分子层面上进行拉曼信号的探测,为高灵敏度传感、有毒污染物的痕量检测和单分子化学结构分析等领域带来了新的活力。

SERS是基于金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振(LSPR)效应实现增强的^[7~9]。在外界激发光的作用下,金属纳米颗粒的外层电子发生集体振荡,在颗粒附近形成极大的局域场增强;当把待测拉曼分子置于该增强的局域场内时,其拉曼信号将得到极大的增强,增强因子甚至可达 $10^6 \sim 10^{10}$ 量级。目前,利用大型拉曼光谱仪已实现单分子拉曼信号的检测^[10~12]。然而,大型拉曼光谱仪笨重且昂贵,一定程度上限制了其应用。为此,本文利用全光纤器件构建了一套拉曼光谱检测系统。该系统采用近红外半导体激光器作为激发光源,通过提高激发光源输出背景抑制比来抑制激发光光纤传输产生的光纤拉曼信号,采用光纤型波分复用器(WDM)滤除剩余激发光,利用光子计数模式的铟镓砷(APD)作为探测器代替昂贵的近红外光电倍增管或近红外CCD,实现了对4-胺苯并噻吩(4-ATP)分子SERS光谱的检测。该近红外光纤型检测系统具有结构简单、成本低廉、小型化以及远程检测等优势。

2 结构方案与设计原理

图1为构建的光纤型SERS检测系统,由激发光源、SERS激发与收集、SERS信号传输处理与探测三个部分组成。

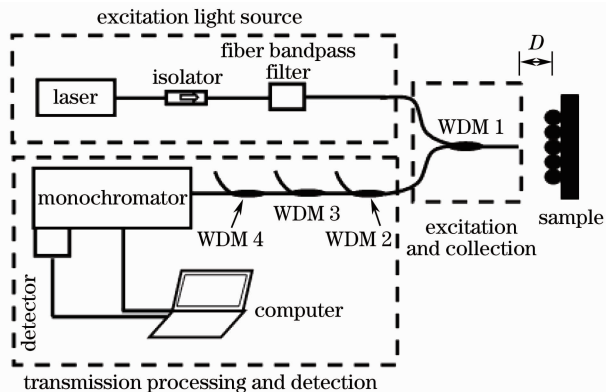


图1 SERS检测系统结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the SERS detection system

2.1 激发光源

考虑到光纤的低损耗传输窗口以及利于抑制荧

光信号的干扰,系统中选用了近红外波段激光作为激发光源。兼顾激发光源功率谱密度、波长稳定性以及器件小型化的要求,选用Bookham公司近红外半导体激光器(LC94C74-20R)作为系统的激发光源,其最大输出功率为300 mW。图2为实测的该激光器输出光谱。由图2可知,其中心波长为974.42 nm,线宽小于0.2 nm,背景抑制比大于40 dB。

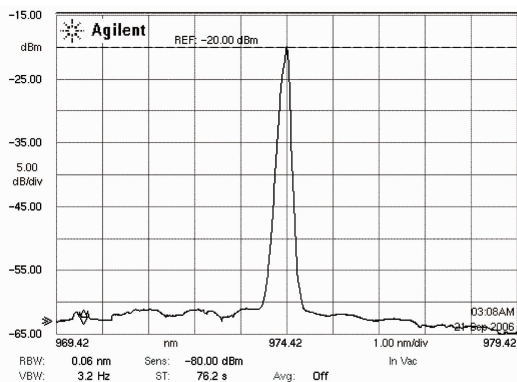


图2 激光二极管光谱图

Fig.2 Spectrum of the laser diode

尽管该半导体激光器的线宽窄(0.2 nm)、背景抑制比高(40 dB),但是其宽带背景噪声依然较大,为微瓦量级,并且在该激光器经输出尾纤传输时,光纤本身还将产生较强的宽带光纤拉曼噪声,对SERS信号检测造成极大的干扰。因此,在光路中采用中心波长为975 nm的窄带滤波器(半峰全宽为8 nm,光密度大于4),可进一步降低光源背景噪声,提高激发光源背景抑制比,同时可以滤除光纤传输过程中产生的光纤拉曼噪声。经过该滤波器滤波后,光源的背景抑制比约为80 dB。此外,在激光器的尾纤中还插入了一只光纤型隔离器(隔离度大于50 dB),以防止光纤后向散射光对激光器的损伤,同时提高激光输出的稳定性。

2.2 SERS的激发与收集

如何优化设计耦合与分光方案以实现SERS的高效激发与信号收集是实现高灵敏度SERS检测的关键。通常采用分立光学元件组成的共焦系统来实现SERS的激发与收集,其噪声干扰小、耦合效率高^[13]。在构建的光纤SERS检测系统中,利用WDM 1公共端的光纤端面(抛光处理)直接实现激发光源对样品的激发与对SERS的收集,避免调整光路,且结构简单。考虑到在975 nm激发下典型分子的拉曼频移约为100 nm,所选WDM 1为一复用波长分别为980 nm和1060 nm的宽带WDM。为保证较高的SERS收集耦合效率,并兼顾到现有

商用器件的水平, WDM 1 尾纤采用的是标准多模光纤(芯径为 $50\ \mu\text{m}$, 数值孔径为 0.22)。利用 WDM 1 可使得收集的 SERS 信号能自动分离至 WDM 的信号端口(1060 nm 端口), 由于其插入损耗优于 0.2 dB, 波长隔离度大于 25 dB, 从而保证了耦合系统的低损耗。同时, 高的波长隔离度还可有效滤除经样品表面反射的剩余激发光。在多模尾纤 WDM 端面直接激发与 SERS 收集方案中, 利用光线追迹法进行了分析。考虑到纳米结构产生的 SERS 光本质上为散射光, 且在垂直方向上强度最强^[14], 为此, 模拟分析时将纳米样品产生的 SERS 信号视为朗伯发光体, 模拟结果如图 3 所示。由图 3 可知, SERS 信号的耦合效率(光纤收集的 SERS 信号功率与样品表面产生的 SERS 信号总功率之比)与探测光纤与样品间距离 D 相关, 当光纤端面与样品之间的距离小于 $20\ \mu\text{m}$ 时, 耦合效率可达 8% 以上。对于如图 1 所示的实际系统, D 的调整通过精密位移调整机构实现。

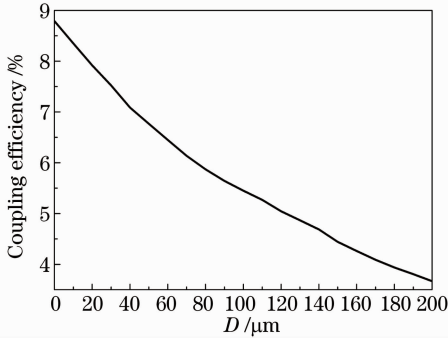


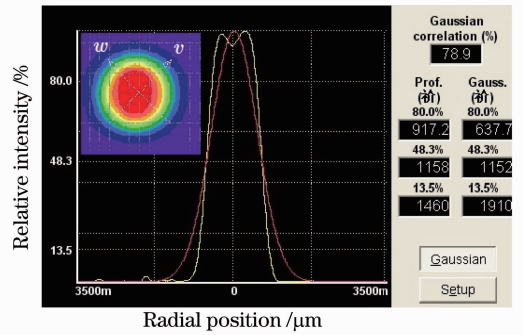
图 3 耦合效率与 D 关系

Fig. 3 Coupling efficiency as a function of D

为了避免高功率密度激发光导致样品的损伤, 通过离轴、对偏等扰模手段, 使单模光纤传输的激发光在 WDM 1 多模尾纤中激发出尽可能多的高阶模式, 从而使得在多模光纤的模场内功率分布均匀, 确保样品表面激发光功率分布均匀。图 4 为测得的 WDM 1 多模尾纤输出的激发光功率分布, 其中黄线与红线分别为实测径向功率分布和相同光斑半径下理论高斯功率分布(彩图请见网络电子版)。由图 4 可知, 功率分布均匀。此外, 为了减小激发光经 WDM 1 尾纤产生的光纤拉曼噪声, 其抽运端(激发光输入端)和公共端的尾纤长度也进行控制, 总长度小于 30 cm, 从而有效降低了光纤拉曼噪声对 SERS 信号检测的影响。

2.3 SERS 信号传输、处理与探测

尽管 WDM 1 可使得收集到的 SERS 信号自动分



yellow: measured distribution; red: theoretical distribution

图 4 多模光纤出射光斑

Fig. 4 Measured spots out of multi-mode fiber

离至 WDM 的 1060 nm 端口, 其 25 dB 的波长隔离度也可有效滤除经样品表面反射的剩余激发光, 但是待测信号光中仍然包含较大功率的激发光, 不利于微弱拉曼信号的检测。于是在进行 SERS 信号检测之前, 必须进一步滤除剩余的激发光。同样, 考虑到全光纤型的设计思路, 采用多个光纤型 WDM 代替传统的滤光片, 利用 WDM 的公共端-反射端具有对信号光的低损耗(0.2 dB)、对激发光的高隔离(25 dB)特性, 在光路中串联了 WDM 2, WDM 3, WDM 4, 对剩余激发光实现约 75 dB 的衰减, 而对 SERS 信号造成的损耗低于 1 dB, 且 WDM 2、WDM 3 以及 WDM 4 插入损耗、波长隔离度等参数与 WDM 1 基本一致。

最后, 考虑到近红外波段 CCD 探测器灵敏度相对较低、且价格昂贵, 利用铟镓砷探测器结合单色仪(卓立汉光, Omni- λ 3007)对 SERS 光谱进行检测。由于拉曼信号较弱, 铟镓砷探测器采用了光子计数模式, 通过程序控制, 实现了探测器和单色仪间的联机运行。

3 测试结果与分析

现有研究表明, 当激发光及拉曼光波长均处于金属纳米样品共振峰附近时, 能得到尽可能大的 SERS 增强^[15~17]。考虑到激发光波长在 975 nm 附近, 检测系统所用 SERS 基底的 LSPR 峰位应处于近红外波段。为此, 测试实验所用的 SERS 基底为利用水热法制备的如图 5(a)所示的银“树枝状”纳米结构, 该结构中“树枝”不规则排列, 在“树枝”内和“树枝”间的间隙处局域场获得强烈的增强, 即所谓的热点, 不同的颗粒形状及间隔将影响各热点的共振峰位置, 从而整个样品的 LSPR 光谱比较平坦, 共振峰覆盖在 600~1100 nm 的整个波段, 如图 5(b)所示。于是, 975 nm 激光能有效激发该样品的 LSPR

效应,导致其表面的局域场增强。

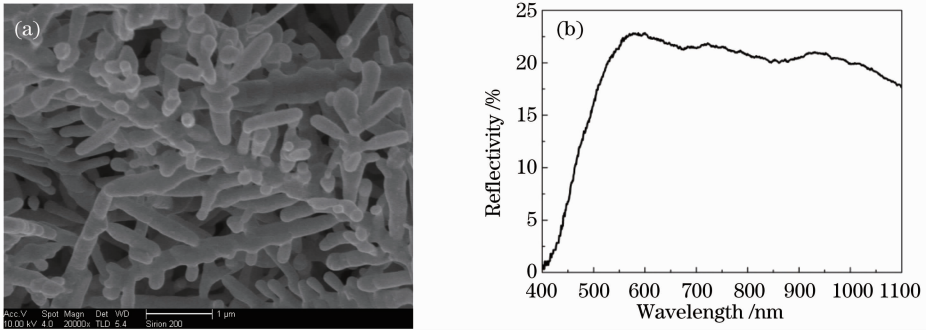


图 5 (a)纳米结构扫描电镜图;(b)样品的 LSPR 光谱

Fig. 5 (a) Scanning electronic microscopy image of the nanostructure; (b) LSPR spectrum of nanostructure

以 4-ATP 分子为例,利用上述近红外光纤拉曼检测系统,对其 SERS 信号进行检测。为将待测分子吸附在纳米结构表面,实验中将上述“树枝”状纳米结构置于浓度为 10^{-6} mol/L 的 4-ATP 溶液中,浸泡后取出并自然晾干。然后,在显微镜下精细调整 SERS 基底与激发/收集光纤之间的距离,以尽可能提高耦合效率。光谱检测结果如图 6 所示。由于 4-ATP 的 SERS 光谱中 C—S 键伸缩振动模式(对应拉曼频移为 1081 cm^{-1})信号最强,实验中单色仪波长扫描范围以该振动模式为对象^[18]。由图 6 可知, 1081 cm^{-1} 处出现一个明显的拉曼峰,与文献^[15]报道的拉曼峰位一致。

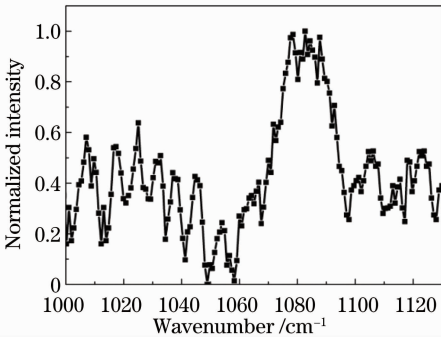


图 6 4-ATP 的 SERS 光谱

Fig. 6 SERS spectrum of 4-ATP

需要指出的是,实验中采用的单色仪的损耗特性及分辨率均会对 SERS 测试结果造成影响。为了接收尽可能多的信号,测量时单色仪的出口狭缝开得较宽,约在 $500\text{ }\mu\text{m}$,此时单色仪的分辨率为 2 nm (对应于 20 cm^{-1}),这导致测量得到的 SERS 信号峰的宽度约为 20 cm^{-1} ;另外,利用钨灯光源测试了该单色仪在 1060 nm 附近的损耗,约为 23 dB ,如此高的损耗极大地影响了 SERS 信号的对比如。因此,在构建的近红外光纤系统中,若选用损耗更低的单色仪,将有利于提高 SERS 检测的灵敏度。

4 结 论

基于表面增强拉曼散射效应,构建了近红外光纤型拉曼检测系统,并以 4-ATP 分子为例,实现了 SERS 光谱检测。通过把激发光设置在近红外波段,可以有效地减小待测分子的较强的荧光对拉曼信号的影响;同时全光纤型系统设计有利于实现低成本、小型化以及远程检测等目的,从而在危险现场、野外检测等方面具有重要的应用前景。然而,研究中发现,测得的 SERS 信号对比度相对不高,这主要是受到单色仪的损耗以及传输器件带来的噪声等因素的影响,通过降低损耗、抑制噪声干扰,SERS 信号对比度有望进一步提高。

参 考 文 献

- 1 F. Bertram, T. Riemann, J. Christen *et al.*. Strain relaxation and strong impurity incorporation in epitaxial laterally overgrown GaN: direct imaging of different growth domains by cathode luminescence microscopy and micro-Raman spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(3): 359~361
- 2 A. Garton, D. N. Batchelder, C. Cheng. Polymer blends[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1993, **47**(7): 922~927
- 3 T. Hirschfeld, B. Chase. FT-Raman spectroscopy: development and justification[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1986, **40**(2): 133~137
- 4 V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna *et al.*. Resonant Raman scattering in polycrystalline silicon thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1718~1720
- 5 D. Zeisel, V. Deckert, R. Zenobi *et al.*. Near-field surface enhanced Raman spectroscopy of dye molecules adsorbed on silver island films[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **283**(2): 381~385
- 6 D. Zhang, Y. Xie, S. K. Deb *et al.*. Isotope edited internal standard method for quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Anal. Chem.*, 2005, **77**(7): 3563~3569
- 7 Feng Shangyuan, Chen Rong, Li Yongzeng *et al.*. Surface enhanced Raman spectroscopy of Dangshen decoction[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 121~124
冯尚源, 陈荣, 李永增等. 党参煎剂表面增强拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 121~124
- 8 Xi Gangqin, Chen Yanping, Chen Gang *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopic assay of immunohistochemically stained human colon cancer tissue[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011,

- 38**(9); 0904001
 席刚琴, 陈燕坪, 陈刚等. 基于表面增强拉曼光谱的结肠癌组织免疫分析[J]. 中国激光, 2011, **38**(9): 0904001
- 9 Liu Renming, Liu Ruiming, Wu Yanchun *et al.*. Investigations on NIR-SERS spectra of serum for liver cancer based on NIR-SERS substrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(6): 0630001
 刘仁明, 刘瑞明, 武延春等. 基于新型 NIR-SERS 基底的肝癌血清 NIR-SERS 光谱研究[J]. 光学学报, 2011, **31**(6): 0630001
- 10 K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan. Surface-enhanced Raman scattering can detect single molecules and probe "hot" vibrational transitions[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, **29**(8): 743~747
- 11 J. T. Krug, G. D. Wang, S. R. Emory *et al.*. Efficient Raman enhancement and intermittent light emission observed in single gold nanocrystals[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(39): 9208~9214
- 12 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(9): 1667~1670
- 13 N. Q. Huy, M. Jouan, N. Q. Dao. Use of a mono-fiber optrode in remote and in situ measurements by the Raman/laser/fiber optics (RLFO) method [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1993, **47**(12): 2013~2016
- 14 I. Baltog, N. Primeau, R. Reinisch. Surface enhanced Raman scattering on silver grating: optimized antennalike gain of the Stokes signal of 10^4 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(10): 1187~1189
- 15 C. L. Haynes, R. P. Van Duyne. Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(30): 7426~7433
- 16 W. A. Weimer, M. J. Dyer. Tunable surface plasmon resonance silver films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(19): 3164~3166
- 17 S. J. Oldenburg, S. L. Westcott, R. D. Averitt. Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using metal nanoshell substrates [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(10): 4729~4735
- 18 L. S. Jiao, Z. J. Wang, L. N. Jing *et al.*. In situ electrochemical SERS studies on electrodeposition of aniline on 4-ATP/Au surface[J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2006, **10**(11): 886~893

栏目编辑: 宋梅梅