

锥形光纤 SERS 探针的工艺优化和 拉曼光谱增强实验

窦心怡, 张洁, 陈思孟, 张晓蕾

重庆大学光电工程学院光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 采用化学腐蚀法制备锥形光纤, 采用溶液化学沉积法将银纳米颗粒修饰到锥形光纤端面, 形成光纤表面增强拉曼散射(SERS)探针。改变反应温度、沉积时间、硝酸银溶液浓度等关键参数, 优化了光纤 SERS 探针的制备工艺。以 R6G 为探针分子, 对不同工艺条件制备的光纤 SERS 探针进行拉曼测试实验。结果表明: 在室温下, 当沉积时间为 120 s、硝酸银溶液浓度为 0.1 mol/L 时, 最优的增强因子约为 10^{10} , 此时光纤 SERS 探针的拉曼检测性能最好。对应 10 组样品的银纳米颗粒的直径和面积覆盖率, 利用 FDTD Solutions 进行仿真建模分析, 计算得到了拉曼增强因子理论值为 $10^7 \sim 10^8$ 。

关键词 光谱学; 光纤光学与光通信; 表面增强拉曼散射; 锥形光纤 SERS 探针; 银纳米颗粒

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0530001

Process Optimization and Raman Spectroscopy Enhancement Experiment of Multimode Tapered Fiber SERS Probe

Dou Xinyi, Zhang Jie, Chen Simeng, Zhang Xiaolei

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & System, Education of Ministry,
College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract A tapered fiber is prepared with a simple chemical etching method, and modified with Ag nanoparticles (AgNPs) by solution chemical deposition method to prepare the tapered fiber surface-enhanced Raman scattering (SERS) probe. The preparation process is optimized by the change of key parameters, such as reaction temperature, deposition time and the concentration of silver nitrate solution. The Raman measurement experiments of the fiber SERS probes under different preparation process conditions are completed. The results indicate that the best Raman measurement performance of the tapered fiber SERS probe can be acquired at room temperature, when the deposition time is 120 s, the concentration of silver nitrate solution is 0.1 mol/L, and the optimal enhancement factor is about 10^{10} . In addition, corresponding to ten samples with different sizes of AgNPs and the coverage areas, we adopt FDTD Solutions to calculate the enhancement factor and obtain theoretical Raman enhancement factor of $10^7 \sim 10^8$.

Key words spectroscopy; fiber optics and optical communications; surface-enhanced Raman scattering; tapered fiber SERS probe; silver nanoparticles

OCIS codes 240.6695; 300.6450; 160.4236

1 引 言

拉曼光谱技术是一种对物质无损地进行“指纹”识别的检测技术^[1], 拉曼散射信号强度较弱是该技

术存在的主要问题。表面增强拉曼散射(SERS)是指在外界电磁场的激发下, 对吸附在粗糙贵金属表面的分子的拉曼散射光强进行增强的一种现象^[2-3]。与传统的拉曼技术相比, SERS 技术可以将吸附在活

收稿日期: 2017-09-22; 收到修改稿日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(61376121)、重庆市自然科学基金重点项目(cstc2015jcyjBX0034)

作者简介: 窦心怡(1995—), 女, 硕士研究生, 主要从事光微纳器件及系统、表面增强拉曼方面的研究。

E-mail: 20133091@cqu.edu.cn

导师简介: 张洁(1980—), 女, 博士, 教授, 主要从事光微纳器件及系统、表面增强拉曼方面的研究。

E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn(通信联系人)

性基底上的分子的拉曼信号放大 $10^6 \sim 10^8$ 倍^[4-6],极大地提高了检测的灵敏度^[7]。光纤 SERS 探针将纳米颗粒直接制备到光纤表面,将 SERS 技术与光纤传导技术有效地结合起来^[8],为远距离检测分析物的 SERS 信号提供了一个理想的平台^[9]。光纤 SERS 探针提高了 SERS 的激发效率和接收效率,增强了 SERS 光谱信号的探测灵敏度,可实现痕量物质的检测^[10-12],且具有易加工、制造成本低等优点。

光纤 SERS 探针有多种结构,如锥形光纤^[13-14]、直型光纤^[15]、D 型光纤^[16]、凹锥形光纤^[17]等。最初,Zheng 等^[18]直接在光纤端面固定银纳米颗粒,使光纤 SERS 探针的制造更加容易,此探针的再现性较好,但传感区域小,检测灵敏度低。Yin 等^[16]提出了 D 型光纤探针,其检测灵敏度高,可远距离测量分析物的 SERS 信号,但腐蚀光纤需要使用飞秒激光器,制备工艺复杂。凹锥形探针结构具有凹锥形基底不易脱落的优点,但吸附纳米颗粒所需的时间较长^[17]。近年来发现,激光会在锥形光纤尖端进行多次反射^[13],从而提高了检测灵敏度,加之其制备工艺简单而备受关注。

本文基于氢氟酸(HF)溶液采用化学腐蚀法制备锥形光纤,腐蚀出的锥形结构增大了 SERS 探针的活性表面积^[19],其粗糙的表面易于吸附纳米颗粒,从而实现了拉曼信号的增强。本课题组在对锥形光纤 SERS 探针进行研究后发现^[9],采用溶液化学沉积方法制备出的光纤 SERS 探针的拉曼增强效果受制备工艺(包括反应温度、沉积时间、硝酸银溶液浓度)的影响较大。例如:合适的沉积时间可以得到粒径较小且颗粒粒径差距较小的银纳米颗粒;随着反应温度或硝酸银溶液浓度升高,银纳米颗粒会出现堆积现象,从而使得拉曼信号强度减弱。因此,在合适的沉积时间下,较低的反应温度和较低浓度的硝酸银溶液有利于制备出性能优良的光纤 SERS 探针。因此,在前期研究的基础上,通过改变反应温度、沉积时间、硝酸银溶液浓度来观察银纳米颗粒表面形貌的变化,比较不同样品的拉曼测试光谱,对表面增强拉曼散射的增强因子(EF)进行计算,并利用 FDTD Solutions 进行仿真建模验证,得到了拉曼检测性能最好的光纤 SERS 探针的制备条件。

2 锥形光纤 SERS 探针的结构和拉曼测试原理

2.1 锥形光纤 SERS 探针的结构

首先,采用化学腐蚀法制备锥形多模石英光纤

($50 \mu\text{m}/125 \mu\text{m}$),纤芯直径为 $50 \mu\text{m}$,包层直径为 $125 \mu\text{m}$,涂覆层直径约为 $250 \mu\text{m}$ 。锥形光纤的制备过程如下:在塑料烧杯中依次滴入质量分数为 40% 的 HF 溶液(腐蚀溶液)和二甲基硅油(隔离层液体);待隔离液与 HF 溶液分层后,在光纤夹具内放入预处理好的光纤探针毛坯,光纤下端垂直插入烧杯内,分层液体交界面位于探针的裸纤部分,实验装置示意图如图 1(a)所示;腐蚀一段时间后,将光纤取出,并用无水乙醇冲洗干净,备用。

之后,采用溶液化学沉积方法制备锥形光纤 SERS 探针。首先采用向硝酸银溶液中滴加适量氨水得到银氨络离子的方法来制备银氨溶液,然后向溶液中加入适量的还原剂,使金属离子在金属表面的自催化作用下发生还原反应,这实际上是酒石酸钾钠还原银氨溶液的还原反应。制备得到的锥形光纤 SERS 探针的结构示意图如图 1(b)所示,插图为锥形部分的光学显微镜照片和银覆盖的锥形光纤的扫描电子显微镜(SEM)图。在整个还原反应过程中,反应温度、沉积时间以及硝酸银溶液的浓度是锥形光纤 SERS 探针制备的关键工艺参数。

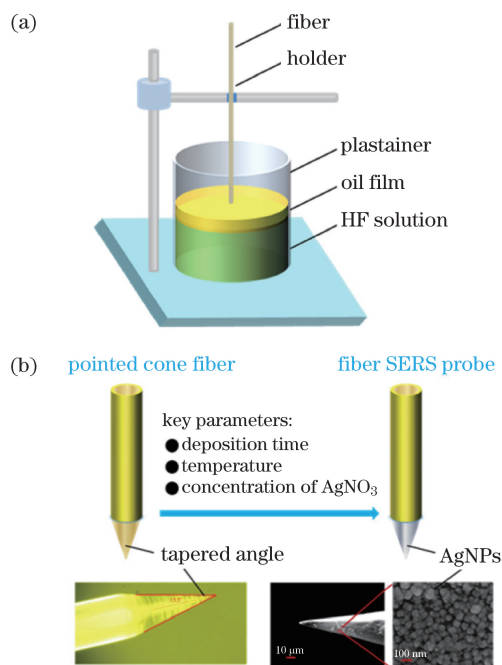


图 1 (a) 锥形光纤制备示意图;(b) 锥形光纤 SERS 探针结构示意图(内嵌图为光学表征和 SEM 图)

Fig. 1 (a) Schematic of tapered fiber preparation; (b) schematic of tapered fiber SERS probe structure (insets show the optical characterization and SEM images)

2.2 锥形光纤 SERS 探针的测试原理

实验中使用激光共聚焦拉曼光谱仪(Jobin Yvon LabRAM HR Evolution)测试拉曼光谱,其发射激

光波长为 532 nm,功率为 50 mW,选用 25%的衰减片,10 倍物镜,积分时间为 2 s。染料分子罗丹明 6G($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, R6G)是一种常用的探针分子,由于其拉曼散射截面较大,且有丰富、明显的拉曼特征峰,非常有利于对 SERS 基底的检测,因此选用 R6G 作为探针分子。为了提高检测灵敏度和减小人为误差,将光纤 SERS 探针浸泡在溶液中进行测试,测试系统如图 2 所示。

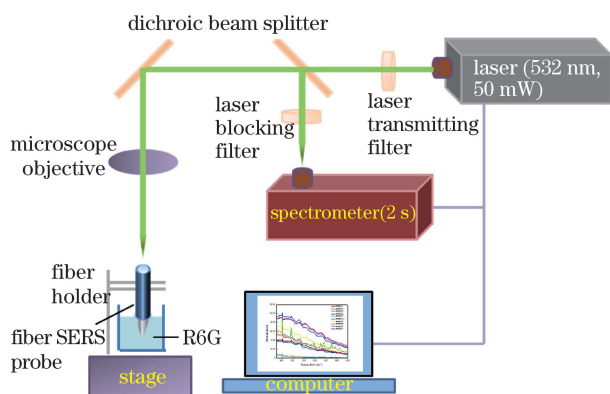


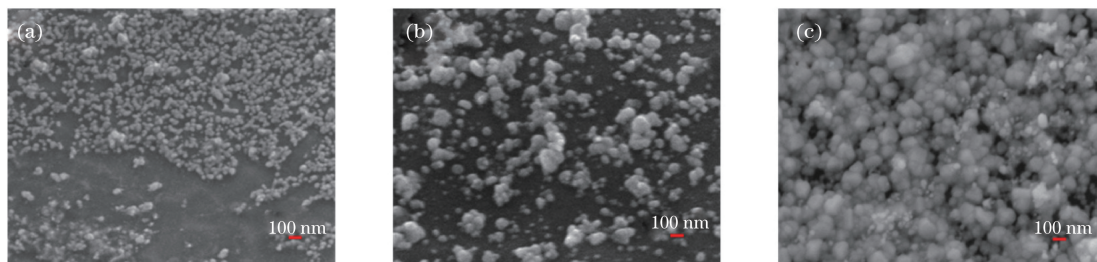
图 2 锥形光纤 SERS 探针测试装置

Fig. 2 Experiment setup of tapered fiber SERS probe

3 银纳米颗粒修饰锥形光纤的工艺实验

3.1 热水浴和不同沉积时间下的工艺实验

银纳米颗粒修饰探针的工艺条件:0.1 mol/L 硝酸银溶液,90 °C 热水浴,沉积时间分别为 30,60,90,120 s(制备的样品分别记为样品 1、样品 2、样品 3、样品 4)。SEM 下的样品表面形貌如图 3 所示,利用图像处理软件统计和测量上述 4 种沉积时间下样品的粒径分别为 30,34,39,51 nm,银纳米颗粒的面积覆盖率分别为 10.18%、34.39%、44.71%、61.90%。沉积时间的改变会使光纤锥形表面银纳米



颗粒的表面形貌发生改变。在相同的反应温度下,随着沉积时间延长,光纤锥形表面的银纳米颗粒的面积覆盖率和粒径都呈现出增大的趋势。

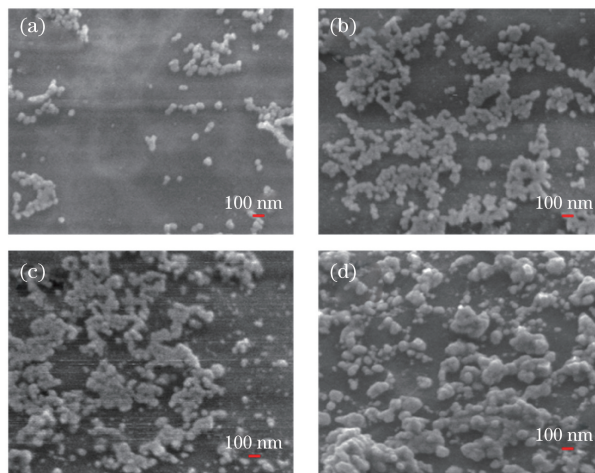


图 3 热水浴加热条件下沉积不同时间制备的探针锥形端面上银纳米颗粒的 SEM 形貌。

(a) 30 s; (b) 60 s; (c) 90 s; (d) 120 s

Fig. 3 SEM images of silver nanoparticles deposited on the tapered end face of probe under the conditions of hot water bath and different deposition periods.

(a) 30 s; (b) 60 s; (c) 90 s; (d) 120 s

3.2 室温和不同沉积时间下的工艺实验

银纳米颗粒修饰探针的工艺条件:0.1 mol/L 硝酸银溶液,室温下反应液自发反应沉积银纳米颗粒到锥形光纤表面,沉积时间分别为 120,180,240 s(制备的样品分别记为样品 5、样品 6、样品 7)。样品的 SEM 表征如图 4 所示,银纳米颗粒的直径分别为 28,37,70 nm,银纳米颗粒的面积覆盖率分别为 30.66%、31.24%、80.45%。光纤锥形表面银纳米颗粒的面积覆盖率和粒径的变化同样随着沉积时间增加呈现出增大的趋势。

图 4 室温下沉积不同时间制备的探针锥形端面上银纳米颗粒的 SEM 形貌。(a) 120 s; (b) 180 s; (c) 240 s

Fig. 4 SEM images of silver nanoparticles deposited on the tapered end face of probe under the conditions of room temperature and different deposition periods. (a) 120 s; (b) 180 s; (c) 240 s

3.3 热水浴和不同浓度硝酸银溶液下的工艺实验

采用不同浓度的硝酸银溶液作为银盐溶液,在 90 °C 热水浴条件下沉积银纳米颗粒,硝酸银溶液的

浓度分别为 0.01,0.05,0.1 mol/L(制备的样品分别记为样品 8、样品 9、样品 10)。由于硝酸银溶液的浓度降低后,沉积银纳米颗粒的速率变慢,所需

沉积时间较长,故而选择 120 s 的沉积时间。样品的 SEM 表征如图 5 所示,银纳米颗粒的直径分别为 45, 50, 51 nm, 面积覆盖率分别为 35.71%、60.15%、61.90%。可以发现:随着硝酸银溶液浓度从 0.01 mol/L 增大到 0.05 mol/L,银纳米颗粒的面积覆盖率和粒径都有较大增加;随着硝酸银溶液浓度继续增大到 0.1 mol/L,银纳米颗粒的面积覆盖率和粒径只有少量增加。其原因在于:在低浓度硝

酸银溶液配制的反应液中, Ag^+ 的数量有限,不足以形成较高的面积覆盖率和较大的银纳米颗粒,因此,随着硝酸银浓度升高,反应液中 Ag^+ 的含量增加,沉积的银纳米颗粒的粒径增大,覆盖面积增加;随着硝酸银浓度继续增加,加热条件下银纳米颗粒的沉积速率较快,导致银纳米颗粒分布不均匀,所以银纳米颗粒的面积覆盖率和粒径增加受到了限制。

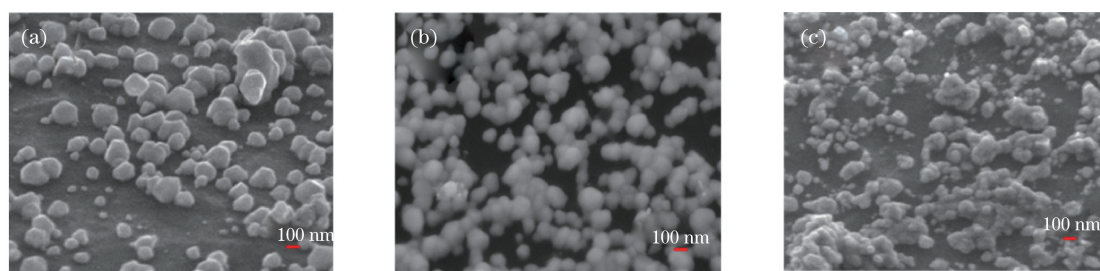


图 5 不同浓度硝酸银溶液下探针锥形端面上银纳米颗粒的 SEM 图。(a) 0.01 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.1 mol/L

Fig. 5 SEM images of silver nanoparticles deposited on the tapered end face of sample probe at AgNO_3 solution with different concentrations. (a) 0.01 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.1 mol/L

4 锥形光纤探针的拉曼光谱实验

为了检验前述制备的光纤 SERS 探针的拉曼增强效果,将制备的 10 组样品光纤 SERS 探针浸泡在浓度为 10^{-9} mol/L 的 R6G 溶液中进行拉曼检测,结果如图 6 所示。

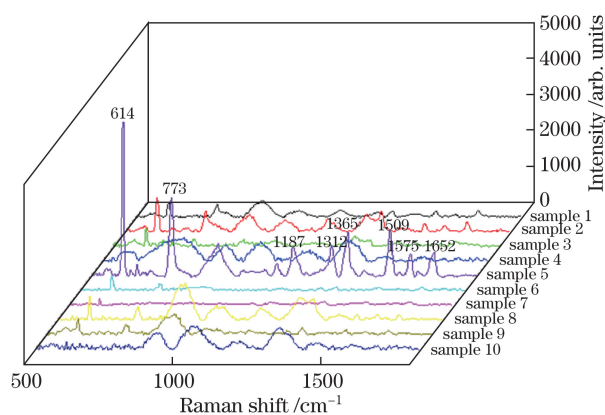


图 6 样品 1~10 浸泡在浓度为 10^{-9} mol/L 的 R6G 溶液中的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of ten samples immersed in R6G solution with concentration of 10^{-9} mol/L

由实验结果可以发现:1)在室温和热水浴条件下,光纤 SERS 探针的拉曼检测性能随着沉积时间延长呈减弱的趋势。这是因为随沉积时间延长,银纳米颗粒会出现堆积现象,此时堆积的银纳米颗粒为多层结构,探针分子吸附在最外层的金属纳米颗粒表面,光纤纤芯出射的入射光很难到达最外层的

探针分子,导致拉曼信号强度减弱。2)在热水浴条件下,随硝酸银浓度增加,银纳米颗粒的面积覆盖率逐渐增大,拉曼信号强度减弱。

综上所述,在室温条件下,当沉积时间为 120 s、硝酸银溶液浓度为 0.1 mol/L 时,光纤 SERS 探针的拉曼检测性能最好。

由于光纤 SERS 探针在进行拉曼测试时被浸泡在 R6G 溶液中,所以对增强因子的估算需要利用相同测试条件下 R6G 溶液的荧光光谱。 10^{-9} mol/L R6G 溶液的荧光信号如图 7 所示。

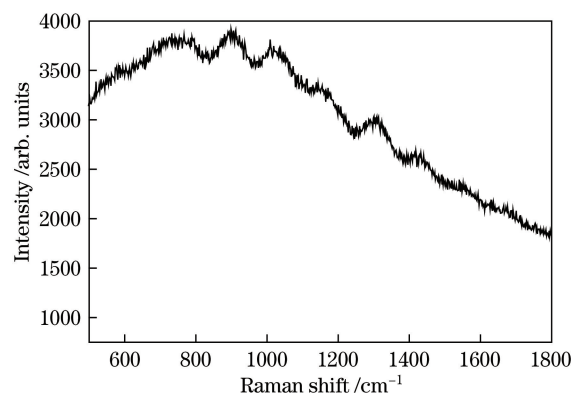


图 7 10^{-9} mol/L R6G 溶液的荧光信号

Fig. 7 Fluorescence signal of R6G solution with concentration of 10^{-9} mol/L

在 532 nm 激光的激发下,R6G 溶液的荧光截面积 σ_{flu} 约为 10^{-16} cm^2 ^[20],表面增强拉曼散射荧光截面积 σ_{SERS} 的计算公式为

$$\frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{fluo}}} \approx \frac{\sigma_{\text{SERS}}}{\sigma_{\text{fluo}}}, \quad (1)$$

式中 I_{SERS} 为 SERS 信号的光强, I_{fluo} 为荧光信号的光强。当拉曼位移为 614 cm^{-1} 时, 样品 5 的 SERS 增强为荧光增强的 1.23 倍, 所以样品 5 的 SERS 截面积 σ_{SERS} 为 $1.23 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。拉曼截面积 σ_{RS} 约为 10^{-30} cm^2 , 其中因共振效应导致的 R6G 溶液拉曼信号强度增加约为 10^4 倍^[20-21], 所以拉曼截面积 σ_{RS} 约为 10^{-26} cm^2 。通过该方法^[22] 计算得到了样品 5 各拉曼特征峰的增强因子, 如表 1 所示, 所有样品在 614 cm^{-1} 处的增强因子如表 2 所示。由表 2 可知, 样品 5 (即室温、沉积时间 120 s、硝酸银溶液浓度 0.1 mol/L 的工艺条件下制备的光纤 SERS 探针) 的增

强因子最大, 最优增强因子约为 10^{10} , 检测灵敏度高。

表 1 样品 5 光纤 SERS 探针的增强因子

Table 1 Enhancement factor of fiber SERS probe of sample 5

Raman shift / cm^{-1}	Enhancement factor
614	1.52×10^{10}
773	3.33×10^9
1187	6.94×10^8
1312	8.14×10^8
1365	2.17×10^9
1509	2.91×10^9
1575	7.50×10^8
1652	1.06×10^9

表 2 614 cm^{-1} 处光纤 SERS 探针的增强因子

Table 2 Enhancement factor of fiber SERS probe at Raman shift of 614 cm^{-1}

Sample no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Enhancement factor	1.40×10^8	7.43×10^8	2.02×10^8	4.37×10^7	1.52×10^{10}	1.15×10^8	3.11×10^7	3.55×10^8	1.74×10^8	3.90×10^7

为了研究银纳米颗粒直径和面积覆盖率对 SERS 的影响, 根据 10 组样品中锥形端面上银纳米颗粒的表面形貌特征对应每组样品的颗粒直径以及面积覆盖率, 在 FDTD Solution 中建模并进行电场仿真计算。图 8(a) 中右侧图为锥形光纤 SERS 探针的剖面图, 两相邻银纳米颗粒为一个基本结构, 在光纤锥形端面上以此基本结构作周期分布。图 8(a) 中的左侧图为图 8(a) 中方框的放大图, 展示了两相邻银纳米颗粒的基本结构, 据此建立了图 8(b) 所示的仿真模型, 其中银纳米颗粒的间距为 2 nm, 背景折射率和光纤纤芯折射率分别设置为 $n = 1.333$, $n_{\text{core}} = 1.440$ 。在一个基本结构内, 银纳米颗粒在该表面的投影为 S' , 光纤端面的表面积为 S , 所以银纳米颗粒的面积覆盖率为 $2S'/S$ 。对应

通过 SEM 图分析测定的 10 组样品的银纳米颗粒的直径以及面积覆盖率设置了 10 组模型, 仿真结果如图 9 所示。

根据仿真得到的热点强度, 计算出根据 10 组样品不同银纳米颗粒的直径以及面积覆盖率所建立的 10 组模型的增强因子, 如表 3 所示。

对比实验结果和仿真结果可发现: 1) 实验和仿真得到的增强因子大多在 $10^7 \sim 10^8$ 数量级; 2) 银纳米颗粒会出现聚集现象, 此时银纳米颗粒间的间距小, 所以检测到的拉曼信号强度较强, 实验得到的增强因子大于仿真得到的增强因子; 3) 实验得到的 SERS 增强包含电磁场增强以及化学增强, 而仿真得到的只有电磁场增强, 所以实验得到的增强因子略大于仿真得到的增强因子; 4) 在实际的样品中, 当

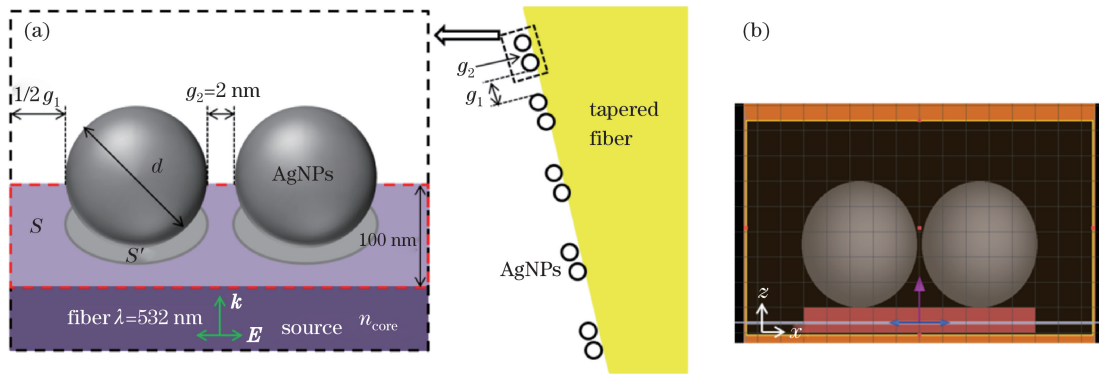


图 8 光纤端面银纳米颗粒形貌示意图。(a) 结构示意图; (b) 仿真模型

Fig. 8 Schematic of silver nanoparticles on the end face of fiber. (a) Schematic of the structure; (b) simulation model

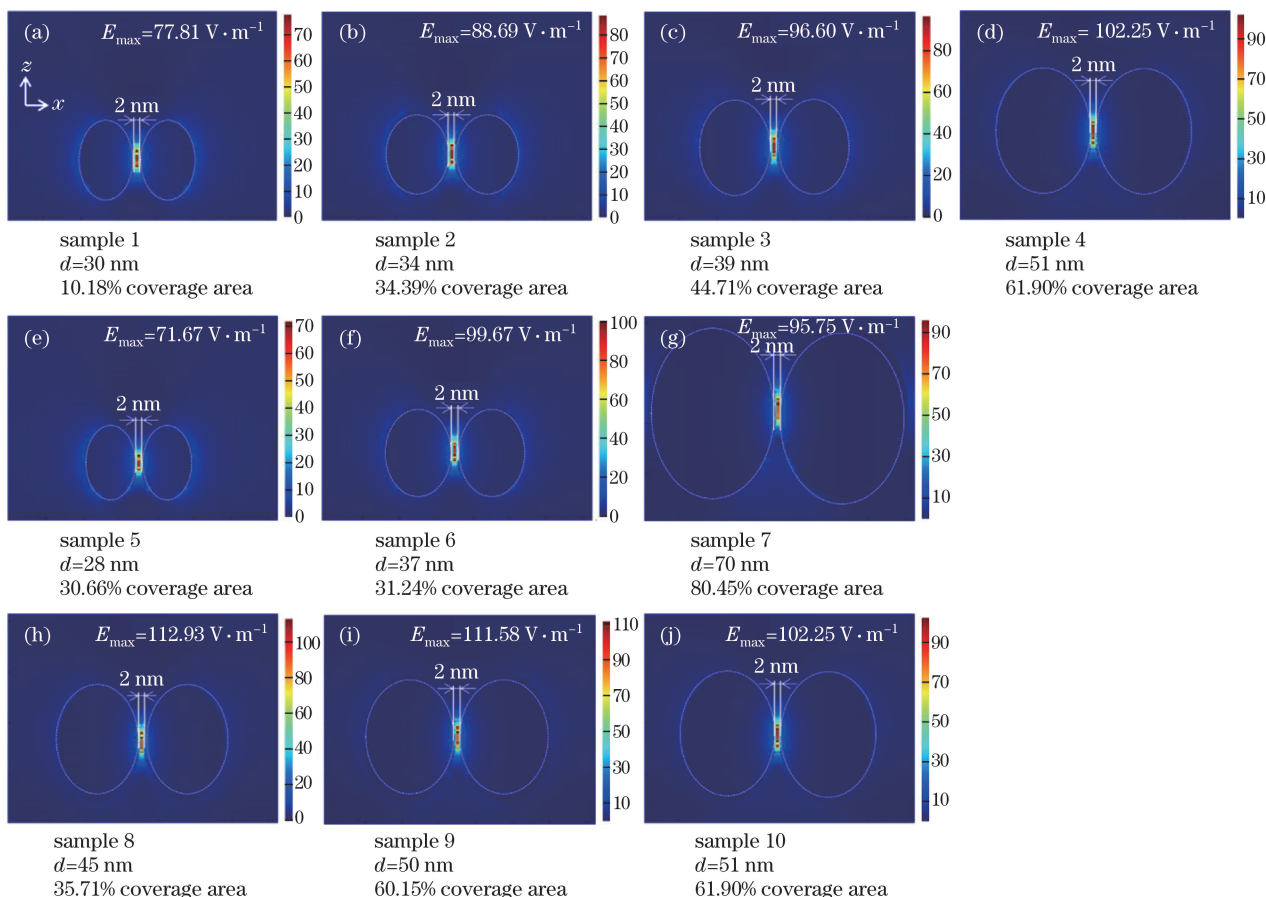


图 9 银纳米颗粒局域电场增强

Fig. 9 Local electric field enhancement of silver nanoparticles (color bars represent electric field intensity, its unit is $V \cdot m^{-1}$)

表 3 10 组模型的增强因子

Table 3 Enhancement factor for ten models

Model No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Enhancement factor	3.67×10^7	6.19×10^7	8.71×10^7	1.09×10^8	2.64×10^7	9.87×10^7	8.41×10^7	1.63×10^8	1.55×10^8	1.09×10^8

银纳米颗粒直径以及面积覆盖率较大时,会出现堆积现象,形成多层结构,如图 3(c)、(d)与图 4(b)、(c)所示。由于探针分子吸附在最外层金属纳米颗粒表面,光纤纤芯出射的入射光很难到达最外层的探针分子,从而导致拉曼信号强度减弱。但在仿真模型中,银纳米颗粒以完美的周期结构分布,不存在堆积现象。因此,当实验样品的增强因子因银纳米颗粒堆积而出现减弱趋势时,仿真模型的增强因子还继续呈增大的趋势。

5 结 论

实验验证了制备光纤 SERS 探针过程中的反应温度、沉积时间以及硝酸银溶液浓度对样品拉曼增强性能的影响;利用 FDTD Solutions 进行了仿真建模。得到了优化的工艺条件:温度为室温,沉积时间

为 120 s,硝酸银溶液浓度为 0.1 mol/L。在此最佳工艺条件下制备的光纤 SERS 探针的拉曼检测性能最好。下一步将在光纤 SERS 探针均匀性、稳定性方面继续进行深入研究。

致谢 感谢重庆大学光电工程学院尹增鹤对论文的帮助。

参 考 文 献

[1] Xu B, Lin M M, Yao H L, *et al.* Measurement of hemoglobin concentration of single red blood cell using Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(1): 0115003.
徐斌, 林漫漫, 姚辉璐, 等. 拉曼光谱技术测量单个红细胞的血红蛋白浓度[J]. 中国激光, 2016, 43(1): 0115003.

- [2] Campion A, Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chemical Society Reviews*, 1998, 27(4): 241-250.
- [3] Tian Z Q, Bin R, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(37): 9463-9483.
- [4] Zhang J, Zhang X L, Lai C H, *et al.* Silver-decorated aligned CNT arrays as SERS substrates by high temperature annealing[J]. *Optics Express*, 2014, 22(18): 21157-21166.
- [5] Zhang J, Fan T, Zhang X L, *et al.* Three-dimensional multi-walled carbon nanotube arrays coated by gold-sol as a surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(6): 1159-1165.
- [6] Gong T C, Zhu Y, Zhang J, *et al.* Study on surface-enhanced Raman scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and few-layer graphene[J]. *Carbon*, 2015, 87: 385-394.
- [7] Yang F, Zhong Y, Zhou H K, *et al.* Detection of years of dried tangerine peels based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 033001.
杨方, 钟莹, 周鸿昆, 等. 基于表面增强拉曼光谱技术的陈皮年份检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 033001.
- [8] Chen S M, Zhang J, Gong T C, *et al.* Raman enhancement characteristics of Ag nanoparticles modified multimode fiber[J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2015, 26(11): 2055-2061.
陈思孟, 张洁, 龚天诚, 等. Ag 纳米粒子修饰多模光纤的拉曼增强特性实验[J]. *光电子 • 激光*, 2015, 26(11): 2055-2061.
- [9] Zhang J, Chen S M, Gong T C, *et al.* Tapered fiber probe modified by Ag nanoparticles for SERS detection[J]. *Plasmonics*, 2016, 11(3): 743-751.
- [10] Mullen K I, Carron K T. Surface-enhanced Raman spectroscopy with abrasively modified fiber optic probes[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(19): 2196-2199.
- [11] Viets C, Hill W. Single-fibre surface-enhanced Raman sensors with angled tips[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31(7): 625-631.
- [12] Viets C, Hill W. Comparison of fibre-optic SERS sensors with differently prepared tips[J]. *Sensors & Actuators B*, 1998, 51(1/2/3): 92-99.
- [13] Viets C, Hill W. Fibre-optic SERS sensors with conically etched tips[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 563/564: 163-166.
- [14] Lucotti A, Zerbi G. Fiber-optic SERS sensor with optimized geometry[J]. *Sensors & Actuators B*, 2007, 121(2): 356-364.
- [15] Stokes D L, Vo-Dinh T. Development of an integrated single-fiber SERS sensor[J]. *Sensors & Actuators B*, 2000, 69(1/2): 28-36.
- [16] Yin Z, Geng Y F, Xie Q L, *et al.* Photoreduced silver nanoparticles grown on femtosecond laser ablated, D-shaped fiber probe for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(20): 5408-5412.
- [17] Du H C, Chen Z Y, Chen N, *et al.* Fabrication of a novel concave cone surface-enhanced Raman scattering fiber probe[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(2): 0213001.
杜怀超, 陈振宜, 陈娜, 等. 新型凹锥形表面增强拉曼散射光纤探针的制备[J]. *中国激光*, 2017, 44(2): 0213001.
- [18] 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: the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(8): 4394-4398.
- [19] Guo X D, Tang J, Liu W Y, *et al.* Application of cone-cylinder combined fiber probe to surface enhanced Raman scattering[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(4): 044208.
郭旭东, 唐军, 刘文耀, 等. 锥柱型光纤探针在表面增强拉曼散射方面的应用[J]. *物理学报*, 2017, 66(4): 044208.
- [20] Nie S M, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [21] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.* Population pumping of excited vibrational states by spontaneous surface-enhanced Raman scattering[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76(14): 2444-2447.
- [22] Ru E C L, 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.