

激光诱导金纳米棒图案化光纤 SERS 探针

王力, 高士芳, 孟路平, 尚亮, 史萌*, 刘广强

山东省激光偏光技术重点实验室, 曲阜师范大学, 山东 曲阜 273165

摘要 研究了激光诱导沉积制备光纤表面增强拉曼散射(SERS)探针, 并对探针的 SERS 性能进行检测。探讨光纤探针制备过程中金纳米棒溶液的浓度对探针灵敏度的影响。结果表明, 将不同浓度的金纳米棒溶液进行激光诱导, 在光纤端面会形成金纳米棒团簇和分散两种纳米结构。金纳米棒溶液的浓度、激光功率、诱导时间等因素都会对诱导沉积图案产生影响。实验利用功率为 5 mW 的激光进行诱导, 在 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} 和 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液中, 经 5 min 沉积, 制备出不同图案的光纤 SERS 探针。采用晶种法合成金纳米棒, 用透射电子显微镜(TEM)观察金纳米棒形貌, 并根据 TEM 图像分析计算了合成金纳米棒的长径比约为 3.8。用扫描电子显微镜(SEM)观察金纳米棒的形貌以及激光诱导沉积后的纤维修饰端形貌, $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液进行激光诱导, 金纳米棒在光纤端面分布较为分散, 而 1.5×10^{-9} 和 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液进行激光诱导, 光纤端面都有大量的金纳米棒聚集成团。以 4-氨基苯硫酚(4-ATP)为样品分子, 通过拉曼光谱对光纤探针的 SERS 性能进行检测; 为了方便比较, 选取了拉曼频移 $1\ 079.972 \text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼强度作图, 结果表明, 金纳米棒浓度为 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 经激光诱导制备出的光纤探针性能较好。采用时域有限差分法(FDTD)模拟形成的图案的热点分布, 进而解释了金纳米棒浓度为 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备的光纤探针性能较好的原因。为了检验光纤探针的重复性, 将测试 SERS 光谱后的光纤浸入无水乙醇中 24 小时, 使 4-ATP 充分溶解在酒精中, 15 天后, 再次检测光纤探针的 SERS 检测性能, 得到与之前检测同样的光谱图, 证明得到的光纤 SERS 探针具有较强的可重复利用性。激光诱导制备光纤探针具有操作简单、成本低廉、探针制备时间短等优点, 能够实现高灵敏度光纤 SERS 探针的重复、批量制备。

关键词 金纳米棒; 激光诱导; FDTD; 光纤探针

中图分类号: O43 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3454-07

引言

表面增强拉曼散射(SERS)是一种非常灵敏的分子检测工具, 具有样品预处理简单、检测时间短和指纹光谱特征显著等优点^[1-2]。目前, SERS 技术已经广泛应用于食品安全、化学、生物和环境科学等各个领域。最近的研究表明, 将 SERS 效应与光纤的光波导效应相结合的光纤 SERS 探针, 能够同时实现原位和远程检测以及良好的检测再现性^[3]。光纤 SERS 探针通常是通过在石英光纤表面制造贵金属纳米粒子或纳米结构而形成的。已经开发了各种纳米制造技术来制备光纤 SERS 探针, 包括电化学沉积法^[4]、化学修饰和固

定^[5]、纳米光刻^[6]和激光诱导法^[7]等。然而, 由于石英光纤的圆柱表面和惰性化学性质, 在光纤表面形成的大多数 SERS 活性贵金属结构具有相对低的 SERS 增强因子, 限制了光纤探针的 SERS 检测灵敏度^[8]。在石英光纤表面制备具有大的 SERS 效应的贵金属纳米结构仍然是一个巨大的挑战, 对于提高光纤探针的 SERS 灵敏度至关重要。

采用在溶液中激光诱导的方法, 在光纤端面上制备贵金属纳米粒子结构。该方法具有成本低、操作简单、能够实现自动的制备光纤 SERS 探针等显著优点。本工作主要研究了经激光诱导金纳米棒溶液制备光纤探针过程中的金纳米棒溶液浓度问题, 试图寻求一种较为合适的金纳米棒溶液浓度。

收稿日期: 2021-09-10, 修订日期: 2022-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872161), 山东省自然科学基金面上项目(ZR2020MA080)资助

作者简介: 王力, 1996 年生, 曲阜师范大学硕士研究生 e-mail: xinlian0409@163.com

* 通讯作者 e-mail: philipyes@163.com

1 实验部分

1.1 材料及设备

4-氨基苯硫酚(4-ATP)、氯金酸(HAuCl_4)、柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$)以及抗坏血酸(AA)均购自上海麦克林公司,实验用水为去离子水,4-ATP取用无水乙醇进行配液,所有使用的玻璃器皿都经过超声波清洗。

$1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的4-ATP作为测试SERS活性的样品分子。用于制备光纤探针的多模石英光纤纤芯和包层直径分别为62.5和125 μm 。光纤的修改端经过仔细的切割,使其垂直于轴。

SEM测试仪器是Sigma500热场发射扫描电镜;海洋光学的便携式拉曼光谱仪(QE Pro)被用于拉曼光谱测试。

1.2 金纳米棒溶液的制备

金纳米棒溶液采用晶种法^[9]制备,用预先熟化的由柠檬酸钠和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)包覆的金纳米粒子作为种子,将种子加入到金离子溶液中通过种子再生长得到金纳米棒。

1.3 光纤SERS探针的制备

采用激光诱导沉积法制备光纤SERS探针。

图1显示了在光纤芯上制备固定化纳米粒子的实验过程:

实验使用的光源是半导体激光器输出的激光,中心波长是785 nm,输出功率固定在5 mW。光纤的尾部被固定在光纤夹持器上,夹持器固定在X-Y-Z位移调节平台,可以通过调节位移平台微调光纤的位置。将远端(即修饰端)浸入反应溶液中,然后通过光纤芯将激光束引入溶液中。我们可以通过移除反应溶液来停止沉积过程。

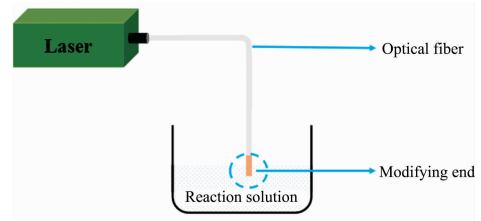


图1 诱导沉积过程的装置

Fig. 1 Apparatus for inducing the deposition process

为了研究不同浓度的金纳米棒溶液对光纤SERS探针灵敏度的影响,制作了以下探针:① 5 mW, 5 min, 未稀释的金纳米棒溶液② 5 mW, 5 min, 稀释1.5倍的金纳米棒溶液③ 5 mW, 5 min, 稀释2倍的金纳米棒溶液。

1.4 金纳米棒形态的观察

我们用扫描电子显微镜(SEM)和高分辨率透射电镜(TEM)观察金纳米棒的形貌。图2即金纳米棒的形貌图。

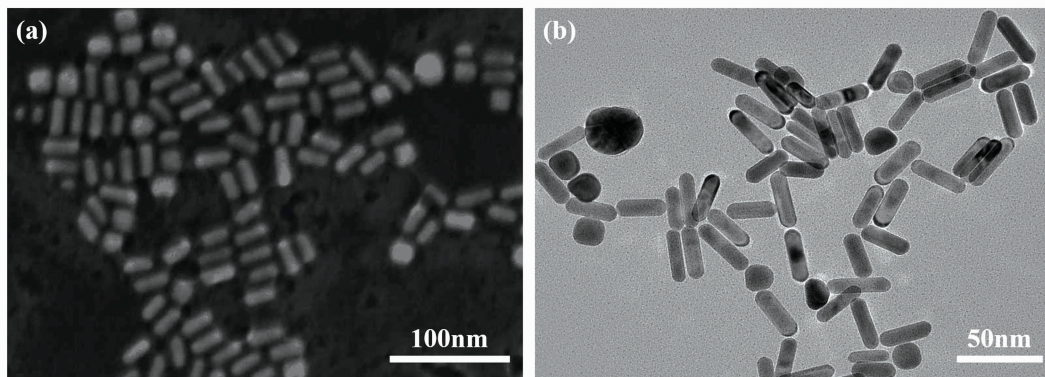


图2 金纳米棒的形貌图

(a): 金纳米棒的SEM图像; (b): 金纳米棒的TEM图像

Fig. 2 Morphologies of gold nanorods

(a): SEM image; (b): TEM image of

从SEM和TEM图像可以看出,制备的金纳米棒的长度较为均一,从TEM图中选取了20个金纳米棒,测量了其长度和直径,数据如图3所示,金纳米棒的长度为 (50 ± 5) nm,直径为 (13 ± 5) nm,金纳米棒的长径比约为3.8。

1.5 SERS光谱的探测

为了测试光纤SERS探针的性能,我们以4-氨基苯硫酚(4-ATP)为样品分子,利用海洋光学的便携式拉曼光谱仪检测它们的SERS光谱。图4是实验装置。检测前,将探针的修饰端浸入4-ATP溶液中约10 min,以使4-ATP分子被吸附到金纳米棒上。然后从溶液中取出探针,进行测量。

测试中,将从光谱仪标准光纤探头输出的785 nm激发

光,经准直耦合系统耦合至一段长40 cm的转接多模光纤(纤芯/包层直径:62.5 μm /125 μm)后,与制作的光纤探针熔接,光纤探针的长度均控制在15 cm。转接多模光纤的作用是用来控制对不同探针测试时所用激发光功率保持相同,而且容易的测试转接多模光纤的输出功率即激发光功率。光谱测量的积分时间为2 s以及平均扫描次数为2。

1.6 FDTD模拟

为了更好的解释SEM图像与SERS光谱检测结果,采用时域有限差分法(finite-difference time-domain, FDTD)计算单个金纳米棒以及两个金纳米棒的不同排列方式的近场电场分布。在所有的方向上采取完全匹配层(PML)边界条件。

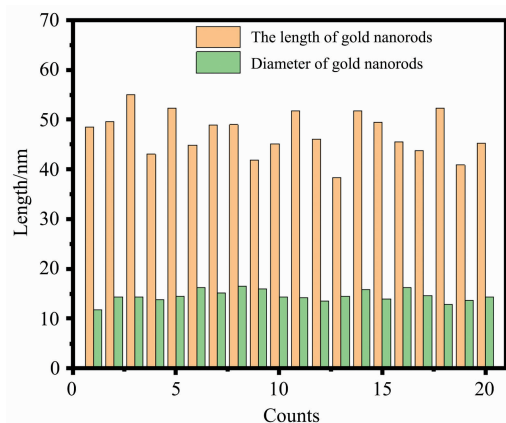


图 3 金纳米棒的长和直径

Fig. 3 Length and diameter of gold nanorods

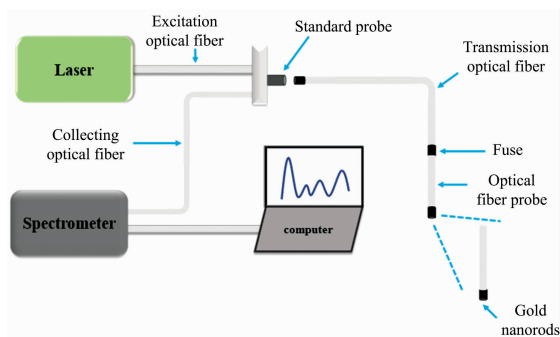


图 4 光纤探针的 SERS 测试实验装置

Fig. 4 SERS experimental device of fiber optic probe

单个金纳米棒被描述为直径 13 nm、长度为 50 nm 的圆形圆柱体。金的折射率是从 Palik 编写的《Handbook of Optical Constants of Solids》获得的。

2 结果与讨论

2.1 金纳米棒溶液的浓度

通过朗伯-比尔定律可以确定金纳米棒溶液的浓度^[10]。朗伯-比尔定律的主要内容可以表述为：被测物质溶液在一定浓度范围内对于一定波长的单色光的吸光度与溶液中被测物质的浓度和溶液层厚度的乘积成正比。数学表达式^[11]为

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cl \quad (1)$$

式(1)中, A 为吸光度; I_0 为入射光的强度; I_t 为透射光的强度; T 为透射比或透光度; c 为被测溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l 为溶液层的厚度, cm ; ϵ 为摩尔吸光系数。

实验中对于金纳米棒的光学性质表征采用 UV-Vis-NIR 分光光度计, 通常使用边长为 1 cm 的比色皿, 对于稀释的金纳米棒溶液的横向和纵向吸收峰的吸光度可以直接用分光光度计测定。所以确定浓度需要知道金纳米棒的摩尔吸光系数 ϵ 值。Murphy 等讨论了生长液中 AgNO_3 存在的情况下, Ag^+ 介导制备得到金纳米棒的摩尔消光系数。根据他们的方

法确定了金纳米棒的摩尔消光系数 ϵ 值, 计算了未稀释的金纳米棒溶液的浓度 $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此得出稀释 1.5 倍、2 倍的金纳米棒溶液的浓度分别是 1.0×10^{-9} 和 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 激光诱导

光镊(optical tweezer)对微粒的捕陷(optical trapping), 是由 Ashkin 等在 1986 年实验观察到的。他们利用单束聚焦激光, 使粒径为 25 nm~10 μm 的电介质微粒在水溶液中被固定。后来, Furukawa 等利用光镊实现了 0.5~3 μm 的金颗粒的控制。由光镊对金属颗粒控制的研究工作^[12]可知, 在一定的梯度光场作用下, 当颗粒粒径小于某特定值时, 颗粒受到的梯度力将大于它所受的散射力及吸收力, 可实现颗粒在梯度光场中的捕陷。

通过激光诱导法在光纤端面形成金纳米棒结构的过程如图 5 所示。

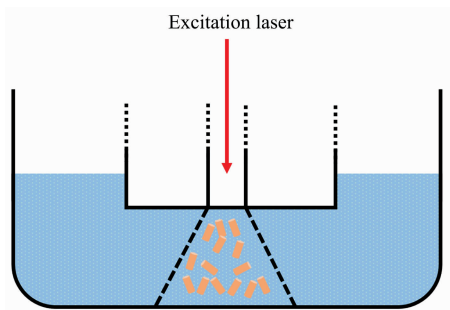


图 5 激光诱导过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of laser induction process

从光纤远端出射的发射激光光束形成光场梯度, 而溶液中的金纳米棒在光场梯度力的作用下, 向激光光场较强的光纤端面纤芯区域运动, 最终在光纤端面形成金纳米棒结构。

2.3 光纤探针端面的 SEM 测试

从 SEM 图像可以看出, $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液进行激光诱导, 金纳米棒在光纤端面分布较为分散, 而 1.5×10^{-9} 和 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液进行激光诱导, 光纤端面都有大量的金纳米棒聚集成团。而且容易发现, 金纳米棒主要沉积在纤芯附近区域。仔细观察(e)和(f)的放大图(g)和(h), 可以发现, (g)中堆积的金纳米棒多数呈现肩并肩排列, (h)中金纳米棒为单个金纳米棒或者两个金纳米棒以一定的角度排列。

2.4 SERS 性能检测

采用图 4 的 SERS 测试装置来检测光纤探针的 SERS 性能, 测试结果如图 7 所示。图 7 显示了制作的探针的 SERS 光谱, 为扣除位于标准探头后的两段光纤本身产生的光纤拉曼噪声(玻璃光纤的拉曼频移一般为 433.33 cm^{-1} , 与 4-ATP 分子的拉曼频移峰相近)^[13]。图 7 中给出的光谱均通过将有无样品分子测得的光谱相减的方法进行了背景校正^[14]。

从图 7(a)可以看出这 3 种光纤 SERS 探针都能测到两个特征峰, 1079 和 1589 cm^{-1} , 这两个拉曼谱峰恰好也都是 4-ATP 的拉曼频移峰^[15]。因此, 采用激光诱导金纳米棒制备的光纤 SERS 探针可以有效的检测浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

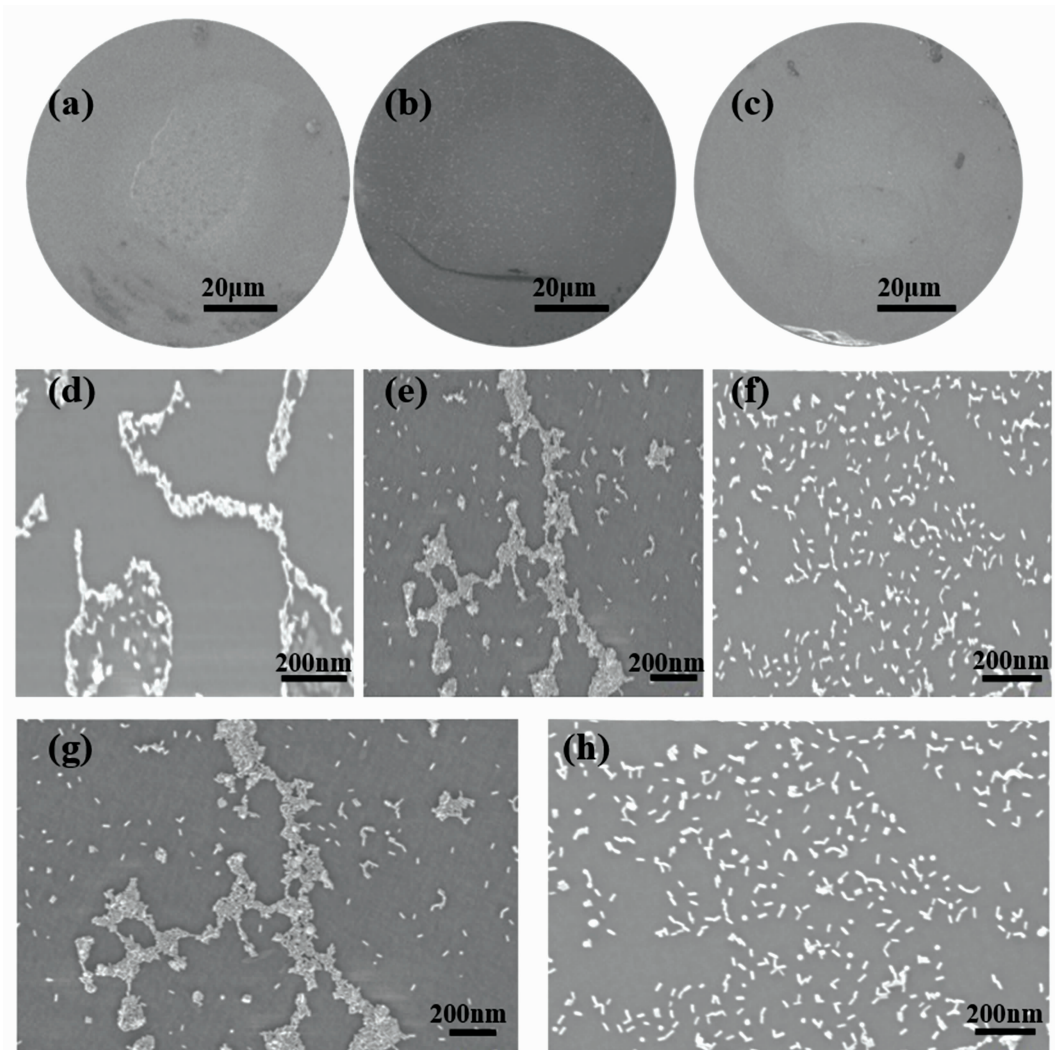


图 6 激光诱导制备的光纤探针端面的 SEM 图像

(a), (b), (c) 分别为 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} 和 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液诱导的光纤端面图; (d), (e), (f) 分别为上图相对应的光纤端面的细节图; (g) 是 (e) 的放大 SEM 图像, (h) 是 (f) 的放大 SEM 图像; (a), (b), (c) 图比例尺是 $20 \mu\text{m}$; (d), (e), (f), (g), (h) 图比例尺是 200 nm

Fig. 6 SEM image of the end surfaces of laser induced fiber probes

(a), (b) and (c): The end surfaces of laser fiber fabricated by laser induction in gold nanorod solutions with concentrations of 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} , $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively; (d), (e) and (f): The details of (a), (b) and (c) respectively; (g): The enlarged SEM image of (e); (h): The enlarged SEM image of (f)

的 4-ATP 分子的 SERS 信号。

为了更好的比较探针 SERS 性能, 选取图 7(a) 拉曼频移 $1\ 079.972 \text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼强度作图进行比较, 结果如图 8 所示。从图中可以看出, $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液在光纤端面上激光诱导沉积后所测得的 SERS 光谱强度大约为 $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液在光纤端面上激光诱导沉积后所测得的 SERS 光谱强度的 2 倍。

由此可以得到, $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液诱导制备的 SERS 探针灵敏度比较好。

2.5 理论分析

结合 SEM 图像和 SERS 光谱, 得出 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液诱导制备的 SERS 探针灵敏度比较好。

从 SEM 图像可以看出, $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液经激光诱导后, 金纳米棒仅分布在纤芯附近, 而且从局部 SEM 图像来看, 金纳米棒形成的结构是团簇的, 但整体纳米棒间隙比较大且相比于其他两个浓度的金纳米棒溶液经激光诱导后, 沉积在光纤端面上的金纳米棒的数量明显较少。

$1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液经激光诱导后, 在光纤端面分布范围变大了许多, 而且从局部 SEM 放大图像看, 堆积金纳米棒呈肩并肩排列。如图 9 所示, 用 FDTD 模拟了肩并肩排列的金纳米棒的近场电场分布以及单个金纳米棒的近场电场分布。

从图 9 的电场强度分布模拟结果可以看到, 单个金纳米棒的电场强度要高于任意方向肩并肩排列的两个金纳米棒,

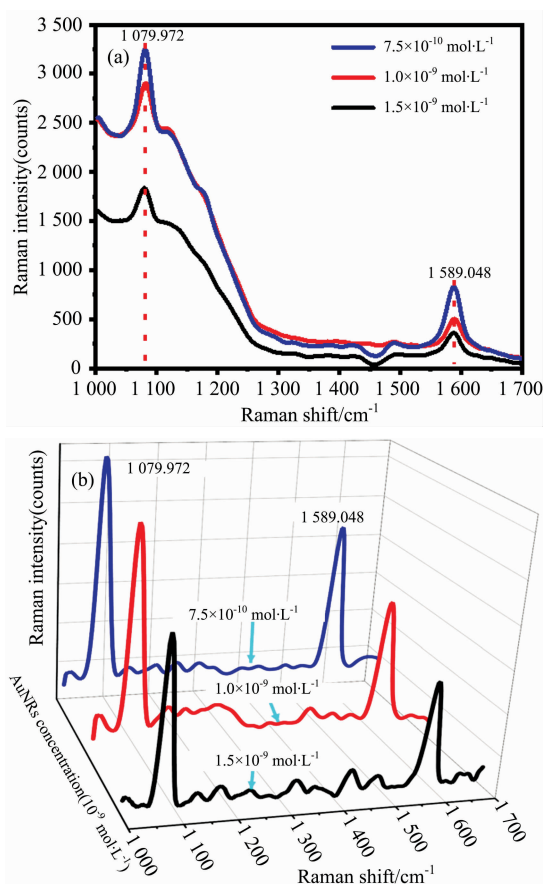


图 7 (a) 用 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} 和 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液在光纤上激光诱导沉积后所测得的 4-ATP SERS 光谱; (b) 是对应浓度 SERS 光谱的去基线处理后的光谱图

4-ATP 的浓度是 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 7 (a) SERS spectra measured using the optical fiber probes fabricated by laser induced deposition in the gold nanovods solutions with the concentrations of 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} and $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) SERS spectra after baseline removal

The concentration of 4-ATP is $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

但两个金纳米棒以一定的角度排列, 则电场强度最强。由此, $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液诱导制备的 SERS 探针灵敏度比较好, 主要是金纳米棒在光纤端面形成的单分散结构以及呈一定的角度排列。

2.6 重复性检测

为了检验光纤的重复性, 将测试完 SERS 光谱后的光纤浸入无水乙醇中 24 h, 使 4-ATP 充分溶解在酒精中, 15 d 后, 重复之前的 SERS 检测步骤, 得到了与图 7 相同的 SERS 光谱, 拉曼光谱图如图 10 所示, 证明得到的光纤 SERS 探针具有一段相当长时间的可重复利用性。

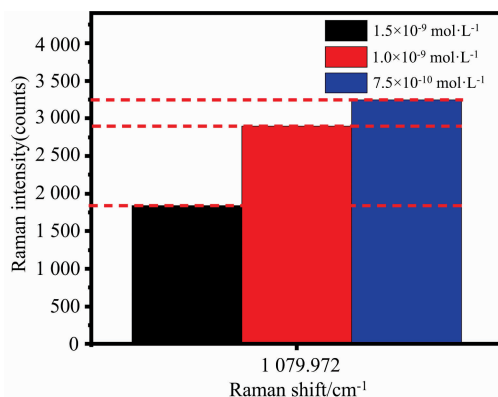


图 8 用 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} 和 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液在光纤上激光诱导沉积制备的探针测得的 1079.971 cm^{-1} 处的 SERS 光谱强度

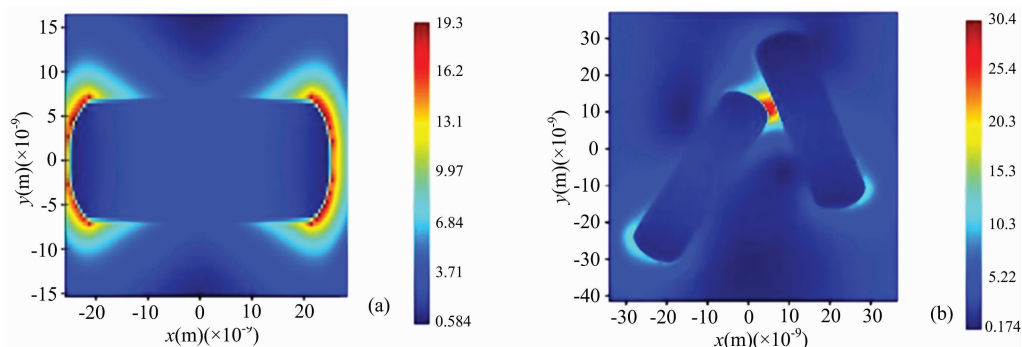
用于标记不同浓度的颜色和图 7 相同

Fig. 8 SERS intensity of peak at 1079.971 cm^{-1} using the probes fabricated in the gold nanorods solutions with concentrations of 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} and $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Colours corresponding to various concentration are the same as in Fig. 7

3 结 论

通过激光诱导的方式, 制备了光纤 SERS 探针, 并对制备的探针性能进行了测试。结果表明, 不同浓度的金纳米棒



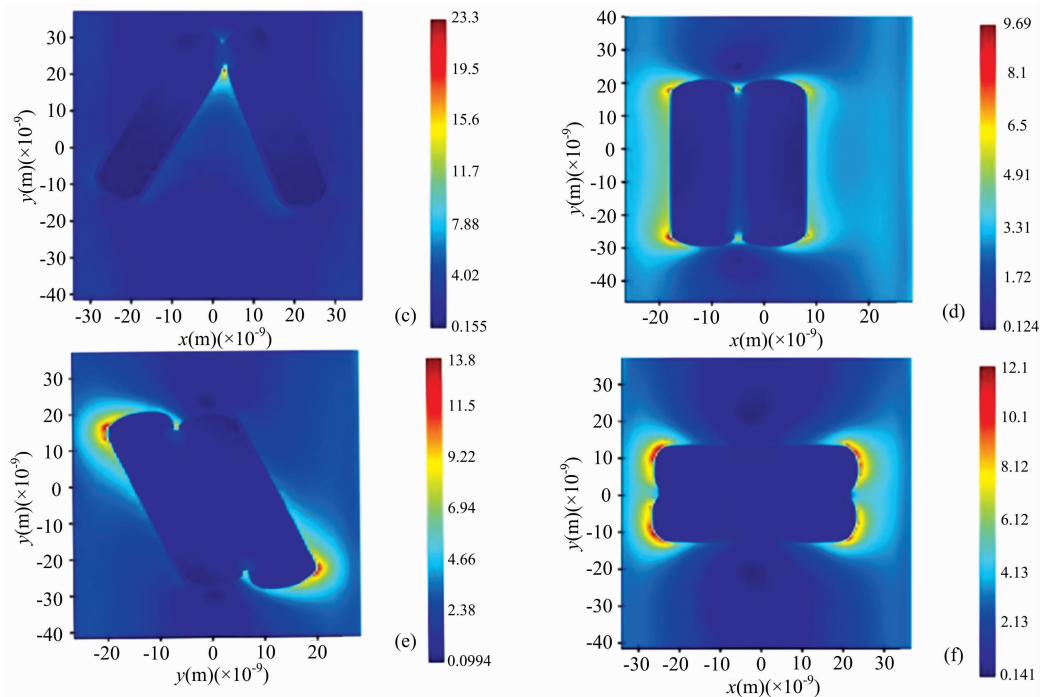


图 9 (a)是单个金纳米棒的电场强度分布, (b), (c)是两个金纳米棒以任一角度排列的电场强度分布, (d), (e), (f)是两个肩并肩金纳米棒的电场强度分布

Fig. 9 (a) The electric field intensity distribution of a single gold nanorod; (b) and (c) The electric field intensity distributions of two gold nanorods arranged at any Angle; (d), (e) and (f) The electric field intensity distributions of two gold nanorods side by side

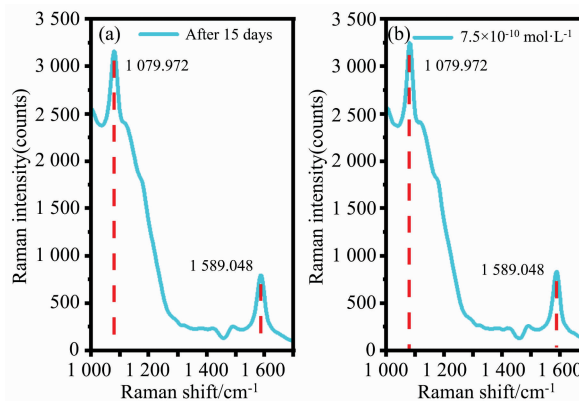


图 10 (a)间隔 15 d 后浓度为 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金纳米棒溶液中制备的光纤 SERS 探针测试 4-ATP 的拉曼光谱图; (b) $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金纳米棒溶液中制备的光纤 SERS 探针测试 4-ATP 的拉曼光谱图

Fig. 10 (a) Raman spectrum of 4-ATP measured again by optical fiber SERS probe prepared in gold nanorod solution with concentration of $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ after 15 days; (b) Raman spectrum of 4-ATP measured by SERS probe prepared in $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gold nanorod solution

经激光诱导可以在光纤端面形成团簇和分散两种纳米结构, 通过 SERS 性能检测, 证明浓度为 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金纳米棒溶液诱导制备的探针性能较好。并且通过 FDTD 模拟金纳米棒的近场电场分布解释了 $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金

纳米棒溶液诱导制备的 SERS 探针灵敏度比较好的原因。激光诱导法可以在 5 min 内制备出光纤 SERS 探针, 并且探针可能在液相原位检测领域有重要应用, 如食品安全、环境科学和生物传感。

References

- [1] Farrell M E, Strobbia P, Pellegrino P M, et al. *Appl. Opt.*, 2017, 56: B198.
- [2] Zong C, Xu M, Xu L J, et al. *Chem. Rev.*, 2018, 118: 4946.
- [3] Hutter T, Elliott S R, Mahajan S. *Opt. Express*, 2018, 26(12): 15539.
- [4] Dang Jie, Li Wei, Zhang Jue. *Optical Materials*, 2019, 98: 109424.
- [5] Huang Z L, Lei X, Liu Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(31): 17247.
- [6] Cui Jianlei, Yang Lijun, Xie Hui, et al. *Integrated Ferroelectrics*, 2016, 169(1): 124.
- [7] Zhou Fei, Liu Ye, Wang Hongcheng, et al. *Opt. Express*, 2020, 28(5): 6648.
- [8] Wang C, Zeng L H, Li Z, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(8): 1040.
- [9] Zhang Xing, Tran N, Egan T, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125: 13350.
- [10] Zhang Kai, Huang Siyu, Lu Houbing, et al. *Optics*, 2020, 209: 164608.
- [11] Herzog B, Schultheiss A, Giesinger J. *Photochemistry and Photobiology*, 2018, 94(2): 384.
- [12] Liu Jing, Li Zhiyuan. *Micromachines*, 2018, 9(5): 232.
- [13] FAN Qun-fang, LIU Ye, CAO Jie, et al(范群芳, 刘 晔, 曹 杰, 等). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2014, 41(3): 206.
- [14] WANG Ya-xuan, TAN Feng, XIN Yuan-ming, et al(王亚轩, 谭 峰, 辛元明, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2021, 41(2): 565.
- [15] Chen Juhong, Pang Shintaro, He Lili, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 726.

Au-Nanorod Patterned Optical Fiber SERS Probes Fabricated by Laser-Induction

WANG Li, GAO Shi-fang, MENG Lu-ping, SHANG Liang, SHI Meng*, LIU Guang-qiang

Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Polarization Technology, Qufu Normal University, Qufu 273165, China

Abstract In this paper, the preparation of an optical fiber surface-enhanced Raman scattering (SERS) probe by laser-induced deposition was studied, and the SERS performance of the probe was tested. The effect of the concentration of gold nanorod solution on the sensitivity of the optical fiber probe was discussed. The results show that two kinds of nanostructures—gold nanorod clusters and gold nanorod dispersion can be formed on the optical fiber facet by laser induction of gold nanorods with different concentrations. The induced deposition pattern is affected by the factors such as the concentration of gold nanorod solution, laser power and induction time. Induced by a laser with a power of 5 mw, SERS probes with different patterns were prepared in 1.5×10^{-9} , 1.0×10^{-9} and 7.5×10^{-10} mol \cdot L $^{-1}$ gold nanorods solution after 5 min deposition. Synthesized by the crystal seed method, the morphology of gold nanorods was observed by transmission electron microscope (TEM). Moreover, the length-to-diameter ratio of the synthesized gold nanorods was about 3.8 according to TEM image analysis. The morphology of gold nanorods and fiber-modified ends after laser-induced deposition was observed with a scanning electron microscope (SEM). The distribution of gold nanorods on the fiber end surface was relatively dispersed in 7.5×10^{-10} mol \cdot L $^{-1}$ gold nanorod solution by laser induction, while induced by laser in 1.5×10^{-9} and 1.0×10^{-9} mol \cdot L $^{-1}$ gold nanorods solution, a large number of gold nanorods clustered at the end of the optical fiber. It is taking 4-Aminothiophenol (4-ATP) as the sample molecule, and the SERS performance of the optical fiber probe was detected by Raman spectrometer. In order to facilitate comparison, the Raman intensity at the Raman shift of 1 079. 972 cm $^{-1}$ was selected for mapping. The results showed that the laser-induced fiber probe performs better at a gold nanorod concentration of 7.5×10^{-10} mol \cdot L $^{-1}$. The pattern's hot spot distribution was simulated by the FDTD (finite-difference time-domain) method, which further explained the better performance of the laser induced fiber probe prepared at the concentration of 7.5×10^{-10} mol \cdot L $^{-1}$ gold nanorods. To test the repeatability of the fiber probe, after the SERS spectrum was tested, the fiber was immersed in anhydrous ethanol for 24 hours to make 4-ATP fully dissolved in alcohol. 15 days later, the SERS detection performance of optical fiber probes was detected again, and the same spectrogram was obtained as that detected before, which proved that the obtained optical fiber SERS probes had strong reusability. The laser-induced preparation of fiber probes can realize the repeated and batch preparation of SERS probes with high sensitivity with simple operation, low cost, short preparation time and so on.

Keywords Gold nanorods; Laser induction; FDTD; Fiber probe

* Corresponding author

(Received Sep. 10, 2021; accepted Apr. 2, 2022)