

利用激光诱导化学沉积法制备锥形光纤 SERS 探针

范群芳 刘 晔 曹 杰 姚 波 毛庆和

(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)

摘要 实验研究了激光诱导化学沉积法(LICDM)制备锥形光纤表面增强拉曼散射(SERS)探针及其 SERS 检测性能。结果表明,因不同角度光纤探针锥面出射光场分布不同,导致了 LICDM 在制备小锥角光纤探针时沉积纳米颗粒的困难,但是通过延长反应时间,利用银纳米颗粒的光散射效应可改善小角度光纤探针表面纳米颗粒的制备效果。实验利用 100 mW 的诱导激光,在 0.005 mol/L 反应液中,经 60 min 沉积,制备出了不同锥角的光纤探针。对光纤探针的测试结果表明,锥角为 8.2° 的光纤探针所测得的 SERS 频移峰及其荧光背景的幅度最大,且该角度在不同 SERS 激发光功率下基本不变。

关键词 光纤光学; 锥形光纤探针; 表面增强拉曼散射; 银纳米颗粒; 激光诱导化学沉积方法; 消逝波

中图分类号 TN248.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0310001

Fabrications for Tapered Fiber SERS Probes with Laser-Induced Chemical Deposition Method

Fan Qunfang Liu Ye Cao Jie Yao Bo Mao Qinghe

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The fabrications for the tapered fiber probes with the laser-induced chemical deposition method (LICDM) and the surface enhanced Raman scattering (SERS) detection performance of the prepared probes are experimentally investigated in this paper. Our results show that, it is difficult to deposit nanoparticles on the surface of the small cone angle tapered fiber probes with LICDM. The main reason is that the taper surfaces are mainly covered by a relatively low-intensity evanescent field. By lengthening the reaction time, however, it is still possible to deposit nanoparticles on small-angle tapers with the light-scattering effect, which is caused by the silver nanoparticles. With the inducing laser power of 100 mW and the reaction solution of 0.005 mol/L, tapered fiber probes with different cone angles are successfully prepared after depositing for 60 min. The testing results show that for this specific preparation condition, the tapered fiber probe with the cone angle of 8.2° exhibits the highest SERS spectral intensity, which is almost unchanged for different excitation laser powers.

Key words fiber optics; tapered fiber probe; surface enhanced Raman scattering; silver nanoparticles; laser-induced chemical deposition method; evanescent wave

OCIS codes 280.4788; 240.6695; 160.4236; 350.3450; 350.7420

1 引 言

表面增强拉曼散射(SERS)光谱在高灵敏度传感^[1]、痕量检测^[2]和结构分析^[3]等领域具有重要的应用。通常,SERS 光谱是由制备在诸如硅或玻璃

衬底上的纳米颗粒或金属纳米溶胶等构成的宏观 SERS 基底经拉曼光谱仪测得^[4-5]。近年来,为简化激发和收集光路、提高 SERS 激发和收集效率,人们开始将纳米颗粒直接制备到不同形貌的光纤表面

收稿日期: 2013-09-02; **收到修改稿日期**: 2013-10-24

基金项目: 国家 973 计划(2013CB934304)、国家自然科学基金(61250017,11104282,61377044)、中国科学院重点研究项目(KJZD-EW-W02)

作者简介: 范群芳(1986—),女,博士研究生,主要从事微纳光子学方面的研究。E-mail: fqf1986@mail.ustc.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)

上,构成诸如平端面^[6-7]、倾斜端面^[8]和锥形^[9-10]等光纤 SERS 探针,以提高 SERS 探测灵敏度。迄今,已能利用多种物理或化学方法制备出光纤 SERS 探针^[6,10-12],但就制备的设备成本与工艺复杂性等方面看,激光诱导化学沉积法(LICDM)制备光纤 SERS 探针的技术^[13-14]已逐渐引起了人们的重视。LICDM 制备光纤 SERS 探针的基本原理是在由光纤传输至光纤输出界面处的诱导激光光场作用下,诱导化学反应生成纳米颗粒,并在光学梯度力作用下^[14]吸附至诱导激光的出射界面,形成光纤 SERS 探针。利用这种方法,人们已分别制备了基于单模和多模光纤的平端面光纤 SERS 探针^[13-14]。但是,利用 LICDM 方法在光纤出射界面上制备的纳米颗粒的分布依赖于光纤输出界面处光场的分布,使得至今还未见采用 LICDM 方法制备锥形光纤 SERS 探针的报道。

本文研究了 LICDM 制备锥形光纤 SERS 探针的技术及其 SERS 检测性能。结果表明,沉积在裸光纤锥表面的纳米颗粒分布区域强烈地依赖于光纤锥角,而延长反应时间则可有效地增大锥形光纤探针表面覆盖纳米颗粒的区域,这有利于小锥角光纤探针的 LICDM 纳米颗粒制备。利用 4-氨基苯磺酚(4-ATP)样品分子对制备的不同锥角光纤探针的测试结果表明,在给定制备条件下,存在一个特定锥角的光纤探针,其 SERS 频移峰及其荧光背景的幅度最高。

2 探针制备

锥形光纤 SERS 探针的制备分为两步,先是制备出具有不同锥角的裸光纤锥,然后利用 LICDM 方法在裸光纤锥的表面制备纳米颗粒。用于制备裸光纤锥的石英玻璃光纤(长飞光纤光缆有限公司)纤芯和包层直径分别为 200 μm 和 220 μm ,数值孔径为 0.22。采用氢氟酸溶液(所用化学试剂均购于国药集团化学试剂有限公司)腐蚀法制备裸光纤锥^[9],实验所用的氢氟酸溶液浓度为 40%(质量分数),为防止氢氟酸挥发,用甲基硅油对氢氟酸溶液的表面进行密封。制备时,通过改变光纤向上的提拉速度可对光纤锥角(即光纤锥子午面内对应的顶角)进行控制。所用提拉装置的提拉速度可变,通过改变提拉速度可以制备出处于 $1^\circ\sim 16^\circ$ 间任意锥角的裸光纤锥。当提拉速度为 0(即静止)时,因液体表面张力作用制备的裸光纤锥的锥角为 22° 。在裸光纤锥的表面制备纳米颗粒所用的反应液为硝酸银和柠檬酸钠混合液^[13],混合体积比为 1:1。诱导激光源为

中心波长 785 nm 的半导体激光器,其尾纤与用于制备裸光纤锥的多模光纤熔接耦合,而裸光纤锥则浸入反应液中。这样,诱导激光通过光纤传输至裸光纤锥的表面,并根据锥角的不同以不同比例的辐射波和消逝波^[15]作用至反应液中,导致反应液中的银离子还原生成银纳米颗粒,并在诱导激光的光学梯度力作用下^[14]沉积到裸光纤锥的表面,构成银纳米锥形光纤 SERS 探针。

3 探针制备结果与分析

实验中激光诱导功率和反应液浓度分别固定在 100 mW 和 0.005 mol/L,在不同反应时间下,以不同锥角裸光纤锥制备出了光纤 SERS 探针。制备实验表明,当反应时间较短(如小于 30 min)时,对于较大的锥角,光纤锥面上能制备上纳米银膜,而对于较小锥角的光纤锥,纳米银膜则难以沉积。图 1(a)~(f)给出了反应时间为 30 min 时制备的不同锥角光纤探针照片。由图可见,当锥角大于 16° 时,光纤锥面上均覆盖了纳米银膜,而当锥角小于 16° 时,随着锥角的减小,覆盖纳米银膜的区域逐渐向光纤锥的顶部收缩,当锥角为 3.6° 时,仅在锥顶部很小区域内覆盖了纳米银膜。这种制备结果可利用光纤模式理论进行解释:对于 785 nm 激光,实验所用多模光纤可支持多达 10^4 个导波模式,这些模式传输至光纤锥后,高阶模将逐渐截止^[16],其携带的能量可通过光纤锥表面辐射掉,也可通过模式耦合转移至低阶模^[17]。当锥角较大时,光纤直径随轴向减小过快,使得模式耦合所需的匹配条件难以满足,导致高阶模携带的能量主要经光纤锥面辐射出,造成光纤锥面辐射波能量大,从而有利于诱导化学反应并使纳米银膜沉积在锥面上;而当锥角较小时,模式耦合的匹配条件容易满足,高阶模所携带的能量将有效地转移至低阶模,使得光纤锥底部表面的消逝波成分增大、辐射波成分减弱,而消逝波传输至顶端后导致了顶部附近表面光场增大,使得较小锥角的光纤锥只在顶端附近覆盖着银膜。

但是,在制备实验中发现,纳米银膜覆盖锥面的区域与反应时间有关,随着反应时间的延长,覆盖纳米银膜的区域可由光纤锥顶部逐渐向底部扩展。图 1(a')~(f')为 60 min 反应时间下制备的不同锥角光纤探针结果。由图可见,相比于 30 min 反应时间,各光纤锥表面上覆盖纳米银膜的区域均得到增大,尤其对于较小锥角,覆盖纳米银膜区域的增大更为明显,可见,延长反应时间有利于在小角度光纤锥

表面沉积膜层。但是,对于给定锥角的光纤锥,在给
定反应液内,应具有确定的表面光场分布,而使得沉
积纳米银膜的区域不变。这种纳米银膜覆盖区域随
反应时间延长而由光纤锥顶部向底部扩展的原因
是:对于较小锥角的光纤锥,因模式耦合效应造成了
锥顶端附近表面光场较强,这使得锥顶端附近表面
最先沉积上纳米银膜,这些沉积上的纳米银膜以及
依然处在反应液中的银颗粒将通过光散射效应影响

光纤锥内及其表面的光波传输行为、甚至改变了锥
表面的光场分布,最终使得光纤锥表面纳米银膜沉
积区域随着反应时间增加朝着光纤锥底部扩展。因
此,通过延长反应时间,利用纳米银膜的光散射效
应,可有效地改善 LICDM 制备锥形光纤探针表面
纳米银膜的制备效果,反应时间延长至 60 min 后,
对于锥角小至 3.6° 时,制备效果依然较好。

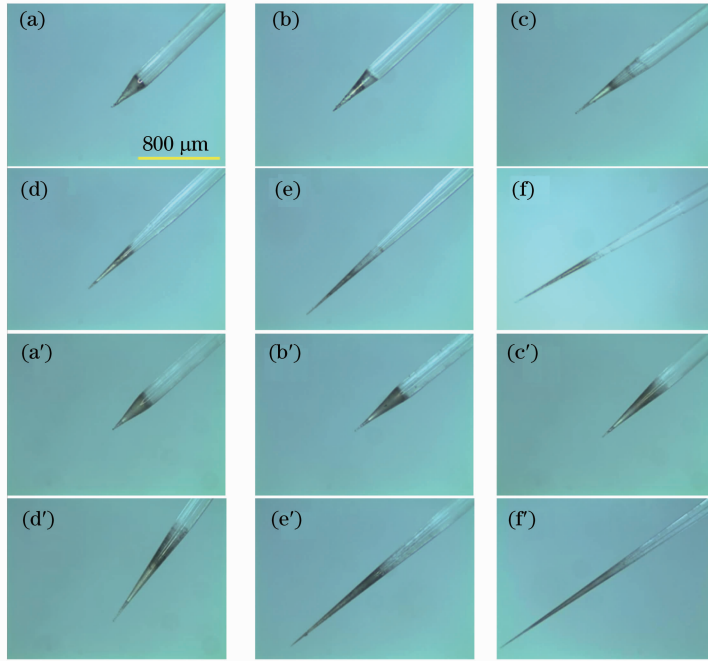


图 1 不同反应时间下制备的不同锥角光纤探针。(a)~(f) 反应时间 30 min;(a')~(f') 反应时间 60 min。

(a)和(a')至(f)和(f')所对应的锥角依次是 22° 、 16° 、 11.6° 、 8.2° 、 5.6° 和 3.6°

Fig.1 Tapered fiber probes of different cone angles prepared with different reaction time. (a)~(f) 30 min reaction time; (a')~(f') 60 min reaction time. Cone angles from (a) and (a') to (f) and (f') are 22° , 16° , 11.6° , 8.2° , 5.6° and 3.6° , respectively

利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 型号
Quanta-200)对制备在光纤探针表面的纳米银膜进行
测试,结果表明,在 60 min 反应时间下,制备在不
同锥角光纤探针表面的纳米银膜由尺寸在数百纳
米量级的大颗粒和位于大颗粒上的数十纳米的小颗粒

构成,颗粒形状呈不规则状。由于不同锥角光纤
锥面的出射光场分布不同,在光纤锥表面沉积的
纳米颗粒沿纵向的稀疏度亦随锥角的不同而相
应变化。图 2 给出了 60 min 反应时间下制备的
 8.2° 光纤探针的 SEM 照片,其中左图中光纤
锥表面上须状物

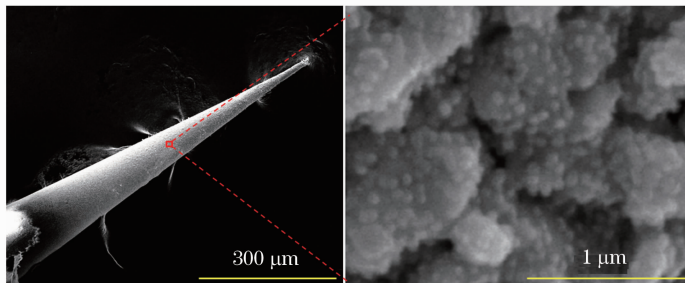


图 2 制备的光纤探针及其表面银纳米结构的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the prepared tapered fiber probe and silver nanoparticles deposited on its surface

是拍摄光纤探针 SEM 图时,为导电处理涂敷在光纤表面的导电胶造成。由该探针局部放大图可见,数百纳米量级的大颗粒交错在一起,增大了光纤探针的表面积,而间距为数十纳米的纳米颗粒之间的微小间隙则有利于产生局域表面等离子共振(LSPR)^[18-19]效应而形成“热点”。

4 探针测试与讨论

利用拉曼光谱仪(B&W TEK,型号 MiniRam)对制备的光纤 SERS 探针进行了性能测试。图 3 是实验装置。测试中,将从光谱仪标准光纤探头输出的 785 nm 激发光,经准直耦合系统耦合至一段 15 cm 长的转接多模光纤(纤芯/包层直径:200 μm/220 μm)后,与锥形光纤探针熔接,光纤探针的长度均控制在 12 cm。转接多模光纤的作用是用来控制对不同探针测试时所用激发光功率相同,且容易测量的转接多模光纤输出功率即为激发光功率。测试时,干燥后的锥形探针直接放入样品 4-ATP 溶液(1×10^{-6} mol/L)中,积分时间均为 2 s。

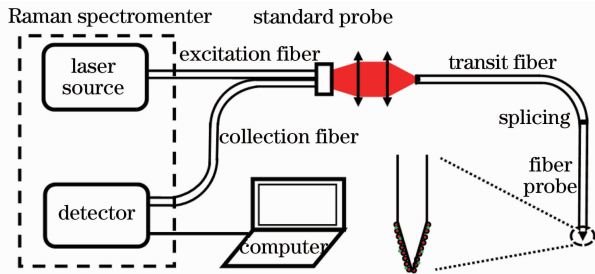


图 3 锥形光纤探针的 SERS 测试实验装置

Fig. 3 Experimental setup of the SERS test for the prepared tapered fiber probe

图 4 为测得的 60 min 反应时间下制备的光纤探针的 SERS 光谱。为扣除位于商用标准探头后的

两段光纤本身产生的光纤拉曼噪声(玻璃光纤的拉曼频移一般为 13 THz,与 4-ATP 分子的拉曼频移峰相近),图 4 中给出的光谱均通过将有无样品分子测得的光谱相减的方法进行了背景校正。由图 4 可以清楚地看出,所测光谱含有位于 1014、1084、1153、1193、1401、1448、1587 cm^{-1} 等谱峰,而这些光谱峰恰好是 4-ATP 分子的拉曼频移峰^[20],因此,利用 LICDM 法制备的锥形光纤探针可以有效地测量出浓度为 1×10^{-6} mol/L 的 4-ATP 分子的 SERS 信号。

在 10 mW 激发功率下[见图 4(a)],由锥角为 8.2° 的光纤探针所测得的拉曼频移峰及其荧光背景的幅度最大,当锥角小于 8.2° 时,光谱幅度随锥角的增大而增大,而当锥角大于 8.2° 时,光谱幅度则随锥角的增大反而降低。这是因为,当锥角较小时,因光纤锥表面主要为消逝波而使得制备在光纤锥底部附近的纳米颗粒相对稀疏,LSPR 效应也较弱。在锥角逐渐增大至 8.2° 的过程中,光纤锥底部附近的纳米颗粒逐渐致密,LSPR 效应也随之增强,尽管锥角逐渐增大会使激发光在光纤锥底部附近的消逝波成分也逐渐减小,但具有较强 LSPR 效应的激发光与纳米颗粒间的相互作用面积却逐渐增大,最终使得锥角逐渐增大至 8.2° 过程中所测得的光谱幅度依然随锥角增大而增强。但当锥角由 8.2° 继续增大时,光纤锥底部附近的消逝波成分进一步减小,但 LICDM 制备的光纤探针底部附近的纳米颗粒致密度则提高得有限,使得具有较强 LSPR 效应的激发光与纳米颗粒间的相互作用面积反而减小,从而导致了当锥角由 8.2° 增大时测得的光谱幅度随锥角增大而降低。当激发功率增大到 20 mW 时,如图 4(b)所示,由相同锥角光纤探针测得的 SERS 频移

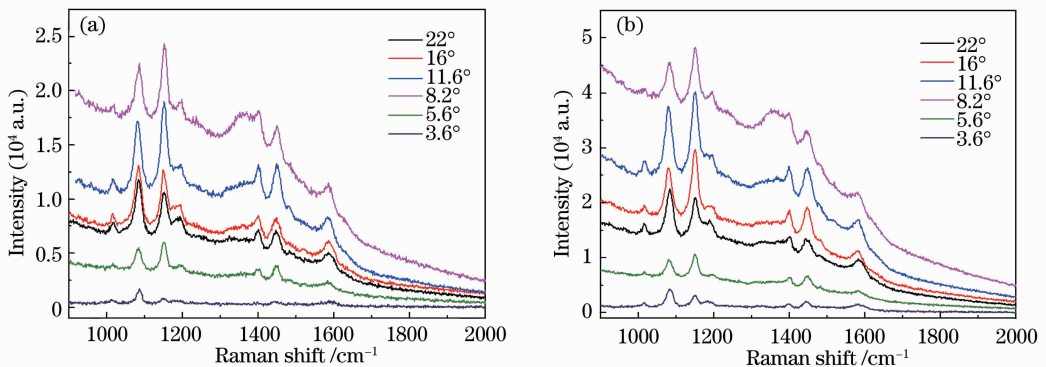


图 4 测得的不同锥角光纤探针 4-ATP 分子的 SERS 光谱。激发光功率分别为(a) 10 mW 和(b) 20 mW

Fig. 4 Measured SERS spectra of 4-ATP for tapered fiber probes with different cone angles.

Excitation laser power is (a) 10 mW and (b) 20 mW, respectively

峰及其荧光背景的幅度在整体上是 10 mW 激发光功率下光谱幅度的 2 倍左右,但是,测得的光谱幅度随光纤探针锥角的变化趋势与 10 mW 激发光功率时的结果基本一致,即锥角为 8.2° 的光纤探针的 SERS 频移峰与荧光背景的幅度依然最高。

由图 4 还可看出,所测得的 4-ATP 分子 SERS 光谱频移峰叠加在其荧光背景之上,这是因为当 4-ATP 分子处于纳米颗粒增强的局域场内时,既会因非弹性散射产生 SERS 频移光,也会因能级跃迁产生增强的荧光,这两种发光机制相互竞争,共同利用着增强的局域场中的能量,又均能耦合至光纤中传输收集,正是这种行为,造成了荧光背景对 SERS 频移信号光检测的干扰。顺便指出,实验中还发现,由于激发光在光纤锥表面消逝波传输过程中所受纳米颗粒层损耗的作用,产生热效应,使得激发光功率增加到 20 mW 以上时,SERS 频移峰及其荧光背景的幅度会随之增大。若激发光功率过高,荧光背景急剧增强,不仅抑制了 SERS 频移峰,甚至还可导致样品损伤而使 SERS 信号消失。

5 结 论

实验研究了采用 LICDM 制备锥形光纤 SERS 探针的制备技术,并对制备的探针性能进行了测试。结果表明,因不同角度光纤探针锥面出射光场分布不同,导致了 LICDM 在制备小锥角光纤探针时沉积纳米颗粒的困难,但是,通过延长反应时间,利用银纳米颗粒的光散射效应可改善小角度光纤探针表面纳米颗粒的制备效果。实验利用 100 mW 的诱导激光,在 0.005 mol/L 反应液中经 60 min 反应,制备出了不同锥角的光纤探针。采用商用拉曼光谱仪,利用浓度为 10^{-6} mol/L 的 4-ATP 分子,对制备的光纤探针性能进行了测试。结果表明,在该制备条件下,锥角为 8.2° 的光纤探针所测得的 SERS 频移峰及其荧光背景的幅度最大,且该角度在不同 SERS 激发光功率下基本不变。

参 考 文 献

1 M Bolboaca, T Iliescu, W Kiefer. Infrared absorption, Raman, and SERS investigations in conjunction with theoretical simulations on a phenothiazine derivative[J]. Chem Phys, 2004, 298(1): 87-95.
2 R Y Zhang, D W Pang, Z L Zhang, *et al.*. Investigation of

ordered ds-DNA monolayers on gold electrodes[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(43): 11233-11239.
3 T M Cotton, J H Kim, G D Chumanov. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy to biological systems[J]. J Raman Spectrosc, 1991, 22(12): 729-742.
4 T Siegfried, Y Ekinici, H H Solak, *et al.*. Fabrication of sub-10 nm gap arrays over large areas for plasmonic sensors[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(26): 263302.
5 Liao Yanlin, Liu Ye, Cao Jie, *et al.*. A surface enhanced Raman scattering spectrum detection system based on fiber devices[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(7): 0715002.
廖艳林, 刘 晔, 曹 杰, 等. 一种基于光纤器件的表面增强拉曼散射光谱检测系统[J]. 中国激光, 2012, 39(7): 0715002.
6 K I Mullen, K T Carron. Surface-enhanced Raman spectroscopy with abrasively modified fiber optic probes [J]. Anal Chem, 1991, 63(19): 2196-2199.
7 Y Zhang, C Gu, A M Schwartzberg, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering sensor based on D-shaped fiber[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(12): 123105.
8 C Viets, W Hill. Fibre-optic SERS sensors with angled tips[J]. J Mol Struct, 2001, 565-566: 515-518.
9 C Viets, W Hill. Fibre-optic SERS sensors with conically etched tips[J]. J Mol Struct, 2001, 563-564: 163-166.
10 A Lucotti, G Zerbi. Fiber-optic SERS sensor with optimized geometry[J]. Sens Actuators B, 2007, 121: 356-364.
11 X W Lan, Y K Han, T Wei, *et al.*. Surface-enhanced Raman-scattering fiber probe fabricated by femtosecond laser[J]. Opt Lett, 2009, 34(15): 2285-2287.
12 E J Smythe, M D Dickey, J Bao, *et al.*. Optical antenna arrays on a fiber facet for *in situ* surface-enhanced Raman scattering detection[J]. Nano Lett, 2009, 9(3): 1132-1138.
13 X L Zheng, D W Guo, Y L Shao, *et al.*. Photochemical modification of an optical fiber tip with a silver nanoparticle film: a SERS chemical sensor[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4394-4398.
14 T Liu, X S Xiao, C X Yang. Surfactantless photochemical deposition of gold nanoparticles on an optical fiber core for surface-enhanced Raman scattering[J]. Langmuir, 2011, 27(8): 4623-4626.
15 A Grazia, M Riccardo, F L Ciaccheri. Evanescent wave absorption spectroscopy by means of bi-tapered multimode optical fibers[J]. Appl Spec, 1998, 52(4): 546-551.
16 M S Kumar. Fundamentals of Optical Fibre Communication[M]. New Delhi: Prentice-Hall of India Private Limited, 2005. 41.
17 S P Guo, S Albin. Transmission property and evanescent wave absorption of cladded multimode fiber tapers[J]. Opt Express, 2003, 11(3): 215-223.
18 J P Kottmann, O J F Martin, D R Smith, *et al.*. Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section[J]. Phys Rev B, 2001, 64(23): 235402.
19 Zhang Xingfang, Zhang Lamei, Fan Qunfang, *et al.*. Tunable localized surface plasmon resonance of gold nanoshell particle[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(9): 0910001.
张兴坊, 张腊梅, 范群芳, 等. 金纳米球壳结构局域表面等离子体共振调谐特性[J]. 中国激光, 2011, 38(9): 0910001.
20 S F Zong, Z Y Wang, J Yang, *et al.*. Intracellular pH sensing using p-aminothiophenol functionalized gold nanorods with low cytotoxicity[J]. Anal Chem, 2011, 83(11): 4178-4183.

栏目编辑:韩 峰