微腔型银修饰光纤SERS探针的制备及性能研究

付兴虎，王振兴，马双玉，赵　飞，芦　鑫，付广伟，金　娃，毕卫红

燕山大学信息科学与工程学院，河北省特种光纤与光纤传感重点实验室，河北 秦皇岛　066004

摘　要　提出了一种基于银修饰的微腔型光纤表面增强拉曼散射(SERS)探针，采用湿法检测，将光纤SERS探针直接放入待测溶液中，以罗丹明6G(R6G)溶液为探针分子，对所制备的光纤SERS探针进行远端实验性能研究。利用氢氟酸化学腐蚀的方法制备了一种微腔型光纤结构，通过控制氢氟酸的腐蚀时间得到了一系列不同腐蚀时间、不同微腔长度的光纤结构。实验研究了光纤结构的微腔长度对光纤SERS探针性能的影响，以浓度为10^{-3} mol·L^{-1}的R6G溶液为探针分子，通过不断地优化纳米银溶胶与R6G溶液的混合顺序及比例，采用裸光纤微腔结构对混合溶液进行拉曼检测，发现当混合溶液的混合顺序及比例为先后混合等体积的纳米银溶胶和R6G溶液时，此时得到的混合溶液的拉曼信号增强性能最佳。利用得到的混合溶液去寻找拉曼信号增强效果最高时光纤微腔结构的结构参数，实验结果表明，在相同的实验条件下，当光纤放入氢氟酸中腐蚀时间为5 min时，此时光纤微腔结构的拉曼信号增强效果最佳。在显微镜下测量的多组腐蚀时间为5 min的光纤，其微腔长度平均约为81 μm。对得到的光纤微腔结构，采用制备过程可控的磁控溅射技术制备了一系列银纳米薄膜/多模光纤(Ag/MMF)的复合材料。当磁控溅射时间为10 min时，获得了光纤SERS探针(Ag/MMF-10)。实验以去离子水配制了不同浓度的R6G溶液，以不同浓度的R6G溶液为探针分子，Ag/MMF-10探针的远端检测限(LOD)低至10^{-7} mol·L^{-1}。该光纤SERS探针拉曼信号的再现性光谱检测中显示各个特征峰的相对标准偏差(RSD)均小于10%。同时，该光纤SERS探针对浓度为10^{-6} mol·L^{-1}的R6G溶液的增强因子(AEF)可高达2.64×10^{6}。实验结果表明所制备的银修饰的光纤SERS基底具有较高的灵敏度和良好的再现性。因此，该光纤SERS探针在生物医学检测、农残化学分析等痕量检测方面有潜在的应用价值。

关键词　光纤光学；光纤探针；表面增强拉曼散射；磁控溅射法；罗丹明6G

中图分类号：TN247　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2800-07

引　言

拉曼光谱是物质的一种非弹性散射光谱，具备非标记、非侵入性、对样品无损害等优点，能够反映出分子的结构信息，且受水分子影响很小，因此拉曼光谱在许多领域得到广泛的应用[1]。然而，普通拉曼散射光谱存在拉曼信号弱、灵敏度低、荧光干扰强等缺点，并不能满足实际应用的需求。20世纪70年代，表面增强拉曼散射(SERS)技术的出现有效解决了拉曼光谱信号微弱的不足。1974年，Fleischmann等[2]通过电化学法氧化还原粗糙化的银电极时，发现吡啶分子吸附在粗糙银表面会产生较强的拉曼信号，由此SERS现象首次被观察到。由于SERS技术对拉曼信号的显著放大和高灵敏度，且它是一种无需处理样品的快速检测手段，因此在基础和实际应用方面引起了世界范围内的广泛关注[3-4]。随着光纤制造技术的高速发展，光纤信号传输的性能被极大地提高。近几年来，人们将光纤传感技术与SERS光谱技术相结合，制备了光纤SERS探针，大大提高了被测样品的SERS激发和收集效率。光纤SERS探针用于SERS光谱可以获得被测样品更为丰富的光谱信息，在食品安全检测[5]、农残化学分析[6]、生物医学检测[7-8]等多种领域，可实现低浓度样品分子的检测和SERS信号原位、在线及远程探测分析。

光纤SERS探针的制备主要包括溶胶自组装法、激光诱导化学沉积法(LICDM)、磁控溅射法等。Yin等[9]基于飞秒激光烧蚀和LICDM制备了具有高性能的新型U形光纤SERS探头。以R6G为探针分子，U形光纤SERS探针的灵

收稿日期：2020-06-28，**修订日期**：2020-10-26

基金项目：国家自然科学基金项目(61675176，61575170)，燕山大学博士基金项目(B771)，燕山大学“新锐工程”人才支持计划项目资助

作者简介：付兴虎，1981年生，燕山大学信息科学与工程学院教授　　e-mail：fuxinghu@ysu.edu.cn

敏度低至 10^{-8} mol·L^{-1}，比单端面的探针提高了约 4 倍。张书山等[10]通过溶胶自组装法将银纳米颗粒组装到光纤表面，通过调控自组装时间为 6 h，得到性能最佳的光纤探针。以对巯基苯胺(PATP)作为探针分子，在 10^{-4}～10^{-8} mol·L^{-1}范围内利用该光纤探针对 PATP 溶液进行定量分析，但是该方法溶胶自组装时间较长，寻找最佳的光纤 SERS 探针所需时间较长。盛子城等[11]通过磁控溅射法在空芯微结构光纤的内表面修饰一层银纳米膜，制备成 SERS 探针，并用稀释法配制了不同浓度的 R6G 酒精溶液，最后利用空芯光纤探针的近端和远端分别探测到了浓度为 10^{-9} 与 10^{-6} mol·L^{-1}的 R6G 的拉曼信号。为了能够简单、快速的寻找出增强效果最强时的光纤结构参数，本文提出先采用纳米银溶胶基底检测，再以磁控溅射法制备出高性能的光纤 SERS 探针。

首先经过氢氟酸(HF)腐蚀出微腔结构，然后再通过纳米银溶胶基底与 R6G 混合找到增强效果最佳时的微腔腐蚀时间及长度；再采用简易磁控溅射法对光纤微腔结构表面修饰一层纳米银膜；最后利用 R6G 溶液作为探针分子对所制备的光纤 SERS 探针进行性能测试。

1　实验部分

1.1　试剂、仪器及参数

渐变折射率多模光纤(包层 125 μm，芯径 62.5 μm)购于武汉长飞光纤光缆股份有限公司；HF(40%)，硝酸银(99.8%)，柠檬酸钠(99%)，乙醇(99.7%)，罗丹明 6G(98%)购于阿拉丁试剂有限公司；银靶(直径：50.8 mm，厚度：3.175 mm，纯度：99.99%)购于中国材料科技有限公司；所有溶液制备均使用去离子水(18.25 MΩ)。

实验使用的拉曼光谱仪为 i-RamanPlus™，其光谱范围为 0～3 500 cm^{-1}。i-RamanPlus 通过 USB 线与电脑上安装的 BWRam4TM 软件进行连接。采用图 1 所示的 SERS 光谱检测系统对光纤 SERS 探针性能进行测试，选择的激发光源波长为 785 nm，标准光纤探头输出的 785 nm 激光经准直耦合至一段约 15 cm 长的光纤探针。经多次测试，设置拉曼光谱仪激光功率百分比为 100%(最大激发功率为 300 mW)，每个样本扫描 10 次并取均值作为该样本光谱数据，积分时长设置为 3000 ms，本实验所有光谱均以此参数采集得到。

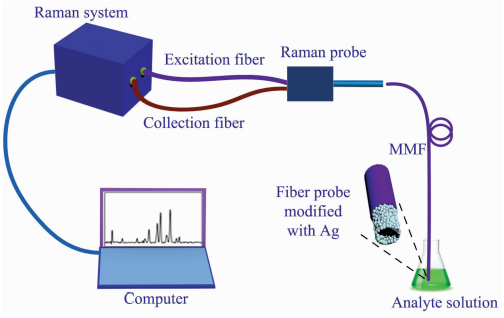

图 1　微腔型光纤探针的 SERS 光谱检测装置

Fig. 1　Experimental device for SERS spectrum detection of micro-cavity fiber probe

1.2　方法

采用化学腐蚀法制备微腔型光纤探针结构，所用的腐蚀液为 HF，再采用物理磁控溅射法制备了银修饰的光纤 SERS 探针。具体实验操作流程如下：

(1)截取长度约为 15 cm 的渐变折射率多模光纤；光纤过长导致光纤固定时发生微小偏移；光纤纤芯较小会使拉曼光耦合到光纤接收端的耦合效率降低。光纤一端(活性端)剥去 1.5 cm 的涂覆层，用于制作探针，另一端(接收端)剥去 1 cm 的涂覆层，用于拉曼系统物镜端的聚焦，用无水乙醇擦拭剥去涂覆层的部位，并用光纤切割刀将两端切掉，保证两端面的平洁，再次擦拭其表面，清洗掉光纤上的碎屑；

(2)将适量腐蚀液放入塑料小烧杯中，自制一个腐蚀支架，将 10 根光纤固定在支架上，使光纤活性端浸入 HF 溶液中，总腐蚀时间为 10 min，腐蚀期间每隔 1 min 取出一根光纤，并放入无水乙醇溶液中，防止光纤上残留的 HF 继续腐蚀光纤。在显微镜下测量不同微腔长度，最终得到如图 2(a)的结果，可见光纤微腔长度随着腐蚀时间逐渐增大，为了进一步说明微腔长度随腐蚀时间变化的稳定性，图 2(b)为 10 组光纤微腔平均长度随腐蚀时间的变化规律图。

(3)用不同腐蚀时间的光纤测试纳米银溶胶与 R6G 以不同顺序及比例混合的液体的 SERS 增强效果，得出拉曼信号

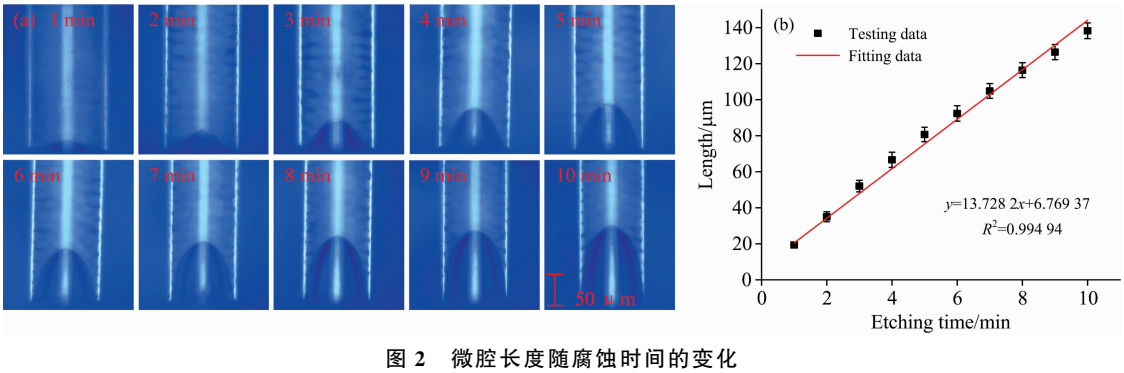

图 2　微腔长度随腐蚀时间的变化

(a)：显微镜图；(b)：定量结果图

Fig. 2　The change of micro-cavity length with etching time

(a)：Microscope image；(b)：Quantitative result figure

增强效果最佳时混合顺序及比例；随后以此混合溶液找到SERS增强效果最强的微腔腐蚀时间及腔长；

(4)采用磁控溅射法对腐蚀 5 min 的光纤活性端表面修饰一层纳米银膜，溅射时间为 10 min。

光纤微腔传感区域的腔长与腐蚀的时间有关，由于使用的光纤为渐变折射率多模光纤，纤芯的腐蚀速率比包层快，所以光纤会呈现微腔结构。

1.3 探索光纤 SERS 性能最佳时的腔长

以纳米银溶胶和 R6G 混合法，探索不同混合顺序及比例对 SERS 增强效果的影响，旨在寻找增强效果最佳时的光纤腐蚀时间和微腔长度大小。采用经典 Lee&Meisel 的化学加热法制备纳米银溶胶基底。将 18 mg 的硝酸银和 20 mg 的柠檬酸钠分别溶解于 100 和 2 mL 的去离子水中，将柠檬酸钠溶液加入到煮沸的硝酸银溶液中加热再降至室温留用，观察反应试剂颜色由无色逐渐转变为灰绿色，表明纳米银溶胶制备成功。

采用腐蚀时间为 5 min 的光纤，以 10^{-3} mol·L^{-1} 的 R6G 溶液为探针分子，将所制备的纳米银溶胶与 R6G 以不同的混合顺序及比例混合成 6 种不同的溶液(A：银溶胶，R：10^{-3} mol·L^{-1} 的 R6G 溶液；A∶R=1∶1，R∶A=1∶1，A∶R=2∶1，R∶A=2∶1，A∶R=1∶2；R∶A=1∶2)进行实验测试，找到最佳的混合顺序及比例。寻找增强效果最佳时的混合溶液实验结果如图 3 所示。

图 3(a)显示了 6 种混合纳米银溶胶基底中浓度为 10^{-3} mol·L^{-1} 的 R6G 的拉曼信号。R6G 在不同混合溶液基底的拉曼信号强度明显不同，可以看出 A∶R=1∶1 的混合溶液的拉曼信号增强效果最好。

图 3(b)是选择以 1 510 cm^{-1} 为中心的显著拉曼带来定量显示拉曼信号增强效果最好时的纳米银溶胶基底与 R6G 的混合顺序及比例。显然，当 A∶R=1∶1 时，混合溶液相比与其他混合溶液获得了最大的增强效果分别是来自R∶A=1∶1，R∶A=1∶2，A∶R=2∶1，R∶A=2∶1 和 A∶R=1∶2 的混合溶液的 1.07，1.57，1.29，4.20 和 3.06 倍，说明所制备的纳米银溶胶基底具有很强的增强效果。

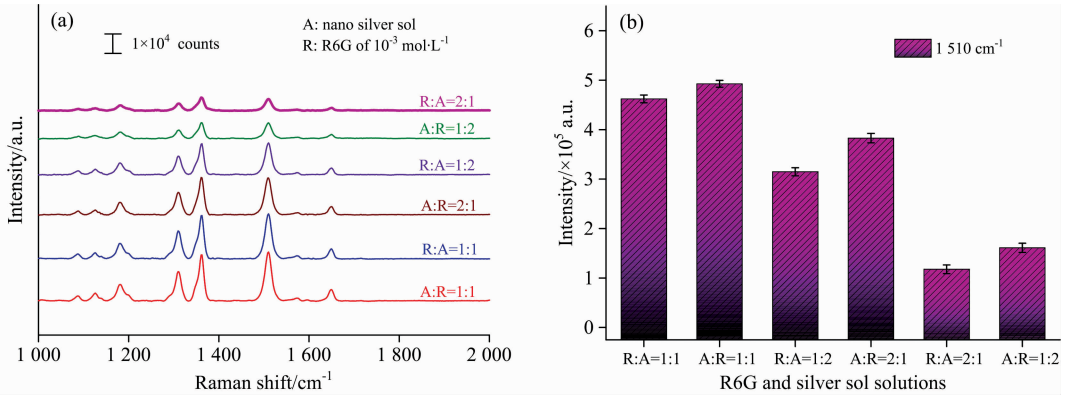

图 3 寻找拉曼增强效果最佳时的混合溶液实验结果

(a)：纳米银溶胶与 R6G 的不同混合顺序及比例；(b)：拉曼位移 1 510 cm^{-1}处，不同混合溶液的拉曼强度

Fig. 3 Experimental results of the mixed solution to find the best enhancement effect

(a)：Raman spectra of nano silver sol and R6G solutions mixed with different mix orders and ratios;

(b)：Raman intensity of different mixed solutions at Raman shift of 1 510 cm^{-1}

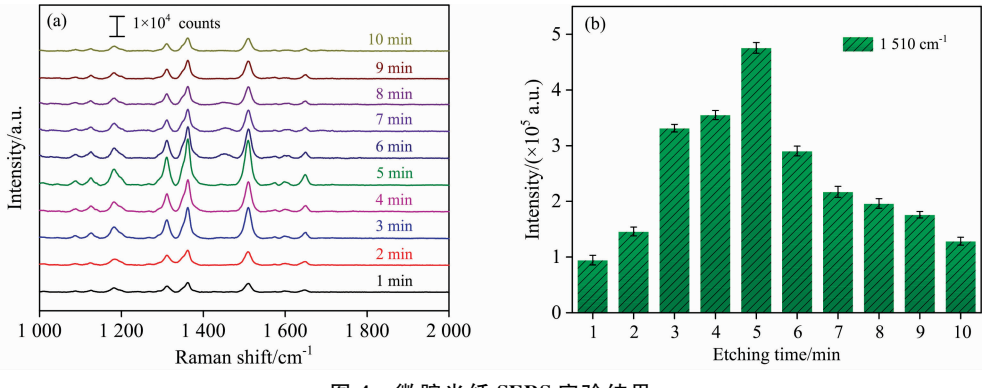

图 4 微腔光纤 SERS 实验结果

(a)：不同腐蚀时间的光纤微腔 SERS 结果；(b)：拉曼位移 1 510 cm^{-1}处，不同腐蚀时间的光纤微腔拉曼强度

Fig. 4 Micro-cavity fiber SERS experiment results

(a)：SERS results of optical fiber micro-cavity with different etching time;

(b)：Raman intensity of fiber micro-cavity with different etching time at Raman shift of 1 510 cm^{-1}

光纤微腔的长短影响微腔拉曼表面积的大小，为了选取合适的微腔大小，采用 10^{-3} mol·L^{-1} 的 R6G 溶液为探针分子与所制备的纳米银溶胶纳米基底以 A∶R=1∶1 的进行混合，研究光纤微腔长度对 SERS 增强性能的影响。

如图 4(a)所示，在 1 184，1 311，1 362，1 510，1 575 和 1 651 cm^{-1} 处，拉曼特征峰清晰可见。腐蚀时间 1～5 min 内，随着腐蚀时间的增大，各特征峰的拉曼强度也不断增大；腐蚀时间在 6～10 min 内，随着腐蚀时间的增大，各特征峰的拉曼强度不断减小。为了更加清晰地看出拉曼强度随光纤腐蚀时间的变化规律，选择特征峰在 1 510 cm^{-1} 处的拉曼强度进行分析，从图 4(b)中可以看出，在 1～5 min 内，拉曼强度随着腐蚀时间的增加而增大，当腐蚀时间超过 5 min，可以观察到拉曼强度逐渐降低。因此，在同一条件下用 HF 腐蚀的微腔型光纤，腐蚀时间为 5 min 时的 SERS 增强效果最佳。

1.4　光纤 SERS 基底的制备

本文微腔型光纤 SERS 探针表面银纳米薄膜的修饰采用的是简易物理磁控溅射法，如图 5 所示为 Ag/MMF-10 基底的制备流程。制备样品基底前，先用酒精清洗微腔光纤结构表面，去除吸附在光纤表面上的杂质。将制备好的腐蚀时间为 5 min 的光纤微腔结构固定在硅片上放入射频磁控溅射系统中，在光纤表面溅射银纳米薄膜。溅射前，使用氩气先对溅射腔内进行等离子体清洗，时间为5 min，氩气流速为 5 sccm；溅射时，溅射室压力设置为 35×10^{-3} Pa，工作电压为 90 V，工作电流为 170 mA；设置磁控溅射时间为 10 min。

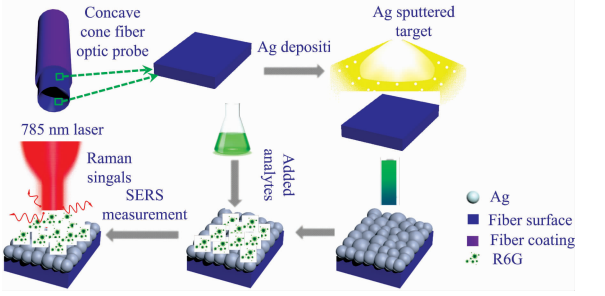

图 5　物理磁控溅射法对光纤活性端修饰银纳米颗粒

Fig. 5　The active fiber tip modified with silver nanoparticles by magnetron sputtering method modified with silver nanoparticles by magnetron sputtering method

2　结果与讨论

由于 R6G 性质稳定、SERS 活性较强而被广泛用于 SERS 增强效果检测。因此，本实验采用 R6G 溶液表征光纤 SERS 探针的增强效果。实验以去离子水配制了浓度为 10^{-3}～10^{-7} mol·L^{-1} 的 R6G 溶液。

2.1　微腔型光纤 SERS 探针性能测试

采用磁控溅射法对腐蚀时间为 5 min 的光纤微腔表面修饰纳米银膜，溅射时间为 10 min，制备成 Ag/MMF-10，并测试其在 10^{-3}～10^{-7} mol·L^{-1} 浓度下对 R6G 的灵敏度响应。结果如图 6 所示。

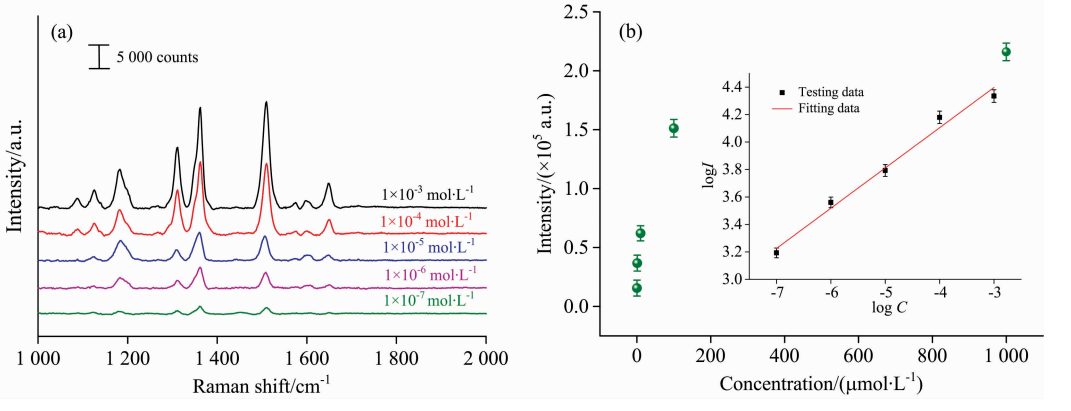

图 6　探针性能实验结果

(a)：灵敏度测试；(b)：拉曼光谱以 1 362 cm^{-1} 为中心的 log$I$ 与 log$C$ 之间的线性关系

Fig. 6　Probe performance results

(a)：Sensitivity test；(b)：Linear relationship between log$I$ and log$C$ centered at 1 362 cm^{-1} in Raman spectrum

在图 6(a)中可以看出拉曼强度随 R6G 浓度的降低而衰减。在 1 184 和 1 510 cm^{-1} 处的特征峰即使在 10^{-7} mol·L^{-1} 的低浓度下也能被识别，这表明 R6G 的检测限(LOD)为 10^{-7} mol·L^{-1}。这种较低的 LOD 可能是特定长度的光纤微腔结构导致的，合适的微腔长度会增大银纳米粒子的附着面积，进而增大拉曼散射面积，进一步增加 Ag/MMF-10 的 LOD。为了证明 Ag/MMF-10 基底的定量检测能力，图 6(b)描绘了以1 362 cm^{-1} 为中心的拉曼强度作为 R6G 浓度的函数。当浓度转换成对数标度时，log$C$ 和 log$I$ 之间的响应呈现很好的线性关系，R^2 的值高达 0.980。这一合理的线性结果进一步证明了基于磁控溅射技术制备的 Ag/MMF-10 基底的快速检测方法在未知浓度 R6G 溶液检测中具有很强的应用潜力。浓度为 10^{-3}～10^{-7} mol·L^{-1} 的 R6G 的不同特征峰处的 log$C$ 和 log$I$ 的线性关系如表 1 所示。

一个良好的 SERS 基底除了具有高灵敏度外，还应具有再现性等关键性能，这在很大程度上影响了其可靠性和实用

性。为了评估 Ag/MMF-10 基底的拉曼信号的再现性，取 13 个同批次的 Ag/MMF-10 基底分别对 13 组浓度为 10^{-4} mol·L^{-1} 的 R6G 溶液样本测试。再现性测试结果如图 7(a)所示。

表 1 R6G 浓度与 R6G 特征峰拉曼强度之间的线性关系

Table 1 Linear relationships between R6G concentrations and Raman intensities at characteristic peaks of R6G

Peak/cm^{-1}	Linear function	R^2
1 311	$y=0.359x+5.356$	0.989
1 362	$y=0.290x+5.264$	0.980
1 510	$y=0.326x+5.398$	0.983
1 651	$y=0.358x+4.857$	0.987

图 7(a)为 13 个随机拉曼光谱，可以看出光谱的所有形状匹配良好，既没有位置的移动，也没有大幅度的强度明显变化。通常，用拉曼强度的相对标准差(RSD)值评估 SERS 基底的再现性。SERS 检测的 RSD 值小于 20%，表明所使用的基底具有良好的再现性。RSD 值是根据式(1)[13]计算的，表 2 为 R6G 的不同主峰处的 RSD 值，可以看出所制备的光纤 SERS 基底具有良好的再现性。

$$RSD=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(I_i-\bar{I})^2}{n-1}}\ \frac{1}{\bar{I}} \tag{1}$$

式(1)中，$\bar{I}$ 表示拉曼信号的平均强度，n 是测量光谱的数量，I_i 是特征峰处的每个光谱的拉曼强度。

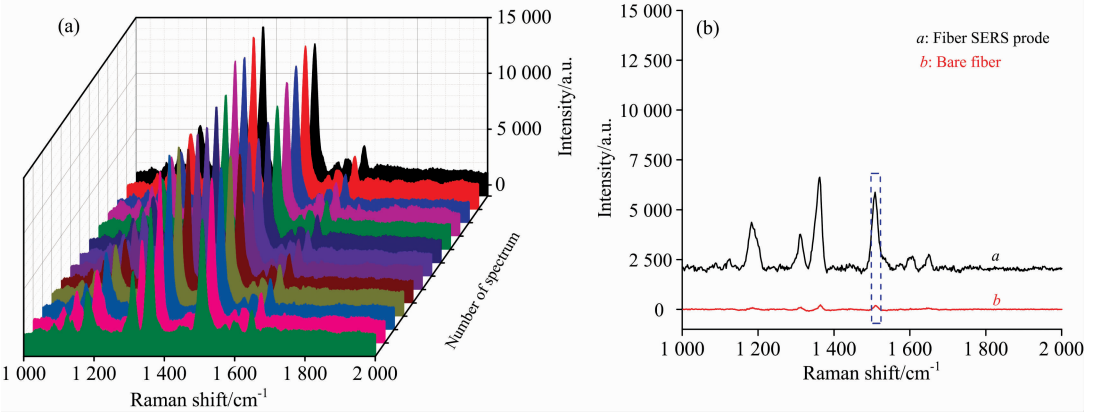

图 7 实验结果

(a)：光纤 SERS 探针再现性测试；(b)：光纤探针与裸光纤测得的拉曼光谱

Fig. 7 Experimental results

(a)：Reproducibility test of fiber SERS probe；(b)：Raman spectra of fiber probe and bare fiber

表 2 R6G 不同主峰的 RSD 值

Table 2 RSD values at different major peaks of R6G

Raman peaks/cm^{-1}	RSD values/%
1 184	8.427
1 311	8.048
1 362	6.453
1 510	7.525
1 575	7.364
1 651	6.753

2.2 增强因子(AEF)的计算

通常，将 AEF 的计算数值作为评估 SERS 系统的 SERS 增强性能。根据式(2)[14-15]可计算 AEF 值，通过 AEF 值来定量分析 Ag/MMF-10 基底的增强效果。

$$\mathrm{AEF}=\frac{I_{\mathrm{SERS}}\times c_{\mathrm{R}}}{I_{\mathrm{R}}\times c_{\mathrm{SERS}}} \tag{2}$$

式(2)中，I_{SERS} 是吸附在 SERS 基底上待测分子的 SERS 强度；I_{R} 表示待测分子的普通拉曼强度；c_{SERS} 是 SERS 光谱中待测分子的浓度；c_{R} 是普通拉曼光谱中待测分子的浓度。

图 7(b)中 a 线为 Ag/MMF-10 测得 10^{-6} mol·L^{-1} 的 R6G 溶液的光谱，b 线为用裸光纤测得 10^{-1} M 的 R6G 的光谱。可以看出，由于共振拉曼散射截面比荧光散射截面小很多，裸光纤测得了十分微弱的拉曼信号。而当裸光纤修饰上银纳米颗粒后，由于金属颗粒的局域表面等离子体共振效应，使得 R6G 分子的拉曼信号被极大增强。在拉曼位移 1 510 cm^{-1} 处，裸光纤探针上测试了浓度为 10^{-1} mol·L^{-1} 的 R6G，拉曼强度为 1.88×10^2，而在光纤 SERS 基底上测得浓度为 10^{-6} mol·L^{-1} 的 R6G 的拉曼强度为 3.63×10^3。经过计算后得到 AEF 的值为 1.93×10^6。当选择其他拉曼带时，AEF 的计算值如表 3 所示。

3 结 论

先以纳米银溶胶基底与 R6G 混合找到 SERS 增强效果最强的光纤微腔结构，再通过简易直流磁控溅射系统溅射 10 min，在光纤活性端表面镀上银纳米薄膜，成功获得 Ag/MMF-10 衬底。当以 R6G 为探针分子时，具有大量“热点”的 Ag/MMF-10 基底显示，Ag/MMF-10 探针的远端检测限可达到 10^{-7} mol·L^{-1}，对浓度为 10^{-6} mol·L^{-1} 的 R6G 的 AEF 高达 2.64×10^6，再现性实验检测的 RSD 值小于 10%，表明 Ag/MMF-10 基底具有优异的灵敏度和 SERS 信号再现

表 3　以 1 184，1 311，1 362，1 575 和 1 651 cm^{-1} 为中心的拉曼光谱带的 AEFs

Table 3　AEFs of the Raman band centered at 1 184，1 311，1 362，1 575 and 1 651 cm^{-1}

Peak/cm^{-1}	1 184	1 311	1 362	1 575	1 651
I_{SERS}/(a. u.)	2.24×10^3	1.76×10^3	4.63×10^3	2.93×10^3	7.54×10^3
I_R/(a. u.)	0.85×10^2	0.85×10^2	1.90×10^2	0.18×10^2	0.55×10^2
c_{SERS}/(mol・L^{-1})	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-6}
c_R/(mol・L^{-1})	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}
AEF	2.64×10^6	2.09×10^6	2.44×10^6	1.60×10^6	1.36×10^6

性，在痕量检测中具有潜在的应用前景。下一步的实验将通过优化磁控溅射时间，进一步提高所制备的光纤 SERS 基底的检测限。

References

[1] ZHANG Yan-jun，ZHANG Fang-cao，FU Xing-hu，et al(张燕君，张芳草，付兴虎，等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)，2019，39(7)：2147.

[2] Fleischmann M，Hendra P J，Mcquillan A J. Chemical Physics Letters，1974，26(2)：163.

[3] Graham D，Moskovits M，Tian Z Q. Chemical Society Reviews，2017，46(13)：3864.

[4] Zheng X S，Jahn I J，Weber K，et al. Spectrochimica Acta Part A：Molecular and Biomolecular Spectroscopy，2018，197：56.

[5] XIA Mei-jing，GUO Hao，TANG Jun，et al(夏美晶，郭　浩，唐　军，等). Micro-nano Technology(微纳电子技术)，2018，55(3)：194.

[6] LEI Xing，LIU Ye，HUANG Zhu-lin，et al(雷　星，刘　晔，黄竹林，等). Acta Optica Sinica(光学学报)，2015，35(8)：0806001.

[7] SHI Jian-song，YU Yuan-hua，WANG Mei-jiao，et al(史健松，于源华，王美娇，等). China Optical(中国光学)，2018，11(3)：503.

[8] Dai J，He X，Li Z，et al. Photonic Sensors，2019，9(1)：53.

[9] Yin Z，Geng Y，Li X，et al. IEEE Photonics Journal，2016，8(3)：6803607.

[10] ZHANG Shu-shan，ZHOU Jian-zhang，WU De-yin，et al(张书山，周剑章，吴德印，等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)，2018，35(3)：307.

[11] SHENG Zi-cheng，WANG Teng，ZHOU Gui-yao，et al(盛子城，王　腾，周桂耀，等). Acta Physica Sinica(物理学报)，2018，67(18)：184211.

[12] Zhang C，Jiang S Z，Huo Y Y，et al. Optics Express，2015，23(19)：24811.

[13] Parsons M，Drew R Ekman，Timothy W. Analyst，2009，134(3)：478.

[14] Pham T B，Hoang T H C，Pham V H，et al. Scientific Reports，2019，9(1)：238.

[15] Celik M，Altuntas S，Buyukserin F. Sensors and Actuators B：Chemical，2018，255：2871.

Preparation and Properties of Micro-Cavity Silver Modified Fiber SERS Probe

FU Xing-hu, WANG Zhen-xing, MA Shuang-yu, ZHAO Fei, LU Xin, FU Guang-wei, JIN Wa, BI Wei-hong
School of Information Science and Engineering, The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract In this paper, a silver modified micro-cavity fiber surface-enhanced Raman scattering (SERS) probe was proposed. Using Rhodamine 6G (R6G) solution as the probe molecule, the wet detection method was used to place the fiber SERS probe directly into R6G, and the far-end experimental performance of the prepared fiber SERS probe was studied. A micro-cavity fiber structure was fabricated by etching of hydrofluoric acid (HF). By controlling HF's etching time, a series of fiber structures with different etching times and different micro-cavity lengths were obtained. The effect of the length of the micro-cavity on the fiber SERS probe's performance was studied experimentally. The R6G with a 10^{-3} mol · L^{-1} concentration was used as the probe molecule. The mixing of the nano silver sol and the R6G was continuously optimized, and the structure of bare fiber micro-cavity was used for Raman detection of the mixed solution. It was found that the Raman signal was highest when the mixed order and the ratio of the mixed solution were the equal volumes of nano silver sol and R6G solution. The obtained mixed solution was used to find the -fiber micro-cavity structure parameters when the Raman signal enhancement effect was the highest. The experimental results showed that under the same experimental conditions, when the fiber's etching time was 5 minutes, the fiber micro-cavity structure had the best Raman signal enhancement effect. The average length of micro-cavities observed under the microscope for multiple sets of fiber was about 81 μm. For the obtained fiber micro-cavity structure, a series of silver nanofilm/multi-mode fiber (Ag/MMF) composite materials were fabricated by the magnetron sputtering technology with a controllable preparation process. When the magnetron sputtering time was 10 minutes, the fiber SERS probe (Ag/MMF-10) was obtained. In the experiment, deionized water was used to prepare different concentrations of R6G solutions. Using different concentrations of R6G as probe molecules, the remote detection limit (LOD) of the Ag/MMF-10 was as low as 10^{-7} mol · L^{-1}. The detection of Raman signal reproducibility of Ag/MMF-10 showed that the relative standard deviation (RSD) of each characteristic peak was less than 10%. Simultaneously, the analytical enhancement factor (AEF) of Ag/MMF-10 to R6G with 10^{-6} mol · L^{-1} concentration can be as high as 2.64×10^{6}. The experimental results showed that the Ag/MMF-10 had high sensitivity and good reproducibility. Therefore, the fiber SERS probe may have potential application value in trace detection, such as biomedical detection, chemical analysis of pesticide residues.

Keywords Fiber optics; Fiber probes; Surface enhanced Raman scattering; Magnetron sputtering; Rhodamine 6G

(Received Jun. 28, 2020; accepted Oct. 26, 2020)