

# 新型凹锥形表面增强拉曼散射光纤探针的制备

杜怀超<sup>1,2</sup>, 陈振宜<sup>1,2</sup>, 陈娜<sup>1,2\*</sup>, 刘华健<sup>1,2</sup>, 徐文杰<sup>1,2</sup>, 张恒<sup>1,2</sup>, 刘书朋<sup>1,2</sup>, 王廷云<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>上海大学特种光纤与光接入网重点实验室, 上海 200072;

<sup>2</sup>上海大学通信与信息工程学院, 上海 200072

**摘要** 研制了一种新型凹锥形表面增强拉曼散射(SERS)光纤探针,研究了光纤探针凹锥形结构的制备方法,分析了凹锥光纤探针形貌与腐蚀时间的关系,通过化学自组合法将金纳米颗粒固化到凹锥内表面,制成凹锥 SERS 光纤探针,并测试了其远程 SERS 检测性能。结果表明,凹锥形光纤探针具有更低的光纤拉曼光谱背底,约为同种光纤制备的锥形探针的 1/3;在 633 nm 的激发波长下,固化金纳米颗粒的凹锥探针对于罗丹明 6G(R6G)溶液的拉曼光谱远程检测浓度低至 100 nmol/L。这种凹锥形结构使基底不易脱落,探针不易损坏。基于上述优点,该种凹锥形光纤探针可能在 SERS 远程检测领域具有潜在的应用价值。

**关键词** 光学制造;拉曼散射;凹锥形光纤探针;表面增强拉曼散射;远程检测

中图分类号 TN253

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0213001

## Fabrication of a Novel Concave Cone Surface-Enhanced Raman Scattering Fiber Probe

Du Huaichao<sup>1,2</sup>, Chen Zhenyi<sup>1,2</sup>, Chen Na<sup>1,2</sup>, Liu Huajian<sup>1,2</sup>, Xu Wenjie<sup>1,2</sup>,  
Zhang Heng<sup>1,2</sup>, Liu Shupeng<sup>1,2</sup>, Wang Tingyun<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

<sup>2</sup>School of Communication and Information Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

**Abstract** A novel concave cone surface-enhanced Raman scattering (SERS) fiber probe modified with the gold nanoparticles was demonstrated. We studied the preparation method of the concave cone fiber probes, analyzed the relationship between the morphology of the probe and the corrosion time, modified the gold nanoparticles onto the inner surface of the concave cone by the chemical self-assembly method, and tested the SERS detection performance of the prepared probe. Experimental results show that the concave cone fiber probe has a lower fiber Raman background, about 1/3 of the tapered probe prepared with the same fiber. With 633 nm excitation, Raman spectra of rhodamine 6G (R6G) aqueous solution of 100 nmol/L can be detected by the concave cone fiber probes modified with gold nanoparticles. Due to this concave cone structure, the metal nanoparticles are more difficult to fall off, and the probe has better damage resistance. Based on the above advantages, this type of concave cone fiber probe may have potential application value in the field of SERS remote detection.

**Key words** optical fabrication; Raman scattering; concave cone fiber probe; surface-enhanced Raman scattering; remote detection

**OCIS codes** 220.4000; 240.6695; 060.2370; 300.6450; 300.6490

收稿日期: 2016-09-12; 收到修改稿日期: 2016-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(61027015,61177088,61475095,61575120)、上海大学特种光纤与光接入网省部共建国家重点实验室培育基地开放课题(SKLSFO2012-01,SKLSFO2013-02,SKLSFO2015-01)

作者简介: 杜怀超(1990—),男,硕士研究生,主要从事光纤拉曼传感方面的研究。E-mail: 410343283@qq.com

导师简介: 陈振宜(1959—),男,博士,研究员,主要从事特种光纤和光纤传感等方面的研究。

E-mail: zychen@shu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: na.chen@shu.edu.cn

## 1 引 言

自从 20 世纪 70 年代拉曼散射被发现以来,表面增强拉曼散射(SERS)便引起人们的兴趣<sup>[1-3]</sup>。近些年,多种结合等离子纳米结构的光纤拉曼传感器被相继研制出来,这类光纤拉曼传感器可用于远程检测和原位分析<sup>[4-6]</sup>。典型的光纤拉曼探针利用一根光纤同时传输激发光和具有 SERS 活性的纳米金属颗粒修饰的拉曼探针收集的背向拉曼散射光。为了提高 SERS 光纤探针的激发和收集效率,将金属纳米颗粒直接固化到不同形状结构的光纤表面上,制备出不同结构的光纤拉曼探针,构成诸如平端面、倾斜端面和锥形结构的 SERS 光纤探针,以提高 SERS 探针的探测性能<sup>[7-11]</sup>。虽然上述各种结构光纤探针都可以进行远程拉曼检测,实现高灵敏度的现场测量,但较高的光纤拉曼散射背底限制了远程检测的适用距离,此外,很细的探针针尖和裸露在外表面的金属纳米颗粒容易损坏,而使光纤探针失效。

本文提出了一种新型的凹锥形结构的 SERS 光纤探针,将拉曼增强基底金纳米颗粒(GNP)置于凹锥结构的内表面,由于锥壁的保护作用使得探针不易损坏。研究了该探针的制备技术,采用化学腐蚀的方法,利用光纤掺杂芯区与纯石英包层间腐蚀速度的差异,制成光纤凹锥,再由化学自组装法在凹锥内表面修饰一层 GNP,制得 SERS 光纤探针。在相同测试条件下,对比分析了凹锥形结构光纤探针与常规光纤探针拉曼背底的差异。并以罗丹明 6G(R6G)作为探针分子,测试了 GNP 修饰的凹锥形光纤探针的 SERS 远程检测性能。

## 2 探针的制备

凹锥形光纤 SERS 探针的制备主要分为两步:第一步,利用氢氟酸对纯石英包层和掺杂芯区腐蚀速度的差异,将光纤一端腐蚀成凹锥结构;第二步,制备出金溶胶,并利用化学自组装法将 GNP 固化到光纤凹锥内表面。

### 2.1 实验试剂

氢氟酸(质量分数为 40%),过氧化氢(质量分数为 30%),浓硫酸(质量分数为 98%),氯金酸,柠檬酸三钠,R6G 和无水乙醇均购自国药化学试剂有限公司。异辛烷和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)均购自阿拉丁试剂网。

### 2.2 凹锥形结构的制备

实验中用于制备凹锥的石英光纤为梯度型多模光纤,购自长飞光纤光缆有限公司。其纤芯和包层直径分别为  $62.5\ \mu\text{m}$  和  $125\ \mu\text{m}$ ,数值孔径为 0.22。采用氢氟酸腐蚀法制备光纤凹锥探针,将光纤端面切平后浸入 40% 的氢氟酸溶液中进行腐蚀。凹锥形探针制备实验装置如图 1(a)所示,由于所用的多模光纤为梯度型折射率光纤,越靠近纤芯中心区域折射率越高,掺锗的浓度也越高,因而越靠近纤芯中心区域,氢氟酸对其腐蚀速度越快,最终在光纤端面腐蚀形成凹锥形结构。这与直接腐蚀法制备锥形探针有所不同<sup>[12-14]</sup>。图 1(b)为腐蚀时间为 3 min 时凹锥形光纤探针的形貌。

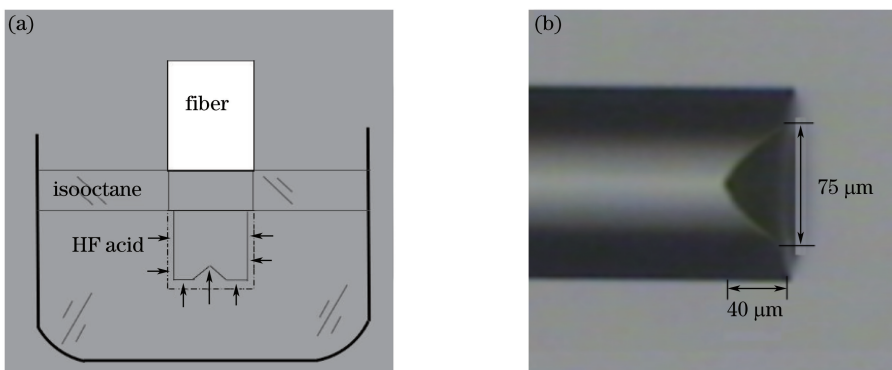


图 1 (a)探针制备实验装置示意图;(b)腐蚀时间为 3 min 时的凹锥形光纤探针形貌

Fig. 1 (a) Schematic of the experimental device; (b) shape of the concave cone fiber probe for 3 min etching time

### 2.3 凹锥形探针固化金纳米颗粒

实验中采用还原法结合微波加热法制备所需的金溶胶<sup>[15-17]</sup>。预先配制好质量分数为 1% 的氯金酸溶液

和质量分数为 1% 的柠檬酸钠溶液。将氯金酸溶液与柠檬酸三钠溶液按 1:99 的体积比混合均匀,微波加热至沸腾后取出。逐滴加入 0.8 mL 配制好的柠檬酸钠溶液,放回微波炉中继续加热,直至溶液呈酒红色且颜色不再变化时,取出待用。

之后,采用化学自组合法<sup>[18]</sup>,将 GNP 固化到凹锥探针上。具体的实验步骤如下:首先,将清洗干净的凹锥形探针在 3 mL 过氧化氢与 9 mL 浓硫酸的混合溶液中浸泡 30 min,使其表面羟基化;然后,将探针先后在去离子水和无水乙醇中清洗干净,再放入由 0.5 mL 去离子水、9 mL 无水乙醇和 0.5 mL 的 APTMS 混合成的溶液中静置 30 min,使探针表面带正电;最后,放入恒温箱在 100 °C 干燥 20 min,取出后在金溶胶溶液中浸泡 24 h,可在凹锥形光纤探针表面均匀地固化一层金纳米颗粒作为拉曼活性基底,从而制备出凹锥形 SERS 光纤探针,这种探针的制备具有良好的重复性。

### 3 探针的表征与分析

#### 3.1 凹锥结构分析

腐蚀制备凹锥光纤探针实验中,改变氢氟酸的腐蚀时间可以制备出不同形貌的凹锥形探针结构。图 2 (a)~(e)给出了在不同腐蚀时间下得到的不同形貌的凹锥形光纤探针。随着腐蚀时间的增长,凹锥的深度不断变深,锥角不断变小,光纤的尺寸也逐渐减小。越深的凹锥表面积越大,因此可增大拉曼散射面积,但过深的凹锥难以固化金纳米颗粒。所以,实验中选用腐蚀 3 min 得到的凹锥形结构[图 2(c)]来制备 SERS 光纤探针。

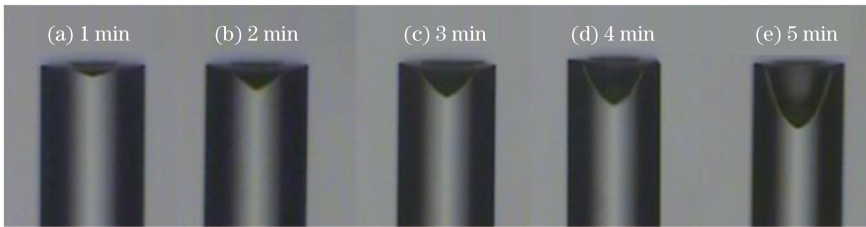


图 2 不同腐蚀时间下制备的凹锥形光纤探针形貌

Fig. 2 Morphologies of concave cone fiber probes with different etching time

#### 3.2 凹锥形 SERS 光纤探针的表征与分析

利用扫描电子显微镜(SEM, JEM-2010F)对固化了金纳米颗粒的凹锥形光纤探针的形貌和纳米结构进行了表征。图 3 显示了固化金纳米颗粒后凹锥形光纤探针的整体形貌,图 3(a)给出了凹锥内壁固化的金纳米颗粒的形貌及尺寸,图 3(b)是凹锥外沿平端面的金纳米颗粒的形貌及尺寸。光纤探针形状规则,无论凹锥内表面还是平端面都均匀附着金纳米颗粒,纳米球直径约为 55 nm。而纳米球之间微小间隙则有利于产生局域表面等离子共振(LSPR)效应而形成“热点”<sup>[19-20]</sup>。凹锥形表面增大了探针的有效作用面积,可增加热点的数量。图 4 给出了作为对比的锥形探针的形貌和 SEM 图像。

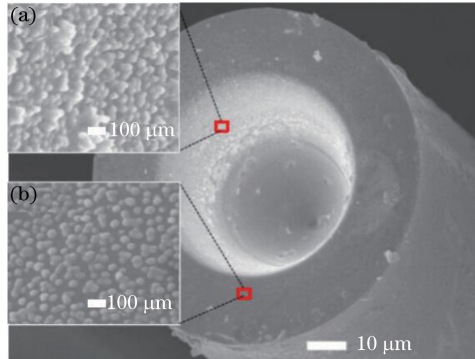


图 3 修饰了金纳米颗粒的凹锥形光纤探针的 SEM 图像。(a) 探针凹锥内表面的金纳米颗粒;(b) 探针端面的金纳米颗粒

Fig. 3 SEM image of the concave tapered fiber probe modified with GNPs. (a) GNPs on the inner concave cone surface;

(b) GNPs on the end surface of the probe

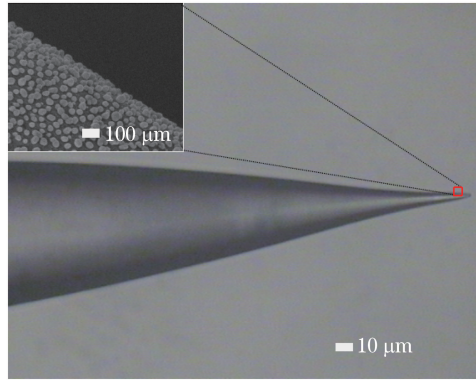


图 4 修饰了金纳米颗粒的锥形光纤探针的形貌和 SEM 图像

Fig. 4 Morphology and SEM image (interior illustration) of the tapered fiber probe modified with GNPs

## 4 测试结果与讨论

### 4.1 SERS 拉曼检测的实验装置

利用凹锥形光纤探针进行远程 SERS 检测的实验装置示意图如图 5 所示,所用的拉曼光谱仪是雷尼绍共聚焦显微拉曼光谱仪,激发光波长为 633 nm。实验都是选用 10 倍的物镜,10% 的功率,出光功率为 0.57 mW,积分时间为 10 s。

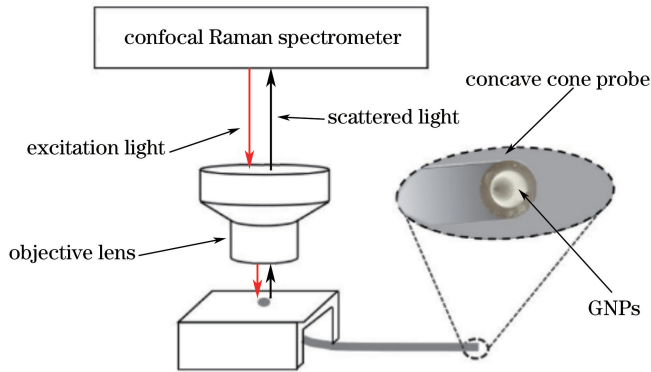


图 5 SERS 测试实验装置示意图

Fig. 5 Experimental configuration for SERS measurement

### 4.2 凹锥形探针的拉曼背底分析

使用光纤拉曼探针用于远程检测时,光纤的拉曼背底的强弱是一个重要因素<sup>[21-22]</sup>,因为过强的拉曼背底限制了探针远程检测的距离。研究了两种结构光纤探针的拉曼背底的差异,图 6 给出了凹锥形光纤拉曼探针与腐蚀法制备的锥形光纤拉曼探针的光纤拉曼背底。两种探针使用相同类型和长度(30 cm)的光纤。由图可见,在波数 300~2000  $\text{cm}^{-1}$  的范围内凹锥形光纤探针结构有较低的背景光谱。图 7 给出了两种探针拉曼散射背底之差。产生这种现象的原因为,在激发光经过光纤传输的过程中,激发背向拉曼散射信号和前向拉曼散射信号,背向拉曼散射信号被收集,而前向拉曼散射在到达光纤另一端后大部分射入空气或溶液中,而一小部分反射回来被收集。凹锥探针因为结构的原因反射回来更少的光纤拉曼散射背底。而另一个原因是由于锥形光纤探针结构有对光的汇集效果,也增强了对光纤拉曼散射背底的激发。而由于光纤拉曼背底光谱主要集中在 830  $\text{cm}^{-1}$  之前,830  $\text{cm}^{-1}$  后的光纤拉曼背底光谱强度比较低。所以,在整个范围的光谱降低的绝对值差不多的情况下,在波数 830  $\text{cm}^{-1}$  以后降低的比例更大,凹锥形结构的光纤拉曼背底远低于锥形光纤探针,不到其 1/3。图 8 为凹锥光纤和锥形光纤探针在去离子水中测得的光纤拉曼散射背底。从图中可以看出凹锥光纤探针在溶液中也具有更低的背底,但没有空气中明显。这可能是因为溶液与光纤的折射率差更小,减弱了光纤端对于前向拉曼散射光的反射。

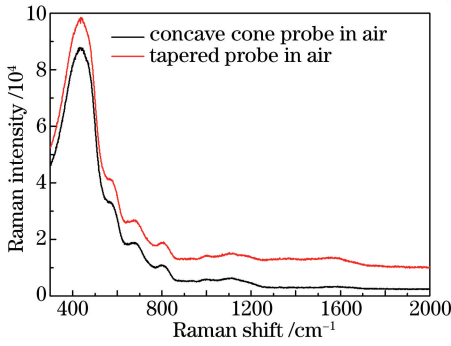


图 6 长度均为 30 cm 的凹锥形光纤探针与锥形光纤探针在空气中的光纤拉曼背底的对比

Fig. 6 Comparison of the fiber Raman background between concave conical probes and tapered fiber probes with the same fiber length of 30 cm in the air

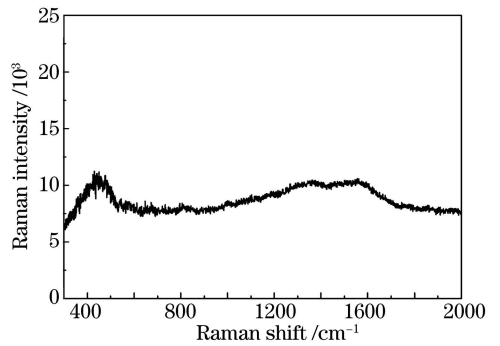


图 7 凹锥形光纤探针与锥形光纤探针在空气中的光纤拉曼背底的差值

Fig. 7 Difference of the fiber Raman background between concave conical probes and tapered fiber probes in the air

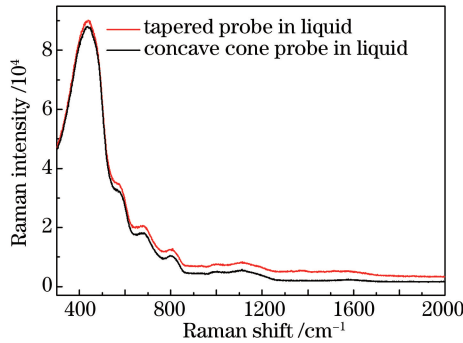


图 8 长度均为 30 cm 的凹锥形光纤探针与锥形光纤探针在水中的光纤拉曼背底的对比

Fig. 8 Comparison of the fiber Raman background between concave conical probes and tapered fiber probes with the same fiber length of 30 cm in the liquid

### 4.3 凹锥探针远程检测 R6G 拉曼光谱

实验中激发光波长是 633 nm, 10 倍的物镜, 出光功率为 0.57 mW, 积分时间为 10 s。以 R6G 为探针分子, 研究了制备的凹锥形 SERS 光纤探针的远程检测性能。图 9 给出了凹锥形光纤探针测得的不同浓度的 R6G 溶液 ( $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  mol/L) 的 SERS 光谱, 凹锥拉曼探针用于远程 SERS 检测时有较高的灵敏度。图 10 给出了作为对比的锥形光纤探针测得的不同浓度的 R6G 溶液 ( $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  mol/L) 的 SERS 光谱。凹锥探针表面固化均匀的 GNP 作为 SERS 拉曼活性基底, 激发光作用下产生局域表面等离子共振效

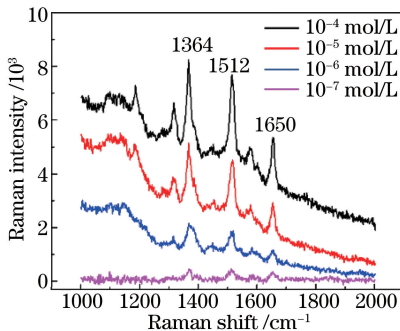


图 9 凹锥形光纤探针测得的不同浓度的 R6G 溶液的拉曼光谱

Fig. 9 SERS spectra of R6G at different concentrations detected by the prepared concave conical probe

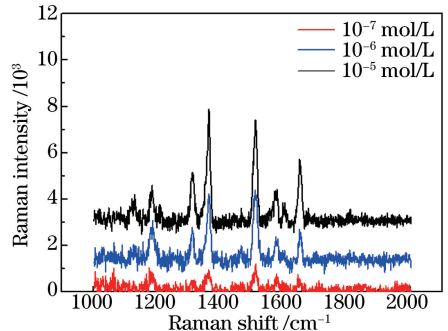


图 10 锥形光纤探针测得的不同浓度的 R6G 溶液的拉曼光谱

Fig. 10 SERS spectra of R6G at different concentrations detected by the prepared tapered probe

应而形成“热点”,并且凹锥形表面增大了探针的有效作用面积,可大大增加热点的数量。根据增强因子的定义和实验得到数据<sup>[23-24]</sup>,可以计算得出凹锥形探针远程检测增强因子约为  $1.10 \times 10^8$ ,锥形探针远程检测增强因子约为  $1.16 \times 10^8$ 。两种结构探针的拉曼增强因子在同一个数量级,而凹锥结构的增强基底固化于内表面,锥壁的保护作用使得基底不易脱落,探针不易损坏,从而使得凹锥探针具有锥形探针所不具有的优点。

## 5 结 论

采用腐蚀法成功制备出了凹锥形光纤探针。利用微波加热还原氯金酸制备出金溶胶并结合化学自组合法固化金纳米颗粒,制备出了凹锥形 SERS 光纤探针,并对制备的探针性能进行了研究。实验结果表明,金纳米颗粒拉曼活性基底在凹锥探针上附着均匀,并以远程检测方式成功测到了浓度为  $10^{-7}$  mol/L 的 R6G 分子的 SERS 特征峰。表明凹锥形探针具有高灵敏度。此外,通过对比凹锥结构光纤探针与锥形结构探针的光纤拉曼背底,表明凹锥形探针有更低的光纤拉曼背底,仅为锥形探针的 1/3。这为实现长距离的远程 SERS 光纤探针检测提供了可能。

## 参 考 文 献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [2] Jeanmaire D L, van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- [3] Motz J T, Hunter M, Galindo L H, *et al.* Optical fiber probe for biomedical Raman spectroscopy[J]. Applied Optics, 2004, 43(3): 542-554.
- [4] McDonagh C, Burke C S, MacCraith B D. Optical chemical sensors[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(2): 400-422.
- [5] Bowen J M, Sullivan P J, Blanche S M, *et al.* Optical-fiber Raman spectroscopy used for remote *in situ* environmental analysis: US4802761[P]. 1989-02-07.
- [6] Smythe E J, Dickey M D, Bao J, *et al.* Optical antenna arrays on a fiber facet for *in situ* surface-enhanced Raman scattering detection[J]. Nano Letters, 2009, 9(3): 1132-1138.
- [7] Mullen K I, Carron K T. Surface-enhanced Raman spectroscopy with abrasively modified fiber optic probes [J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(19): 2196-2199.
- [8] Zhang Y, Gu C, Schwartzberg A M, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering sensor based on D-shaped fiber[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(12): 123105.
- [9] Viets C, Hill W. Fibre-optic SERS sensors with angled tips[J]. Journal of Molecular Structure, 2001, 565: 515-518.
- [10] Viets C, Hill W. Fibre-optic SERS sensors with conically etched tips[J]. Journal of Molecular Structure, 2001, 563: 163-166.
- [11] Lucotti A, Zerbi G. Fiber-optic SERS sensor with optimized geometry[J]. Sensors and Actuators B, 2007, 121(2): 356-364.
- [12] Demagh N E, Guessoum A, Aissat H. Chemical etching of concave cone fibre ends for core fibre alignment [J]. Measurement Science and Technology, 2005, 17(1): 119-122.
- [13] Demagh N E, Guessoum A, Zegari R, *et al.* Self-centring technique for fibre optic microlens mounting using a concave cone-etched fibre[J]. Measurement Science and Technology, 2011, 22(11): 115302.
- [14] Mayeh M, Farahi F. Tailoring Gaussian laser beam shape through controlled etching of single-mode and multimode fibers: simulation and experimental studies[J]. IEEE Sensors Journal, 2012, 12(1): 168-173.
- [15] Zhang J, Chen S, Gong T, *et al.* Tapered fiber probe modified by Ag nanoparticles for SERS detection [J]. Plasmonics, 2015, 11(3): 743-751.
- [16] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. Nature Physical Science, 1973, 241(105): 20-22.
- [17] Callegari A, Tonti D, Chergui M. Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape [J]. Nano Letters, 2003, 3(11): 1565-1568.
- [18] Wang Lan, Huang Shaohua, Huang Zufang, *et al.* Rapid synthesis of gold colloids assisted by microwave irradiation

- and SERS activity characterized[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2014, 26(1): 13-18.
- 王 兰, 黄少华, 黄祖芳, 等. 微波加热法快速制备纳米金及其 SERS 活性表征[J]. 光散射学报, 2014, 26(1): 13-18.
- [19] Polwart E, Keir R L, Davidson C M, *et al.* Novel SERS-active optical fibers prepared by the immobilization of silver colloidal particles[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(4): 522-527.
- [20] Kottmann J P, Martin O J F, Smith D R, *et al.* Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section [J]. Physical Review B, 2001, 64(23): 235402.
- [21] Zhang Xingfang, Zhang Lamei, Fan Qunfang, *et al.* Tunable localied 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.
- [22] Li M S, Yang C X. Optical fiber probes with laser-induced silver deposition on the core for surface-enhanced Raman scattering[C]. European Conference on Lasers and Electro-Optics and the European Quantum Electronics Conference, 2009.
- [23] Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464 (7287): 392-395.
- [24] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, *et al.* Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13794-13803.