

纳米银溶胶和微腔型光纤 SERS 基底的制备及其性能比较

付兴虎¹, 王振兴¹, 李佳轩¹, 马双玉¹, 付广伟¹, 金娃¹, 毕卫红¹, 董艳华²

1. 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

2. 特种光纤与光接入网省部共建重点实验室, 上海大学, 上海 200444

摘要 通过化学法制备了纳米银溶胶基底和微腔型光纤表面增强拉曼散射(SERS)基底, 其中光纤 SERS 基底的微腔结构是通过氢氟酸(HF)腐蚀得到的。实验采用湿法检测, 首先将纳米银溶胶基底与罗丹明 6G (R6G)混合, 找到增强效果最强时的裸光纤微腔结构, 在此结构的基础上采用溶胶自组合法制备银纳米颗粒包覆的光纤 SERS 基底, 通过控制自组装时间制备不同光纤 SERS 基底(Ag/光纤- x , 其中 x 为自组装时间, 分别为 10, 20, 30, 40, 50 和 60 min)。以 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 为探针分子, 对 Ag/光纤- x 基底进行初筛, 得到增强效果最强的 Ag/光纤-30 基底。通过检测不同浓度的 R6G 溶液, 对纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底的 SERS 性能进行研究。实验结果表明, 在相同的实验条件下, 纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底对 R6G 的检测限(LOD)分别为 10^{-6} 和 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 1362 cm^{-1} 拉曼位移处对两种基底的拉曼强度和浓度进行对数转换拟合, Ag/光纤-30 基底的拟合优度 R^2 达 0.975 3, 远高于纳米银溶胶基底; 拉曼信号的再现性检测结果表明, 两种基底在各个特征峰处的 RSD 值均在合理范围内, 但 Ag/光纤-30 基底的 RSD 值范围更小, 范围最大值仅为 10.94%; 两种基底的稳定性测试结果表明, 纳米银溶胶基底 35 d 后, 在 1362 cm^{-1} 位置处的综合拉曼强度下降了 45.90%, 而 Ag/光纤-30 基底 35 d 后, 综合拉曼强度仅下降了 17.58%, 说明 Ag/光纤-30 基底具有长期稳定性。同时, 对两种基底增强因子(REF)进行计算, 对浓度为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 溶液, 纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底的 REF 数值分别为 3.49×10^6 和 2.14×10^7 , 说明对于同一浓度的 R6G 溶液, Ag/光纤-30 基底具有更强的增强效果, 且比纳米银溶胶基底高出一个数量级。通过对比两种基底的 SERS 性能, 表明 Ag/光纤-30 基底具有更高的灵敏度、更好的再现性以及长期稳定性。因此, 基于银纳米颗粒包覆的光纤 SERS 基底在农残化学分析、生物医学检测等痕量检测方面有潜在的应用价值。

关键词 表面增强拉曼散射; 纳米银溶胶; 光纤; 溶胶自组法; 罗丹明 6G

中图分类号: TN247 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0470-08

引言

表面增强拉曼散射(SERS)是传统普通拉曼光谱的进一步扩展, 是一种强大的光谱分析技术^[1]。自 1974 年 Fleischmann 等^[2]通过电化学法氧化还原粗糙化的银电极时首次发现 SERS 现象后, Duyne 等^[3]于 1977 年对 SERS 进一步研究以来, SERS 技术在基础和实际应用中引起了全世界广泛关注^[4]。由于 SERS 光谱具有“指纹”光谱特性, 能够反映出探针分子的结构信息, 并且对其拉曼信号有惊人的放大作用, 因此 SERS 已经发展为无损检测和化学、生物光谱分析的强有力工具^[5]。通常, 这种惊人的拉曼信号放大作用归因

于 SERS 增强机制中的电磁增强(EM)和化学增强(CM)。EM 机制增强主要归因于局域表面等离子体共振效应, 即在贵金属纳米结构上吸收的导电电子被入射光激发时, 这些电子的集体激发效应在合适的贵金属纳米结构间隙处会被明显增强^[6]。而 CM 机制是基于探针分子与贵金属纳米结构之间的动态电荷转移效应引起的^[7]。目前研究者们普遍认为 SERS 的增强机制是电磁增强和化学增强共同作用的结果。

随着纳米材料的发展, 具有特异等离子体结构的贵金属 SERS 基底不断地被制备并在探针分子的痕量检测中实现了高灵敏度。Shi 等^[8]采用磁控溅射技术制备了 Ag 纳米膜/蝴蝶翼 SERS 基底, 以结晶紫表征基底的 SERS 性能, 并对乙酰丙酮进行痕量检测。Muhammad 等^[9]制备了一种由 SiO_2

收稿日期: 2021-01-16, 修订日期: 2021-02-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(61675176), 上海市科委重点实验室项目(SKLSFO2020-02)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

@Au 核/壳纳米颗粒组成的 SERS 基底，并成功检测到鸡蛋卵膜上氟虫腈残留。Xu 等^[10]通过物理气相沉积法在天然玫瑰花瓣表面修饰了一层银纳米颗粒，R6G 的 LOD 低至 10^{-9} mol · L⁻¹，天然玫瑰花瓣的 SERS 增强因子高达 10^8 。虽然这些 SERS 基底均具有高灵敏度，但却无法远程检测。随着光纤传感技术在各方面的普及应用，研究人员开始将光纤传感技术与 SERS 技术相融合，制备了可远程检测的光纤 SERS 活性基底传感器。由于光纤的种类不同以及 SERS 活性基底的制备方法各异，导致光纤 SERS 活性基底传感器多种多样。Cao 等^[11]提出了一种双锥形光纤探针，通过激光诱导化学沉积法 (LICDM) 在锥表面沉积银纳米颗粒，以 4-氨基硫酚 (4-ATP) 为探针分子，并在 4-ATP 溶液中加入银纳米颗粒，双锥形光纤 SERS 基底对 4-ATP 的 LOD 低至 10^{-10} mol · L⁻¹。Xu 等^[12]通过飞秒烧蚀光纤制备了高灵敏度的锥形光纤 SERS 探针，使用 LICDM 在锥形光纤上生长银纳米颗粒，可以检测到 10^{-9} mol · L⁻¹ 的 R6G。虽然这种探针基底具有高灵敏度，但是还需在锥形角度方面进行优化。

因此，本工作采用溶胶自组装法制备了微腔型光纤 SERS 基底，通过对银溶胶离心处理，进一步缩短了银纳米颗粒的修饰时间，并与纳米银溶胶基底的性能进行对比分析。以 R6G 为探针分子，然后再通过对探针分子的各种性能进行表征，通过对比分析两种基底对 R6G 溶液的 SERS 性能，选择出性能较好的一种 SERS 基底。

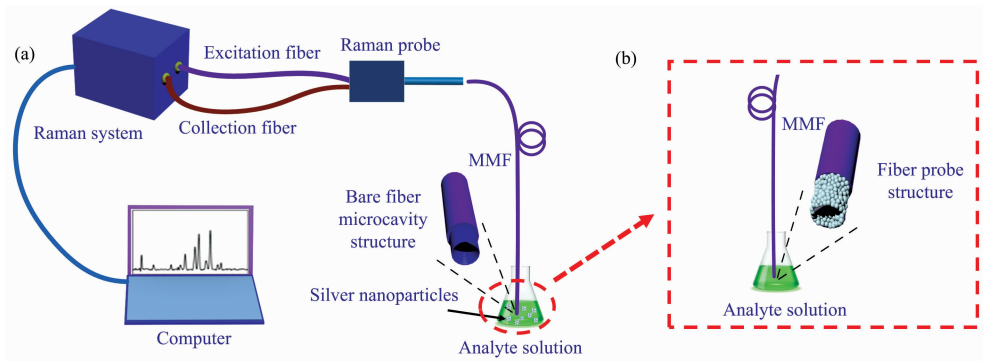


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

1.2 基底的制备

1.2.1 纳米银溶胶基底的制备与表征

采用经典的 Lee&Meisel 化学加热法制备纳米银溶胶基底，如图 2 所示为银溶胶稀释后在透射电镜下的 TEM 图像，可以看出银纳米颗粒的形貌及尺寸大小比较均匀，通过 Nano Measurer 软件计算银纳米颗粒的尺寸大多数在 50~60 nm 之间。

1.2.2 Ag/光纤-x 基底的制备与表征

用 HF 腐蚀光纤端面制备微腔型光纤结构，腐蚀过程中每间隔 1 min 将光纤取出并在显微镜下测量微腔长度的大小。如图 3(a)所示为光纤微腔长度随腐蚀时间的变化规律，插图 3(b)为腐蚀 5 min 时的光纤微腔结构。为方便溶胶自组装法制备光纤 SERS 基底过程中光纤微腔大小的选择，先采用所

1 实验部分

1.1 材料与仪器

渐变型多模光纤(包层直径 125 μm, 芯径 62.5 μm)购买于武汉长飞光纤光缆股份有限公司; 无水乙醇(99.7%), 过氧化氢(30%), 异丙醇(99.9%), 氨水(28%), 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(99%), R6G(98%), 浓硫酸(98%), HF(40%), 硝酸银(99.8%), 柠檬酸钠(99%), 均购买于北京伊诺凯科技有限公司; 所有溶液制备均使用去离子水(18.25 MΩ)。

本实验使用的仪器为必达泰克公司研制生产的型号为 BWS465-785S 的拉曼光谱仪。激光激发波长为 785 nm, 最大激发功率为 300 mW(100%); 积分时间范围为 60 ms~30 mins。不同基底的实验系统如图 1 所示, 标准拉曼光纤探头输出的光耦合至一段约 15 cm 长的光纤输入端, 检测端直接放入待测溶液中, 纳米银溶胶基底检测装置如图 1 所示, 不同的是光纤 SERS 基底检测装置由图 1 中 a 区域转换为 b 区域。为了防止探针分子的拉曼强度超过便携式拉曼光谱仪的阈值, 将拉曼光谱仪激光功率百分比设置为 80%, 积分时长设置为 5 000 ms, 每个样本采集 5 次光谱取均值后作为该样本光谱数据。

制备的纳米银溶胶与 10^{-3} mol · L⁻¹ 的 R6G 溶液等体积进行混合, 研究光纤微腔长度对 SERS 增强性能的影响。如图 3 (b)所示为腐蚀时间为 5 min 的光纤测得 R6G 混合溶液的拉曼光谱, 由于贵金属纳米颗粒在 SERS 中的高增强性, 在 1 184, 1 311, 1 362, 1 510, 1 575 和 1 651 cm⁻¹ 处, R6G 的拉曼特征峰与文献[13]相符。图 3(c)为上述混合溶液 1 362 cm⁻¹ 处综合拉曼强度随光纤腐蚀时间的变化图, 可以看出腐蚀时间为 5 min 时, R6G 的综合拉曼强度最强。此时微腔长度约为 80 μm。所以在溶胶自组装法制备光纤 SERS 基底时选用腐蚀时间为 5 min 的裸光纤微腔结构进行制备。

光纤 SERS 基底制备过程如图 4 所示。为了进一步减少银纳米颗粒的自组装时间, 自组装过程中采用的高浓度银溶胶是将制备的纳米银溶胶经高速离心处理并分离上清液后得到的。操作流程如下:

- (1) 光纤羟基化: 将裸光纤微腔结构在食人鱼溶液中浸泡 30 min 后取出, 用去离子水清洗两次;
- (2) 光纤氨基化: 将羟基化后的光纤放入 APTES 体系溶液中浸泡 120 min;
- (3) 干燥处理: 将氨基化后的光纤放入干燥箱中, 在 100

℃ 下干燥 30 min;

- (4) 银修饰: 将干燥后的光纤置于离心后的银溶胶中, 通过控制组装时间调控光纤上银纳米颗粒的生长量, 得到不同光纤 SERS 基底, 命名为 Ag/光纤- x , x 为组装时间, 分别为 10, 20, 30, 40, 50, 60 min。

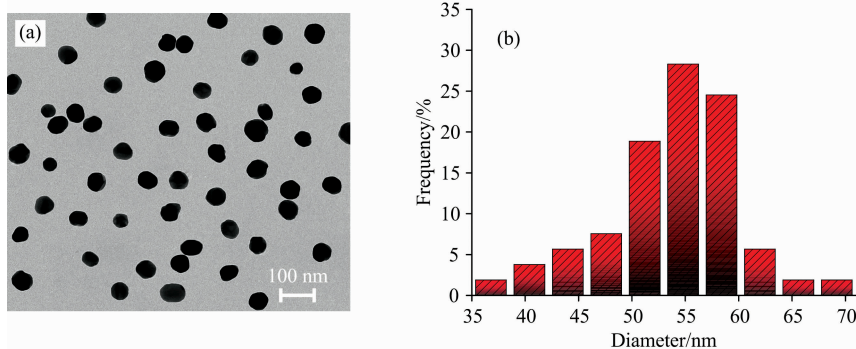


图 2 实验结果

(a): 银溶胶的 TEM 图像; (b): 银纳米颗粒的尺寸大小分布

Fig. 2 Experimental result

(a): TEM image of silver sol; (b): Size distribution of silver nanoparticles

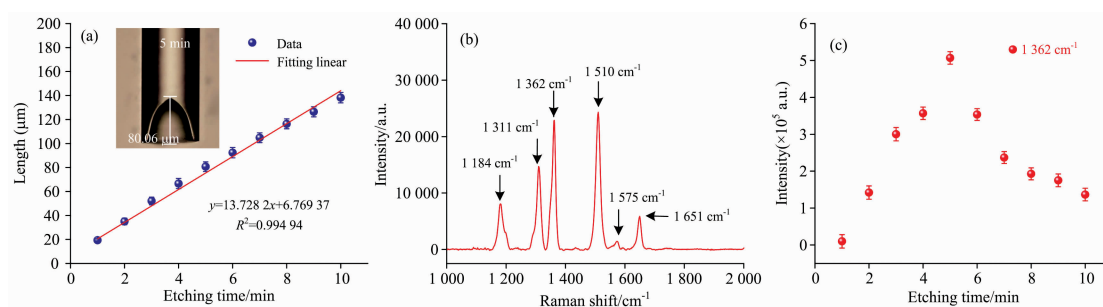


图 3 实验结果

(a): 光纤微腔长度随腐蚀时间的变化; (b): R6G 拉曼光谱; (c): 1 362 cm⁻¹ 位置处, 综合拉曼强度随光纤腐蚀时间的变化

Fig. 3 Experimental result

(a): The length of fiber microcavity varies with etching time; (b): Raman spectrum of R6G; (c): The composite Raman strength varies with etching time of fiber at 1 362 cm⁻¹

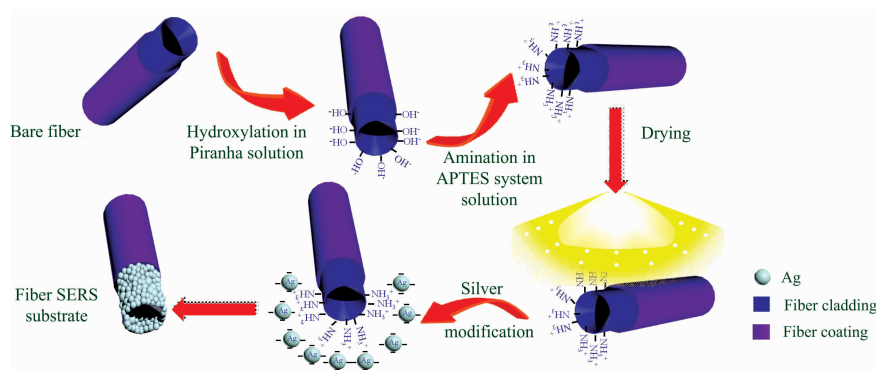


图 4 光纤 SERS 探针的溶胶自组装法的实验过程

Fig. 4 Experimental process of the sol self-assembly method of optical fiber SERS probe

图 5 所示为不同自组装时间下微腔型光纤 SERS 探针基底整体形貌的 SEM 图, 其中 a 区域为光纤微腔结构的内边缘

与外边缘之间的区域, b 区域为光纤微腔结构的腔内区域。

由图 5 可以看出, 随着自组装时间的增加, 附着在光纤

表面的银纳米颗粒越来越多。a 区域和 b 区域在最初自组装 10 和 20 min 时，光纤表面的银纳米颗粒吸附量较少且分散稀疏；当自组装时间进一步延长至 30 min 时，a 和 b 区域光纤表面呈现粒子间距较小的银纳米膜；当自组装时间延长至 40~60 min 时，随着银纳米颗粒的进一步增加，a 区域形成了一层具有一定间隙和厚度的银纳米膜状结构，b 区域基底表面开始不断堆积银纳米颗粒，纳米粒子之间紧密堆积形成

多层状态。银纳米颗粒过少或过多都会影响微腔型光纤 SERS 基底的 SERS 性能，当自组装时间短时，光纤微腔表面上的银纳米颗粒过少，纳米颗粒之间的间隙较大，表面缺乏热点，直接会影响其 SERS 增强效果；当自组装时间过长时，将会使微腔底部固化过厚的银纳米颗粒，纳米粒子过于紧密堆积会减少基底中的“热点”，且过厚的银纳米层也会影响光纤 SERS 探针的对 SERS 信号的接收^[14]。

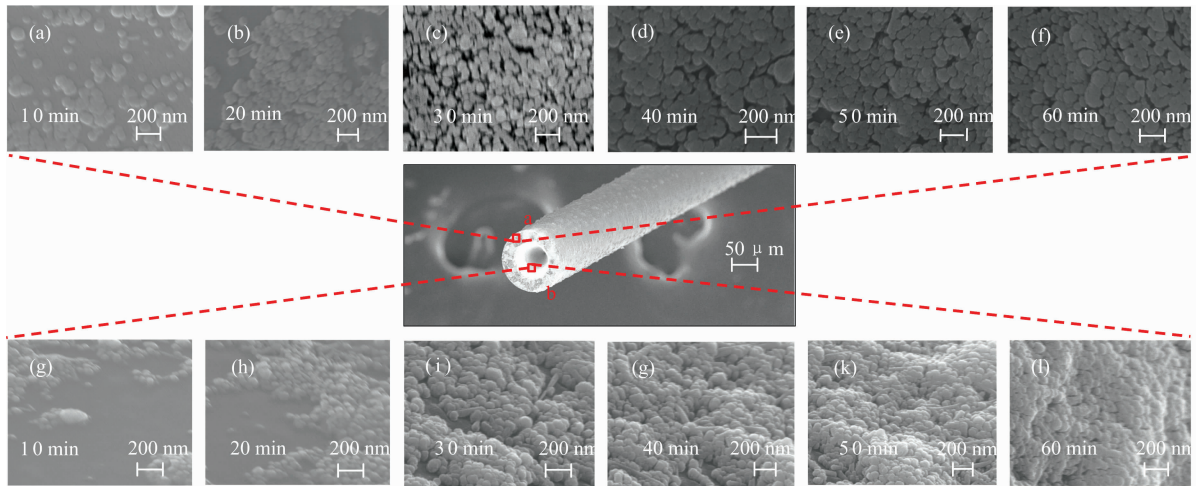


图 5 不同位置处 Ag/光纤-30 基底的 SEM 图像

(a)–(f): a 区域 10~60 min; (g)–(l): b 区域 10~60 min

Fig. 5 SEM image of Ag/fiber-30 substrate at different areas

(a)–(f): 10~60 minutes in area a; (g)–(l): 10~60 minutes in area b

2 结果与讨论

2.1 不同 SERS 基底的性能测试

以去离子水配制了浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 溶液。通过对 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 进行定量检测，研究不同 Ag/光纤-*x* 基底的拉曼增强能力。图 6(a) 为 R6G 在不同自组装时间的光纤 SERS 下的拉曼光谱图。为了更加清晰地

分辨不同基底的增强效果，将 1510 cm^{-1} 处的光谱放大，如图 6(b) 所示，当自组装时间为 30 min 时，拉曼增强效果最好。由图 5 可知，可能是 Ag/光纤-30 基底表面银纳米颗粒之间的微小间隙有利于局域表面等离子体共振效应的产生，进而形成“热点”，使拉曼增强效果进一步提升，所以选择 Ag/光纤-30 基底进行下一步的性能分析。

分别测试纳米银溶胶和 Ag/光纤-30 基底对 R6G 的灵敏度响应，结果如图 7 所示。

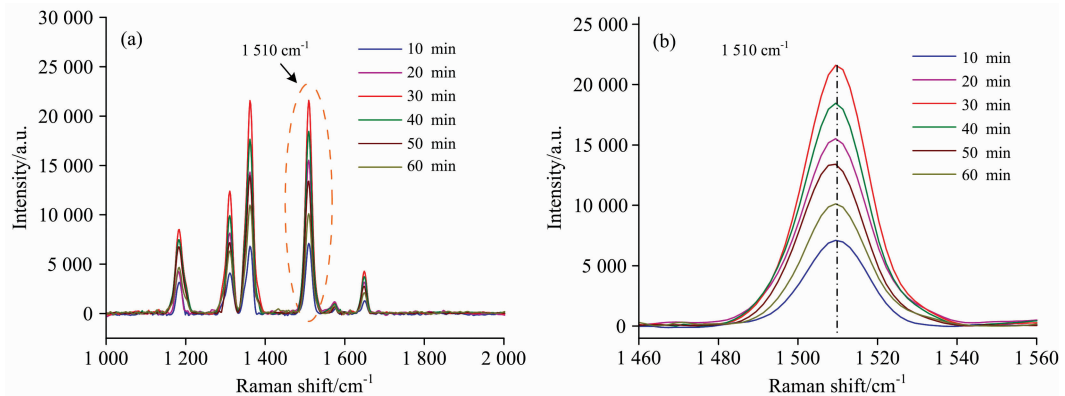


图 6 实验结果

(a): 不同自组装时间的光纤 SERS 基底检测 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 的拉曼光谱; (b): 在 1510 cm^{-1} 处，拉曼强度的放大结果

Fig. 6 Experimental results

(a): Raman spectra of $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ R6G detected using fiber SERS substrates with different self-assembly times;

(b): Enlarged figure of Raman intensity at 1510 cm^{-1}

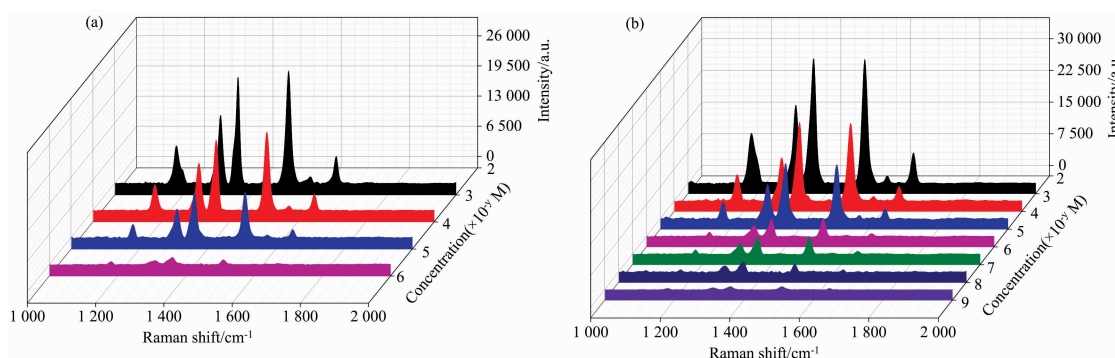


图 7 不同基底的灵敏度测试

(a): 纳米银溶胶基底; (b): Ag/光纤-30 基底

Fig. 7 Sensitivity test on different substrates

(a): Nano-silver sol substrate; (b): Ag/Fiber-30 substrate

从图 7 可以清晰地看出, 各个特征峰的拉曼强度随 R6G 浓度的降低而衰减。从图 7(a) 可知, 纳米银溶胶基底对 R6G 的 LOD 为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 图 7(b) 可以清晰地看出 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 在 1362 和 1510 cm^{-1} 处的拉曼特征峰, 说明 Ag/光纤-30 基底对 R6G 的 LOD 可低至 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相较于探针分子吸附在银溶胶中的银纳米颗粒上被裸光纤结构检测, 在 Ag/光纤-30 基底上, 银纳米颗粒的附着面积更大, 可以使探针分子更多的吸附在光纤 SERS 基底上, 从而提高 Ag/光纤-30 基底的灵敏度。

为了证明 Ag/光纤-30 基底的定量检测能力, 图 8 绘制

了不同基底 R6G 的拉曼强度与其浓度之间函数关系。可以看出, 各个特征峰的拉曼强度与 R6G 浓度之间并没有明显的函数关系。但当对两者同时取对数标度后, 如图 8(a) 和 (b) 插图所示为 1362 cm^{-1} 拉曼位移处 $\text{Log } C$ 和 $\text{Log } I$ 之间函数关系, 可以看出 $\text{Log } C$ 和 $\text{Log } I$ 之间存在一定的线性关系, 但纳米银溶胶基底并没有出现很好的线性关系。而 Ag/光纤-30 基底的 R^2 值高达 0.9753 , 说明在一定浓度范围内 Ag/光纤-30 基底对 R6G 具有一定的定量检测能力, 进一步证明了 Ag/光纤-30 基底在未知浓度的 R6G 溶液中具有很强的应用前景。

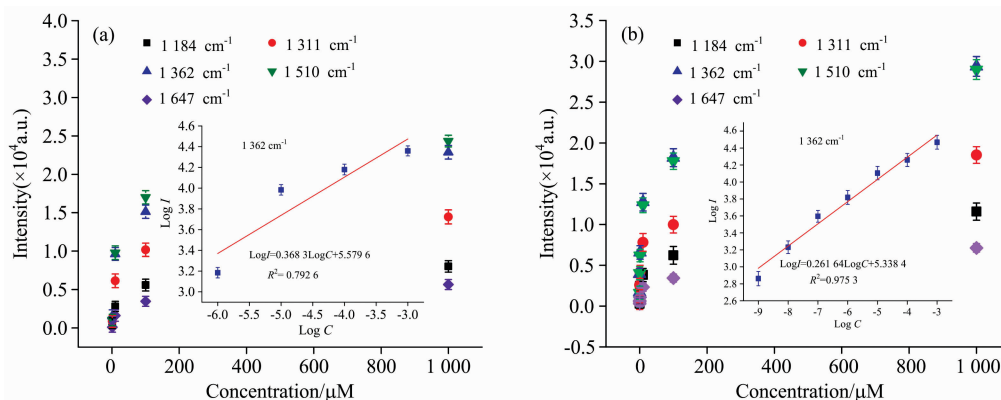


图 8 拉曼强度与 R6G 浓度之间的函数关系

(a): 纳米银溶胶基底; (b): Ag/光纤-30 基底(所有的误差线都是基于 5 次独立测量得出的)

Fig. 8 Relationship between Raman intensity and R6G concentration

(a): Nano-silver sol substrate;

(b) Ag/Fiber-30 substrate (all the error bars were calculated based on five independent measurements)

一个高性能的 SERS 基底除了具有高灵敏度以外, 良好的拉曼信号再现性也是 SERS 基底的重要参数。分别取 50 个由银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底与浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 溶液进行测试, 从各自得到的 50 条拉曼光谱中随机选择 25 条进行再现性分析。两种基底的再现性测试结果如图 9 所示, 为了更加清晰地看出 25 条光谱的强度差异,

对 1510 cm^{-1} 处的拉曼光谱放大, 结果如图 9(a) 和 (b) 插图所示。由图 9 可以看出, 所有的拉曼光谱形状匹配良好, 拉曼特征峰的位置没有明显的变化。由图 9(a) 和 (b) 中插图在 1510 cm^{-1} 拉曼位移处的放大结果可知, 虽然拉曼强度发生了变化, 但通过拉曼强度的相对标准差 (RSD) 分析, 均在合理的变化范围内。

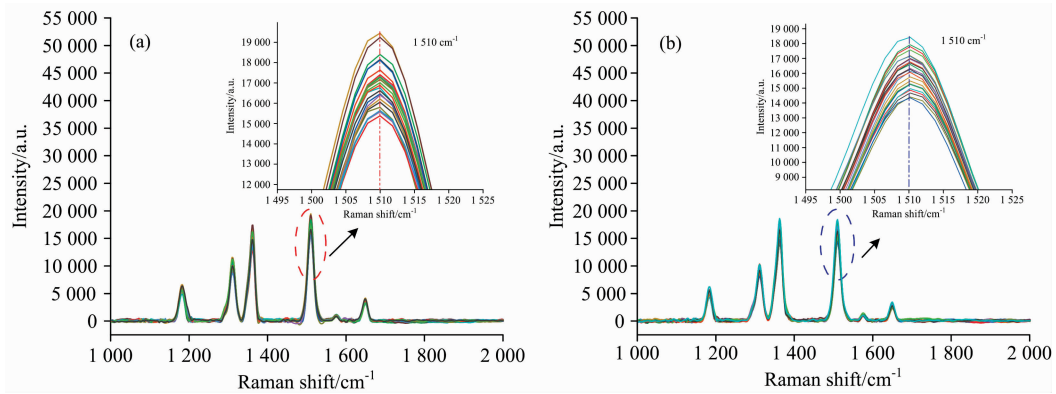


图 9 不同基底的再现性测试实验结果和 RSD 值

(a): 纳米银溶胶基底; (b): Ag/光纤-30 基底

Fig. 9 Reproducibility test results and RSD values of different substrates

(a): Nano-silver sol; (b): Ag/Fiber-30

利用式(1)^[15]计算 RSD 值可进一步评价 SERS 基底的再现性。当 RSD 值小于 20% 时,表明该基底的再现性良好。

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

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。

表 1 为在两种不同基底, R6G 的不同主峰处的 RSD 值大小,可知所制备的两种基底均具有良好的再现性。Ag/光纤-30 基底相比于纳米银溶胶基底的 RSD 值范围更小。

一个性能良好的 SERS 基底除了具有较高的 SERS 增强效果、高灵敏度和良好的再现性外,在实际应用中,长期稳定性也是理想 SERS 基底的重要性能指标。在同一环境下对放置不同时间的两种基底进行研究。以 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 为检测对象,两种基底在 1362 cm^{-1} 处的稳定性测试结果如图 10 所示。由图 10(a)可以看出,纳米银溶胶基底 7 d 后综合拉曼强度下降了 14.66%,到第 35 天时,综合拉曼强

度下降了 45.90%,说明纳米银溶胶基底稳定性较差,增强效果的大幅度下降可能是纳米银溶胶基底中部分银纳米颗粒发生了团聚现象导致的。对于 Ag/光纤-30 基底,由图 10(b)可以看出,7 天后综合拉曼强度下降了 10.74%,之后信号强度变化比较平缓,35 d 后综合拉曼强度仅下降了 17.58%。这些结果表明,Ag/光纤-30 基底比纳米银溶胶基底具有较好的长时间稳定性。

表 1 R6G 不同主峰的 RSD 值

Table 1 RSD values at different major peaks of R6G

Raman peaks /cm ⁻¹	纳米银溶胶基底 RSD values/%	Ag/光纤-30 基底 RSD values/%
1 184	8.37	8.37
1 311	9.48	6.89
1 362	7.63	7.48
1 510	7.33	6.98
1 575	14.06	10.94
1 651	9.93	9.80

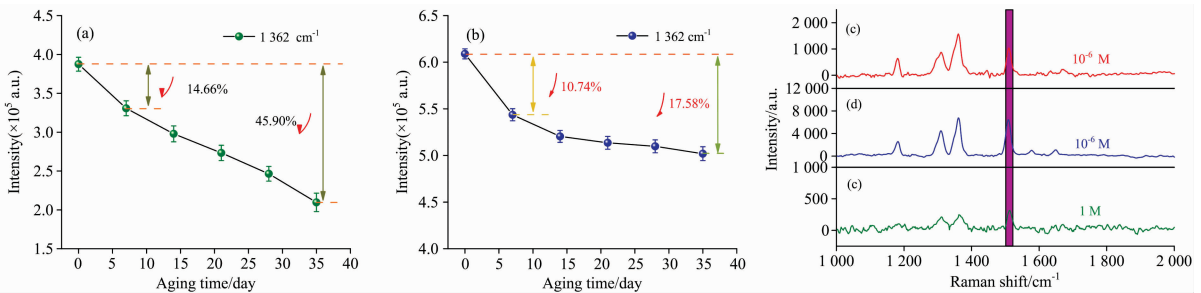


图 10 实验结果

(a): 纳米银溶胶基底稳定性测试; (b): Ag/光纤-30 基底稳定性测试; (c)–(e): R6G 拉曼光谱

Fig. 10 Experimental results

(a): Stability test of nano silver sol substrate; (b): Stability test of Ag/Fiber-30 substrate; (c)–(e): Raman spectra of R6G

2.2 增强因子(REF)的计算

SERS 基底的 REF 大小是评价基底好坏的另一重要指标。为了评价纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底的增强性能,根据式(2)^[16]计算了两种基底的增强因子,通过 REF 数

值大小来定量分析两种基底的增强效果,式中, I_{SERS} 和 I_R 分别是 SERS 增强信号和普通拉曼信号强度; C_{SERS} 和 C_R 分别是 SERS 检测和普通拉曼检测时探针分子的浓度。

$$\text{REF} = \frac{I_{\text{SERS}} \times c_{\text{R}}}{I_{\text{R}} \times c_{\text{SERS}}} \quad (2)$$

如图 10(c)–(e)所示为两种不同 SERS 基底与普通拉曼基底检测浓度为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 所获得的光谱, 其中 (c)–(e)分别为纳米银溶胶基底、Ag/光纤-30 基底和裸光纤测得的结果, 可以看出, 两种基底均使 R6G 分子的拉曼信号极大增强。在 1510 cm^{-1} 拉曼位移处, 用裸光纤探针检测浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 溶液的拉曼强度为 2.98×10^2 , 而在纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底上测得浓度为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 溶液的拉曼强度分别为 1.04×10^3 和 6.39×10^3 。由式(2)可得纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底的 REF 分别为 3.49×10^6 和 2.14×10^7 。这些结果表明, 对于同浓度的探针分子, Ag/光纤-30 基底相比于纳米银溶胶基底具有更强的增强效果。

3 结 论

通过化学法制备了纳米银溶胶基底和光纤 SERS 基底两种不同的 SERS 基底, 通过对 Ag/光纤-x 基底进行 SERS 性能初筛, 得到拉曼增强效果最强的 Ag/光纤-30 基底。通过对纳米银溶胶基底和 Ag/光纤-30 基底进行 SERS 性能测试, 表明, 相比于纳米银溶胶基底, Ag/光纤-30 基底在各个方面均表现出良好的 SERS 性能, 当以 R6G 为探针分子时, Ag/光纤-30 基底对 R6G 的检测限为 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Log } I$ 与 $\text{Log } C$ 之间呈现良好的线性关系; 再现性实验检测的 RSD 值小于 10.94%, 并且具有 35 天的长期稳定性; 对浓度为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 的 REF 高达 2.14×10^7 。表明 Ag/光纤-30 基底具有良好的 SERS 性能, 在痕量检测中具有潜在的应用前景。

References

- [1] Lim D, Jeon K, Kim H M, et al. *Nature Materials*, 2010, 9(1): 60.
- [2] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163.
- [3] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 1977, 84: 1.
- [4] Zheng X S, Jahn I J, Weber K, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 197: 56.
- [5] Ilkhani H, Hughes T, Zhong C J, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 80: 257.
- [6] Ertsgaard C T, Mckoskey R M, Rich I S, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10941.
- [7] Guerrini L, Graham D. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7085.
- [8] Shi G C, Wang M L, Zhu Y Y, et al. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, 10: 578.
- [9] Muhammad M, Guo G H, Zhong J, et al. *Talanta*, 2020, 207: 120324.
- [10] Xu B B, Zhang Y L, Zhang W Y, et al. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(1): 56.
- [11] Cao J, Mao Q H. *ChemistrySelect*, 2016, 1(8): 1784.
- [12] Xu Y W, Geng Y F, Wang L N, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(28): 285104.
- [13] Smitha S L, Smitha K G, Ravindran T R, et al. *Nanotechnology*, 2011, 22(26): 265705.
- [14] Foti A, Andrea C D, Bonaccorso F, et al. *Plasmonics*, 2013, 8(1):13.
- [15] Parsons M, Ekman D R, Colletter T W, et al. *Analyst*, 2009, 134(3): 478.
- [16] Pham T B, Hoang T H C, Pham V H, et al. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 238.

Preparation and Performance Comparison of Nano-Silver Sol and Micro-Cavity Fiber SERS Substrates

FU Xing-hu¹, WANG Zhen-xing¹, LI Jia-xuan¹, MA Shuang-yu¹, FU Guang-wei¹, JIN Wa¹, BI Wei-hong¹,
DONG Yan-hua²

1. School of Information Science and Engineering, the Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

2. Key Laboratory of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract In this paper, nano-silver sol substrate and micro-cavity fiber surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate were prepared by chemical methods. The micro-cavity structure was obtained by etching with hydrofluoric acid (HF). The experiment adopts wet detection. Firstly, the nano-silver sol substrate is mixed with Rhodamine 6G (R6G) to find the bare fiber micro-cavity structure with the strongest enhancement effect. Based on this structure, fiber SERS substrate coated with silver nanoparticles was prepared by using the sol self-assembly method and the self-assembly time was controlled to prepare different fiber SERS substrates (Ag/Fiber- x , where x is the self-assembly time 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes). Using 10^{-3} mol · L⁻¹ R6G as probe molecule, the Ag/Fiber- x substrate was screened to obtain Ag/Fiber-30 with the strongest enhancement effect. The SERS performances of nano-silver sol and Ag/Fiber-30 substrate were studied by detecting R6G solutions of different concentrations. The experimental results showed that under the same experimental conditions, the detection limits (LOD) of nano-silver sol substrate and Ag/Fiber-30 substrate for R6G are 10^{-6} and 10^{-9} mol · L⁻¹, respectively. The Raman intensity and concentration of the two substrates were logarithmically transformed and fitted at the Raman shift of 1 362 cm⁻¹. The R^2 of Ag/Fiber-30 substrate can reach 0.975 3, which was much higher than nano-silver sol substrate. The Raman signal reproducibility test results showed that the RSD values of two substrates at each characteristic peak are within a reasonable range, but the RSD value range of Ag/Fiber-30 substrate was small. The stability test results of two substrates showed that the comprehensive Raman strength of nano-silver sol substrate at 1 362 cm⁻¹ decreased by 45.90% after 35 days. The comprehensive Raman strength of Ag/Fiber-30 substrate at 1 362 cm⁻¹ decreased by 17.58% after 35 days. These results indicated that the Ag/Fiber-30 substrate has long-term stability. Simultaneously, the relative enhancement factor (REF) of two substrates were calculated. For R6G solution with a 10^{-6} mol · L⁻¹ concentration, the REF values of nano-silver sol substrate and Ag/Fiber-30 substrate were 3.49×10^6 and 2.14×10^7 . It showed that for the same concentration of R6G solution, the Ag/Fiber-30 substrate has a stronger enhancement effect. It is an order of magnitude higher than the nano-silver sol substrate. By comparing the SERS performance of the two substrates, the results show that Ag/Fiber-30 substrate has higher sensitivity, better reproducibility and long-term stability. So, the fiber SERS substrate coated with silver nanoparticles has potential application value in trace detection, such as pesticide residue chemical analysis, biomedical detection and so on.

Keywords Surface enhanced Raman scattering; Silver sol; Fiber; Sol self-assembly method; Rhodamine 6G

(Received Jan. 16, 2021; accepted Feb. 17, 2021)