

高灵敏度锥形光纤 SERS 探针及其在农残检测中的应用

雷 星¹ 刘 晔^{1*} 黄竹林² 姚 波¹ 毛庆和^{1*}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件重点实验室, 安徽 合肥 230031

²中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 安徽省纳米材料和纳米技术实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 实验研究了激光诱导化学沉积法(LICDM)中诱导激光功率及诱导时间对锥形光纤表面增强拉曼散射(SERS)探针性能的影响。通过优化激光诱导功率为 90 mW、诱导时间为 50 min, 制备出高灵敏度的锥形光纤 SERS 探针, 结合便携式拉曼光谱仪实现了 1.0×10^{-7} mol/L 甲基对硫磷(MP)的检测; 该方法制备的探针对 MP 的 SERS 光谱检测具有良好的重复性。这种高灵敏度、可重复性好的锥形光纤 SERS 探针在农残现场检测、定量分析等方面具有潜在的应用前景。

关键词 光纤光学; 锥形光纤 SERS 探针; 激光诱导化学沉积法; 表面增强拉曼散射; 甲基对硫磷

中图分类号 TN248.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0806001

High Sensitivity Tapered Fiber SERS Probe and Its Application on Pesticide Residues Detection

Lei Xing¹ Liu Ye^{1*} Huang Zhulin² Yao Bo¹ Mao Qinghe^{1*}

¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²Key Laboratory of Materials Physics and Anhui Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract The influences of induced laser power and reaction time on the properties of tapered fiber surface enhanced Raman scattering (SERS) probes by the laser induced chemical deposition method (LICDM) are studied in experiments. Under an optimized experimental conditions as 90 mW induced laser power and 50 min reaction time, the prepared taper fiber SERS probes possess the highest sensitivity, when detecting a low concentration as 1.0×10^{-7} mol/L of methyl parathion (MP) solution with a portable Raman spectrometer. Moreover, the prepared probes with LICDM show good repeatability for SERS detections, which may have potentials on rapid and field detection of pesticide residues.

Key words fiber optics; tapered fiber SERS probe; laser induced chemical deposition method; surface-enhanced Raman scattering; methyl parathion

OCIS codes 060.2380; 280.4788; 240.6695; 160.4236

1 引 言

近年来,随着工业化进程的发展,环境问题日益严重,食品、水源中有机农药残留的危害越来越大,这类残留有机物携带的有毒成分聚集之后,可能损害人体健康甚至增加癌症发病率,因而对有机农残的高灵敏度检测极为重要,并逐渐开始得到广泛关注。有机磷农药中的甲基对硫磷(MP)具有高毒性,且大量残留于水果蔬菜表面,对人体危害较大,因此对其检测成为目前关注的热点^[1-3]。表面增强拉曼散射(SERS)光谱由于能

收稿日期: 2015-03-03; 收到修改稿日期: 2015-04-09

基金项目: 国家 973 计划(2013CB934304)、国家自然科学基金(61377044, 61275186, 11104282)

作者简介: 雷 星(1988—),女,硕士研究生,主要从事微纳光子学方面的研究。E-mail: lxing1113@163.com

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、光纤光学和光纤激光器件等方面的研究。

E-mail: mqinghe@aiofm.ac.cn

*通信联系人。E-mail: liuye@aiofm.ac.cn, mqinghe@aiofm.ac.cn

够反映分子内部的结构信息,具有“指纹”光谱特征,是MP检测的一种有效新方法^[4]。然而,由于MP分子的拉曼散射截面很小^[5],通常需要借助具有较大局域场增强的宏观SERS基底才能实现其拉曼信号的检测。例如,Li等^[6]利用壳层隔绝纳米颗粒基底实现了柑橘皮表面残留MP的SERS光谱检测;Zhang等^[7]利用Ag纳米颗粒自组装的SERS基底实现了对 1.0×10^{-7} mol/L的MP的SERS光谱检测。然而,这些工作都是借助价格昂贵的大型拉曼光谱仪在实验室中完成的,难以满足农残现场检测的需求。近年来,人们将SERS光谱检测与光纤技术相结合,发展了光纤SERS探针,大幅提高了样品分子的SERS激发和收集效率,使得采用便携式拉曼光谱仪就能实现较高灵敏度的SERS检测,为农残现场检测提供了一种有效的新途径。

光纤SERS探针的制备方法主要有真空蒸镀法^[8-9],纳米粒子自组合法^[10-14]和激光诱导化学沉积法(LICDM)^[15-16]等。而综合考虑工艺复杂度与制备设备成本,LICDM以其简单、低成本的独特优势,更受人们青睐。2008年,Zheng等^[17]采用LICDM在光纤端面上制备了光纤SERS探针,利用该光纤SERS探针实现了 1.0×10^{-9} mol/L BPENB甲醇分子的高灵敏度检测。Liu等^[18]利用LICDM在单模与多模光纤端面沉积了金纳米颗粒,实现了R6G分子的高灵敏度检测。但是,考虑到MP分子的拉曼散射截面比典型拉曼分子R6G低近两个量级^[5,19],利用上述平端面光纤SERS探针仍然难以实现对MP的高灵敏度检测。近期,本课题组利用LICDM在锥形光纤上制备了SERS探针,对拉曼分子氨基苯硫酚(4-ATP)的SERS检测结果表明,与平端面光纤SERS探针相比,锥形光纤SERS探针由于具有更大的光与纳米结构相互作用面积,能提供更高的检测灵敏度^[20-21]。本文在前期工作的基础上,通过优化LICDM中诱导激光的功率及诱导时间,制备了更高灵敏度的光纤SERS探针,采用商售便携式拉曼光谱仪即可实现对农残MP的高灵敏度检测。

2 锥形光纤SERS探针制备与SERS光谱检测系统

前期的研究表明^[20-21],利用LICDM制备锥形光纤SERS探针时,光纤锥角对探针性能有如下影响:当固定反应液浓度、激光诱导功率与诱导时间等制备条件时,存在一个最优的光纤锥角,可使探针的检测灵敏度达到最高;当改变制备条件时,该最优锥角也随之发生改变。文中采用典型反应液浓度0.005 mol/L下最佳光纤锥角 8.2° ,进一步优化LICDM中激光诱导功率和诱导时间,以制备出能实现农残MP高灵敏度检测的光纤SERS探针。

选用15 cm长的普通多模石英光纤(纤芯和包层直径分别为200和220 μm ,数值孔径为0.22)进行探针制备,实验首先利用氢氟酸腐蚀法制备若干 8.2° 光纤裸锥,氢氟酸质量分数为40%,为了避免腐蚀过程中氢氟酸的挥发,利用甲基硅油对其表面进行液封,提拉速度为6 $\mu\text{m}/\text{min}$,提拉时间约为2 h,腐蚀完毕后用去离子水和酒精棉球对光纤裸锥进行清洁,以去除表面可能残留的氢氟酸。然后,按照如图1(a)所示的实验装置图,利用LICDM在裸锥表面制备纳米颗粒。将0.005 mol/L的硝酸银和柠檬酸钠溶液等浓度等体积混合配成反应液,把制备好的光纤裸锥浸入反应液中,在波长785 nm的诱导激光作用下发生氧化还原反应,形成光纤SERS探针。图1(c)给出了制备好的典型光纤SERS探针的光学显微镜照片,光纤锥面黑色部分即为沉积在表面的银纳米颗粒。

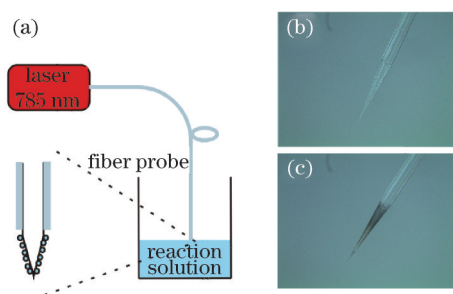


图1 (a)LICDM制备光纤探针的原理图;(b)氢氟酸腐蚀法制备的 8.2° 的光纤裸锥;(c)利用LICDM制备的光纤SERS探针
Fig.1 (a) Experimental setup for the preparation of tapered fiber probe with LICDM; (b) bare fiber taper with the cone angle of 8.2° by hydrofluoric acid etching fabrication technique; (c) the prepared tapered fiber probe by LICDM

采用图2所示的SERS光谱检测系统对光纤SERS探针性能进行测试。检测系统采用便携式拉曼光谱仪

(B&W TEK, 785 nm, MiniRam), 该光谱仪标准光纤探头输出的 785 nm 激光经准直耦合至一段约 15 cm 长的转接多模光纤, 然后再将制备的锥形光纤探针与转接光纤熔接(转接光纤型号和用于制备探针的光纤型号完全一致, 引入该转接光纤的目的是确保每次检测时激发光功率一致, 为后续探针的优化制备提供保证)。光谱检测时, 将干燥光纤探针浸没在待测溶液中, 在激发光作用下待测分子与纳米结构相互作用产生的拉曼散射光经光纤锥收集并由耦合系统传回至光谱仪检测。本文 SERS 光谱检测所用激发光功率均为 20 mW, 积分时间均为 2 s。

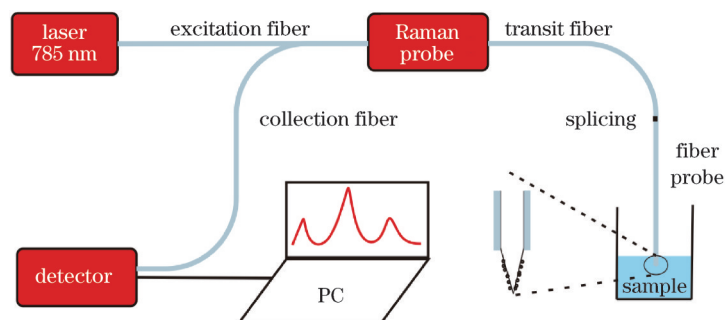


图 2 锥形光纤探针的 SERS 光谱检测实验装置

Fig.2 Experimental setup of the SERS spectra detection for the prepared tapered fiber probes

3 锥形光纤 SERS 探针的优化及对农残 MP 的检测

图 3 为激光诱导功率和诱导时间分别为 100 mW 和 30 min 时制备的 SERS 探针对农残 MP 分子的 SERS 光谱响应测量结果。实验中, 待测甲基对 MP 溶液均为实验室配制的标准溶液, 具体配制过程如下: 考虑到 MP 粉末难溶于水易溶于有机溶剂, 首先称取 0.026 g MP 粉末溶解在 100 mL 甲醇中, 搅拌均匀后得到浓度为 10^{-3} mol/L 的溶液; 然后取 10 mL 该溶液与 90 mL 去离子水混合均匀, 即得到 10^{-4} mol/L 的 MP 溶液; 利用去离子水对 10^{-4} mol/L 的 MP 溶液进一步稀释, 可将其浓度降至 10^{-5} ~ 10^{-7} mol/L。由图可见, 当 MP 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时, 在拉曼频移为 860、1111、1346 和 1590 cm^{-1} 处出现拉曼特征峰, 分别对应于分子内部 N=O 键伸缩、苯环内 C-H 键振动、C-N 键伸缩和苯环伸缩^[21]; 而当 MP 浓度降为 1.0×10^{-5} mol/L 时, 各拉曼峰均难以观测, 即该条件下制备的光纤 SERS 探针对 MP 的检测灵敏度为 10^{-4} mol/L。于是, 为了实现更低浓度的 MP 的检测, 需要对探针的制备条件进行优化。

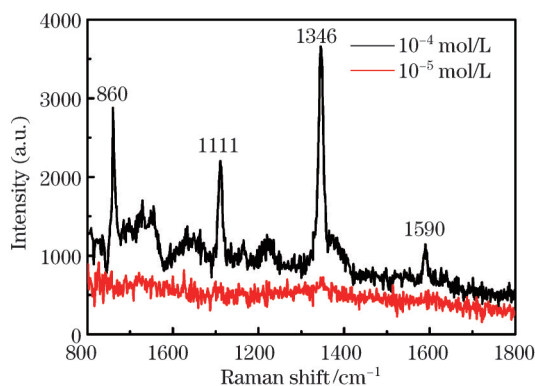


图 3 锥形光纤 SERS 探针对不同浓度 MP 的 SERS 光谱。探针制备时激光诱导功率为 100 mW、诱导时间为 30 min

Fig.3 SERS spectra of MP with different concentrations detected by a tapered fiber probe.

The probe is fabricated under the induced 100 mW laser power and 30 min reaction time

图 4(a)给出了固定诱导激光功率为 100 mW, 不同激光诱导时间下制备的光纤 SERS 探针对 MP 检测的 SERS 光谱, 其中, MP 溶液浓度依然为 1.0×10^{-4} mol/L。为了方便比较, 提取出最强拉曼峰 1346 cm^{-1} 处的 SERS 强度与激光诱导时间之间的关系, 如图 4(b)所示。从图中可以看出, 随着激光诱导时间的增加, SERS 强度呈现先增加后减小的趋势, 当激光诱导时间为 50 min 时, 得到最强的 SERS 光谱。该优化结果可以解释如下:

根据前期工作^[20],对于缓变的8.2°光纤锥,在利用LICDM制备锥形光纤SERS探针时,光纤中传输的能量一部分以辐射模形式与反应液相互作用,将溶液中的Ag⁺还原成Ag纳米颗粒吸附在光纤锥面。随着激光诱导时间的增加,被还原的纳米颗粒尺寸逐渐增大、数量逐渐增多。当激光诱导时间较短(20~40 min)时,Ag纳米颗粒呈单层分布在光纤锥面[图4(c)],其SERS增强主要来源于单个纳米颗粒的局域场增强及少量相邻纳米颗粒形成的所谓“热点”,SERS强度增加缓慢。继续增加激光诱导时间,光纤锥面的纳米颗粒将不再是单层分布。图4(d)给出当诱导时间为50 min时光纤锥中段的SEM图,探针表面分布着大量百纳米量级的大颗粒(图中灰色条状),大颗粒表面又分布着几十纳米的小颗粒(图中白色点状),这种相互交错的颗粒排布一方面增大光纤探针活性基底的表面积,另一方面分布在大颗粒表面几十纳米的小颗粒有利于更好地形成“热点”,从而SERS强度继续增加。若进一步增加激光诱导时间(60~80 min),表面的小颗粒继续长大,使得光纤锥表面纳米颗粒层的厚度显著增加,不利于表面产生的SERS信号的高效收集,导致SERS信号逐渐降低。

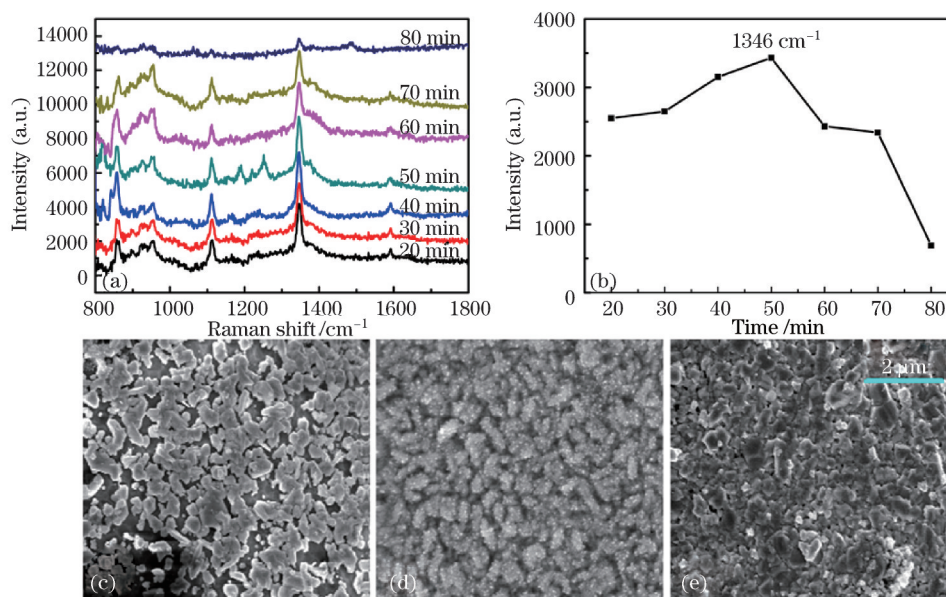


图4 激光诱导时间对探针制备的影响。(a) 固定诱导激光功率为100 mW,不同诱导时间下制备的探针对 1.0×10^{-4} mol/L的MP分子的SERS光谱;(b) 最强拉曼峰 1346 cm^{-1} 处的SERS强度与诱导时间的关系以及不同诱导时间下;

(c)30 min;(d)50 min;(e)80 min 光纤锥中段的SEM图

Fig.4 Influences of reaction time on the tapered fiber SERS probes. (a) SERS spectra of MP with different reaction time, the induced laser power is 100 mW and the concentration of MP is 1.0×10^{-4} mol/L; (b) the relationship between the SERS intensity and reaction time at strongest Raman peak of 1346 cm^{-1} ; the SEM images of tapered fiber SERS probes with different reaction time are shown in

(c) 30 min; (d) 50 min and (e) 80 min

保持激光诱导时间为上述最优值50 min不变,将诱导激光功率从60 mW逐渐增加到120 mW制备光纤SERS探针,以这些探针测试得到如图5(a)所示的MP-SERS光谱,其最强拉曼峰 1346 cm^{-1} 处的SERS强度与激光诱导功率间的关系见图5(b)。随着诱导激光功率的增加,SERS强度呈现先增加后减小的趋势。这主要是因为溶液中氧化还原反应的速率与辐射模功率密切相关^[18]。当诱导激光功率较低时(60、70 mW),氧化还原反应速率较慢,在相同诱导时间内光纤锥表面形成的纳米颗粒数量少[图5(c)],SERS增强效果较弱;随着诱导功率逐渐增加(80、90 mW),纳米颗粒形成速率变快,纳米颗粒数量变多[图5(d)],SERS增强因子增大;当诱导激光功率进一步增加(100~120 mW),银离子被快速还原,并且相邻纳米颗粒快速聚集,在锥面形成纳米颗粒膜[图5(e)],与金属纳米颗粒相比,纳米颗粒膜层的SERS增强效果减弱,同时,该纳米颗粒膜层影响表面拉曼分子SERS信号的激发与收集效率。激光功率越高,膜层厚度越厚,SERS增强效果越差。于是,当诱导功率为90 mW时,得到最强的SERS信号。

上述实验结果表明,当诱导激光功率为90 mW、诱导时间为50 min时,以 1.0×10^{-4} mol/L的MP为目标分子,得到SERS信号的极大值。进而,以此优化结果为基础,比较了相同激光辐照剂量下,不同的诱导功率及

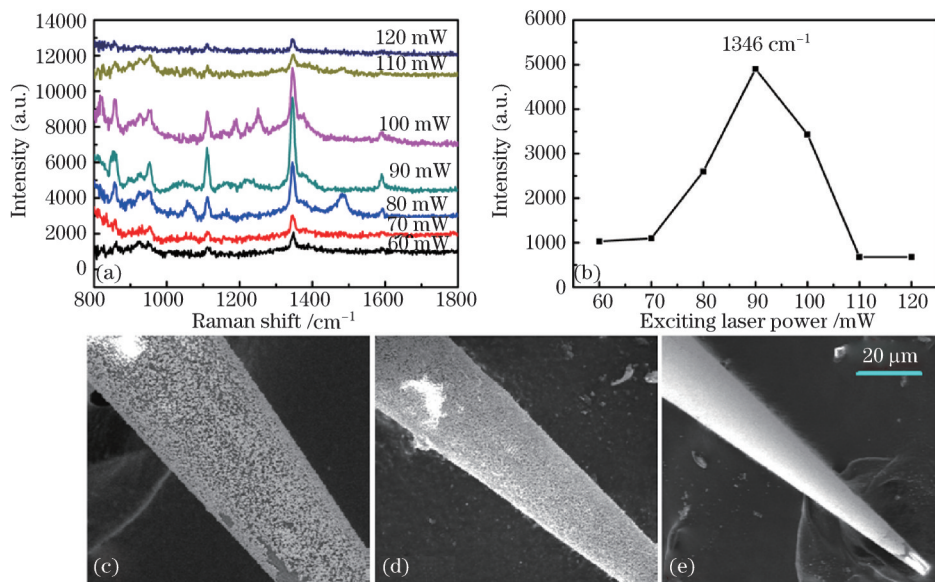


图5 诱导激光功率对探针制备的影响。(a)固定激光诱导时间为50 min,不同诱导功率下制备的探针对于 1.0×10^{-4} mol/L的MP分子的SERS光谱;(b)最强拉曼峰 1346 cm^{-1} 处的SERS强度与诱导激光功率的关系;不同诱导功率下制备的探针SEM图;(c)70 mW;(d)90 mW;(e)120 mW

Fig.5 Influences of induced laser powers on the tapered fiber SERS probes. (a) SERS spectra of MP with different laser powers, the induced laser power is 100 mW and the concentration of MP is 1.0×10^{-4} mol/L; (b) the relationship between the SERS intensity at strongest Raman peak of 1346 cm^{-1} and laser power; the SEM images of tapered fiber SERS probes with different laser powers are shown in (c) 70 mW; (d) 90 mW and (e) 120 mW

诱导时间对探针性能的影响。表1给出激光辐照剂量近似相同的三根光纤SERS探针的制备条件,其对 1.0×10^{-4} mol/L MP溶液的SERS光谱见图6。图中明显看出,在相同激光辐照剂量下,90 mW诱导功率和50 min的诱导时间下制备的锥形光纤SERS探针依然具有最高的检测灵敏度。

表1 三根光纤SERS探针的制备条件

Table 1 Detailed preparation conditions of three fiber SERS probes

Number	Induced power /mW	Time /min	Irradiation dose /(mW · min)
1	75	60	4500
2	90	50	4500
3	110	41	4510

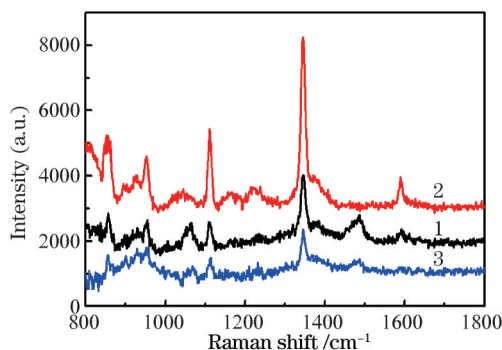


图6 相同激光辐照剂量下制备的三根锥形光纤SERS探针对MP的检测结果

Fig.6 SERS spectra of MP with three different tapered fiber probes fabricated with the same irradiation dose

利用上述优化的锥形光纤SERS探针,对不同浓度的MP溶液进行SERS光谱检测,结果如图7(a)所示。从图中可以看出,当MP浓度为 1.0×10^{-6} mol/L时,在 1111 、 1346 和 1590 cm^{-1} 处观察到明显的拉曼峰;而进一步降低MP浓度至 1.0×10^{-7} mol/L时,在 1346 和 1590 cm^{-1} 处的拉曼峰处依然能够分辨,即该优化的探针对MP

的检测灵敏度优于 10^{-7} mol/L, 达到目前报道的利用基片型 SERS 基底对 MP 的检测灵敏度^[7]。值得指出的是, 该优化的锥形光纤 SERS 探针比未经优化的光纤探针(图 3)的检测灵敏度高近三个量级, 从而表明, LICDM 中诱导激光功率和诱导时间对锥形探针的检测灵敏度具有重要影响。

此外, 还对探针制备的可重复性进行了评估。在相同诱导功率 90 mW 和诱导时间 50 min 下, 利用激光诱导化学沉积法重复制备了 7 根探针, 以 10^{-5} mol/L 的 MP 作为目标分子, 测量得到如图 7(b)所示的 SERS 光谱, 并提取出每次测量时最强拉曼峰 1346 cm^{-1} 处的 SERS 强度, 结果如图 7(c)所示, 其相对标准偏差为 4.5%, 较小的相对标准偏差表明, 所制备的探针具有良好的可重复性, 这为将来进一步开展定量化检测奠定了基础。

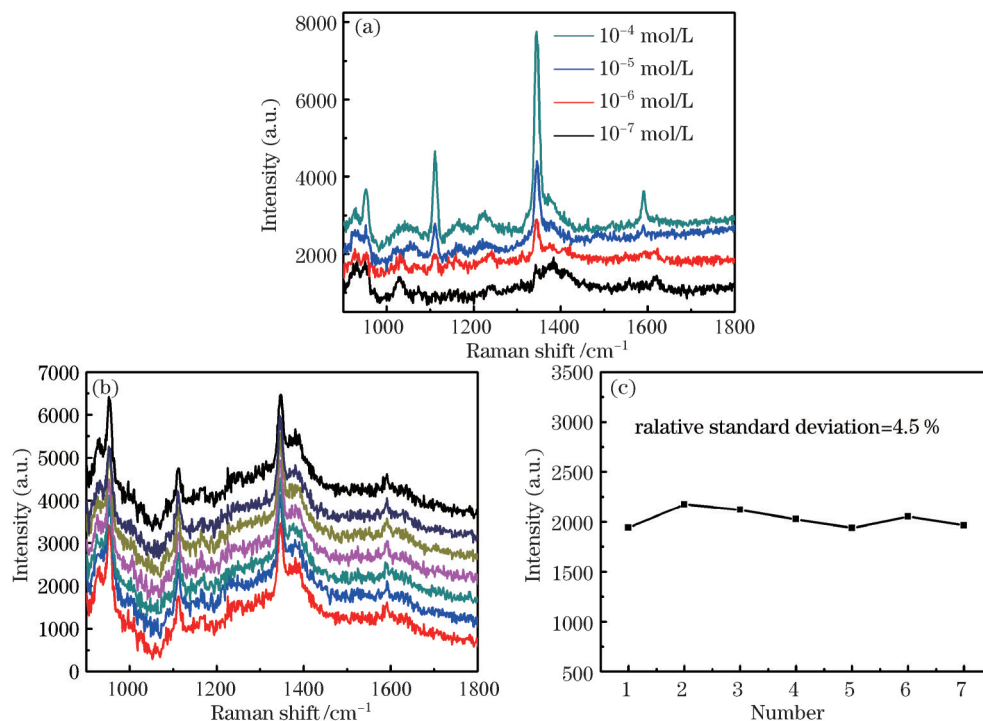


图 7 (a)优化后的锥形光纤 SERS 探针针对不同浓度 MP 的 SERS 光谱;(b)相同条件下制备的 7 根光纤 SERS 探针对于 1.0×10^{-5} mol/L MP 的 SERS 光谱;(c)不同探针测量的最强拉曼峰 1346 cm^{-1} 处的 SERS 强度

Fig.7 (a) SERS spectra of MP with different concentrations detected by the optimized tapered fiber SERS probes; (b) the repeatability of the SERS spectra of MP by seven probes fabricated under same fabrication conditions with the concentration of 1.0×10^{-5} mol/L; (c) the SERS intensities of strongest Raman peaks at 1346 cm^{-1} for seven tapered probes

4 结 论

通过优化 LICDM 中激光诱导功率和诱导时间, 制备出了高灵敏度锥形光纤 SERS 探针, 实现了低浓度农残 MP 的检测。实验结果表明, 随着诱导激光功率及诱导时间的变化, 沉积在光纤锥面的纳米颗粒形貌及数量也发生改变, 从而影响所制备的光纤探针 SERS 性能。在优化的激光功率 90 mW 和诱导时间 50 min 下, 制备的锥形光纤 SERS 探针实现了 1.0×10^{-7} mol/L 的农残 MP 标准溶液的高灵敏度检测; 且制备的探针对于 MP 的 SERS 检测结果表现出良好可重复性, 相对标准偏差仅为 4.5%。该高灵敏度、高重复性的锥形光纤 SERS 探针为后续开展农残的多组分检测、现场检测及定量分析等奠定了基础, 具有重要的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Alak A, Dinh T V. Surface-enhanced Raman spectrometry of organophosphorus chemical agents[J]. Anal Chem, 1987, 59(17): L2149-2153.
- 2 Kang T, Wang F, Lu L, *et al.* Methyl parathion sensors based on gold nanoparticles and nafion film modified glassy carbon electrodes[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 145(1): 104-109.
- 3 Zhou Y, Chen J, Zhang L, *et al.* Multifunctional TiO_2 -coated Ag nanowire arrays as recyclable SERS substrates for the detection of

- organic pollutants[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 2012(19): 3176–3182.
- 4 Wang J, Kong L, Guo Z, *et al.*. Synthesis of novel decorated one-dimensional gold nanoparticle and its application in ultrasensitive detection of insecticide[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(25): 5271–5279.
- 5 Lee D, Lee S, Seong G H, *et al.*. Quantitative analysis of methyl parathion pesticides in a polydimethylsiloxane microfluidic channel using confocal surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Appl Spec*, 2006, 60(4): 373–377.
- 6 Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392–395.
- 7 L Zhang. Self-assembly Ag nanoparticle monolayer film as SERS substrate for pesticide detection[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 292–294.
- 8 Viets C, Hill W. Comparison of fibre-optic SERS sensors with differently prepared tips[J]. *Sens Actuators B*, 1998, 51(1–3): 92–99.
- 9 Viets C, Hill W. Fibre-optic SERS sensors with conically etched tips[J]. *J Mol Struct*, 2001, 563: 163–166.
- 10 Polwart E, Keir R, Davidson C, *et al.*. Novel SERS-active optical fibers prepared by the immobilization of silver colloidal particles[J]. *Appl Spectrosc*, 2000, 54(4): 522–527.
- 11 Xu Weiqing, Zhao Bing, Xie Yutao, *et al.*. Study on SERS fiber sensor based on assembly Ag colloid[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2003, 14(4): 238–241.
徐蔚青, 赵冰, 谢玉涛, 等. 银溶胶自组装表面增强光纤拉曼探针的研究[J]. *光散射学报*, 2003, 14(4): 238–241.
- 12 Lucotti A, Pesapane A, Zerbi G. Use of a geometry optimized fiber-optic surface-enhanced Raman scattering sensor in trace detection[J]. *Appl Spectrosc*, 2007, 61(3): 260–268.
- 13 Lucotti A, Zerbi G. Fiber-optic SERS sensor with optimized geometry[J]. *Sens Actuators B*, 2007, 121(2): 356–364.
- 14 Andrade G, Fan M, Brolo A. Multilayer silver nanoparticles-modified optical fiber tip for high performance SERS remote sensing[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(10): 2270–2275.
- 15 Jia Shaojie, Xu Shuping, Zheng Xianliang, *et al.*. Preparation of SERS optical fiber sensor via laser-induced deposition of Ag film on the surface of fiber tip[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(3): 523–526.
贾少杰, 徐抒平, 郑先亮, 等. 激光诱导沉积银膜制备光纤 SERS 传感器[J]. *高等学化学学报*, 2006, 27(3): 523–526.
- 16 Li M S, Yang C X. Laser-induced silver nanoparticles deposited on optical fiber core for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(4): 044202.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 Thrall E S, Crowther A C, Yu Z, *et al.*. R6G on graphene: High Raman detection sensitivity, yet decreased Raman cross-section[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(3): 1571–1577.
- 20 Fan Q, Cao J, Liu Y, *et al.*. Investigations of the fabrication and the surface-enhanced Raman scattering detection applications for tapered fiber probes prepared with the laser-induced chemical deposition method[J]. *Appl Opt*, 2013, 52(25): 6163–6169.
- 21 Fan Qunfang, Liu Ye, Cao Jie, *et al.*. Fabrication for tapered fiber SERS probes with laser-induced chemical deposition method[J]. *Chinese J 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.
- 22 Huang Z, Meng G, Huang Q, *et al.*. Polyacrylic acid sodium salt film entrapped Ag-nanocubes as molecule traps for SERS detection[J]. *Nano Research*, 2014, 7(8): 1177–1187.

栏目编辑: 张浩佳