

金属纳米晶复合光纤的制造和应用

马志军^{1*}, 江博凡¹, 许琦¹, 邱建荣^{1,2**}

¹华南理工大学材料科学与工程学院发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;

²浙江大学光电科学与工程学院现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 金属纳米晶复合光纤结合了金属纳米晶独特的局域表面等离子体共振(LSPR)和光纤器件尺寸小、结构简单、性能稳定、抗干扰能力强等优点。其中,金属纳米晶 LSPR 引起的高非线性效应、金属增强发光、表面增强拉曼散射等效应能够赋予光纤新功能、高性能,而光纤表面消逝波传输的特性可以极大地提升金属纳米晶的 LSPR 激发效率。因此,金属纳米晶复合光纤在非线性光学调制、光纤激光器、物理和生化传感与检测方面都有重要的应用,受到了研究者的广泛关注。从金属纳米晶 LSPR 机理、制造方法、应用等方面对金属纳米晶复合光纤进行介绍,并就其未来发展作展望。

关键词 光纤光学; 金属纳米晶; 局域表面等离子体共振; 表面增强拉曼散射; 金属增强发光; 传感

中图分类号 TN204

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.170610

Fabrication and Applications of Metal Nanocrystals Hybridized Optical Fibers

Ma Zhijun^{1*}, Jiang Bofan¹, Xu Qi¹, Qiu Jianrong^{1,2**}

¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

²State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Metal nanocrystals hybridized optical fibers (MNCs-OFs) combine the unique localized surface plasmon resonance (LSPR) property afforded by metal nanocrystals and the advantages of small size, simple structure, stable performance, and high resilience to disturbance of optical fibers. On the one hand, high optical nonlinearity, metal enhanced fluorescence, and surface enhanced Raman scattering, which are caused by LSPR of metal nanocrystals, can impart optical fiber with new functionalities and better performance. On the other hand, evanescent wave transmitting property of optical fiber can tremendously enhance the excitation efficiency of LSPR of metal nanocrystals. Therefore, MNCs-OFs are very useful in many applications such as optical tuning, fiber laser, physical/biochemical sensing and detection, which have drawn extensive research interests. Here, we make a brief review to the LSPR mechanism of metal nanocrystals and the fabrication and applications of MNCs-OFs, and provide a prospect to the future development of this type of optical fibers.

Key words fiber optics; metal nanocrystals; localized surface plasmon resonance; surface enhanced Raman scattering; metal enhanced fluorescence; sensing

OCIS codes 060.2310; 060.2280

1 引言

光纤在人类生产和生活中扮演着至关重要的角

色。1966年, Kao等^[1]发表了关于光传输介质的论文,指出了利用光纤进行信息传输的可能性和技术途径,奠定了现代光纤通信的基础。2009年,高锟

收稿日期: 2019-04-18; 修回日期: 2019-05-13; 录用日期: 2019-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(51872095)、广东省自然科学基金(2018A030313059)

* E-mail: zhijma@scut.edu.cn; ** E-mail: qjr@zju.edu.cn

等因为光纤方面的开创性研究获得诺贝尔物理学奖。自从光纤通信的概念被提出以来,世界上多个研究小组围绕如何连续低本地制造高质量、低损耗的石英玻璃光纤开展了前赴后继的研究工作。1970年,美国康宁(Corning)公司以 SiCl_4 为硅源,基于管内化学气相沉积技术研制成功了损耗为20 dB/km的石英光纤,促使光纤通信技术实用化。随着原料的进一步提纯和预制棒制备工艺的改善,通信用石英光纤的损耗现已降低到0.16 dB/km以下。光纤技术发展至今,除了光通信所用的低损耗石英玻璃光纤外,研究者又相继开发了多种其他类别的光纤,包括稀土离子掺杂玻璃光纤、硫系玻璃红外光纤^[2]、聚合物光纤^[3]、光子晶体光纤(PCF)^[4]等。基于光纤的光电子器件具有尺寸小、结构简单、操作方便、稳定性好、灵敏度高、抗干扰能力强等优点,被广泛应用于通信、激光器、天文探测、生化传感等领域。

金属纳米晶具有独特的局域表面等离子(LSP)特性。这是一种金属表面电子在激发光作用下发生集体振荡的现象。这种电子的集体振荡受金属纳米晶尺寸的限制,被局限在金属纳米晶的表面。当激发光的频率与电子集体振荡的特征频率一致或接近时,这种电子振荡将大幅度加强,对激发光产生强烈的吸收,形成局域表面等离子体共振(LSPR)。LSPR的特征频率由金属纳米晶的材质、形状、尺寸,以及所处环境的介电特性决定。金、银等贵金属纳米晶相比于其他金属具有更强的LSPR特性,且其LSPR特征波长在可见光和近红外光波长范围内,因此受到研究者的广泛关注。LSPR也能够对处于金属纳米晶附近特定位置的光产生极大的增强作用。金属纳米晶的这种特性被广泛应用于金属增强荧光(MEF)和表面增强拉曼散射(SERS)。当金属纳米晶的尺寸下降至费米波长以下时,其连续的电子导带将劈裂成分裂的电子能级,从而赋予金属纳米晶荧光发射特性。金属纳米晶还具有极强的光学非线性特性。这种光学非线性在谐振波长附近可以增强 10^7 倍以上,响应时间可至皮秒量级。金属纳米晶的非线性特性在超快非线性光学领域有重要应用。

研究者将金属纳米晶通过原位析晶、胶体包覆、物理和化学沉积等方式复合到光纤基体中或光纤表面,实现了具有高非线性、宽带发光、物理和生化传感探测等高性能和多功能的复合光纤。金属纳米晶复合光纤充分结合了金属纳米晶优异的光学特性和

光纤器件尺寸小、结构简单、性能稳定、抗干扰能力强等优点,为金属纳米晶光学性能研究及应用提供了新的平台,为光纤技术的进一步发展提供了新的可能。本文首先简要介绍金属纳米晶LSPR相关理论,然后从金属纳米晶复合光纤的种类、制造方法、应用以及金属纳米晶复合光纤研究展望这4个方面进行论述。

2 金属纳米晶LSPR相关理论

金属中存在着大量的自由电子。在光激发下,这些自由电子受原子核的阻尼作用,会发生周期性集体谐振,形成表面等离子体(SPs)^[5]。SPs沿金属与电介质(或真空)界面传输,其能量沿垂直金属表面方向呈指数衰减。SPs的谐振角频率 ω_p 可表示为

$$\omega_p = \sqrt{ne^2/(\epsilon_0 m_e)}, \quad (1)$$

式中: n 为介质折射率; e 为电子电荷数; ϵ_0 为真空介电常数; m_e 为电子有效质量。SPs的电场强度在金属与电介质界面处最强,并沿着垂直于金属表面的方向呈指数衰减,因此,SPs具有表面局域的特性。当金属的特征尺寸减小至与电磁波穿透深度相当的尺寸时,外加电磁波可改变整个金属纳米结构中电荷的分布状态,导致金属纳米结构两端电荷异号。将偏离晶格基体运动的电子视为电子气,电子气在金属晶格中的集体位移会在金属纳米结构中产生与外加电磁波电场方向相反的局域恢复电场,该局域恢复电场与电子气协同构成偶极子,称为局域表面等离子激元(LSPPs)^[6]。上述过程可以由图1进行描述。

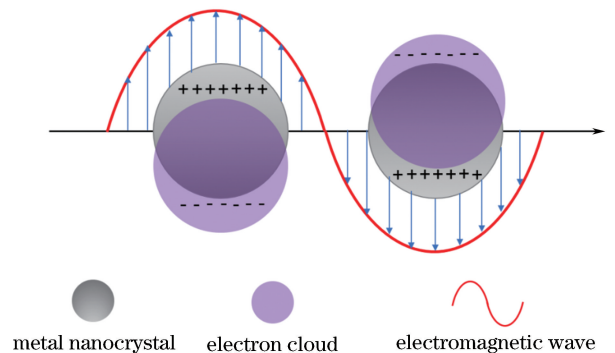


图1 金属纳米晶在电磁波作用下产生LSPR的示意图

Fig. 1 Scheme for generation of LSPR of metal nanocrystal excited by electromagnetic wave

当入射光的频率与电子气的特征振荡频率一致或接近时,会产生共振,形成LSPR。金属纳米结构的LSPR特性受金属种类、尺寸和形貌、所处介电

环境的电介质常数等诸多因素影响。简化的球状金属纳米颗粒 LSPs 的色散关系可描述为

$$\frac{\epsilon'(\omega_{\text{LSPs}})}{\epsilon'_d} + \frac{l+1}{l} = 0, \quad (2)$$

式中： $\epsilon'(\omega_{\text{LSPs}})$ 表示金属纳米结构 LSPs 波长处电磁场频率下的介电常数实部； ϵ'_d 表示金属纳米晶周围介质的介电常数实部； $l=1, 2, 3 \dots$ 代表 LSPs 的角动量大小。当金属小球满足静电场近似时， $l=1$ ，此时 $\epsilon'(\omega_{\text{LSPs}}) = -2\omega_d$ 。这种关系被称为 Fröhlich 条件，对应的表面等离子基元模式被称为偶极表面等离子体。(2)式也说明了共振频率对介电环境的强依赖性，纳米粒子的共振频率随折射率增大而发生红移。这是根据介质环境折射率变化进行光传感的原理。

SPs 和 LSPs 都具有表面局域和近场增强的特性，但两者性质截然不同。SPs 可沿着金属和电介质界面传播一定的距离；但 LSPs 被束缚于金属纳

米结构表面，是一种平行于金属表面的非传播模式，具有二维空间局域性，因此相比 SPs 具有更强的近场增强特性^[7]。金属纳米晶强烈的近场增强特性与 MEF、SERS、高非线性效应等物理现象紧密相关，具有重要的实际应用价值。

金、银、铜等贵金属的 LSPR 峰在可见和近红外波段，对于实际的器件应用而言更具价值。在几种贵金属中，银的介电常数实部和虚部绝对值之比 ($|\epsilon_r/\epsilon_i|$) 最大，具有最强的 LSPs 场增强效应和最窄的 LSPR 谐振峰谱宽。从理论上讲，银作为表面等离子体器件会具有更好的性能^[8]。但是，银和铜的化学性质都不稳定，在空气中容易被氧化而使器件性能变差，甚至完全失去原有的功能。金的表面等离子体特性虽然不如银和铜好，但是其化学稳定性非常好，因此更适用于实际器件。图 2 给出了贵金属 LSPR 共振峰随纳米晶形状的变化范围^[9]。

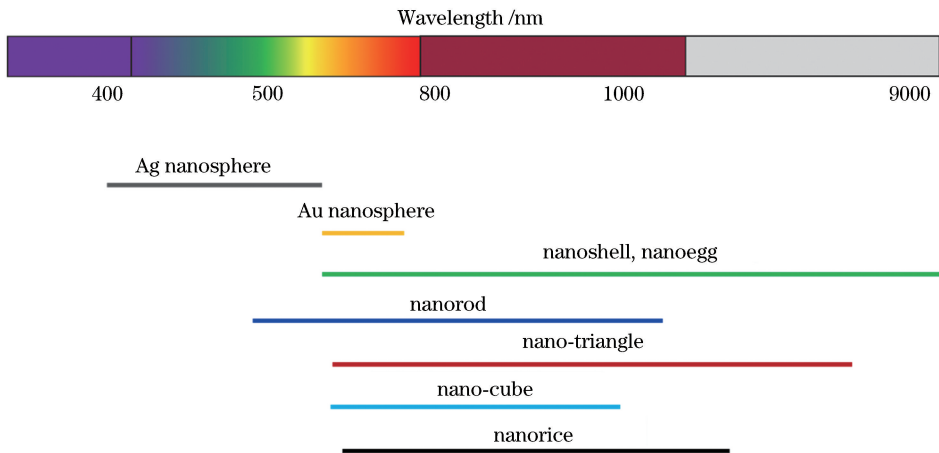


图 2 贵金属纳米晶的 LSPR 共振峰随纳米晶形状及材质的变化范围^[9]

Fig. 2 Spectral range of LSPR resonant peak along with shape and material change of precious metal nanocrystals^[9]

3 光纤与金属纳米晶的复合方式及制造方法

按照金属纳米晶的生成方式，金属纳米晶和光纤的复合方法主要可以分为两大类：

1) 先合成再复合方案。先通过化学法合成金属纳米晶，得到金属纳米晶的胶体，然后通过浸渍涂覆、吸入等方式将其涂覆到光纤表面或微结构光纤的孔道内壁^[10-18]，或者通过溶液掺杂的方式先将其分散到光纤先驱体材料溶液中直接拉制成光纤，或先将其加工成金属纳米晶掺杂的光纤预制棒，然后再通过加热拉丝等方式拉制成金属纳米晶复合光纤^[19-21]。

2) 原位合成和复合方案。通过物理或化学沉积等手段将金属纳米晶直接沉积到光纤外表面或微结构光纤孔道内壁，或者首先在光纤预制棒中掺杂金属纳米晶离子，待光纤拉制完毕后再通过后续的光照、热处理等手段在光纤基体中原位析出金属纳米晶，最终得到纳米晶复合光纤^[22-35]。

下面按照这两种分类方法对纳米晶复合光纤的复合方式及制造方法进行介绍。

3.1 先合成再复合方案

这类方案中，金属纳米晶主要通过种晶法^[36]、光化学还原法^[37]等湿化学方法合成。湿化学合成法可以对金属纳米晶的组分、微结构、尺寸和形状进行较为精确的调控。目前，已经成功合成的适用于

复合光纤的金属纳米晶主要包括金纳米球^[38]、金纳米棒^[39]、金纳米笼^[40]、金纳米三角片^[41]、金纳米星^[42]、金纳米米^[43]、金纳米胶囊^[44]、银纳米球^[45]、

银纳米棒^[46]等。图3给出了几种典型的湿化学合成金属纳米晶的形貌。

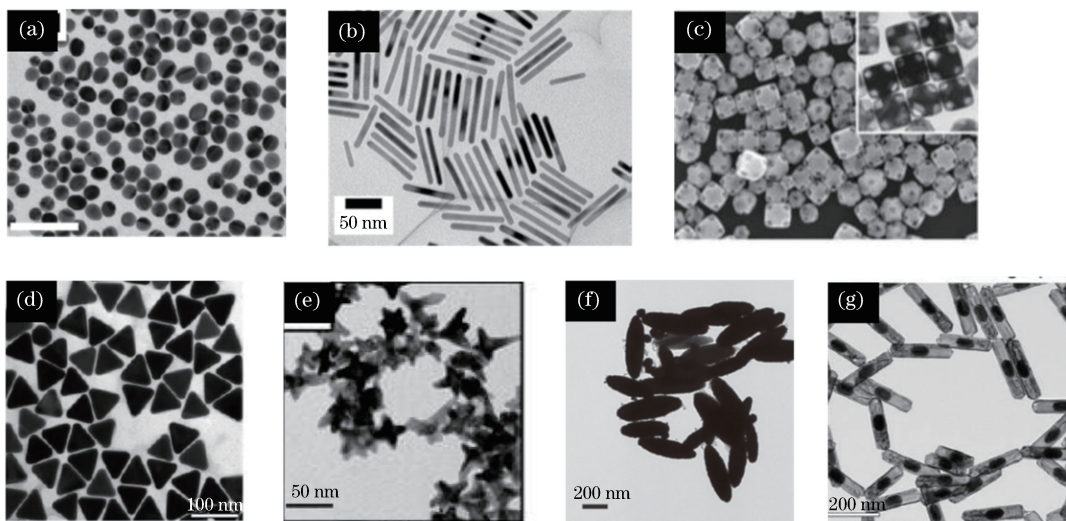


图3 湿化学法制备的金属纳米晶形貌。(a)金纳米球^[38];(b)金纳米棒^[39];(c)金纳米笼^[40];
(d)金纳米三角片^[41];(e)金纳米星^[42];(f)金纳米米^[43];(g)金纳米胶囊^[44]

Fig. 3 Morphologies of various metal nanocrystals synthesized by solution-based chemical reaction. (a) Gold nanospheres^[38]; (b) gold nanorods^[39]; (c) gold nanocages^[40]; (d) gold nanotriangles^[41]; (e) gold nanostars^[42]; (f) gold nanorices^[43]; (g) gold nanocapsules^[44]

通过对金属纳米晶材料、尺寸和形状等的调控,对金属纳米晶的 LSPR 特征峰在可见和近红外范围内进行灵活的调控,以满足传感、光学调制、激光增益介质等不同领域的应用。图2给出了不同形状 Au 纳米晶 LSPR 峰的调控范围。金属纳米晶与光纤的复合方法包括以下几种方法。

3.1.1 通过浸渍涂覆法和转移法负载到光纤表面

金属纳米晶先通过湿化学法合成,得到胶体溶液。对光纤表面进行抛光、腐蚀、化学修饰和改性等处理。然后将光纤浸入金属纳米晶胶体溶液并提拉,使金属纳米晶胶体涂覆在光纤表面,待溶剂挥发后即可将金属纳米晶固载在光纤表面^[10]。金属纳米晶与光纤表面通过静电吸附^[47]、范德瓦耳斯力^[48]、化学键合^[49]等方式进行结合。为提高两者之间的结合力,有研究者对光纤和金属纳米晶进行化学修饰^[48-52],以加强金属纳米晶和光纤表面之间的结合力。在高选择性传感应用方面,研究者对金属纳米晶表面采用特异性生化分子(如抗体等)进行修饰^[53-55]。检测过程中,表面修饰的生化分子与溶液中的待测物质形成选择性化学键合,通过改变金属纳米晶的 LSPR 特性,实现选择性传感和探测。为了提高金属纳米晶与光纤的结合力,同时赋予或进一步提高光纤对环境刺激(如温度、湿度、pH 值

等)的响应能力,有研究者将金属纳米晶分散在具有环境响应特性的高分子或前驱体溶液中,然后通过浸渍涂覆等方法将金属纳米晶-高分子复合物负载到光纤表面^[56-59]。在外界刺激下,高分子的折射率或体积发生变化,引起金属纳米晶 LSPR 特性的变化,并被光纤检测到,实现传感。上述基于浸渍提拉进行金属纳米晶负载的技术方案简单、适用性广、制造成本低,是目前金属纳米晶复合光纤制造的主流方法。然而,这种方法难以获得规则排列的金属纳米晶阵列结构,因此难以实现对复合光纤 LSPR 特性的精确调控。为此,有研究者先通过聚焦离子束(FIB)^[26]、电子束(EB)^[60-61]等微加工获得金属纳米晶的规则阵列结构,然后再将其转移到光纤端面用于 SERS 化学和生物传感。这种方法可以实现对光纤 LSPR 特性的精确调控,但制备过程复杂、技术难度大、制造成本高,实际应用价值不高。

3.1.2 通过溶液吸入法和后续干燥涂覆到微结构光纤孔道内壁

对于负载于光纤表面的金属纳米晶,LSPR 主要通过光纤表面的倏逝波进行激发。商用单模或多模光纤的直径通常在 125 μm 至数百微米,沿光纤表面传播的倏逝波在总的光场所占比重很小,对 LSPR 的激发效率有限,这会限制光纤在实际应用

中的性能表现。因此,可将光纤通过加热拉伸或酸腐蚀的方法加工成光纤锥,提高倏逝波所占比重,从而提高 LSPR 的激发效率^[27,47,62-64]。然而,在实际应用中,光纤锥极细的直径给操作带来了很大的困难。同时,光纤锥的高比表面积也容易引起细微颗粒的吸附,造成应用效果下降。PCF,又称为微结构光纤,具有规则排列的微孔道结构^[4,65-66]。将金属纳米晶胶体溶液吸入 PCF(尤其是空气芯 PCF)微孔道内,干燥后可在微孔道内壁负载金属纳米晶,从而赋予光纤 LSPR 特性^[15-16,18]。这种纳米晶复合 PCF 的直径与普通商用单模和多模光纤直径相当,

操作简便,环境稳定性高。同时,光场与金属纳米晶在光纤微孔道内的相互作用远远大于广场与纳米晶负载于普通单模和多模光纤表面的复合光纤相互作用,大幅度提高了 LSPR 的激发效率,从而提升光纤在传感和非线性光学等方面的应用性能。同时,PCF 的微孔道还可以作为生化检测的微流通道,实现普通光纤难以实现的应用^[67]。用于提高负载于普通光纤表面的金属纳米晶方法也同样适用于金属纳米晶负载于 PCF 微孔道内壁的复合光纤。采用 PCF 吸入法制备的纳米晶复合光纤的形貌及 SERS 测试效果如图 4 所示。

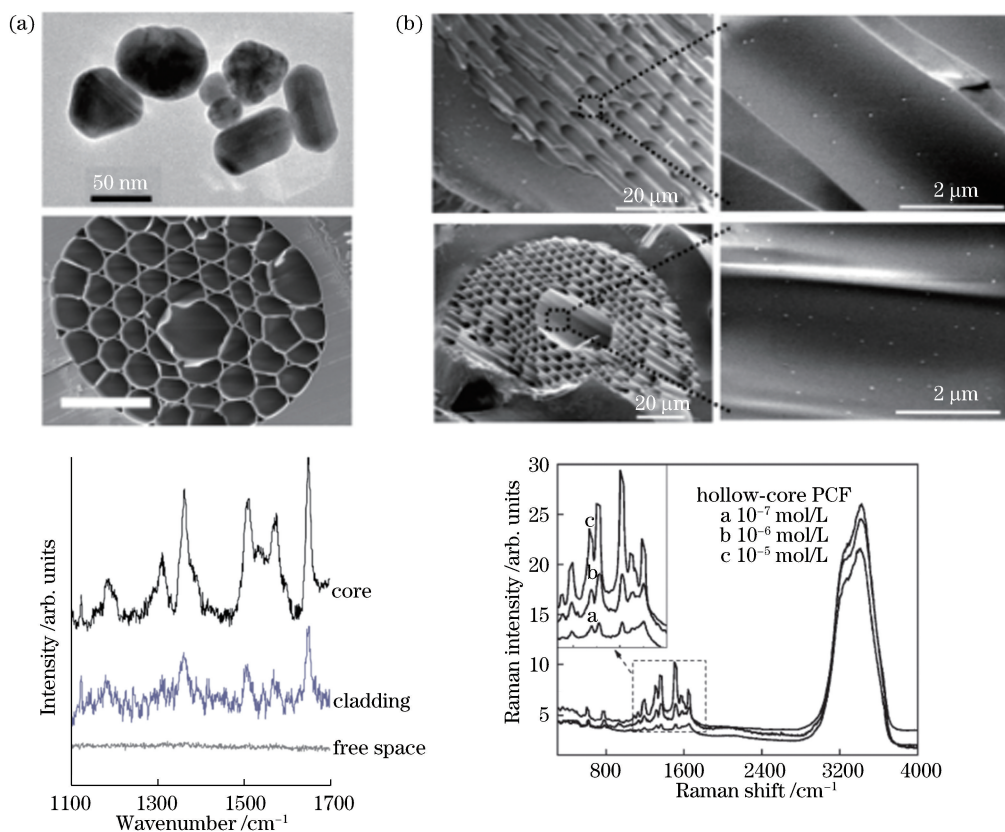


图 4 采用 PCF 吸入法制备的纳米晶复合光纤形貌及 SERS 测试效果。(a)通过溶液吸入及干燥法制备的银纳米晶复合 PCF 的形貌及对罗丹明 B 的 SERS 检测效果^[15]; (b)通过溶液吸入和化学交联制备的银纳米晶复合 PCF 形貌及对罗丹明 6G 分子的 SERS 检测效果^[16]

Fig. 4 Morphologies and SERS performances of metal nanocrystals hybridized optical fibers prepared based on PCF sucking. (a) Morphology of silver nanocrystals hybridized photonic crystal fiber prepared by sucking and drying method and its SERS performance in detection of Rhodamine B molecules^[15]; (b) morphology of silver nanocrystals hybridized photonic crystal fiber prepared by sucking and chemical bonding method and its SERS performance in detection of Rhodamine 6G molecules^[16]

3.1.3 基于溶液掺杂法分散到光纤基体内部

基于溶液掺杂法分散到光纤基体内部的方法主要适用于基于溶液法制备光纤预制棒的有机聚合物光纤。通常的做法是:先通过湿化学方法合成一定尺寸和形状的金属纳米晶胶体,然后将金属纳米晶

胶体与有机聚合物或单体溶液均匀混合,通过浇筑干燥或浇筑后聚合的方法得到金属纳米晶掺杂的光纤预制棒,最后通过加热拉丝的方法拉制光纤^[19-21]。另一种做法是:将含金属纳米晶的有机高分子或前驱体溶液吸入塑料管内进行干燥或原位聚合,得到

较短长度的光纤^[68-69]。这种方法的难点在于避免金属纳米晶在掺杂和预制棒制备阶段的团聚和沉降,因此对金属纳米晶进行表面修饰和改性是非常必要的。有研究者将金属前驱物溶解在有机聚合物(光纤基体材料)溶液中,通过光照的方法在溶液中原位合成金属纳米晶,再通过浇筑(聚合)获得光纤预制棒,最后再经加热拉丝制备金属纳米晶复合光纤^[19]。以上方法获得的复合光纤,金属纳米晶分散在光纤基体内部,减弱了其与光纤周边环境的相互作用,这对于生物和化学传感是不利的,这种复合光纤一般应用于物理传感(如温度、应力等传感)^[70]、非线性光学^[33]、金属增强发光^[19]、随机激光^[20]等方面。

3.1.4 金属纳米晶规则阵列转移到光纤端面

通过湿化学法合成金属纳米晶的过程虽然可对纳米晶的形貌和尺寸实现较为精确的控制,但当纳

米晶通过浸渍提拉、吸入干燥等方式负载到光纤表面或 PCF 微孔道时,无法实现对金属纳米晶排列的调控。这对于精确调控“热点”位置和数量、提升 LSPR 强度,以及研究 SERS 和 MEF 中的增强因子等不利。因此,在控制纳米晶形状和尺寸的基础上进一步精确调控纳米晶在光纤表面的空间排列就显得尤为重要。为实现这一目标,可通过离子束轰击、电子束印刷(EBL)等技术,在基片上制作具有精确形状、尺寸和排列控制的金属纳米晶阵列,然后通过剥离、转移过程将金属纳米晶阵列黏附到光纤端面^[60]。虽然这种方式可以实现对金属纳米晶形状、尺寸和排列的精确控制,但纳米晶阵列和光纤端面的结合力较弱,在使用和清洗过程中容易从光纤端面脱落而失效。金属纳米晶规则阵列转移到光纤端面的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 5 所示。

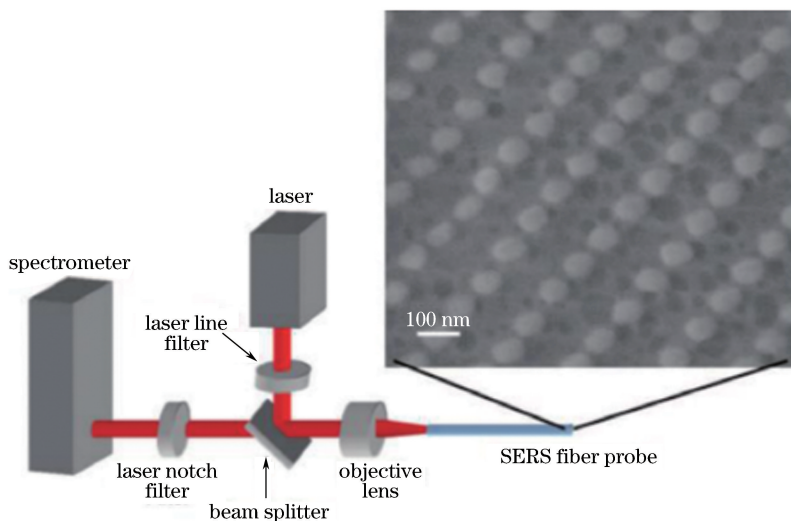


图 5 金属纳米晶规则阵列转移到光纤端面的 SEM 照片^[60]

Fig. 5 SEM image of end of optical fiber with transferred metal dots array^[60]

3.2 原位合成和复合方案

该方案是在光纤表面/端面、光纤基体内部、PCF 微孔道内原位合成金属纳米晶,比较典型的合成方法包括水热/溶剂热反应生长、热/光还原析出/沉积、高压液相吸入后热还原生长(PCF 微孔道内)、电子束印刷、溶胶凝胶涂覆、端面沉积金属薄膜纳米化等。

3.2.1 水热/溶剂热反应生长

水热/溶剂热反应生长方法是将去掉高分子保护层的光纤锥置于含有金属盐的溶液中进行水热/溶剂热反应,使金属纳米晶原位生长在光纤表面^[27,71-72]。通过改变反应条件(如温度、压力、反应时间、pH 值等)或添加表面活性剂可以调控金属纳米晶的形状和尺寸,以及金属和光纤表面的结合力。

相比于将光纤在金属纳米晶胶体中通过浸渍、提拉方法进行纳米晶负载的方法,水热/溶剂热反应原位生长的方法在金属纳米晶形成的同时完成了纳米晶与光纤的复合,有效避免了金属纳米晶在胶体中的团聚和沉降等问题。由于金属纳米晶是直接生长在光纤表面的,其与光纤的结合强度一般也会更高。但不利之处在于其对金属纳米晶的形貌调控程度不高。而且,除了生长在光纤表面的金属纳米晶外,还会形成分散在反应液中的金属纳米晶,造成原料的浪费。此外,高压反应釜等反应容器的尺寸也会限制光纤的长度,从而影响实际应用。

3.2.2 热/光还原析出/沉积

根据金属纳米晶生长部位的不同,热/光还原析出/沉积方法又可分为在光纤基体中析晶生长和在

光纤表面生长沉积。前者在光纤预制棒中预先掺杂金属离子,加热拉制成光纤后再通过热处理或者光照处理在光纤基体中诱导金属纳米晶的形核和生长^[33,35,73-74]。纳米晶的尺寸和分布密度可以通过改变金属离子的掺杂浓度、热处理气氛(还原气氛)、温度和保温时间、光照强度和进行时间等进行调控。由于金属离子在无机玻璃基体中可以进行较好的溶解,但难以溶解在有机高分子基体中,所以这类方法所适用的光纤种类主要为无机玻璃光纤。通过无机玻璃组分的调节可以灵活调控金属离子在玻璃基质中的溶解度。然而,无机玻璃光纤拉丝温度较高,在拉丝过程中往往容易发生金属纳米晶的不可控析晶和生长。为此,有研究者提出一种管内熔体的光纤拉丝技术^[75-80],很好地解决了金属纳米晶不可控析晶的问题。管内熔体拉丝技术采用软化点比纤芯玻璃熔点更高的玻璃作为光纤包层材料,在拉丝温度下,预制棒包层处于软化状态,而芯层处于熔化状态,即使在预制棒升温过程中纤芯发生了严重的析晶,当升温至拉丝温度后生成的晶体也会重新熔化。由于光纤的直径很细,光纤牵引的速度又相对较快,因此光纤在牵引出炉膛后立即快速冷却,有效抑制了纤芯的析晶。光纤拉制后再在相对较低的温度下进行热处理,即可在光纤纤芯中可控析出金属纳米晶。本课题组对管内熔体技术制造纳米晶复合光纤进行了较为系统的研究,通过玻璃配方调整和拉丝工艺优化成功制造出具有高三阶非线性光学特性的 Ag 纳米晶复合硼酸盐玻璃光纤,相关的研究结果将在后续进行报道。

除了通过热处理在玻璃光纤基质中原位析出和生长金属纳米晶外,还可以通过光照在光纤端面或锥形光纤锥部表面生长沉积金属纳米晶。这种方法的原理是将光纤一端抛光后或将光纤锥浸入含有金属离子的溶液中,然后在光纤另一端导入一定波长的激光,诱导金属离子在光纤端面(浸入反应溶液的一端)或光纤锥表面还原,促使纳米晶生长沉积^[24,81-83]。通过调节反应液的配比、激光功率和光照时间等可以调控金属纳米晶的尺寸。与水热/溶剂热制备技术不同,采用光纤导入激光诱导金属纳米晶生长只发生在光纤端面附近,可以很好地抑制反应液中其他部位金属离子的还原反应,因此对原料的利用率很高,可以避免浪费。而且,这种方法所使用的光纤长度也不会受到反应容器尺寸的限制,对于实际应用具有重要的意义。有研究发现,通过这种方法在光纤端面沉积的银纳米晶会形成与端面

光斑形状类似的明暗相间的条纹分布^[24]。因此,这种方法可以通过光模场分布调控金属纳米晶的阵列形貌。

3.2.3 高压液相吸入后热还原生长

PCF 的微孔道结构不仅可以提高金属纳米晶 LSPR 的激发效率,加强外界环境与 LSPR 的相互作用,提高传感探测的灵敏度,还可以作为微流体通道,实现普通光纤无法实现的传感、探测等功能。对于金属纳米晶在 PCF 微孔道内的负载,除了吸入(金属纳米晶胶体)和干燥沉积的方案外,研究者还发展了一种管内液相沉积技术。典型的做法是先将金属盐溶液通过高压泵入或真空抽吸的方式填充在 PCF 微孔道中或使金属盐溶液匀速持续流过 PCF 微孔道,同时对光纤进行加热,使微孔道中溶液中的金属盐分解还原,生成的金属纳米晶沉积在微孔道内壁上^[30-32]。通过调节盐溶液的浓度、盐溶液流速、加热温度和时间等参数可以调控金属纳米晶的尺寸和分布密度。这种方法与胶体吸入后干燥的方法相比,可以灵活地调控金属纳米晶层的厚度,而且金属纳米晶与光纤内壁的结合力也更强。在此方法中使用的金属盐溶液主要包括添加葡萄糖的银氨溶液^[31]、Ag(hfac)(1,5-COD)正庚烷溶液^[30,32]等。

3.2.4 光纤端面电子束印刷和聚焦离子束刻蚀原位制备

规则排列的金属纳米晶阵列有助于进一步提升金属纳米晶的 LSPR 效应,通过研究 SERS 和 MEF 等物理机理,将精密加工后的金属纳米晶阵列转移黏附到光纤端面的方法难以保证足够的结合强度,对实际应用不利。为此,研究者开发了光纤端面原位电子束印刷的方式来实现具有强结合力的金属纳米晶阵列^[61]。较为典型的制备过程包括如下步骤:1)在清洁平整的光纤端面蒸镀一层数纳米厚的金属 Cr 作为缓冲层;2)在 Cr 层上蒸镀目标金属层(其厚度可以通过蒸镀参数来调控);3)在目标金属层上通过浸渍振荡等方法涂覆电子敏感胶层;4)采用电子束辐照和洗涤的方法得到目标阵列的反相图案;5)采用离子刻蚀等方式去除没有胶层覆盖部分的目标金属层;6)将残余的胶层溶除,通过清洗得到目标金属纳米晶阵列。这种方法可以显著提高金属纳米晶和光纤端面的结合力,从而提升实际应用的效果,但不足之处在于金属蒸镀过程所用的设备腔体尺寸可能会限制光纤长度。除了电子束印刷,也有研究者^[26]采用聚焦离子束对蒸镀在光纤端面的纳米厚度金属薄膜进行刻蚀,以得到规则的金属纳米结构。

光纤端面电子束印刷和聚焦离子束刻蚀原位制备的金属纳米晶复合光纤如图 6 所示。

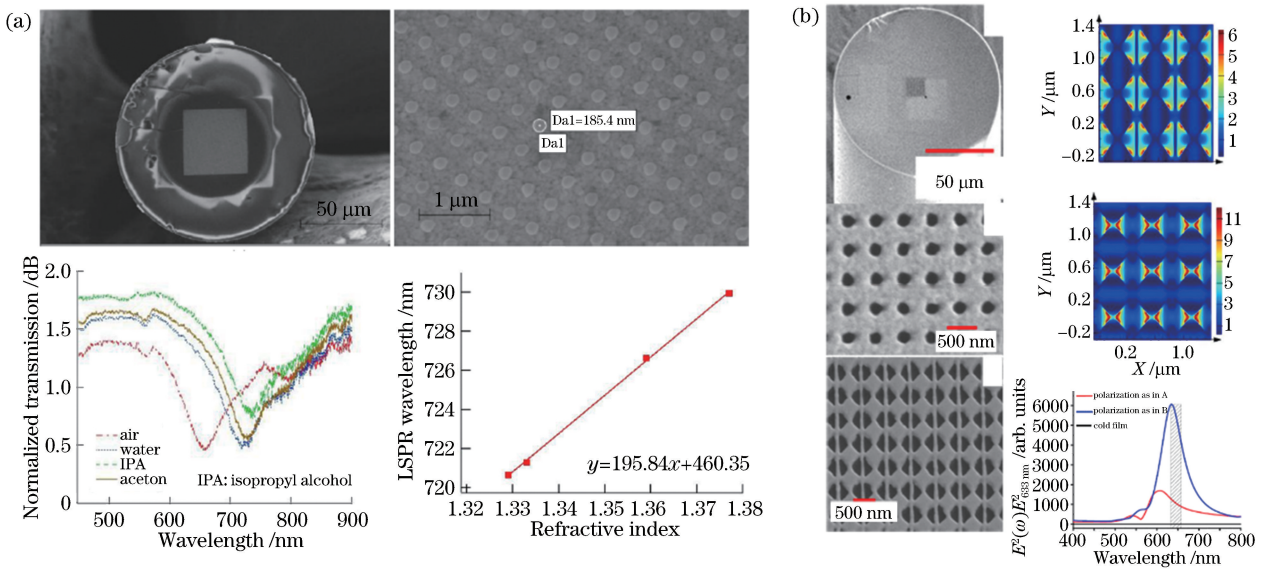


图 6 光纤端面电子束印刷和聚焦离子束刻蚀原位制备的金属纳米晶复合光纤。(a)在光纤端面经电子束印刷制备的 Au 纳米点阵 SEM 照片及其透射光谱^[61]；(b)聚焦离子束刻蚀制备的 Au 纳米孔阵列 SEM 照片及其光谱特性^[26]

Fig. 6 Morphologies of metal nanocrystals hybridized optical fibers fabricated by electron beam lithography (EBL) and focused ion beam (FIB) etching. (a) SEM image and transmission spectrum of optical fiber with Au nanodot array prepared by EBL on facet^[61]; (b) SEM image and transmission spectrum of optical fiber with Au nanohole array prepared by FIB on facet^[26]

3.2.5 溶胶凝胶涂覆

溶胶凝胶涂覆是一种具有广泛应用的无机玻璃和陶瓷涂层制备技术,具有设备简单、常温操作(涂膜阶段)、适用性广等特点,可以通过在溶胶中添加功能性组分(如纳米晶)或先驱物实现薄膜的掺杂,从而获得光、电、磁等性能。当使用组分接近的材料作为基底时,溶胶凝胶涂层能够与基底形成化学键合,从而获得很强的结合力。通过调节涂层厚度和折射率也可以调控光在涂层与基底之间的反射和折射,达到增透或增反的效果。鉴于溶胶凝胶涂覆技术的上述优点,研究者在氧化硅溶胶中掺杂金属纳米晶或金属盐,通过溶胶凝胶和浸渍提拉方法在光纤表面包覆金属纳米晶-玻璃复合涂层,并将其用于氨气、HF 等化学传感^[23,84]。由于金属纳米晶掺杂在玻璃基质中,有机大分子难以进入玻璃基质,因此该方法制备的金属纳米晶光纤难以实现基于近场效应的 SERS 检测。

3.2.6 端面沉积金属薄膜纳米化

端面沉积金属薄膜纳米化方法主要包括两种策略。第一种策略是通过激光刻蚀或者微球自组装先在光纤端面形成微纳结构,然后通过热蒸镀等方法在微纳结构上沉积金属层^[25,28]。端面微纳结构使得获得的金属镀层具有纳米尺度的特征结构。这种

方法获得的金属纳米晶与光纤表面具有较高的结合强度。另一种策略是不预先对光纤端面进行微结构加工,而是先在平整的端面直接蒸镀一层纳米厚度的金属层,然后通过退火使金属层在光纤端面发生退浸润过程,使其逐渐变成纳米尺度的岛状结构^[85]。与第一种策略类似,第二种策略得到的金属纳米晶与光纤端面也具有较高的结合强度,制备方法更简单,但难以精确控制纳米晶的形状和尺寸。

以上介绍的纳米晶复合光纤制造方法各有优缺点,适合制备的光纤种类不尽相同,获得的复合光纤适合不同的应用。例如,金属纳米晶胶体在光纤基质中掺杂的方法适用于有机聚合物光纤,但不适用于高温拉制的无机玻璃光纤。金属纳米晶在光纤基质中原位析晶和生长的方法适用于对金属离子具有较好溶解能力的无机玻璃光纤,但不适用于金属离子在基质中容易偏析的有机聚合物光纤。从应用的角度考虑,将金属纳米晶掺杂在光纤基质中有利于非线性光学、激光等应用,不利于生物和化学传感。金属纳米晶负载在光纤表面和 PCF 微孔道内壁有利于生物和化学传感,但不利于非线性光学和激光等应用。因此,需要根据光纤的类型和针对的应用特点,采用最为合适的制造方法。下面,从应用的角度进一步介绍金属纳米晶复合光纤。

4 纳米晶复合光纤的应用

根据光纤的材质和纳米晶复合方式的不同,金属纳米晶复合光纤的应用主要包括非线性光学调制、光纤激光器、物理传感和探测、生物和化学传感检测等方面。

4.1 非线性光学调制

基于光纤和光波导自身非线性效应实现的光放大器、波长调制器件、全光开关等光学器件具有转换效率高、响应时间快等特点,同时结构紧凑,易于光纤通信网络集成,在光通信等方面具有重要的应用。石英光纤是光纤通信网络最基本的骨架,具有光学损耗低、力学强度高、制造技术成熟等优点。然而,石英玻璃本身的非线性系数很低,实际应用中往往需要使用很长的光纤才能得到需要的非线性效果。由于光纤损耗和群速度色散(GVD)都会随着传播距离的增加而增加,因此使用短光纤有助于抑制损耗和GVD,但这就需要光纤本身具有大的非线性系数。

金属纳米晶的LSPR能够对处于谐振波长范围的线性和非线性光学效应产生很强的增强效应。Ricard等^[86-87]的研究发现,金属纳米晶的三阶非线性极化率达到了 $\sim 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 量级,几乎是石英玻璃的几百万倍,而其响应速度也达到了亚皮秒量级。金属纳米晶被认为是一种极有潜力的非线性光学材料。将金属纳米晶引入光纤基质,构造金属纳米晶复合光纤是实现具有更高非线性光纤的有效途径。金属纳米晶复合光纤在实际应用中的长度甚至可以短至微米级,对光通信器件的小型化和集成极为有利。研究者对此开展了系统深入的研究,基于溶胶凝胶、改良的化学气相沉积法(MCVD)和溶液浸渍、管内熔体拉丝等技术研制了多种体系的金属纳米晶复合光纤,实现了光纤中金属纳米晶尺寸和分布的可控析出,并研究了光纤的非线性光学特性。

Ju等^[88-89]采用溶胶凝胶法制备石英玻璃预制棒芯棒材料,成功制备了金纳米晶掺杂石英光纤。但由于石英玻璃对金的溶解度小,金纳米晶的掺杂浓度低,因此对于提升光纤的非线性系数作用有限。此外,采用溶胶凝胶法不可避免地引入大量的羟基,导致光纤损耗增加。研究人员基于MCVD和溶液掺杂方法制备了Ag纳米晶掺杂的锗硅酸盐玻璃光纤,并在此光纤上刻写了长周期光纤光栅对。以499 nm波长的Ar离子激光作为激发源,测得该光纤1550 nm波长处的非线性折射率为 $5.4 \times$

$10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 。随后,该课题组同样以499 nm波长Ar离子激光作为激发源,在抽运能量密度为 $7.64 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 的低抽运功率下于该光纤中实现了 π 相移的交叉相位调制,演示了这种Ag纳米晶复合光纤作为全关开光的应用。Chattopadhyay等^[34]在理论模拟的基础上,在阶跃型单模光纤内掺杂Ag纳米晶,将光纤的三阶非线性极化率提高到了 $3.82 \times 10^{-20} \text{ W}/\text{m}^2$,有效抑制了光脉冲色散,在低损耗近似下,20 ps脉宽的光脉冲无色散传输距离达到64 km。为了进一步提升光纤的非线性光学性能,de Oliveira等^[35]和Halder等^[90]采用MCVD和溶液掺杂技术,通过共掺Al和Ge,成功制备了Ag和Au纳米晶较高浓度掺杂的石英光纤,实现了对Au纳米晶尺寸、浓度和分布的较好控制,在LSPR谐振峰(514~536 nm)附近的光吸收超过800 dB/m,光纤的共振非线性折射率高达 $(6.75 \pm 0.55) \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$,比以往报道的最高值提高了50倍左右。有研究报道采用空心光纤或PCF吸入金属纳米晶胶体或金属纳米晶-高分子混合溶胶的办法制备复合光纤,可以实现金属纳米晶的高浓度可控掺杂,且对纳米晶的种类、形状、尺寸和均匀性都有较高的操控性^[15-16];但这种方法难以实现连续长光纤的制备,并且制备的光纤在传输损耗、抗激光损伤阈值等方面都不理想。

进一步提升光纤非线性光学性能的一个重要突破方向是研制本身具有高非线性的玻璃体系作为光纤的基质材料,并在此基础上与金属纳米晶进行复合。铋酸盐玻璃是一种综合性能更为优良的重金属氧化物玻璃,具有化学和热稳定性高、力学性能和拉丝性能好、原料成本相对低廉、制备简单等特点,其线性折射率和非线性折射率分别高达 $1.87 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $32 \sim 1810 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$,透过范围覆盖450 nm~5 μm 。与碲酸盐玻璃和硫系玻璃相比,铋酸盐玻璃有更好的机械和拉丝性能,其非线性系数是所有氧化物玻璃中最高的,仅次于硫系玻璃,且原料便宜无毒,制备工艺简单^[48]。此外,铋酸盐玻璃的本征吸收最小值在通信波段1550 nm附近,这对于光通信应用是非常重要的^[91]。通过配方的不断优化,铋酸盐玻璃测得的最高三阶非线性系数值已达到 $1.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$,与 As_2S_3 硫系玻璃相当^[91]。因此,铋酸盐玻璃被认为是制造高性能非线性光纤的最佳候选材料。Singh等^[92]在2011年报道了Bi包覆Ag纳米晶掺杂铋酸盐玻璃的制备。Chen等^[93-95]对Ag纳米晶复合铋酸盐玻璃的制备

和性能进行了较为系统、深入的研究,通过在铋酸盐玻璃中掺杂 Ag 纳米晶将基质玻璃的非线性折射率提升了 29 倍,最大非线性折射率达到了 $2.7 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 。同时,利用铋酸盐玻璃的高折射率实现了 Ag 纳米晶在铋酸盐玻璃中 SPR 峰位的大范围红移,这对提升铋酸盐玻璃在光通信领域的应用性能具有重要意义。尽管针对金属纳米晶复合铋酸盐玻璃的研究取得了重要的进展,但由于金属纳米晶在光纤拉丝过程中的不可控析晶和生长,金属纳米晶复合铋酸盐玻璃光纤的制造却并非易事。通过熔体拉丝结合后续热处理析晶的方法有可能获得析晶可控的金属纳米晶复合铋酸盐玻璃光纤。

4.2 光纤随机激光器

在光纤随机激光器应用中,金属纳米晶本身不发光,在光纤基体中扮演散射中心和等离子反馈中心的角色,在对发光中心发出的光产生散射的同时通过 LSPR 增强发光强度,降低随机激光的抽运阈值。在相同尺度下,金属的散射截面比介电材料的散射截面大,作为散射中心可以起到更好的散射反馈增强作用。因此,相比于其他材料,金属纳米晶作为散射中心构建的随机激光器有望获得更好的性能。此外,也有研究发现,在金属纳米晶和有机染料共掺的有机聚合物光纤中,金属纳米晶引起的发光弛豫速度加快可以显著缩短光子对有机染料的作用,从而提升光纤抗光漂白的能力。

Sebastian 等^[19]首次采用脉冲激光辐照还原的方法在甲基丙烯酸甲酯(MMA)溶液中合成了 Au 纳米晶胶体。在 Au 纳米晶-MMA 胶体中添加罗丹明 6G(R6G,激光染料)溶液,聚合制棒,并控制成光纤。研究发现,调控 Au 纳米晶为合适的浓度时,R6G 的荧光强度得到加强,同时其抗光漂白性能也得到一定的提高。这是由于 Au 纳米晶 LSPR 导致的 MEF 效应加速了 R6G 发光的弛豫过程,缩短了光对 R6G 分子的作用时间。其后,该课题组^[20]又采用相似的方法制备了 Ag 纳米晶复合 R6G 掺杂 PMMA 光纤。调控 Ag 纳米晶掺杂浓度到较佳状态时,在较低的抽运能量密度(单脉冲能量 26 mJ)下可获得相干随机激光输出,并且 R6G 的抗光漂白性能得到显著提高。Hu 等^[21]基于特氟龙(Teflon)模具浇筑-原位聚合法制备了 Au 纳米晶和聚吡咯甲川(PM597,激光染料)掺杂的有机聚合物光纤。以波长为 532 nm、脉宽为 10 ns、重复频率为 10 Hz 的 Nd:YAG 激光器作为抽运源,采用端面抽运的方

式在上述光纤中获得了主峰在 580 nm 左右的相干多模激光输出,激光的抽运阈值为 0.155 mJ(单脉冲能量)。Li 等^[69]在 F8BT(一种半导体聚合物)的二甲苯溶液中掺杂 Ag 纳米晶,通过毛细管吸附和干燥的方法制备了 Ag 纳米晶-F8BT 复合光纤。以波长为 400 nm、脉宽为 200 fs、重复频率为 1000 Hz 的飞秒激光为抽运源,采用端面抽运的方法在上述光纤中实现了中心波长为 567 nm、半峰全宽小于 10 nm 的非相干随机激光输出,激光起振的阈值功率密度为 $293 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。这是首次关于金属纳米晶在发光聚合物光纤中掺杂实现随机激光的报道。

金属纳米晶复合光纤在光纤随机激光器方面的部分应用如图 7 所示。金属纳米晶复合光纤随机激光的相关研究主要集中在有机聚合物光纤上。在这类光纤中,主要由有机激光染料或发光聚合物等充当发光中心,金属纳米晶充当散射和发光增强中心。由于有机染料抗光辐照漂白性能差,以有机激光染料为发光中心构造的光纤随机激光器难以具有良好的长期使用稳定性,对实际应用的意义不大。发光聚合物虽然具有更好的光化学稳定性,但其本身加工性能差,难以通过加热拉丝的方式制备连续长光纤,因此也难以获得实际的应用。可以预见,以无机玻璃为基质,以稀土离子、量子点、过渡金属离子等为发光中心的金属纳米晶复合光纤将成为未来光纤随机激光器的重要研究方向。

4.3 物理传感和探测

金属纳米晶的 LSPR 特性受材料、形状、尺寸和所处环境介电特性等的共同影响。纳米晶复合光纤对物理量的探测主要是基于金属纳米晶 LSPR 对介电环境折射率的敏感特性,最典型的应用是对液体折射率及其变化的测量和传感。通常情况下,金属纳米晶负载在光纤侧面、端面,或 PCF 孔道内壁。测量过程中将光纤的一端直接浸入液体,从另一端导入白光,对反射光的光谱进行分析。通过研究光纤浸入溶液前后 LSPR 峰位的移动、峰形的变化或者强度的变化来判断溶液的折射率。另一种做法是将光纤局部弯曲成 U 形,在 U 形部分去除光纤保护层并在表面负载金属纳米晶。将 U 形部分浸入待测溶液,探测光从光纤一端导入,在光纤另一端接收出射光,通过研究光谱的变化来判断溶液的折射率。金属纳米晶复合光纤作为溶液折射率传感器,具有结构简单、测量方便、可远程操控、响应速度快、检测灵敏度高等优点,受到了研究者的广泛关注。

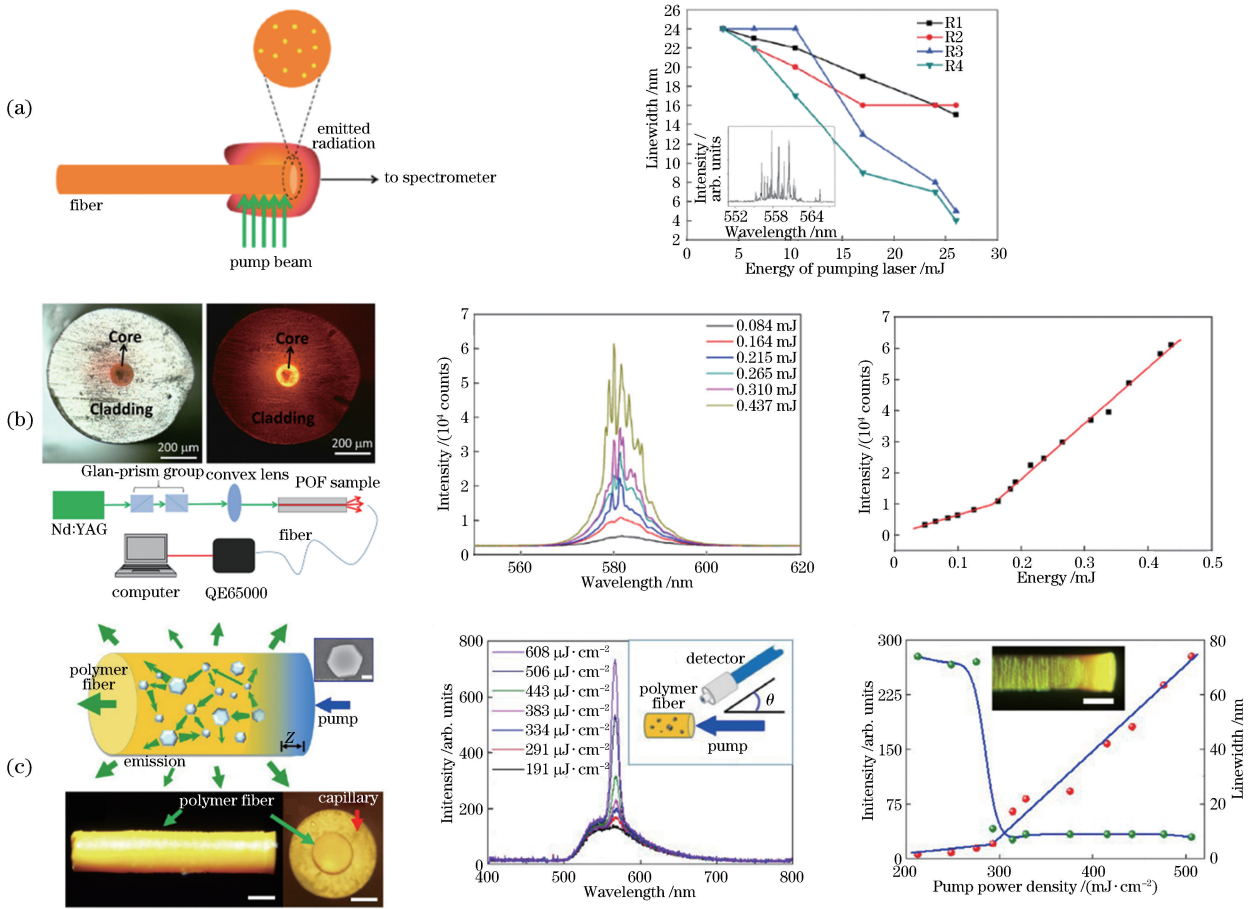


图 7 金属纳米晶复合光纤在光纤随机激光器方面的应用。(a)Ag 纳米晶和罗丹明 6G 掺杂的 PMMA 光纤结构、抽运方式以及激光特性^[20]；(b)Au 纳米晶和聚吡咯甲川掺杂的聚合物光纤照片、抽运方式及激光特性^[21]；(c)Ag 纳米晶掺杂 F8BT 光纤的结构及激光特性^[69]

Fig. 7 Application of metal nanocrystals hybridized optical fibers in random fiber laser. (a)Structure, pumping approach, and laser performance of PMMA optical fiber co-doped with Ag nanocrystals and Rhodamine 6G^[20]; (b) microscope photos, pumping approach, and laser performance of polymer optical fiber co-doped with Au nanocrystals and PM597 dye^[21]; (c)structure and laser performance of F8BT optical fiber co-doped with Au nanocrystals^[69]

Tu 等^[96]对裸光纤表面进行化学修饰后,通过浸渍提拉的办法负载 Au 纳米晶,然后在光纤端面采用银镜反应沉积 Ag 镀层以增强光信号反射。他们研究了该光纤对于不同溶剂的折射率测试效果。研究发现,当 Au 纳米晶尺寸在 13~60 nm 范围内,光纤折射率测试的灵敏度随纳米晶尺寸的增大而提高,而 Au 纳米晶沉积的厚度增加也有利于提升检测的灵敏度。Ortega-Mendoza 等^[97]通过激光诱导沉积方法在光纤端面原位沉积了 Ag 纳米晶。研究表明这种光纤 LSPR 峰位随着探测溶液折射率升高而发生近似线性的红移,检测灵敏度达到 67.6 nm/RIU。之后 Tu 等^[98]通过将空芯金纳米笼与光纤复合,将折射率传感的灵敏度提高到了 1933 nm/RIU,比以往报道的最高灵敏度提高了 3 倍以上。García 等^[71]在一段单模光纤的两端对接多模光纤,将单模

光纤段浸入 HAuCl₄ 和 NaBH₄ 溶液中,然后通过一步加热还原的方法在光纤表面原位负载了 Au 纳米晶。这种光纤在 1.333~1.365 折射率范围内的检测灵敏度达到了 765 nm/RIU。该工作为制备高灵敏度光纤折射率传感器提供了简便、廉价的方法。U 形弯曲光纤是另一种受到关注的光纤折射率传感器形式。Gowri 等^[99]研究了 U 形有机聚合物光纤的弯曲程度对折射率测量灵敏度的影响。他们发现,当光纤的弯曲直径为光纤直径的 2~3 倍时,检测灵敏度最高。通过在 U 形光纤表面氨基化后负载 Au 纳米晶,将测量灵敏度提高了 8 倍。负载于光纤侧面金属纳米晶 LSPR 的激发取决于光纤表面倏逝波的强弱,减小光纤直径、提高倏逝波比率有利用提高基于 LSPR 传感和探测的灵敏度。Wieduwilt 等^[63]通过种晶法合成了 Ag 纳米三角

片,并在三角片表面包覆了一层 Au,以防止 Ag 纳米三角片的氧化。他们用 Au 保护 Ag 纳米三角片并负载到光纤锥表面,用于折射率测试。研究表明,这种光纤的测量灵敏度随着 Ag 纳米三角片负载密度的增大而提高,其最高测量精度达到了 900 nm/RIU。以上都是关于纳米晶复合光纤在折射率测量方面的一些比较具有代表性的工作,其他相关研究还有很多,囿于篇幅限制在此不做介绍。

在物理传感和测量方面,除了折射率测试,比较典型的应用还有温度和湿度测量。对这两种物理量的传感本质上也主要是基于金属纳米晶 LSPR 对自身及周围环境介电特性的敏感特性实现的。温度和湿度的改变会引起光纤基质、金属纳米晶或光纤表面温度/湿度敏感材料折射率的变化,从而导致金属纳米晶 LSPR 峰位、峰形和/或强度的改变,间接实现对温度或湿度的传感和测量。这种测量方式的速度和敏感度取决于温度/湿度引起折射率变化的程度和反应速度。Dhawan 等^[70]通过端面蒸镀和退火的方式在标准石英玻璃通信光纤纤芯中掺杂了 Au 纳米晶。通过对光纤掺杂 Au 纳米晶进行加热,发现 Au 纳米晶的 LSPR 峰位随着加热温度的升高而发生红移,同时峰形展宽。该现象可归因于温度引起的 Au 纳米晶本身和石英玻璃光纤基质介电常数的改变。Ohodnicki 等^[100]基于溶胶凝胶法在石英玻璃光纤表面包覆 Au 纳米晶复合 SiO₂ 薄膜,利用 Au 纳米晶 LSPR 峰位和强度随温度及气氛的变化,首次实现了同时具有高温(~900 °C)下温度和气体传感功能的金属纳米晶复合光纤。Luan 等^[101]将 Ag 纳米线和具有高热光系数的混合溶剂(乙醇+氯仿)填充到 PCF 的孔道结构中,通过混合溶剂的折射率对温度变化的敏感特性实现了光纤温度传感器,灵敏度达到 4 nm/K。研究发现,通过调节混合溶剂中乙醇和氯仿的比率,可灵活调控光纤最佳探测灵敏度的温度范围。

对于湿度的传感主要是通过湿度变化引起金属纳米晶所处基质的折射率变化或者体积变化导致的金属纳米晶之间的距离改变(引起纳米晶之间 LSPR 耦合效应的变化)实现的。这种湿度传感和测量的响应速度和灵敏度也取决于纳米晶所处基质材料对湿度的敏感特性。Rivero 等^[56]通过层层组装的方法在光纤表面包覆 Ag 纳米晶-聚丙烯酸和聚盐酸烯丙胺复合薄膜,利用光纤损耗模共振和 Ag 纳米晶 LSPR 峰强度随湿度的变化特性实现了高灵敏度的湿度传感器。Ag 纳米晶不仅提高了传感的

灵敏度,还提高了这种湿度传感器的使用耐久性。Wang 等^[102]在聚丙烯酰胺(PAM)溶液中分散 Au 纳米棒,通过溶液提拉干燥法制备了直径在亚波长尺度的微纳光纤,Au 纳米棒在 PAM 微纳光纤中定向排列。以这种复合微纳光纤作为湿度传感器,可实现响应速度快至 110 ms 的环境湿度检测,而所需的激发光功率密度仅为 500 pW。对于金属纳米晶复合光纤方面的研究,目前已经报道的工作不多,主要原因在于金属纳米晶复合光纤在湿度传感和测量方面并不能充分展现其优势。

4.4 生物和化学传感

拉曼(Raman)光谱是分子的指纹光谱,可以实现对有机和无机分子的高识别性检测,因此在材料学、化学和生物学等领域都有非常广泛的应用。金属纳米晶复合光纤在生物和化学传感方面的应用主要是基于金属纳米晶的表面增强拉曼散射(SERS)效应实现的。金属纳米晶负载在光纤表面或者 PCF 的微孔道内壁,当被检测分子与金属纳米晶靠近或接触时,其 Raman 信号可以被金属纳米晶的 SERS 效应大幅度增强,并通过光纤传输到 Raman 光谱仪进行检测。相比于传统 Raman 光谱测试手段,金属纳米晶复合光纤既作为 SERS 活性基底,同时又作为激发光和 Raman 信号光的传输通道,因此可以实现原位、远程检测,所消耗的待检测物质也远少于传统的检测手段。在生物检测方面,光纤具有直径细、生物相容性好、可探入活体内部进行测量的优势。另一方面,通过光纤倏逝波激发金属纳米晶的 LSPR 相比于空间光激发操作更加简便、激发效率更高,可以显著提高 SERS 检测的灵敏度。因此在生物检测方面,金属纳米晶复合光纤具有独特的优越性。

Mullen 等^[103]最早对金属纳米晶复合光纤作为化学传感器的应用进行了研究。该研究利用砂纸对光纤表面进行打磨,并用浓氨水(氨气的水溶液)进行表面处理,然后采用热蒸镀的方法在光纤表面沉积了 Ag 纳米晶镀层。研究发现,这种复合光纤对酞菁钴的 SERS 检测极限浓度达到了 1×10^{-6} mol/L,响应速度少于 3 s。采用砂纸打磨和热蒸镀工艺获得的金属纳米晶镀层形貌不规则,可控性差。为了提高 SERS 检测结果的可重复性,Polwart 等^[10]首先对光纤表面用氨丙基三甲氧基硅烷进行修饰,然后通过浸渍涂覆的办法将湿化学合成的尺寸均匀的 Ag 纳米晶负载到光纤表面。不同批次的这种光纤对三碲偶氮苯和结晶紫的 SERS 检测结果偏差可以控制在 10% 以内。金属纳米晶的 SERS 特性不仅

取决于其材料、形状和尺寸,纳米晶的排列方式也会产生很大的影响。为进一步提高 SERS 检测结果的稳定性和可重复性,不仅需要调控金属纳米晶的尺寸和形状,同时也需要控制纳米晶的排列和组装。White 等^[22]提出了一种简单有效的解决方案,采用具有规则排列、尺寸均匀的纳米孔道结构的传像光纤作为 SERS 基底制备的模板,对光纤端面进行腐蚀和清洗,并采用真空蒸镀的方式在光纤端面沉积了厚度为 100 nm 的 Ag 镀层。在传像光纤规则的纳米孔道结构的导向作用下,形成的 Ag 纳米晶镀层具有类似的结构。以这种光纤端面作为 SERS 活性基底,对乙醇溶液中硫酚的 Raman 信号增强因子达到了 10^6 。然而,该工作并没有演示这种 SERS 基底制备工艺的可重复性,光纤本身也只是作为 SERS 基底,并没有起到光信号传输的作用。Smythe 等^[60]将电子束印刷制备的尺寸均匀、规则排列的 Au 纳米球阵列转印到光纤端面,实现了 LSPR 特性精确可控的金属纳米晶复合光纤,同时也为研究金属纳米晶间 LSPR 的耦合作用和热点调控提供了很好的研究手段。光纤对金属纳米晶 LSPR 的激发主要基于光纤表面的倏逝波,光纤直径对 LSPR 的激发效率有直接影响。减小光纤直径,如将光纤拉制成光纤锥,有利于提高 LSPR 的激发效率。Su 等^[104]首次报道了 Au 纳米球修饰疏系玻璃光纤锥作为 SERS 化学传感的应用。这种光纤可显著提高 R6G 分子的 Raman 信号。然而,光纤锥超细的直径也会造成光纤力学性能的下降,给实际操作带来困难。光子晶体光纤具有微孔道结构。将金属纳米晶负载在 PCF 微孔道结构中,既可以大幅度提高 LSPR 的激发效率,又保持了光纤良好的机械性能和操作便利性。同时,PCF 的微孔道结构也可以作为微流体通道,在实际传感应用中吸入待测溶液,实现分布式传感和检测,大大缩减对样品量的需求。因此,PCF 是一种极佳的 SERS 传感平台。Amezcuca-Correa 等^[30]通过高压化学沉积的方法在 PCF 孔道内壁原位生长了厚度可控的 Ag 纳米晶,这种复合光纤可以对吸附在光纤孔道内壁的苯硫酚单分子层进行高灵敏度的检测。相比于采用湿化学合成的金属纳米晶进行浸渍涂覆的方法,高压化学沉积的方法可以在超细 PCF 孔道内实现较大长度的金属纳米晶沉积,并且对纳米晶的沉积厚度有更好的控制。

除了化学传感,纳米晶复合光纤在生物传感方面也有重要的应用。李明等^[105]首先通过理论计算

金纳米棒对光纤传输特性的影响,并设计实验证明纳米光纤具有对单个金纳米棒的响应能力,通过采用双抗夹心法对磷酸缓冲盐溶液(PBS)中的羊免疫球蛋白 G(IgG)进行检测,检测下限可达 0.02 ng/mL,证实此种传感器具有极高的灵敏度和特异性。Yang 等^[106]采用端面负载胶体 Ag 纳米晶的多模光纤和孔道内壁负载胶体 Ag 纳米晶的 PCF 分别对水分散液中的蛋白质溶解酵素/细胞色素 c 和 MR-1 型希瓦氏菌进行检测,灵敏度分别达到了 $0.2 \mu\text{g/mL}$ 和 10^6 mL^{-1} 。该研究展现了金属纳米晶复合光纤在高灵敏度、高识别度生物分子检测方面的良好应用前景。Danny 等^[107]研究了 U 形弯曲塑料光纤作为 SERS 生物传感的应用,采用电镀沉积、溅射、化学吸附等方式在光纤表面负载不同形貌的金纳米结构,并研究了这几类光纤的 SERS 传感性能。结果表明,溅射沉积和化学吸附沉积的 Au 纳米晶复合光纤具有最高的传感灵敏度,Raman 信号增强因子达到了约 10^8 数量级。对于生物体内的 SERS 传感和检测,光纤自身的生物相容性和力学性能也是必须考虑的重要因素。Guo 等^[68]首次提出了柔性水凝胶光纤在生物 SERS 传感和检测方面的可能应用。他们通过高分子单体溶液掺杂的方式和管内原位交联制备了 Ag 纳米晶掺杂多孔结构弹性聚乙二醇丙烯酸(PEGDA)水凝胶光纤。这种光纤制造方法可以灵活调节光纤基体中的 Ag 纳米晶浓度,以便调控光纤 SERS 特性达到最佳状态,制备的 Ag 纳米晶复合水凝胶光纤弹性模量在人体组织弹性模量范围内,作为体内检测材料有望与人体组织更好地贴合,同时其良好的生物相容性也可以保证体内应用的安全性。然而,该工作并未展示光纤体内 SERS 检测的实际应用。

金属纳米晶复合光纤作为化学和生物传感器,除了基于 SERS 的指纹光谱检测外,还可以通过其 LSPR 对检测物的响应特性实现。其基本原理是化学或生物分子选择性吸附到金属纳米晶表面,引起纳米晶周围介电环境的改变,导致金属纳米晶 LSPR 峰位移动、形状变化或强度改变,从而实现 LSPR 的生物化学检测。这种方式的检测设备简单、操作简便,比较容易实现,但对待测物质的检测识别度和灵敏度都远不如基于 SERS 的检测高。为了提高检测的识别度,一种比较有效的方法是先在金属纳米晶表面进行化学修饰。用于修饰的化学物质能对某种或某几种化学或生物分子形成特定的化学键合,从而达到高识别度检测的目的。例如

Cheng 等^[53]将胶体 Au 纳米球负载于多模石英玻璃光纤表面。研究发现,该复合光纤 542 nm 波长处的 LSPR 反射峰强度随水溶液中蔗糖浓度的提高而增强。进一步对胶体 Au 纳米晶用维生素 H 进行表面修饰后,可以实现对链霉亲和素的选择性检测,极限检测浓度达到 9.8×10^{-11} mol/L。环形鸟嘌呤单磷酸盐(cGMP)是生物细胞中信号转导的重要物质。Huang 等^[54]在多模光纤表面负载胶体 Au 纳米球,然后采用与 cGMP 适配的抗血清对 Au 纳米球进行表面修饰,利用该复合光纤 LSPR 峰强度随 cGMP 浓度的变化对溶液中的 cGMP 进行了检测。结果表明,该光纤对 cGMP 和乙酰化 cGMP 的检测范围分别在 0.0025 ~ 0.1 pmol/mL 和 0.1 ~ 100 pmol/mL,4 °C 低温保存可使光纤的检测灵敏度至少保持 4 周。金属纳米晶形貌和排列的精确控制及可重复性在实际生物和化学传感中非常重要。为此, Kim 等^[29]基于聚焦离子束刻蚀在光纤端面原位制备了形状、尺寸和排列精确控制的 Au 纳米球阵列,并演示了该光纤对于前列腺特异性抗原 PSA (一种重要的生物标记材料,用于对前列腺癌的筛查、早期检测和跟踪)的检测。结果表明,这种光纤对 PSA 的检测极限浓度达到了 0.1 pg/mL。

其他关于金属纳米晶复合光纤在 SERS 化学和生物传感和检测方面的应用主要集中在金属纳米晶形貌和组装控制、光纤类型和结构、金属纳米晶和光纤复合形式优化等方面,主要用来优化传感和检测的灵敏度、响应速度、可重复性等,在此不进行详细介绍,有兴趣的读者可参看文献[108-112]中关于这方面的综述。

5 总结和展望

本文主要从制造方法和应用两个方面对金属纳米晶复合光纤的研究进行了介绍。按金属纳米晶是否在光纤表面/PCF 孔道内和光纤基质内部原位合成,可将这类光纤分为先合成再复合、原位合成和复合两种策略。先合成再复合的策略有助于较为精确地控制金属纳米晶的尺寸和形状,但难以调控纳米晶的排列和组装,并且在无机玻璃光纤的基体内复合难度大。原位合成和复合的策略虽然对纳米晶形状和尺寸调控困难,但通过 EBM、聚焦离子束等微加工手段可以调控纳米晶的精确排列,从而提高光纤 LSPR 特性的可控性和可重复性。而且,该策略下金属纳米晶与光纤的结合牢固。同时,第二种策略也是制造金属纳米晶复合无机玻璃光纤(纳米晶

掺杂在光纤基质中)的主要方法。针对不同的实际应用,光纤的结构不同,其制造方法也不同。在金属纳米晶复合光纤的应用方面,纳米晶复合在光纤基质中的复合光纤适用于光学非线性调制、随机激光、温度和湿度等物理量传感和测量等方面,难以适用于要求金属纳米晶与环境或待测物质接触或紧密靠近的折射率测量、生物和化学传感和检测等方面。纳米晶负载在光纤表面(端面和侧面)和 PCF 孔道内壁的复合光纤不适用于非线性调制和随机激光等应用,但在折射率和生物化学传感方面有独特的优势。基于金属纳米晶 SERS 的光纤生物和化学检测具有识别性强、灵敏度高、可远程和无损检测等优点,受到越来越多的关注。

未来对于金属纳米晶复合光纤的研究将朝着以下方向发展:

1) 开发新波段 LSPR 特性的金属纳米晶材料。目前,已经成功合成的金属纳米晶材料 LSPR 峰主要在可见和近红外范围,严重限制了其实际的应用范围。未来相关的研究将从新材料、新结构、新机理、新方法等方面开发在紫外、中远红外有 LSPR 特性的金属纳米晶材料。

2) 从光纤材料的角度开发新型金属纳米晶复合光纤。目前,关于金属纳米晶复合光纤的研究,光纤基质材料主要集中于石英玻璃、硅酸盐玻璃和有机聚合物。这些材料的透明窗口主要在可见和近红外区域,本身的光学非线性系数小,对其他波段以及非线性光学器件的应用不利。基于其他材质光纤材料,如硫系玻璃、铋酸盐玻璃、碲酸盐玻璃,开发新型金属纳米晶复合光纤将是未来的重点研究方向。

3) 新应用探索。金属纳米晶复合光纤在生物传感和检测方面有独特的优越性,但目前的研究还停留在生物体外应用阶段,还远没有充分挖掘这类光纤的应用潜力。未来的研究重点将转移到生物体内的应用,如通过金属纳米晶复合光纤的 LSPR、SERS 等特性检测生物体内的物理和化学过程,甚至结合无线电技术,开发无线、无损、遥感、分布式的生物检测。超细金属纳米晶(纳米团簇)具有波长可调的宽带发光特性,有望应用于可调谐激光、宽带光放大等方面。此外,金属纳米晶在光纤基质中的发光研究及相关应用也是重要的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Kao K C, Hockham G A. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies [J]. Proceedings

- of the Institution of Electrical Engineers, 1966, 113 (7): 1151-1158.
- [2] Rowe H L, Shephard J D, Furniss D, *et al.* The application of the mid-infrared spectral region in medical surgery: chalcogenide glass optical fibre for 10.6 μm laser transmission [J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6852: 685208.
- [3] Caspary R, Schutz S, Mohl S, *et al.* Polymer optical fiber amplifiers[C]//14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 2-5, 2012, Coventry, UK. New York: IEEE, 2012: 12908201.
- [4] Knight J C, Birks T A, Russell P St J, *et al.* All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding: errata[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(7): 484-485.
- [5] Andrew P, Barnes W L. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons [J]. *Science*, 2004, 306(5698): 1002-1005.
- [6] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(19): 1685-1706.
- [7] Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57(3): 783-826.
- [8] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(1): 293-346.
- [9] Lal S, Link S, Halas N J. Nano-optics from sensing to waveguiding [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1 (11): 641-648.
- [10] 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.
- [11] Andrade G F S, Fan M K, Brolo A G. Multilayer silver nanoparticles-modified optical fiber tip for high performance SERS remote sensing[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(10): 2270-2275.
- [12] Cennamo N, D'Agostino G, Donà A, *et al.* Localized surface plasmon resonance with five-branched gold nanostars in a plastic optical fiber for bio-chemical sensor implementation [J]. *Sensors*, 2013, 13(11): 14676-14686.
- [13] Chen H, Tian F, Chi J M, *et al.* Advantage of multi-mode sapphire optical fiber for evanescent-field SERS sensing [J]. *Optics Letters*, 2014, 39 (20): 5822-5825.
- [14] Spasopoulos D, Kaziannis S, Danakas S, *et al.* LSPR based optical fiber sensors treated with nanosecond laser irradiation for refractive index sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 359-366.
- [15] Cox F M, Argyros A, Large M C J, *et al.* Surface enhanced Raman scattering in a hollow core microstructured optical fiber [J]. *Optics Express*, 2007, 15(21): 13675-13681.
- [16] Han Y, Tan S L, Oo M K K, *et al.* Towards full-length accumulative surface-enhanced Raman scattering-active photonic crystal fibers [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(24): 2647-2651.
- [17] Siarkowska A, Chychłowski M, Budaszewski D, *et al.* Thermo- and electro-optical properties of photonic liquid crystal fibers doped with gold nanoparticles [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, 8: 2790-2801.
- [18] Guo Y, Song B B, Huang W, *et al.* LSPR sensor employing side-polished suspend-core microstructured optical fiber with a silver nanorod [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(3): 956-961.
- [19] Sebastian S, Ajina C, Vallabhan C P G, *et al.* Fabrication and photostability of rhodamine-6G gold nanoparticle doped polymer optical fiber [J]. *Chinese Physics Letters*, 2013, 30(11): 118101.
- [20] Sebastian S, Linslal L, Vallabhan G, *et al.* Random lasing with enhanced photostability of silver nanoparticle doped polymer optical fiber laser [J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(5): 055108.
- [21] Hu Z J, Liang Y Y, Gao P F, *et al.* Random lasing from dye doped polymer optical fiber containing gold nanoparticles [J]. *Journal of Optics*, 2015, 17(12): 125403.
- [22] White D J, Stoddart P R. Nanostructured optical fiber with surface-enhanced Raman scattering functionality [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(6): 598-600.
- [23] Guo H Q, Tao S Q. Silver nanoparticles doped silica nanocomposites coated on an optical fiber for ammonia sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 123(1): 578-582.
- [24] Zheng X L, Guo D W, Shao Y L, *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.
- [25] Ma X D, Huo H B, Wang W H, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering sensor on an optical fiber

- probe fabricated with a femtosecond laser [J]. *Sensors*, 2010, 10(12): 11064-11071.
- [26] Andrade G F S, Hayashi J G, Rahman M M, *et al.* Surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) using Au nanohole arrays on optical fiber tips[J]. *Plasmonics*, 2013, 8(2): 1113-1121.
- [27] Cao J, Zhao D, Lei X, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of silver nanoplates on optical fiber tip for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(20): 201906.
- [28] Milenko K, Fuglerud S S, Kjeldby S B, *et al.* Micro-lensed optical fibers for a surface-enhanced Raman scattering sensing probe[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(24): 6029-6032.
- [29] Kim H M, Uh M, Jeong D H, *et al.* Localized surface plasmon resonance biosensor using nanopatterned gold particles on the surface of an optical fiber [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 280: 183-191.
- [30] Amezcua-Correa A, Yang J, Finlayson C E, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering using microstructured optical fiber substrates [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(13): 2024-2030.
- [31] Yang X H, Wang L L. Silver nanocrystals modified microstructured polymer optical fibres for chemical and optical sensing [J]. *Optics Communications*, 2007, 280(2): 368-373.
- [32] Peacock A C, Amezcua-Correa A, Yang J X, *et al.* Highly efficient surface enhanced Raman scattering using microstructured optical fibers with enhanced plasmonic interactions[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(14): 141113.
- [33] Lin A X, Liu X M, Watekar P R, *et al.* Ag nanocrystal-incorporated germano-silicate optical fiber with high resonant nonlinearity [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(2): 021901.
- [34] Chattopadhyay R, Bhadra S K. Dispersion tailoring in single mode optical fiber by doping silver nanoparticle[J]. *Applied Physics B*, 2013, 111(3): 399-406.
- [35] de Oliveira R E P, Sjödin N, Fokine M, *et al.* Fabrication and optical characterization of silica optical fibers containing gold nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 370-375.
- [36] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(18): 1389-1393.
- [37] Kim F, Song J H, Yang P D. Photochemical synthesis of gold nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(48): 14316-14317.
- [38] Ye X C, Gao Y Z, Chen J, *et al.* Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2163-2171.
- [39] Chang H H, Murphy C J. Mini gold nanorods with tunable plasmonic peaks beyond 1000 nm [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(4): 1427-1435.
- [40] Skrabalak S E, Chen J Y, Sun Y G, *et al.* Gold nanocages: synthesis, properties, and applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1587-1595.
- [41] Kuttner C, Mayer M, Dulle M, *et al.* Seeded growth synthesis of gold nanotriangles: size control, SAXS analysis, and SERS performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11152-11163.
- [42] Xi W J, Haes A J. Elucidation of HEPES affinity to and structure on gold nanostars[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 4034-4042.
- [43] Pohling C, Campbell J L, Larson T A, *et al.* Smart-dust-nanorice for enhancement of endogenous Raman signal, contrast in photoacoustic imaging, and T2-shortening in magnetic resonance imaging [J]. *Small*, 2018, 14(19): 1703683.
- [44] Singh P, König T A F, Jaiswal A. NIR-active plasmonic gold nanocapsules synthesized using thermally induced seed twinning for surface-enhanced Raman scattering applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(45): 39380-39390.
- [45] Liang H Y, Wang W Z, Huang Y Z, *et al.* Controlled synthesis of uniform silver nanospheres [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(16): 7427-7431.
- [46] Hu J Q, Chen Q, Xie Z X, *et al.* A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(2): 183-189.
- [47] Huang Z L, Lei X, Liu Y, *et al.* Tapered optical fiber probe assembled with plasmonic nanostructures

- for surface-enhanced Raman scattering application [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(31): 17247-17254.
- [48] Lepinay S, Staff A, Ianoul A, *et al.* Improved detection limits of protein optical fiber biosensors coated with gold nanoparticles [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 52: 337-344.
- [49] Yi J, Jao C Y, Kandas I L N, *et al.* Irreversible adsorption of gold nanospheres on fiber optical tapers and microspheres [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(15): 153107.
- [50] Shao Y L, Xu S P, Zheng X L, *et al.* Optical fiber LSPR biosensor prepared by gold nanoparticle assembly on polyelectrolyte multilayer [J]. Sensors, 2010, 10(4): 3585-3596.
- [51] Yap F L, Thoniyot P, Krishnan S, *et al.* Nanoparticle cluster arrays for high-performance SERS through directed self-assembly on flat substrates and on optical fibers [J]. ACS Nano, 2012, 6(3): 2056-2070.
- [52] Luo J, Yao J, Lu Y G, *et al.* A silver nanoparticle-modified evanescent field optical fiber sensor for methylene blue detection [J]. Sensors, 2013, 13(3): 3986-3997.
- [53] Cheng S F, Chau L K. Colloidal gold-modified optical fiber for chemical and biochemical sensing [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(1): 16-21.
- [54] Huang K T, Lin T J, Hsu M H. Determination of cyclic GMP concentration using a gold nanoparticle-modified optical fiber [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 26(1): 11-15.
- [55] Rithesh Raj D, Prasanth S, Sudarsanakumar C. Development of LSPR-based optical fiber dopamine sensor using L-tyrosine-capped silver nanoparticles and its nonlinear optical properties [J]. Plasmonics, 2017, 12(4): 1227-1234.
- [56] Rivero P J, Urrutia A, Goicoechea J, *et al.* Optical fiber humidity sensors based on localized surface plasmon resonance (LSPR) and lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 173: 244-249.
- [57] Muri H I, Hjelm D R. LSPR coupling and distribution of interparticle distances between nanoparticles in hydrogel on optical fiber end face [J]. Sensors, 2017, 17(12): 2723.
- [58] Muri H I, Bano A, Hjelm D R. LSPR and interferometric sensor modalities combined using a double-clad optical fiber [J]. Sensors, 2018, 18(1): 187.
- [59] Urrutia A, Goicoechea J, Rivero P J, *et al.* Optical fiber sensors based on gold nanorods embedded in polymeric thin films [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 255: 2105-2112.
- [60] 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 Letters, 2009, 9(3): 1132-1138.
- [61] Lin Y B, Zou Y, Mo Y Y, *et al.* E-beam patterned gold nanodot arrays on optical fiber tips for localized surface plasmon resonance biochemical sensing [J]. Sensors, 2010, 10(10): 9397-9406.
- [62] Cennamo N, Donà A, Pallavicini P, *et al.* Sensitive detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene by tridimensional monitoring of molecularly imprinted polymer with optical fiber and five-branched gold nanostars [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 208: 291-298.
- [63] Wieduwilt T, Zeisberger M, Thiele M, *et al.* Gold-reinforced silver nanoprisms on optical fiber tapers: a new base for high precision sensing [J]. APL Photonics, 2016, 1(6): 066102.
- [64] Hutter T, Elliott S R, Mahajan S. Optical fibre-tip probes for SERS: numerical study for design considerations [J]. Optics Express, 2018, 26(12): 15539-15550.
- [65] Russell P. Photonic crystal fibers [J]. Science, 2003, 299(5605): 358-362.
- [66] Knight J C, Birks T A, Russell P St J, *et al.* Properties of photonic crystal fiber and the effective index model [J]. Journal of the Optical Society of America A, 1998, 15(3): 748-752.
- [67] Konorov S O, Zheltikov A M, Scalora M. Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector [J]. Optics Express, 2005, 13(9): 3454-3459.
- [68] Guo J J, Luo Y Q, Yang C X, *et al.* *In situ* surface-enhanced Raman scattering sensing with soft and flexible polymer optical fiber probes [J]. Optics Letters, 2018, 43(21): 5443-5446.
- [69] Li S T, Wang L, Zhai T R, *et al.* Plasmonic random lasing in polymer fiber [J]. Optics Express, 2016, 24(12): 12748-12754.
- [70] Dhawan A, Muth J F. Plasmon resonances of gold nanoparticles incorporated inside an optical fibre matrix [J]. Nanotechnology, 2006, 17(10): 2504-

- 2511.
- [71] García J A, Monzón-Hernández D, Manríquez J, *et al.* One step method to attach gold nanoparticles onto the surface of an optical fiber used for refractive index sensing[J]. *Optical Materials*, 2016, 51: 208-212.
- [72] Dou X Y, Zhang J, Chen S M, *et al.* Process optimization and Raman spectroscopy enhancement experiment of multimode tapered fiber SERS probe [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(5): 0530001.
 窦心怡, 张洁, 陈思孟, 等. 锥形光纤 SERS 探针的工艺优化和拉曼光谱增强实验 [J]. *光学学报*, 2018, 38(5): 0530001.
- [73] Lin A X, Liu X M, Watekar P R, *et al.* All-optical switching application of germano-silicate optical fiber incorporated with Ag nanocrystals[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(6): 791-793.
- [74] Halder A, Chattopadhyay R, Majumder S, *et al.* Highly fluorescent silver nanoclusters in alumina-silica composite optical fiber [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(1): 011101.
- [75] Fang Z J, Zheng S P, Peng W C, *et al.* Fabrication and characterization of glass-ceramic fiber-containing Cr³⁺-doped ZnAl₂O₄ nanocrystals [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(9): 2772-2775.
- [76] Fang Z J, Zheng S P, Peng W C, *et al.* Ni²⁺ doped glass ceramic fiber fabricated by melt-in-tube method and successive heat treatment [J]. *Optics Express*, 2015, 23(22): 28258-28263.
- [77] Fang Z J, Zheng S P, Peng W C, *et al.* Bismuth-doped multicomponent optical fiber fabricated by melt-in-tube method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(3): 856-859.
- [78] Peng W C, Fang Z J, Ma Z J, *et al.* Enhanced upconversion emission in crystallization-controllable glass-ceramic fiber containing Yb³⁺-Er³⁺ codoped CaF₂ nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(40): 405203.
- [79] Fang Z J, Xiao X S, Wang X, *et al.* Glass-ceramic optical fiber containing Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals for frequency conversion of lasers [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44456.
- [80] Huang X J, Fang Z J, Kang S L, *et al.* Controllable fabrication of novel all solid-state PbS quantum dot-doped glass fibers with tunable broadband near-infrared emission [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(31): 7927-7934.
- [81] Li M S, Yang C X. Laser-induced silver nanoparticles deposited on optical fiber core for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chinese Physics Letters*, 2010, 27(4): 044202.
- [82] Liu T, Xiao X S, Yang C X. Surfactantless photochemical deposition of gold nanoparticles on an optical fiber core for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Langmuir*, 2011, 27(8): 4623-4626.
- [83] Fan Q F, Liu Y, Cao J, *et al.* Fabrications for tapered fiber SERS probes with laser-induced chemical deposition method [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(3): 0310001.
 范群芳, 刘晔, 曹杰, 等. 利用激光诱导化学沉积法制备锥形光纤 SERS 探针 [J]. *中国激光*, 2014, 41(3): 0310001.
- [84] Chen I C, Lin S S, Lin T J, *et al.* Detection of hydrofluoric acid by a SiO₂ sol-gel coating fiber-optic probe based on reflection-based localized surface plasmon resonance [J]. *Sensors*, 2011, 11(2): 1907-1923.
- [85] de Almeida J M M M, Vasconcelos H, Jorge P A S, *et al.* Plasmonic optical fiber sensor based on double step growth of gold nano-islands [J]. *Sensors*, 2018, 18(4): 1267.
- [86] Ricard D, Roussignol P, Flytzanis C. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids [J]. *Optics Letters*, 1985, 10(10): 511-513.
- [87] Hache F, Ricard D, Flytzanis C. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1986, 3(12): 1647-1655.
- [88] Ju S, Nguyen V L, Watekar P R, *et al.* Fabrication and optical characteristics of a novel optical fiber doped with the Au nanoparticles [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6(11): 3555-3558.
- [89] Bigot L, el Hamzaoui H, le Rouge A, *et al.* Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle-doped photonic crystal fiber [J]. *Optics Express*, 2011, 19(20): 19061-19066.
- [90] Halder A, Paul M C, Das S, *et al.* Experimental study of metal nano-particle doped optical fiber and its unique spectral property [C]//International Conference on Fibre Optics and Photonics, December 9-12, 2012, Chennai, India. Washington, D C: OSA, 2012: M3B.4.

- [91] Sugimoto N, Kanbara H, Fujiwara S, *et al.* Third-order optical nonlinearities and their ultrafast response in Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1999, 16(11): 1904-1908.
- [92] Singh S P, Karmakar B. Single-step synthesis and surface plasmons of bismuth-coated spherical to hexagonal silver nanoparticles in dichroic Ag : bismuth glass nanocomposites [J]. Plasmonics, 2011, 6(3): 457-467.
- [93] Chen F F, Cheng J W, Dai S X, *et al.* Z-scan and optical Kerr shutter studies of silver nanoparticles embedded bismuthate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 377: 151-154.
- [94] Chen F F, Cheng J W, Dai S X, *et al.* Third-order optical nonlinearity at 800 and 1300 nm in bismuthate glasses doped with silver nanoparticles [J]. Optics Express, 2014, 22(11): 13438-13447.
- [95] Chen F F, Cheng J W, Dai S X, *et al.* Formation and third-order optical nonlinearities of silver nanocrystals embedded bismuthate glasses[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(11): 4667-4672.
- [96] Tu M H, Sun T, Grattan K T V. Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (SPR)-based sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 164(1): 43-53.
- [97] Ortega-Mendoza J G, Padilla-Vivanco A, Toxqui-Quintl C, *et al.* Optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance using silver nanoparticles photodeposited on the optical fiber end [J]. Sensors, 2014, 14(10): 18701-18710.
- [98] Tu M H, Sun T, Grattan K T V. LSPR optical fibre sensors based on hollow gold nanostructures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 191: 37-44.
- [99] Gowri A, Sai V V R. Development of LSPR based U-bent plastic optical fiber sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 536-543.
- [100] Ohodnicki P R, Jr, Buric M P, Brown T D, *et al.* Plasmonic nanocomposite thin film enabled fiber optic sensors for simultaneous gas and temperature sensing at extreme temperatures [J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 9030-9039.
- [101] Luan N N, Wang R, Lü W H, *et al.* Surface plasmon resonance temperature sensor based on photonic crystal fibers randomly filled with silver nanowires [J]. Sensors, 2014, 14(9): 16035-16045.
- [102] Wang P, Zhang L, Xia Y N, *et al.* Polymer nanofibers embedded with aligned gold nanorods: a new platform for plasmonic studies and optical sensing [J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3145-3150.
- [103] Mullen K I, Carron K T. Surface-enhanced Raman spectroscopy with abrasively modified fiber optic probes[J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(19): 2196-2199.
- [104] Su L, Lee T H, Elliott S R. Evanescent-wave excitation of surface-enhanced Raman scattering substrates by an optical-fiber taper [J]. Optics Letters, 2009, 34(17): 2685-2687.
- [105] Li M, Li K W, Dai F, *et al.* Highly sensitive optical nanofiber sensor based on gold nanorod amplification [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1206001.
李明, 李凯伟, 代方, 等. 基于金纳米棒放大的高灵敏度纳米光纤生化传感器 [J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1206001.
- [106] Yang X, Gu C, Qian F, *et al.* Highly sensitive detection of proteins and bacteria in aqueous solution using surface-enhanced Raman scattering and optical fibers [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(15): 5888-5894.
- [107] Danny C G, Subrahmanyam A, Sai V V R. Development of plasmonic U-bent plastic optical fiber probes for surface enhanced Raman scattering based biosensing [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(10): 1607-1616.
- [108] Wang C, Zeng L H, Li Z, *et al.* Review of optical fibre probes for enhanced Raman sensing [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, 48(8): 1040-1055.
- [109] Hu D J J, Ho H P. Recent advances in plasmonic photonic crystal fibers: design, fabrication and applications[J]. Advances in Optics and Photonics, 2017, 9(2): 257-314.
- [110] Stoddart P R, White D J. Optical fibre SERS sensors[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 394(7): 1761-1774.
- [111] Wang A X, Kong X M. Review of recent progress of plasmonic materials and nano-structures for surface-enhanced Raman scattering [J]. Materials, 2015, 8(6): 3024-3052.
- [112] Kang H, Buchman J T, Rodriguez R S, *et al.* Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(1): 664-699.