

光纤端面集成金属光子结构传感器

刘飞飞, 张新平

北京工业大学应用数理学院信息光电子技术研究所, 北京 100124

摘要 综述了近年来基于光纤端面集成金属光子结构传感器的发展状况。按照等离激元共振方式和传感器探测原理的不同, 将其分为基于表面等离激元共振 (SPR) 的光纤传感器、基于局域化表面等离激元共振 (LSPR) 的光纤传感器、基于杂化型等离激元的光纤传感器以及基于表面增强拉曼散射 (SERS) 效应的光纤传感器。对各类传感器的制备方法、光物理学原理及探测性能进行了概括、对比和总结。

关键词 光纤光学; 金属光子晶体; 光纤端面; 集成化传感器; 表面等离激元共振; 局域化表面等离激元共振; 表面增强拉曼散射

中图分类号 O436.2 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.020001

Sensors Based on Metallic Photonic Structures Integrated onto End Facets of Fibers

Liu Feifei, Zhang Xinping

Institute of Information Photonics Technology, College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract The recent development status of the sensors based on metallic photonic structures integrated onto end facets of fibers is reviewed. On the basis of the differences in schemes of plasmon resonances and detection principles of sensors, the above sensors are usually categorized into fiber sensors based on surface plasmon resonance (SPR), fiber sensors based on localized surface plasmon resonance (LSPR), fiber sensors based on hybrid plasmons, and fiber sensors based on surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect. In addition, the fabrication techniques, photophysical principles, and detection performances of these kinds of sensors are summarized, compared, and concluded.

Key words fiber optics; metallic photonic crystals; end facets of fibers; integrated sensors; surface plasmon resonance; localized surface plasmon resonance; surface-enhanced Raman scattering

OCIS codes 060.2370; 240.6680; 050.5298; 050.6624

1 引言

金属光子晶体是由周期性排列的金属纳米结构单元组成的光子晶体, 按照金属纳米单元在空间的排列方式, 可分为一维、二维及三维 (3D) 结构^[1-5]。不同于介电材料光子晶体, 金属光子晶体在与入射光波电场的作用过程中, 能够激发金属纳米单元中自由电子的集体性振荡, 即等离激元共振。该共振效应会激发很强的局域电场, 产生显著增强的光散射作用^[5-10], 而且其共振波长对外界环境介电常数的变化具有很高的响应灵敏度。这些特性使得金属光子晶体在表面增强拉曼散射 (SERS)、表面增强荧光发射、生物以及化学传感器等方面得到了广泛的研究及应用^[11-16]。基于金属光子晶体的传感器具有许多显著的优点, 如可实时监测、

收稿日期: 2016-10-18; 收到修改稿日期: 2016-11-01

基金项目: 国家 973 计划 (2013CB922404)、国家自然科学基金 (11574015)

作者简介: 刘飞飞 (1987—), 女, 博士研究生, 主要从事纳米光学技术方面的研究。E-mail: 929323220@qq.com

导师简介: 张新平 (1968—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米光学技术、超快激光技术与应用以及有机光电子学等方面的研究。E-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn (通信联系人)

无需标记、灵敏度及稳定度高、无背景干扰等。因此,利用金属光子晶体可实现高性能的生物、化学传感。结构单元在亚波长量级的金属光子晶体在制作小型化、集成化的光电子器件方面更具优势^[17-18]。获得高集成化、微缩化的金属光子结构传感器及光电子器件是相关研究的发展趋势^[12-16]。

光纤作为一种光能量或光信号的传导工具,具有优异的物理及化学性能,如芯细、体长、质轻、传导损耗小、信息传递距离长、抗电磁干扰能力强、生物相容性好且耐水、耐高温、耐腐蚀等^[19]。1977年,美国海军研究所提出了光纤传感器系统的研制计划。相比于传统的光电传感技术,光纤传感器可广泛应用于各种传统传感器无法应用的特殊环境或无法探测的特殊物质,如范围严格受限的空间、高温高压高湿环境、强电磁干扰环境以及易燃易爆或含毒性的物质等^[20-24]。经过几十年的发展,光纤传感技术在检测精度及其微型化设计方面取得了显著的进步,并已经成为当前传感器技术中不可或缺的一部分。在数以百计的光纤传感器类型中,光纤端面集成金属光子结构是当前新型微结构光纤传感器的一个重要研究热点^[25-26],其高效、便携、无损及可远程操控的特点进一步推动了生物、化学及医药科技的发展。

在光纤集成金属光子晶体传感器的实验探索中,不断增强金属光子晶体在微纳尺度下对光的操控能力以增强光与探测样品的相互作用是提高传感器性能的关键所在。按照金属光子晶体在光纤中所处位置的不同,光纤耦合金属光子结构大体上可分为以下两类:第一类是在部分或全部去除包层的光纤侧面制备纳米结构或对光纤的侧面作特殊处理的结构,其中典型结构有锥形光纤、D型光栅光纤等^[27-30];第二类是直接或间接地在光纤端面制备出各种金属纳米结构或作一些特殊修饰的结构,在此种情况下,光纤传导的电磁波能够直接与等离激元纳米结构及待探测样品相互作用^[31-45],从而实现更高的探测精度及灵敏度。相比于基于介电材料形成的高灵敏度、高性能的光纤光栅传感器^[31-34],光纤端面集成金属光子晶体结构能够进一步增强光与物质的相互作用,因此具有更加广泛的应用前景。本文重点综述了光纤端面集成金属光子结构的结构形式、制备方法及其在传感器技术中应用等方面的研究进展。

2 光纤端面集成金属光子晶体结构

在光纤端面制备金属纳米结构并实现传感器功能已经有较多的研究报道。早期工作中,研究者为了优化SERS传感器,利用金属纳米颗粒或金属薄膜等修饰光纤端面^[36-37]。这些方法具有成本低、制备工艺简单等优点,但是难以在光纤端面上获得有序且结构可控的金属光子晶体。随着微纳结构制备工艺的发展,利用纳米转移^[38]、纳米压印^[39-40]、干涉光刻^[41]、电子束刻蚀^[42]、聚焦离子束/反应离子束刻蚀^[43]、激光灼蚀直写^[44-45]等技术,可以方便地在光纤端面得到形态丰富、功能奇异的金属光子晶体结构。

由于光纤本身具有芯细、体长等物理特征,将光纤端面作为支撑金属光子结构的基底对制备工艺而言是巨大的挑战。针对这一问题,Smythe等^[37]提出了一种高效、间接的制备方法,即将平面基底上有序排列的金属纳米结构转移到光纤端面上。在该方法中,利用聚二甲硅氧烷(PDMS)及一种薄聚合物作为缓冲层来完成各种金属纳米结构的剥离及转移。随后Lipomi等^[38]利用一个超薄的金刚石刀片,将金属纳米结构剥离并转移到了光纤端面,其中金属纳米结构被镶在了一层很薄的环氧树脂胶中,这种树脂胶有效地保证了金属纳米结构被完整剥离及转移。另一种常用的间接制备光纤集成金属光子晶体的方法是纳米压印技术,即将平面基底上的金属纳米结构转印到涂有环氧树脂胶的光纤端面,通过对环氧树脂胶进行加热及软化处理,可以有效地将平面基底上的结构粘附到光纤端面。2013年,Jia等^[39-40]利用该方法成功地在光纤端面压印出了不同尺寸的二维纳米孔结构。对于光纤端面上金属光子晶体的直接制备方法,为了避免光纤纤芯直径过小对制备工艺的影响,Feng等^[41-42]提出将光纤固定在一个侧面直径约为25 mm的柱形光纤固定器中,然后对光纤及固定器的整个截面进行抛光,使得光纤端面与固定器处于同一平面上;接着,利用干涉光刻或电子束刻蚀等方法分别在光纤端面制备出了波导耦合光栅结构以及二维的同心圆环纳米光栅结构。这样,大大降低了在光纤端面直接制备纳米结构的难度。利用类似的制备方法,Nguyen等^[43]利用聚焦离子束刻蚀在光纤端面制备出了不同参数的十字形纳米孔阵列,并观察到很好的光谱学响应特性。

上述在光纤端面集成的结构均为一维或二维的金属光子晶体结构。2015年,Xie等^[44]利用3D双光子光刻结合真空蒸镀和紫外脉冲激光辐射等方法在光纤端面制备出了3D类雷达光子结构,这种抛物面形的结构能够有效地将光纤导出的光反射并聚集到光纤中心的金属纳米结构上,从而进一步增强了光与等离激

元纳米结构的相互作用,实现了更为高效的等离激元纳米光子器件。2016年,Gissibl等^[45]利用飞秒激光3D打印技术在单模光纤端面制备出了各种自由形态及功能的微纳光学元件,如准直镜、复曲面透镜、光束整形器、偏振控制器等。这些元件对光束整形及调控技术的微缩和高度集成具有非常重要的应用价值。

3 光纤端面集成金属光子晶体传感器

按照金属微纳结构中导带电子传输特性的不同,等离激元可以划分为表面等离激元共振^[46-51]和局域化表面等离激元共振^[1-5,52-53]。表面等离激元共振(SPR)是指金属表面电荷密度随外界电磁波的起伏过程,通常表示电子密度在金属/介电界面的集体振荡。表面等离激元共振诱导的电磁场具有很强的界面束缚特性,其强度在垂直于表面波的传播方向上呈指数形式衰减。表面等离激元共振在金属中的穿透深度约为几十纳米,而其在介电环境中的穿透深度与波长相关且大于其在金属材料中的穿透深度。由于金属薄膜的欧姆损耗及SPR对光的散射作用,沿着金属/介电界面传播的表面波能量不断减少,其光谱学响应表现为一个窄带的消光特征,这使实现高精度、高灵敏度的生物、化学传感器成为可能。局域化表面等离激元共振(LSPR)是指金属纳米结构内部自由电子随着光波电场以同样频率产生的一种类似于谐振子体系的集体性振荡。不同于表面等离激元共振,局域表面等离激元共振是一种非传播式的共振模式,其共振波长对纳米结构的尺寸、形状具有很强的依赖性,因此在光谱学响应特性中,其消光光谱通常表现为一个相对较宽的宽带响应特征。这种宽带响应特性直接影响了基于局域表面等离激元共振传感器的响应灵敏度。因此,为了实现传感器高效、高灵敏度的窄带光谱学响应特性,局域表面等离激元共振与其他光物理过程的耦合效应一直是局域表面等离激元共振传感器相关研究的关键内容之一。此外,局域表面等离激元共振会在附近的空间产生强烈的局域增强及光散射增强效应。当控制相邻两个纳米结构的间隙达到十几纳米甚至几个纳米的尺度时,间隙中的光波电场强度会增加几倍、几十倍^[54],甚至更大数量级。这势必会大大增强光与物质的相互作用,有利于实现对物质存在和定量评价的高灵敏度探测。利用局域化表面等离激元共振作为拉曼散射基底来增强拉曼散射信号亦是高灵敏度传感器研究的一个重要方面。

根据等离激元工作方式的不同,将光纤集成金属光子晶体在生物、化学传感器中的应用分为4类,即基于SPR的传感器、基于LSPR的传感器、基于杂化型等离激元的光纤传感器以及基于LSPR的SERS光纤传感器。

3.1 基于SPR的光纤传感器

表面等离激元共振因其独特的光物理特性,特别是基于不同激发方式形成的高效率、高集成度的结构设计,得到了研究者广泛的研究。1983年,Liedberg等^[56]证明了表面等离激元共振作为生物、化学传感器的可行性。1990年,BIAcore AB公司开发出了世界上第一台商业化的SPR生物传感器,这一突破进一步扩大了等离激元传感器的应用范围,使其逐渐渗透到化学、化工、材料、食品、环境等研究领域^[55-59]。传感器系统的小型化、核心器件的微缩化、功能的集成化是传感器技术发展的趋势。在光纤端面集成表面等离激元共振纳米结构,是适应当前的社会需求,以及实现原位、远程可控、高集成度、高灵敏度的生物、化学传感器重要技术的发展思路。

在光纤端面集成表面等离激元共振传感器的实验研究中,微型化的光纤探头会引起有效面积小、光束发散角大以及光纤在导光过程中对入射光偏振态影响等问题,这些均会影响传感器的探测精度及灵敏度。为此,研究人员提出了两类解决方案:第一类是在纤芯直径较大的多模光纤端面制备二维金属纳米结构,以增强光与等离激元纳米结构的相互作用,并且减轻入射光发散角、偏振态的改变对光谱性能的影响;另一类是在单模光纤的端面制备具有干涉增强效应的表面等离激元二维纳米结构,以减小表面等离激元在传播过程中的损耗并减轻入射光偏振态改变对光谱性能的影响。

采用第一种解决方案的典型工作有以下几个。2012年,Feng等^[42]利用电子束刻蚀的方法在芯径为600 μm 的多模光纤端面刻蚀了周期为900 nm的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)同心圆环结构。随后在该结构表面蒸镀金属薄膜并进行剥离,获得了金纳米同心圆环结构。图1(a)给出了该结构的扫描电子显微镜(SEM)图像及其在白光激发下的衍射图案。由衍射图案可以看出,该结构具有较高的衍射效率。其光谱测试结果表明,该结构能够产生沿着金膜与空气界面传播的瑞利反常衍射波,并且其光谱特性不依赖于入射光

的偏振方向。将该结构置于具有不同折射率的溶液中时,瑞利反常衍射波的共振光谱发生了不同程度的红移。实验结果表明,该传感器的灵敏度约为 900 nm/RIU (其中 RIU 表示单位折射率),品质因数约为 10 RIU^{-1} ,这种传感器的灵敏度在量值上基本上等于金属光栅的周期。2014年, Jia 等^[39-40] 利用纳米压印的方法在数值孔径为 0.22 的多模光纤端面制备出了不同种类的金属纳米结构,如金纳米孔、纳米线阵列等。图 1(b)给出了该光纤端面集成金属纳米孔阵列的 SEM 图像及光栅衍射图案。结果表明,利用该方法可高效地制备出金属纳米结构,且结构具有良好的均匀性和可重复性。利用该全光纤传感测试系统,证实了该结构在波长为 700 nm 的位置能够支持光栅的瑞利反常衍射。此外,对不同质量分数的 NaCl 溶液进行了折射率传感测试以及对蛋白免疫过程进行了测试,结果表明,该结构对外界环境折射率的变化响应的灵敏度为 595 nm/RIU ,品质因数为 60.7 RIU^{-1} 。

采用第二种方案,2015年, Zhang 等^[59] 利用聚焦离子束刻蚀直接在镀有 150 nm 厚银膜的单模光纤端面制备了 31×31 个单元的纳米孔阵列,其 SEM 图像如图 1(c)所示。该连续模的纳米孔阵列能够同时激发结构的 SPR 以及伍德(Wood)异常衍射,这两种模式之间的相互作用在光谱中展现出了一个类法诺(Fano)耦合的非对称线型。此外,对于这样一个有限尺寸的纳米结构阵列来说,结构边界反射产生的反向传播的表面波能够与纳米孔的散射光以及结构直接激发的表面波之间发生干涉。这一效应结合表面等离子共振与 Wood 异常衍射的类 Fano 耦合最终决定了该结构的光谱学响应特性。利用该结构对不同质量分数的葡萄糖溶液进行的折射率传感测试结果表明,其传感灵敏度约为 220 nm/RIU ,品质因数约为 7.5 RIU^{-1} 。2016年, He 等^[60] 提出一种利用氩离子束刻蚀结合纳米转移的方法在光纤端面实现了双周期的纳米缝阵列结构,其 SEM 图像如图 1(d)所示,即在光纤纤芯中心面积约为 $11 \mu\text{m} \times 11 \mu\text{m}$ 的区域制备了周期为 645 nm 的纳米缝。而在以该区域为中心、面积大小约为 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 的边缘区域内制备了周期为 315 nm 的纳米缝,中心区域与边缘区域之间有一定的间隔。通过合理地控制两种纳米结构的间距,可以实现由中心结构边界反射的表面等离子激元与由边缘结构边界反射的表面等离子激元的相干相长。这一过程类似于分布式的布拉格反射镜。其光谱学响应特性表明:通过精确设计该结构中两个光栅之间的间隔,在光纤集成金属光子晶体结构中亦能够实现高效、窄带的表面等离子激元共振响应。通过对具有不同折射率的溶液进行传感测试可以得出该器件的灵敏度为 571 nm/RIU ,品质因数为 68 RIU^{-1} 。

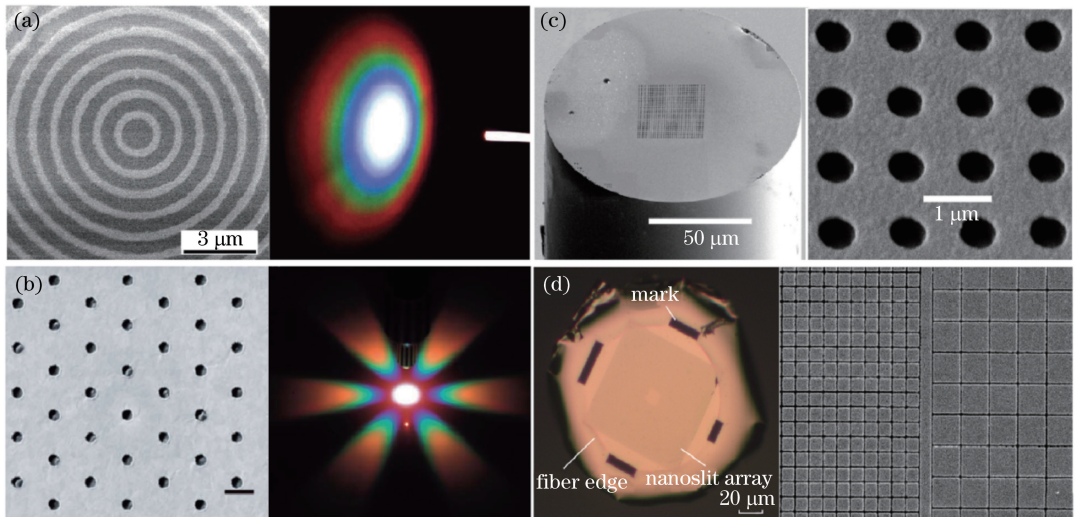


图 1 光纤端面上制备的不同类型 SPR 传感器的显微结构图。(a) 同心金属纳米圆环的 SEM 图像及其白光衍射图案^[42]; (b) 六方晶格纳米孔阵列的 SEM 图像及其白光衍射图案^[39-40]; (c) 金属纳米孔阵列实物照片及其 SEM 图像^[59]; (d) 双周期纳米缝阵列实物照片及其 SEM 图像^[60]

Fig. 1 Microscopic structure images of different types of SPR sensors fabricated onto end facets of fibers.

(a) SEM image of concentric metallic nanorings and its white light diffraction pattern^[42]; (b) SEM image of hexagonal lattice metallic nanohole array and its white light diffraction pattern^[39-40]; (c) photo of metallic nanohole array and its SEM image^[59]; (d) photo of double-periodic nanoslit array its SEM image^[60]

3.2 基于 LSPR 的光纤传感器

相比于表面等离子激元共振传感器,基于局域化表面等离子激元共振的传感器在物理学原理、器件结构设计和制备、应用方式等方面均展现出新的特点^[61-64]。同时,这类结构或器件为传感器向小型化、高集成化、原位探测的应用发展创造了有利条件。Consales 等^[65]利用电子束刻蚀结合金属蒸镀方法在光纤端面制备了金属纳米圆孔阵列。基于该结构的传感器响应灵敏度为 125 nm/RIU。Lin 等^[66]利用电子束刻蚀及剥离的方法在光纤端面制备了金属纳米点结构。利用该结构分别进行了折射率传感及生物分子检测实验,结果表明基于该结构的传感器灵敏度为 195.72 nm/RIU。Nguyen 等^[43]利用聚焦离子束刻蚀技术在光纤端面制备了十字形纳米孔阵列结构。其折射率传感测试结果显示该器件的响应灵敏度达 755 nm/RIU。实际上,基于纯的 LSPR 结构的传感器件,特别是将此类结构集成于光纤端面的相关报道较少。这主要是由于纯的 LSPR 结构所对应传感器的灵敏度,特别是品质因数过低。所以,实际应用中更多是采用多种结构和光物理过程的杂化来优化器件性能。

3.3 基于杂化型等离子激元的光纤传感器

与表面等离子激元共振的传感器相比,基于局域化表面等离子激元共振的传感器往往具有较低的品质因子及传感灵敏度,这势必会影响此类器件的发展和应用价值。因此,设计高精度、高灵敏度的基于局域化表面等离子激元共振的传感器,及进一步加强局域化表面等离子激元共振与物质的相互作用是发展相应传感技术所面临的关键问题。目前,已报道的研究结果展示了两种解决方案:1) 利用局域化表面等离子激元共振与其他窄带响应的光物理过程的耦合,如 Fano 耦合等,来实现高灵敏度、高品质因数的等离子激元传感器;2) 利用局域化表面等离子激元共振之间的杂化来实现更强的局域场增强效应以及更低的生物传感器探测极限。

Pisco 等^[67]利用一种高效低成本的纳米球自组合法在单模光纤端面制备出了规则、有序的金属-介质光子晶体结构。图 2(a)给出了该结构的荧光显微镜及原子力显微镜图像,其中插图为该结构的宏观实物图。此类金属-介质光子晶体结构的调制深度可达 3.4 μm 。通过对不同调制深度的金属-介质光子晶体结构进行光谱学表征和理论模拟发现,随着结构调制深度的增加,沿光波传播方向,在纳米结构上下界面处形成的等离子激元微腔之间的相互作用在反射光谱中产生了类 Fano 耦合的特征。该特征对外界环境折射率变化具有很高的响应灵敏度,测试结果表明其灵敏度高达 2300 nm/RIU。Micco 等^[68]在光纤端面制备出了基于波

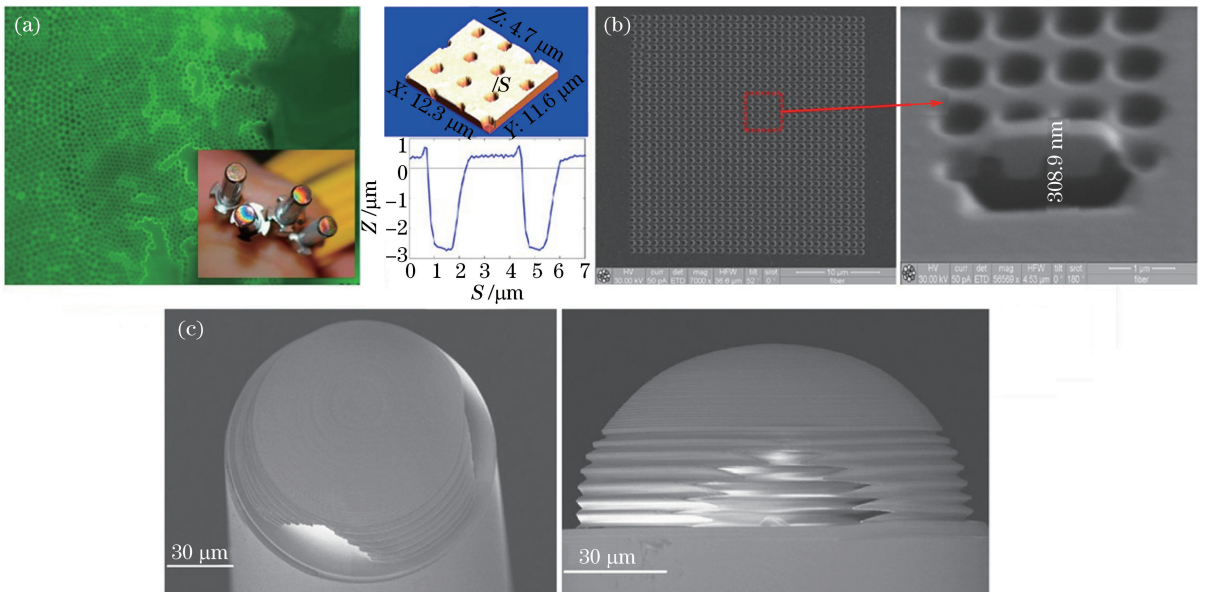


图 2 几种 LSPR 光纤传感器的显微结构图。(a) 金属-介质光子晶体结构的荧光显微镜图像和原子力显微镜图像^[67];

(b) 纳米孔阵列结构的 SEM 图像^[68]; (c) 3D 同心圆环波导耦合光栅结构在不同视角下的 SEM 图像^[69]

Fig. 2 Microscopic structure images of several types of LSPR fiber sensors. (a) Fluorescence microscope image and atomic

force microscope image of metal-dielectric photonic crystal structure^[67]; (b) SEM images of nanohole array structure^[68];

(c) SEM images of 3D concentric ring waveguide coupled grating structure under different viewing angles^[69]

导耦合等离激元共振模式的金属纳米孔阵列,其 SEM 图像如图 2(b)所示,该结构的调制深度约为 308.91 nm。首先利用聚焦离子束研磨技术在光纤端面制备了二维纳米孔模板,然后通过蒸镀高折射率的介电材料以及金属薄膜,实现了该结构中波导层的制备及结构的金属化。反射光的光谱表现出了良好的 Fano 耦合特征,这为金属纳米孔阵列在生物、化学传感中的应用奠定了基础。基于同样的光物理机理, Wang 等^[69]利用三维双光子光刻技术在单模光纤的端面制备了一个抛面体的同心圆环波导光栅结构。为了保证由光纤导出的光波能垂直入射到光栅表面的任意一点且又能被反射回光纤中,在光纤端面的中心位置设计了一个焦距很小的微透镜结构,图 2(c)给出了该结构在不同视场下的 SEM 图像。当外界声压作用于该结构时会影响其形貌特征并最终改变结构波导耦合等离激元的共振条件,因此该结构可以用于对声波的传感及探测。研究表明,该结构的共振模式对外界环境中共振频率为 400~2000 Hz 的声压具有很好的响应特性。

针对上述两种不同类型的集成于光纤端面的等离激元传感器件,为了直观地展示和对比近年来相关技术的发展,总结了已报道的多种传感器件的主要性能指标,结果见表 1。

表 1 不同类型光纤集成金属光子晶体传感器的性能特征

Table 1 Performance characteristics of sensors based on different types of metallic photonic crystal integrated onto fibers

Type	Structure feature	Fabrication method	Sensitivity / (nm/RIU)	Figure of merit /RIU ⁻¹	Reference
Optical fiber sensors based on SPR	Concentric metallic nanorings	Electron-beam lithography	900	10	[42]
	Metallic nanohole array	Template transfer method	595	60	[39-40]
	Gold nanohole array	Focused ion beam milling	220	7.5	[59]
	Gold nanoslit array	Nanotransfer technique	571	68	[60]
Optical fiber sensors based on LSPR and hybrid plasmonic resonance	Gold nanodots array	Electron-beam lithography	195.72		[65]
	Nanocross-shaped apertures	Focused ion beam	755		[43]
	Metallic nanohole array	Electron-beam lithography	125		[66]
	Metallo-dielectric crystals	Self-assembly method	2300		[67]

3.4 基于 LSPR 的 SERS 光纤传感器

拉曼散射光谱在物质成分定量分析及分子结构测定方面具有很大的应用价值。然而,在低质量分数的分子探测中,诸如物质分子的痕量检测,微弱的拉曼散射信号及极低的信噪比为测试带来了严峻的考验。局域化表面等离激元共振会在金属纳米结构附近产生很强的光波电场,这一局域场增强效应可以大大提高光与待测分子的相互作用,从而实现表面增强的拉曼散射信号^[70-71]。在集成于光纤端面的等离激元纳米结构及其拉曼散射传感器研究中,早期工作采用附着纳米颗粒胶体或蒸镀金属薄膜等方法来修饰光纤端面。近年来,随着制备工艺的不断改进、丰富,已经实现了大批量、高灵敏度且可远程操控的拉曼传感探头的制备,其灵敏度高达 10^{-10} mol。Stoddart 等^[72]利用物理气相沉积法在光纤端面倾斜蒸镀了一层随机分布且有一定倾角的金属纳米柱,实现了 SERS 传感探头的制备。Liu 等^[73]利用激光诱导金属纳米立方体自组装的方法,简单快速地制备了基于 LSPR 局域场增强效应的光纤端面 SERS 基底。Shi 等^[74]利用金纳米颗粒与探测分子形成的三明治结构来增强两层金纳米颗粒之间分子的 SERS 信号。上述纳米结构制备方法具有成本低、制备工艺简单等优点。但在光纤传感器中,这种随机分布的等离激元纳米结构由于各向散射特性,很难有效地将探测分子的拉曼散射光反馈到探测器中。通过合理地设计金属光子晶体的尺寸、间隔等参数,在一定程度上可以有效提高拉曼信号的探测强度。

基于以上考虑,2009年,Smythe等^[75]利用电子束刻蚀结合纳米转移技术在长度为35 cm的光纤端面制备出了周期性分布的金纳米天线结构,利用该方法可以合理设计并严格控制纳米结构参数。图3(a)给出了利用该方法制备的纳米天线的SEM图像,其中纳米天线的长、宽、高以及相邻两个纳米天线之间的间隙分别为60,50,40,25 nm。25 nm结构间隙为SERS测试提供了周期性分布的特点。实验结果表明,该结构对苯硫酚分子拉曼散射的增强因子可达到 $2.6 \times 10^5 \sim 5.1 \times 10^5$ 。2012年,Yang等^[76]利用干涉光刻结合电子束蒸镀的方法在纤芯直径为50 μm 、长度为10 cm的多模光纤端面制备了周期为317 nm、纳米柱直径为160 nm的银纳米柱阵列结构,图3(b)给出了该结构的SEM图像。这种高密度的纳米柱阵列为SERS测试提供了紧密分布的特点。通过对低质量分数双酚A聚氧乙烯醚(BPE)分子的测试,发现该器件的拉曼散射增强因子为 1.2×10^7 。该结构是一个高灵敏度、可原位测试及远程操控的SERS传感器。2015年,Xie等^[42]利用双光子光刻结合真空蒸镀和紫外脉冲激光辐射的方法,在光纤端面制备出了3D类雷达结构的SERS传感器,其中抛物面型反射镜的作用包括:1)将直接透射出来的激发光再次聚焦于SERS衬底,进一步增强光与物质的相互作用;2)将各个方向的拉曼散射光反射回光纤中,以提高信噪比。该结构中的SERS衬底是由金属纳米颗粒、金属光栅、 SiO_2 隔离层、金膜组成的三维结构。图3(c)给出了该结构的SEM图像以及侧面观测获得的传感器光学显微效果图。传感测试结果表明,这种3D结构的光纤端面集成传感器的灵敏度高达 10^{-6} mol。

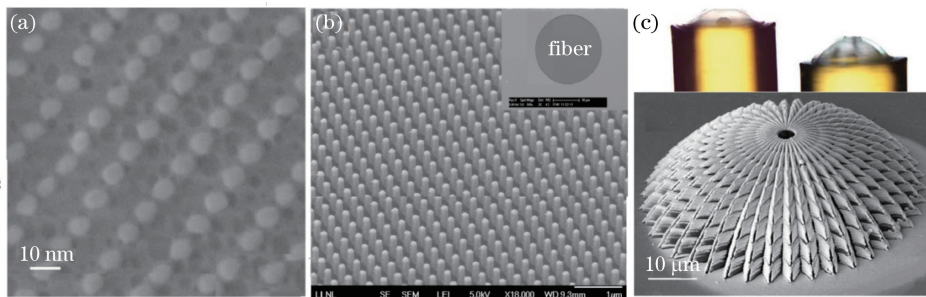


图3 不同类型的基于LSPR的SERS光纤传感器的显微结构图像。(a)金纳米天线阵列的SEM图像^[47];
(b)银纳米柱阵列的SEM图像^[48];(c)3D类雷达结构的SEM图像^[36]

Fig. 3 Microscopic structure images of different types of SERS fiber sensors based on LSPR. (a) SEM image of Au nano-antenna array^[47]; (b) SEM images of Ag nano-pillar array^[48]; (c) SEM images of 3D radar-like configuration^[36]

为了更加清晰明确地对比上述SERS传感器的性能以及近年来光纤端面集成SERS传感器的发展状况,总结了不同类型光纤拉曼传感器的制备方法及其性能特征,结果见表2。

表2 不同类型的基于光纤端面集成等离激元纳米结构的SERS传感器的性能对比

Table 2 Performance comparison among SERS sensors based on different types of plasmonic nanostructures integrated onto end facets of fibers

Type	Structural feature	Fabrication method	Sensitivity / mol	Enhancement factor	Reference
Surface-enhanced Raman sensors based on random distributed nanostructures	Obliquely grown nanorod	Physical vapor deposition	10^{-7}		[72]
	Sliver	Laser induced self-assembly	10^{-10}		[73]
	Gold nanoparticles	Chemical synthesis	10^{-9}		[74]
Surface-enhanced Raman sensors based on metallic photonic crystals	Optical antenna arrays	Decal transfer technique		$2.6 \times 10^5 \sim 5.1 \times 10^5$	[75]
	Sliver	Interference lithography		1.2×10^7	[76]
	3D radar configuration	3D printing technology	10^{-6}		[42]

4 结束语

随着微纳加工技术的不断丰富发展,在光纤端面集成金属光子结构并进一步实现传感器功能已经成为传感器技术的一个重要分支,这一发展趋势不可忽视。通过研究人员的不断努力探索,光纤端面集成金属光子结构传感器在蛋白质检测、免疫反应过程测试、食品安全监测等方面已经取得了许多重要的研究成果。本文重点综述了光纤端面集成金属光子结构的结构形式、制备方法及其在传感器技术中的应用等方面的研究进展。随着对新型光纤材料、金属光子结构以及等离激元与生物分子相互作用机理等方面的深入研究,可以开发出灵敏度更高、响应速度更快且成本更低的光纤生物传感器,以期达到生物、医学工程等领域对其综合性能的要求。

参 考 文 献

- [1] Zhang X P, Liu H M, Feng S F, *et al.* Solution-processible fabrication of large-area patterned and unpatterned gold nanostructures[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(42): 425303.
- [2] Liu H M, Zhang X P, Zhai T R, *et al.* Plasmonic nano-ring arrays through patterning gold nanoparticles into interferograms[J]. *Opt Express*, 2013, 21(13): 15314-15322.
- [3] Zhang X P, Sun B Q, Guo H C, *et al.* Large-area two-dimensional photonic crystals of metallic nanocylinders based on colloidal gold nanoparticles[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(13): 133114.
- [4] Liu N, Guo H C, Fu L W, *et al.* Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies[J]. *Nature Mater*, 2008, 7(1): 31-38.
- [5] Lin Y H, Zhang X P, Fang X H, *et al.* A cross-stacked plasmonic nanowire network for high-contrast femtosecond optical switching[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1421-1429.
- [6] Maier S A. *Plasmonics: Fundamentals and applications*[M]. New York: Springer, 2007.
- [7] Brongersim M L, Shalaev V M. The case for plasmonics[J]. *Science*, 2010, 328(5977): 440-441.
- [8] Garcia F J, Abajo D. Colloquium: Light scattering by particle and hole arrays[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2007, 79(4): 1267-1273.
- [9] Schuuer J A. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation[J]. *Nature Mater*, 2010, 9(3): 193-204.
- [10] Novotny L, Hulst N V. Antennas for light[J]. *Nature Photon*, 2011, 5(2): 83-90.
- [11] Willets K A, Duynes R R. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2007(58): 267-297.
- [12] Li J F, Huang Y F, Ding Y. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.
- [13] Gordon R, Sinton D, Kavanagh K L, *et al.* A new generation of sensors based on extraordinary optical transmission [J]. *Accounts Chem Res*, 2008, 41(8): 1049-1057.
- [14] Mayer K M, Hafner J H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(6): 3828-3857.
- [15] Anker J N. Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. *Nature Mater*, 2008, 7(6): 442-453.
- [16] Liu Y, Cheng R, Liao L, *et al.* Plasmon resonance enhanced multicolour photo detection by grapheme[J]. *Nature Commun*, 2010, 2(1): 579-585.
- [17] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I. Plasmonics beyond the diffraction limit[J]. *Nature Photon*, 2010, 4(2): 83-91.
- [18] Ozbay E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions[J]. *Science*, 2006, 311(5758): 189-193.
- [19] Wang Wei, Ding Dongfa, Xia Junlei. *Interferometric fiber optic sensor light-electronics technology*[M]. Beijing: Science Press, 2012.
王 巍, 丁东发, 夏君磊. 干涉型光纤传感用光电子器件技术[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [20] Zhao Li. Analysis on market status quo of chinese optical fiber sensor industry and its market prospective[J]. *Study on Optical Communications*, 2012, 40(1): 45-48.
赵 立. 我国光纤传感器市场发展前景分析[J]. *光通信研究*, 2012, 40(1): 45-48.
- [21] Yan Haozhe, Dai Nengli, Peng Jinggang, *et al.* Progress of metallic core micro structured fibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(11): 110605.

- 严皓哲, 戴能利, 彭景刚, 等. 金属丝微结构光纤的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(11): 110605.
- [22] Zhang Jiangtao, Gu Zhengtian. Principle and study progress of fiber optic chemical sensor based on surface plasmon resonance[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(10): 24-31.
张江涛, 顾铮先. 光纤表面等离子体共振光化学传感器的原理及进展[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(10): 24-31.
- [23] Gu Zhengtian, Deng Chuanlu. Application and development of coated fiber grating[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(6): 1317-1326.
顾铮先, 邓传鲁. 镀膜光纤光栅应用与发展[J]. 中国激光, 2009, 36(6): 1317-1326.
- [24] Shuai Binbin, Xia Li, Zhang Yating, *et al.* Principle and study progress of surface plasmon resonance sensors based on gratings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(10): 100502.
帅彬彬, 夏 历, 张雅婷, 等. 基于光栅的表面等离子体共振传感器的原理及进展[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(10): 100502.
- [25] Kostovski G, Stoddart P R, Mitchell A. The optical fiber tip: An inherently light-coupled microscopic platform for micro- and nanotechnologies[J]. Adv Mater, 2014, 26(23): 3798-3820.
- [26] Ricciardi A, Crescitelli A, Vaiano P, *et al.* Lab-on-fiber technology: A new vision for chemical and biological sensing [J]. Analyst, 2015, 140(24): 8068-8079.
- [27] Navarrete M, Herrera N D, Cano A G, *et al.* Plasmon resonance in the visible region in sensors based on tapered optical fibers[J]. Sens Actuator B: Chem, 2014(190): 881-890.
- [28] Chang Y J, Chen Y C, Kuo H L, *et al.* Nanofiber optic sensor based on the excitation of surface plasmon wave near fiber tip[J]. J Biomed Opt, 2014, 11(1): 014032.
- [29] Lin H Y, Huang C H, Cheng G L, *et al.* Tapered optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance[J]. Opt Express, 2012, 20(19): 21693-21701.
- [30] Wieduwilt T, Kirsch K, Dellith J, *et al.* Optical fiber micro-taper with circular symmetric gold coating for sensor applications based on surface plasmon resonance[J]. Plasmonics, 2013, 8(2): 545-554.
- [31] Gordon J D, Lowder T L, Selfridge R H, *et al.* Optical D-fiber-based volatile organic compound sensor[J]. Appl Optics, 2007, 46(32): 7805-7810.
- [32] Fang X, Liao C R, Wang D N. Femtosecond laser fabricated fiber Bragg grating in microfiber for refractive index sensing[J]. Opt Lett, 2010, 35(7): 1007-1009.
- [33] Caucheteur C, Guo T, Albert J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: Improving the limit of detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(14): 3883-3897.
- [34] Guo T, Liu F, Guan B O, *et al.* Tilted fiber grating mechanical and biochemical sensors[J]. Opt Laser Tech, 2016, 78: 19-33.
- [35] Smythe E J, Dickey M D, Whitesides G M, *et al.* A technique to transfer metallic nanoscale patterns to small and non-planar surfaces[J]. ACS Nano, 2009, 3(1): 59-66.
- [36] Mullen K I, Carron K T. Surface-enhanced Raman spectroscopy with abrasively modified fiber optic probes[J]. Anal Chem, 1991, 63(19): 2196-2199.
- [37] Mullen K I, Wang D X, Crane L G, *et al.* Determination of pH with surface-enhanced Raman fiber optic probes[J]. Anal Chem, 1992, 64(8): 930-936.
- [38] Lipomi D J, Martinez R V, Kats M A, *et al.* Patterning the tips of optical fibers with metallic nanostructures using nanoskiving[J]. Nano Lett, 2011, 11(2): 632-636.
- [39] Jia P P, Yang J. A plasmonic optical fiber patterned by template transfer as a high-performance flexible nanoprobe for real-time biosensing[J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8836-8843.
- [40] Jia P P, Yang J. Integration of large-area metallic nanohole arrays with multimode optical fibers for surface plasmon resonance sensing[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(24): 243107.
- [41] Feng S F, Zhang X P, Wang H, *et al.* Fiber coupled waveguide grating structures[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(13): 133101.
- [42] Feng S F, Sabrina D, Torsten H, *et al.* A miniaturized sensor consisting of concentric metallic nanorings on the end facet of an optical fiber[J]. Small, 2012, 8(12): 1937-1944.

- [43] Nguyen H, Sidiroglou F, Collins S F, *et al.* A localized surface plasmon resonance-based optical fiber sensor with sub-wavelength apertures[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(19): 193116.
- [44] Xie Z W, Feng S F, Wang P J, *et al.* Demonstration of a 3D radar-like SERS sensor micro- and nanofabricated on an optical fiber[J]. *Adv Opt Mater*, 2015, 3(9): 1232-1239.
- [45] Gissibl T, Thiele S, Herkommer A, *et al.* Sub-micrometre accurate free-form optics by three-dimensional printing on single-mode fibres[J]. *Nature Commun*, 2016(7): 11763.
- [46] Maier S A, Atwater H A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(1): 011101.
- [47] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [48] Hibbins A P, Murray W A, Tyler J, *et al.* Resonant absorption of electromagnetic fields by surface plasmons buried in a multilayered plasmonic nanostructure[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(7): 073408-1-4.
- [49] Berini P. Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width: Bound modes of asymmetric structures[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(12): 125417-1-15.
- [50] Berini P. Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width: Bound modes of symmetric structures[J]. *Phys Rev B*, 2000, 61(15): 104846-10503.
- [51] Berini P. Long-range surface plasmon polaritons[J]. *Adv Opt Photonics*, 2009, 1(1): 484-588.
- [52] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(19): 1685-1706.
- [53] Luther J M, Jain P K, Ewers T, *et al.* Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots[J]. *Nature Mater*, 2011, 10(5): 361-366.
- [54] Smith C L, Stenger N, Kristensen A, *et al.* Gap and channeled plasmons in tapered grooves: A review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9355-9386.
- [55] Nylander C, Liedberg B, Lind T. Gas detection by means of surface plasmons resonance[J]. *Sensors Actuat*, 1982, 3: 79-88.
- [56] Liedberg B, Nylander C, Lundström I. Surface plasmons resonance for gas detection and biosensing[J]. *Sensors Actuat*, 1983, 4: 299-304.
- [57] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: Review[J]. *Sensors Actuat B*, 1999, 54(1-2): 3-15.
- [58] Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377(3): 528-53.
- [59] Zhang Z J, Chen Y Y, Liu H J, *et al.* On-fiber plasmonic interferometer for multi-parameter sensing [J]. *Opt Express*, 2015, 23(8): 10732-10741.
- [60] He X L, Yi H, Long J, *et al.* Plasmonic crystal cavity on single-mode optical fiber end facet for label-free biosensing [J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(23): 231105.
- [61] Ameling R, Langguth L, Hentsche M, *et al.* Cavity-enhanced localized plasmon resonance sensing[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(25): 253116.
- [62] Zhang X P, Ma X M, Dou F, *et al.* A biosensor based on metallic photonic crystals for the detection of specific bioreactions[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(22): 4219-4227.
- [63] Zhan Y H, Lei D Y, Li X F, *et al.* Plasmonic fano resonances in nanohole quadrumers for ultra-sensitive refractive index sensing[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(9): 4705-4715.
- [64] Liu F F, Zhang X P. Fano coupling between Rayleigh anomaly and localized surface plasmon resonance for sensor applications[J]. *Biosens & Bioelectronics*, 2015, 68: 719-725.
- [65] Consales M, Ricciardi A, Crescitelli A, *et al.* Lab-on-fiber technology: Toward multifunctional optical nanoprobe[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3163-3170.
- [66] Lin Y B, Zou Y, Robert G L. A reflection-based localized surface plasmon resonance fiber-optic probe for biochemical sensing[J]. *Biomed Opt Express*, 2011, 2(3): 478-484.
- [67] Pisco M, Galeotti F, Quero G, *et al.* Miniaturized sensing probes based on metallic dielectric crystals self-assembled on optical fiber tips[J]. *ACS Photon*, 2014, 1(10): 917-927.
- [68] Micco A, Ricciardi A, Pisco M, *et al.* Optical fiber tip templating using direct focused ion beam milling[J]. *Sci Rep*,

2015, 5: 15935

- [69] Wang H, Xie Z W, Zhang M L, *et al.* A miniaturized optical fiber microphone with concentric nanorings grating and microsprings structured diaphragm[J]. *Opt Laser Tech*, 2016, 78: 110-115.
- [70] Liu H M, Zhang X P, Zhai T R, *et al.* Centimeter-scale-homogeneous SERS substrates with seven-order global enhancement through thermally controlled plasmonic nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(10): 5099-5105.
- [71] Chu Y Z, Mohamad G B, Kenneth B C. Double-resonance plasmon substrates for surface-enhanced Raman scattering with enhancement at excitation and stokes frequencies[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2804-2810.
- [72] Stoddart P R, Jayawardhana M S. Nanofabrication of surface-enhanced Raman scattering substrates for optical fiber sensors[C]. *SPIE*, 2013, 8613: 86130M.
- [73] Liu Y, Huang Z L, Zhou F, *et al.* Highly sensitive fibre surface-enhanced Raman scattering probes fabricated using laser-induced self-assembly in a meniscus[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(20): 10607-10614.
- [74] Shi C, Yan H, Gu C, *et al.* A double substrate “sandwich” structure for fiber surface enhanced Raman scattering detection[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(10): 103107.
- [75] Smythe E J, Dickey M D, Bao J M, *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.
- [76] Yang X, Ileri N, Larson C C, *et al.* Nanopillar array on a fiber facet for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering[J]. *Opt Express*, 2012, 20(22): 24189-24826.