

锥柱型光纤探针在表面增强拉曼散射方面的应用

郭旭东 唐军 刘文耀 郭浩 房国成 赵苗苗 王磊 夏美晶 刘俊

Application of cone-cylinder combined fiber probe to surface enhanced Raman scattering

Guo Xu-Dong Tang Jun Liu Wen-Yao Guo Hao Fang Guo-Cheng Zhao Miao-Miao Wang Lei
Xia Mei-Jing Liu Jun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 044208 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.044208

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.044208>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

环绕空气孔结构的双模大模场面积多芯光纤的特性分析

[Dual-mode large-mode-area multi-core fiber with circularly arranged airhole cores](#)

物理学报.2017, 66(2): 024210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.024210>

基于色散效应的光纤光栅高速高精度解调方法研究

[High speed and high precision demodulation method of fiber grating based on dispersion effect](#)

物理学报.2017, 66(1): 014206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014206>

基于偏振延时干涉技术的光子波形产生技术研究

[Photonic microwave waveform generation based on polarization delay interference](#)

物理学报.2016, 65(22): 224203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.224203>

少模光纤的弯曲损耗研究

[Study on bending losses of few-mode optical fibers](#)

物理学报.2016, 65(6): 064208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.064208>

基于包层模谐振的三包层石英特种光纤温度传感特性研究

[Research on the temperature sensing characteristics of triple cladding quartz specialty fiber based on cladding mode resonance](#)

物理学报.2016, 65(2): 024211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.024211>

锥柱型光纤探针在表面增强拉曼散射方面的应用*

郭旭东 唐军 刘文耀 郭浩 房国成 赵苗苗 王磊 夏美晶 刘俊†

(中北大学, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 电子测试技术重点实验室, 太原 030051)

(2016年8月27日收到; 2016年11月29日收到修改稿)

基于生化分子检测技术高灵敏度、小型化的需求, 近些年国内外相继提出一种用光纤表面增强拉曼散射(SERS)探针进行拉曼信号检测的方法, 此检测方法不仅能实现远端检测和原位检测功能, 而且具有很高的灵敏度. 本文通过简单的管式腐蚀法制成一种锥柱组合型光纤探针, 并通过静电引力将银纳米颗粒结合到硅烷化的二氧化硅光纤探针表面. 用罗丹明6G(R6G)溶液的检测极限来表征该光纤探针的活性和灵敏度, 通过优化银纳米颗粒的自组装时间为30 min, 光纤探针直径为62 μm , 制备出高灵敏度的光纤SERS探针, 远端检测R6G的检测极限可达到 10^{-14} mol/L. 因此, 该光纤SERS探针在分子检测方面有巨大的应用前景.

关键词: 光纤探针, 表面增强拉曼散射, 灵敏度

PACS: 42.81.-I, 42.65.Dr

DOI: 10.7498/aps.66.044208

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)是一种能有效增强拉曼信号的光谱分析技术, 这种增强基于把样品分子附着在纳米级金属结构上. 目前为止人们普遍认为增强机理分为电磁和化学两个方面, 其中以电磁增强为主, 而电磁增强机理的基点是金属纳米颗粒的表面等离子体共振效应. 当光照射到纳米级金属颗粒表面时, 纳米颗粒内的自由电子将在外电场的作用下发生振动, 若入射光的频率与自由电子固有的振动频率相等, 就会发生表面等离子体共振效应, 这时在金属纳米结构表面形成比激发电场更强的局域增强电场, 当样品分子处于该局域电场中时, 样品分子的拉曼信号将得到极大的增强, 这些增强电场是SERS的主要物理机理^[1-3]. 由于其超高的检测灵敏度和特异性, SERS被认为是一种最有潜力的化学传感方法. 基于其具有分子结构指纹的功能, 它多用于生物化学和环境科学中对一些样品分子的分析检测^[4,5]. 传统的SERS检测需要在

玻璃片上单独制作金属纳米结构基底, 另外检测也不方便, 必须在大型拉曼光谱仪下进行检测. 近几年基于SERS的光纤探针得到广泛的关注和研究, 金属活性纳米结构被直接沉积在光纤的末端, 光纤SERS探针的出现实现了远程传感功能, 并且它成本低、制造简单、可重复性好, 引起了广泛的关注^[6-8].

目前, 基于金属活性纳米结构的光纤探针制造方法主要有溶胶自组装法^[9-11]、真空蒸镀法^[12,13]、斜溅射法^[14]和激光诱导法^[15,16]等. 同时探针的结构也有很多种方案, 近几年有很多不同结构的探针被研究, 如直型光纤^[9]、连续锥型光纤^[17,18]、双锥组合型光纤^[19-21]和D型光纤^[22].

最初, Zheng等^[23]利用激光诱导法将银纳米颗粒固定在光纤端面上, 以此作为SERS的基底, 最终得到了优异的结果. 该结构易于制造, 但是传感区局限于光纤端面的中心部位, 这导致了其低的灵敏度. 后来相继开发出锥形和D型光纤. Cao等^[24]制作了连续锥形光纤探针, 并对探针进行了硅烷化处理(修饰氨基)和激光诱导沉积, SERS信

* 国家自然科学基金(批准号: 51225504 61571405)、山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助的课题和中北大学2016年校科研基金(批准号: 110248-28140)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

号得到极大的增强. Foti 等^[20]提出使用双锥形光纤探针. 这两种类型的光纤虽然在灵敏度上有了较大提升, 但是其结构非常脆弱. 最近 Yin 等^[22]提出一种 D 型光纤探针, 虽然其结构稳定、灵敏度也高, 但是其工艺要求高, 需要用飞秒激光对光纤进行消融.

本文中所使用的锥柱组合型光纤探针是先经氢氟酸腐蚀出锥柱结构, 再通过自组合法把银纳米颗粒修饰到光纤表面得到的, 腐蚀出的结构由于表面较粗糙, 这不仅能增大 SERS 的活性表面积, 还可以提高探针的稳定性. 该方法制造工艺简单、成本低且灵敏度高. 通过腐蚀出不同直径的锥柱结构, 测试不同直径锥柱的 SERS 增强效果, 并得出最优直径为 62 μm 左右, 测试不同自组装时间对 SERS 增强效果的影响, 得出最佳自组装时间为 30 min, 又对 R6G 进行了浓度极限的测试, 浓度检测极限为 10^{-14} mol/L.

2 实 验

2.1 材 料

多模光纤(包层 125 μm , 芯径 62.5 μm , 数值孔径 0.27) 购买于上海瀚宇光纤通信技术有限公司, 氢氟酸(40%)、浓硫酸(98%)、双氧水(30%)、硝

酸银(99.8%)、柠檬酸钠(99%)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 APTES(98%)、乙醇(99.7%)、氨水、异丙醇(99.7%)、R6G(98%) 购买于阿拉丁试剂有限公司.

2.2 系统检测装置

如图 1(a) 所示, 激光是通过物镜聚焦耦合进光纤的, 与此同时拉曼散射信号从光纤探针端收集回来, 最终收集到探测器上并显示在电脑上.

本实验所用的检测装置是购买于雷尼绍公司的大型显微共聚焦拉曼光谱仪(Invia Renishaw, 英国), 使用参数为: 积分时间 10 s, 积分次数 1 次, 激光功率为 5 mW (另外可以通过调节激光通过的百分比控制激光强弱, 分别有 5%, 10%, 50% 和 100%). 激光波长为 514.5 nm, 聚焦使用的物镜为 10×0.12 , 另外自制了将光纤固定在物镜下面的专用夹具, 最后将其固定在高精度三维调节台上, 用于把物镜中的光准确聚焦到光纤的纤芯上.

2.3 锥柱型光纤探针的制作

用光纤钳剪下长约 20 cm 的多模光纤, 一端剥去 2.5 cm 的涂覆层, 用于制作探针, 另一端剥去 3 cm 的涂覆层, 用于连接 FC 接头. 用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

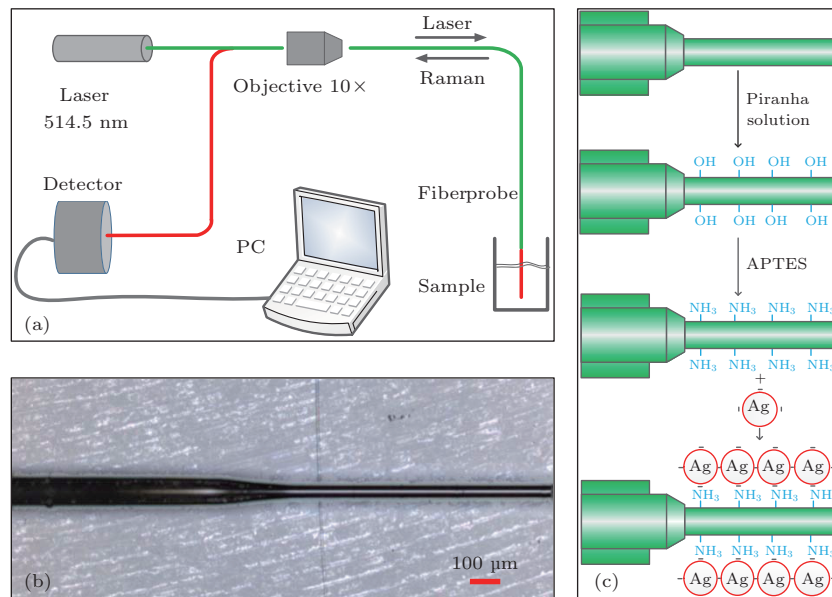


图 1 (网刊彩色) (a) 用光纤探针检测 SERS 活性的系统装置示意图; (b) 腐蚀结束后光纤探针的形貌图; (c) 腐蚀结束后光纤探针的预处理步骤.

Fig. 1. (color online) (a) Schematic diagram of system device to detect SERS activity with fiber probe; (b) morphological diagram of fiber probe after completion of corrosion; (c) pretreatment steps of fiber probe after completion of corrosion.

证两端面的平洁. 将光纤固定在提前安装好的光纤架上, 调节光纤的高度使光纤制作探针的一端浸入40%氢氟酸溶液中, 在温度一定时(25 °C)锥柱型光纤的外形尺寸由腐蚀时间决定, 腐蚀结束后得到如图1(b)所示的锥柱型光纤.

2.4 光纤表面SERS活性基底的制作及表征

图1(c)表示将腐蚀好的锥柱型光纤羟基化和氨基化得到带正电的氨基功能团, 再用预先制备好的银纳米颗粒对光纤进行修饰, 这样银纳米颗粒就通过静电吸引力附着到了锥柱型光纤的表面. 硅烷化的光纤表面可加快银纳米颗粒的生长过程并且可以使光纤附着大量的银纳米颗粒, 这样将导致更强的SERS增强效果和更高的检测灵敏度^[24]. 羟基化过程是把光纤探针端放入食人鱼溶液(98%的浓硫酸和30%的双氧水以体积比2:1混合)中30 min, 氨基化是指将光纤探针端放入预先配置的10%的APTES溶液中90 min, 羟基化和氨基化结束后都需要拿去离子水冲洗再进行下一步操作. 银溶胶的制备方法采用的是经典Lee和Meisel^[25]的化学加热法制备, 最后所制得的溶液浓度为0.05 mol/L. 柠檬酸钠可以将硝酸银中的银还原出来. 银纳米颗粒的自组装就是将光纤探针端浸入银溶胶中一定时间后取出即可, 此时银纳米颗粒由于与氨基产生共价结合而固定在锥柱面上. 锥柱型光纤表面银纳米结构的形貌通过扫描电子显微镜表征(德国蔡司SUPRA55型扫描电子显微镜).

2.5 光纤探针的SERS检测

对修饰好银纳米颗粒的光纤探针进行拉曼光谱测试, 本实验采用的表征SERS增强效果的化学

试剂是R6G. 由于R6G性质稳定, 且SERS活性较强, 因此它是一种很好的用于研究SERS的试剂. R6G的特征拉曼峰有1361, 1649 cm^{-1} 均对应于芳香环C—C伸缩振动^[26]. 在远端测试条件下又采用了实时检测和湿干检测, 实时检测就是在检测过程中将光纤探针端侵入待测溶液中, 湿干检测即先将光纤探针端侵入待测溶液中5 min, 然后再取出进行检测, 两者的区别是实时检测的检测环境是溶液, 而湿干检测的检测环境是空气. 本文中除检测不同浓度的R6G溶液用实时检测外, 其余实验都是湿干检测.

光纤探针所能检测到的极限浓度可作为它的灵敏度指标^[27]. 本文用锥柱型光纤探针对不同浓度的R6G溶液进行了实时检测, 配置不同浓度R6G的方法是先用水配置浓度为 10^{-5} mol/L的R6G溶液, 然后再通过10倍系列稀释的方法分别配制出不同浓度的R6G溶液. 最终测得几种不同浓度R6G的拉曼散射信号, 并由此评估光纤探针的灵敏度.

3 结果与分析

图2显示的是锥柱型光纤探针表面上银纳米颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图像, 图中光纤探针修饰银纳米颗粒的时间为30 min. 由图可以看出, 银纳米颗粒相对均匀地分布在光纤表面, 并且大部分颗粒为近似球形, 有一小部分颗粒的形貌偏离球形, 近似球形颗粒的直径范围为40—60 nm.

当银纳米颗粒与光纤纤芯直接接触且附着有纳米颗粒的光纤纤芯侧表面最大时SERS增强效果最好, 为了达到此目的必须严格控制实验参数^[20]. 光纤探针的锥柱结构是通过氢氟酸腐蚀得到的, 其中锥柱结构中柱形区域的直径与腐蚀的时间有关, 最初腐蚀的是光纤的包层, 当包层被腐蚀完后即可

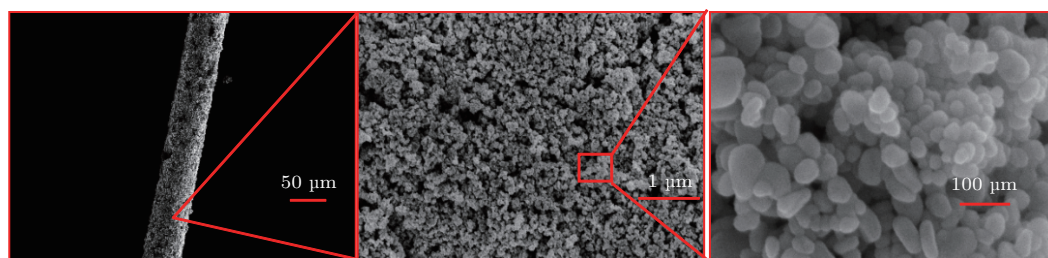


图2 (网刊彩色) 光纤探针上银纳米颗粒的形态表征

Fig. 2. (color online) Characterization of morphology of silver nanoparticles on fiber probe.

停止腐蚀(对应腐蚀时间 T_0). T_0 是根据实验得到的, 准备7根剥去涂覆层的光纤放入氢氟酸溶液中腐蚀, 每隔5 min拿出一根进行直径测量. 最终得到图3所示的结果, 光纤直径随着腐蚀时间线性减小. 拟合出的直线方程为 $d(t) = a - b \cdot t$ (红色直线), a 为包层直径 $a = 125 \mu\text{m}$; 从实验数据中拟合出的腐蚀速率 b 为 $(2.41 \pm 0.05) \mu\text{m}/\text{min}$ (b 为红色直线的斜率), 因此当 $d(t) = 62.5$ 时, 可以得出 T_0 约为25.9 min.

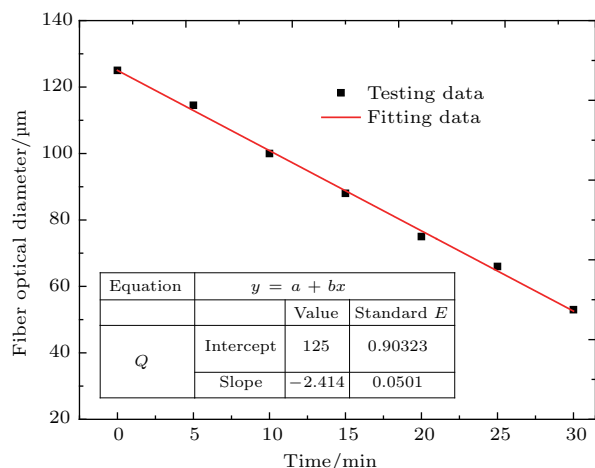


图3 腐蚀过程中光纤直径随时间的变化(红色线为线性拟合所得)
Fig. 3. Diagram of change rule of fiber diameter along with time during corrosion process (red line is acquired by linear fitting).

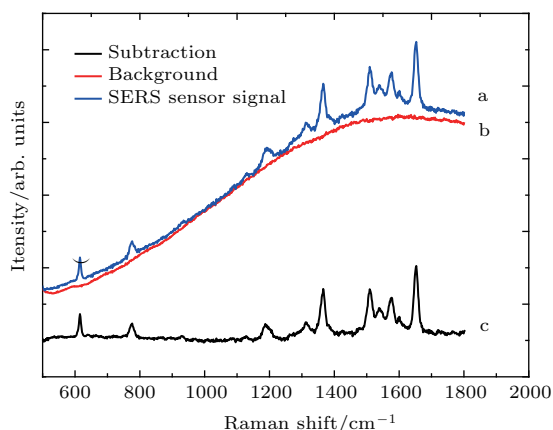


图4 (网刊彩色) a表示用R6G分子负载的光纤探针测得的SERS信号, b表示无R6G分子负载时测得的背景噪声信号, c表示SERS信号a减去背景噪声信号b所得的SERS信号
Fig. 4. (color online) a indicates SERS signal detected by utilizing fiber probe loaded with R6G molecules; b indicates background noise detected by utilizing fiber probe unloaded with R6G molecules; c indicates SERS signal obtained by removing background noise b from SERS signal a.

图4表示由锥柱型光纤探针测得的有R6G分子(10^{-11}mol/L)的SERS信号a和没有R6G分子的SERS信号b, 没有样品分子的信号是由多模光纤的背景拉曼散射导致的. 光纤探针实际的SERS光谱是减去光纤的背景噪声得到的(c黑色线), 该曲线没有经过光滑处理.

对银纳米颗粒不同的修饰时间(10, 20, 30, 40, 50 min和12 h)做了相关的SERS信号测试(图5), 测试方法为湿干检测, 测试样品为R6G. 从图5中我们可以得出这样的结论: 当修饰时间控制在30 min左右时, 光纤探针拥有最佳的SERS活性. 和预期结果一样, 短修饰时间和长修饰时间都将减小SERS活性, 因为修饰时间短, 附着的银纳米颗粒少, 则可作为热点的颗粒少, SERS增强效果不明显; 修饰时间长, 虽然可作为热点的颗粒很多, 但是过厚的银层会导致较大的光损, 阻碍激发光到达目标分子并影响光纤对拉曼光谱的收集[20]. 因此银纳米颗粒的最佳自组装时间是30 min.

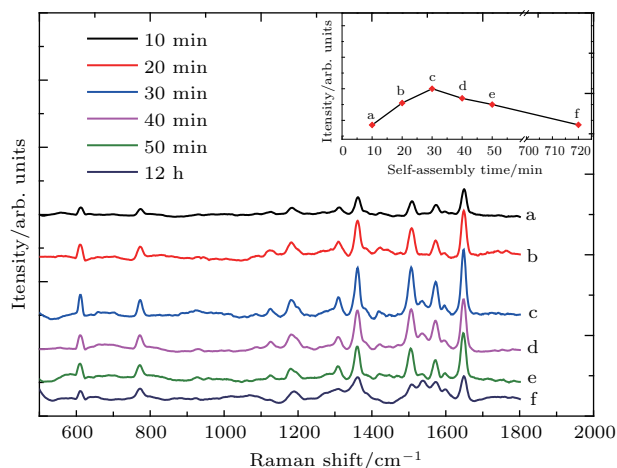


图5 (网刊彩色) 不同修饰时间光纤探针的SERS增强效果测试 右上方小图纵坐标为不同修饰时间所得拉曼谱的峰值高度(1650cm^{-1} 处), 从小图可得最佳修饰时间为30 min

Fig. 5. (color online) SERS enhancement effect test of fiber probe during different modification time periods, vertical coordinates in upper right subgraph represent peak height (1650cm^{-1}) of Raman spectra during different modification time periods, and best modification time is 30 minutes from upper right subgraph.

本文对不同直径的光纤探针做了SERS增强效果的检测, 不同直径的光纤经过相同条件的腐蚀与修饰. 如图6所示的检测结果表明, 锥柱结构中柱形区域直径为 $62 \mu\text{m}$ 左右时, SERS增强效果比较强. 光在光纤侧表面的传感方式有两种: 倏逝波

和泄露波, 此处我们利用光纤的倏逝波进行传感, 在光纤传感区包层被水溶液代替, 所以传感区的模式容量将高于非传感区的模式容量, 这将导致一部分荧光信号在传输中由于两个区域模式容量的不匹配而损失掉, 会对系统的灵敏度造成影响.

模式容量的不匹配度可以通过下式计算:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_{co}^2 + n_{cl}^2}. \quad (1)$$

为了满足 V 数匹配, 应适当减小光纤探针传感区直径 d_{match} , d_{match} 由下式决定:

$$d_{match} = d_{cl} \sqrt{\frac{n_{co}^2 - n_{cl}^2}{n_{co}^2 - n_{aq}^2}}, \quad (2)$$

其中 a 为光纤的纤芯半径; λ 为入射光波长; d_{cl} 是光纤包层的直径; n_{co} 是纤芯的折射率; n_{cl} 是光纤包层的折射率; n_{aq} 是水溶液的折射率 [27]. 其中 $d_{cl} = 125 \mu\text{m}$, $n_{co} = 1.452$, $n_{cl} = 1.426$, $n_{aq} = 1.333$. 因此由 (2) 式可得 $d_{match} \approx 60 \mu\text{m}$. 而实际实验中测得的光纤探针直径为 $62 \mu\text{m}$, 导致这个差异的主要原因有两种: 一种是测量误差, 另一种是因为光纤腐蚀过程中光纤直径的可控性不强.

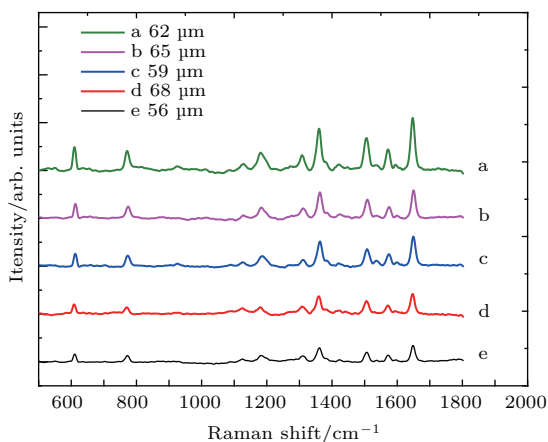


图6 (网刊彩色) 不同直径光纤探针的 SERS 增强效果检测
Fig. 6. (color online) SERS enhancement effect detection of fiber probes with different diameters.

光纤探针的灵敏度是通过检测极限论证的, 而检测极限被视为所能检测到的样品分子的最小浓度. 测试样品为 R6G, 测试浓度分别是 10^{-11} , 10^{-12} , 10^{-13} 和 10^{-14} mol/L, 这里我们以 1650 cm^{-1} 作为表征 SERS 强度的拉曼峰. 如图 7 所示, 当 R6G 浓度降到 10^{-14} mol/L 时, 还可以清楚地观察到 1650 cm^{-1} 处 C=C 键的伸缩振动, 因此该光纤探针对于 R6G 分子的检测灵敏度可达到 10^{-14} mol/L.

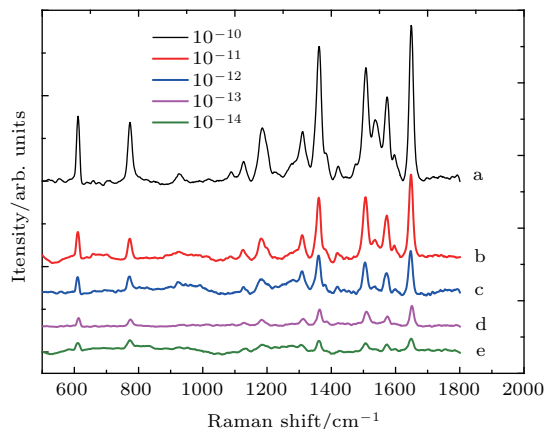


图7 (网刊彩色) 对不同浓度 R6G 溶液进行 SERS 增强效果检测

Fig. 7. (color online) SERS enhancement effect detection of R6G solutions with different concentrations.

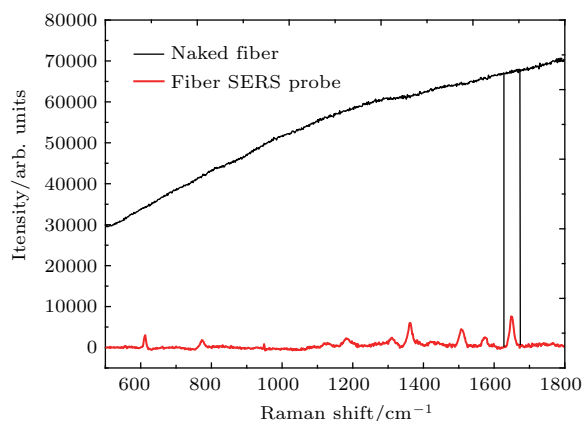


图8 (网刊彩色) 黑色线表示用裸光纤探针测得的 R6G 的拉曼光谱, 红色线表示用修饰有银纳米颗粒的光纤 SERS 探针测得的 R6G 拉曼光谱

Fig. 8. (color online) Black line indicates Raman spectrum of R6G measured by using bare fiber probe, red line indicates Raman spectrum of R6G measured by using fiber probe modified by silver nanoparticles.

当用裸光纤探针检测 R6G 分子时, 所得光谱如图 8 黑色线所示, 从该曲线只能观察到 R6G 分子的荧光背景, 而无法观察到 R6G 分子的拉曼信号, 原因是共振拉曼散射截面比荧光散射截面小很多. 当光纤探针上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 (LSPR) 效应, 使得 R6G 分子的拉曼信号得到极大的增强, 最后再减去光纤的背景噪声, 得到图 8 中的红色线 SERS 信号.

光纤 SERS 探针上 R6G 的增强因子 EF 用下面的表达式估算 [28]:

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{RS}/N_{RS}}, \quad (3)$$

其中 I_{SERS} 表示的是光纤探针上 R6G 分子振动模式 (1650 cm^{-1}) 的强度, I_{RS} 是裸光纤探针上相同

模式下R6G分子振动的强度, N_{SERS} 表示吸附于被激光照射光纤SERS基底上的R6G分子的数量, N_{RS} 是吸附在被激光照射的固体分子上R6G分子的数量. 因为R6G常规的拉曼信号几乎检测不到, 当只有荧光光谱时, 可采用比较散射截面的方法估算增强因子^[29]. 而拉曼和荧光强度正比于各自的散射面积, 故

$$\frac{I_{\text{RS}}}{I_{\text{Fluo}}} \approx \frac{\sigma_{\text{RS}}}{\sigma_{\text{Fluo}}}. \quad (4)$$

结合(3)和(4)两式得

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{Fluo}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Fluo}}}{\sigma_{\text{RS}}} \cdot \frac{N_{\text{Fluo}}}{N_{\text{SERS}}}, \quad (5)$$

式中 I 表示强度, σ 表示散射面积, N 为样品分子数量. 根据 Etchegoin 和 Ru^[30] 的数据处理方法, 由图8中的两条曲线可得荧光和SERS信号的积分强度分别为 2.92×10^6 和 103522 count/s, 荧光信号强度是SERS信号的28.20倍. 在514 nm的激光激发下, R6G的荧光散射截面和拉曼散射界面分别约为 10^{-16} cm^2 和 $2.60 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ ^[31], 等体积下荧光样品与SERS样品的样品分子数相等. 根据以上参数, 结合(5)式, 可以银纳米颗粒的增强因子为 1.36×10^4 .

4 结 论

本文验证了一种高灵敏度的光纤SERS探针基于银纳米颗粒的溶胶自组装方法, 这种方法简单、可靠且低成本. 结果表明, 通过严格控制自组装时间可以将银纳米颗粒相对均匀地组装在光纤探针表面. 我们利用实时检测法对不同浓度的R6G溶液进行了检测, 并得出浓度检测极限为 10^{-14} mol/L . 这种光纤探针在远程监视化学反应、体内生物医药测量和污染物监测等领域有重要的应用前景.

参考文献

- [1] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [2] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜, 王京, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [3] Li X L, Zhang Z D, Wang H Y, Xiong Z H, Zhang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047807 (in Chinese) [李雪莲, 张志东, 王红艳, 熊祖洪, 张中月 2011 物理学报 **60** 047807]
- [4] Cao J, Zhao D, Lei X, Liu Y, Mao Q H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 201906

- [5] Huang Q, Zhang X D, Ji W W, Wang J, Ni J, Li L N, Sun J, Geng W D, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2753 (in Chinese) [黄茜, 张晓丹, 纪伟伟, 王京, 倪隼, 李林娜, 孙建, 耿卫东, 耿新华, 熊绍珍, 赵颖 2010 物理学报 **59** 2753]
- [6] Zhang Y, Gao C, Schwartzberg A M, Zhang J Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 123105
- [7] Shi C, Yan H, Gu C, Ghosh D, Seballos L, Chen S W, Zhang J Z, Chen B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 103107
- [8] Liu Y, Huang Z L, Zhou F, Lei X, Yao B, Meng G W, Mao Q H 2016 *Nanoscale* **8** 10607
- [9] Stokes D L, Vo-Dinh T 2000 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **69** 28
- [10] Polwart E, Keir R L, Davidson C M, Smith W E, Sadler D A 2000 *Appl. Spectrosc.* **54** 522
- [11] Yap F L, Thoniyot P, Krishnan S, Krishnamoorthy S 2012 *ACS Nano* **6** 2056
- [12] Viets C, Hill W 1998 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **51** 92
- [13] Ma X D, Huo H B, Wang W H, Tian Ye, Wu N, Guthy C, Shen M Y, Wang X W 2009 *Sensors* **10** 11064
- [14] Jayawardhana S, Kostovski G, Mazzolini A P, Stoddart P R 2011 *Appl. Opt.* **50** 155
- [15] Zheng X L, Guo D W, Shao Y L, Jia S J, Xu S P, Zhao B, Xu W Q 2008 *Langmuir* **24** 4394
- [16] Li M S, Yang C X 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 114
- [17] Viets C, Hill W 2001 *J. Mol. Struct.* **563** 163
- [18] Fan Q F, Cao J, Liu Y, Yao B, Mao Q H 2013 *Appl. Opt.* **52** 6163
- [19] Pesapane A, Lucotti A, Zerbi G 2009 *J. Raman Spectrosc.* **41** 256
- [20] Foti A, Andrea C D, Bonaccorso F, Lanza M, Calogero G, Messina E, Maragò O M, Fazio B 2013 *Plasmonics* **8** 13
- [21] Lucotti A, Zerbi G 2007 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **121** 356
- [22] Yin Z, Geng Y F, Xie Q L, Hong X M, Tan X L, Chen Y Z, Wang L L, Wang W J, Li X J 2016 *Appl. Opt.* **55** 5408
- [23] Zheng X L, Guo D W, Shao Y L, Jia S J, Xu S P, Zhao B, Xu W Q 2008 *Langmuir* **24** 4394
- [24] Cao J, Zhao D, Mao Q H 2015 *RSC Adv.* **5** 99491
- [25] Lee P C, Meisel D 1982 *J. Phys. Chem.* **17** 3391
- [26] Hildebrandt P, Stockburger M 1984 *J. Phys. Chem. Lett.* **88** 5935
- [27] Liu T, Zhou L, Zhang Z H, Xiao X S, Zhou M J, Yang C X 2014 *Appl. Phys. B: Lasers O.* **116** 799
- [28] Huang Z L, Lei X, Liu Y, Wang Z W, Wang X J, Wang Z M, Mao Q H, Meng G W 2015 *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** 17247
- [29] Xie Z G, Tao J, Lu Y H, Lin K Q, Yan J, Wang P, Ming H 2009 *Opt. Commun.* **282** 439
- [30] Etchegoin P G, Ru E C L 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6079
- [31] Shim S, Stuart C M, Mathies R A 2008 *ChemPhysChem* **9** 697

Application of cone-cylinder combined fiber probe to surface enhanced Raman scattering*

Guo Xu-Dong Tang Jun Liu Wen-Yao Guo Hao Fang Guo-Cheng Zhao Miao-Miao
Wang Lei Xia Mei-Jing Liu Jun[†]

(North University of China, Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, Ministry of Education;
Science and Technology on Electronic Test and Measurement Laboratory, Taiyuan 030051, China)

(Received 27 August 2016; revised manuscript received 29 November 2016)

Abstract

Owing to increasingly severe environmental pollution, food safety and other problems, higher and higher requirements for the detecting technique of poisonous and harmful biochemical molecules have been put forward. The conventional biochemical detector has the disadvantages of large size, high cost and inability to realize far-end and in-situ detection functions. Based on the requirements of the biochemical molecular detection technology for high sensitivity, miniaturization, far-end detection, insitu detection, real-time analysis and the like, a detection method using a fiber surface-enhanced Raman scattering (SERS) probe to carry out Raman signal detection has been put forward in recent years. The detection method not only realizes far-end and insitu detection functions, but also has a relatively high sensitivity. In this paper, a taper and cylinder combination type fiber probe is made by adopting a simple tube corrosion method, Under the situation of fixed temperature, cone-cylinder combined fiber probes with different diameters are obtained by controlling the corrosion time, and silver nanoparticles are bound to the surface of a silanized silicon dioxide fiber probe through electrostatic forces. Then, the sizes and morphologies of silver nanoparticles on the surface of the fiber probe are observed under a scanning electron microscope. Besides, the detection limit of a rhodamine 6G (R6G) solution is used to manifest both the activity and the sensitivity of the fiber probe, and the self-assembly time of the silver nanoparticles are further optimized to be 30 min and the diameter of the fiber probe to be 62 μm . When the concentration of a silver sol solution is constant, a high-sensitivity fiber SERS probe can be prepared. Through far-end detection, the detection limit of the R6G can reach 10^{-14} mol/L, and the enhancement factor is 1.36×10^4 . This work can serve as an experimental basis for a novel fiber surface-enhanced Raman scattering sensor in such aspects as high sensitivity and low cost. The studies of this paper are expected to provide an appropriate detection technique for rapid quantitative detection of biochemical molecules, and further provide a reference for various application fields of environmental monitoring and food safety analysis in future in terms of realizing rapid and accurate in-situ detection. Therefore, the fiber SERS probe has large application foreground in molecular detection.

Keywords: fiber probe, surface enhanced Raman scattering, sensitivity

PACS: 42.81.-I, 42.65.Dr

DOI: [10.7498/aps.66.044208](https://doi.org/10.7498/aps.66.044208)

* Project supported by the Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51225504, 61571405), the Program for the Top Young Academic Leaders of Higher Learning Institutions of Shanxi, and the Natural Science Foundation of North University of China (Grant No. 110248-28140).

[†] Corresponding author. E-mail: liuj@nuc.edu.cn