

Al₂O₃ 薄膜/纳米 Ag 颗粒复合结构的光吸收谱 及增强 Raman 散射光谱研究

黄 茜^{1)†} 张晓丹¹⁾ 纪伟伟¹⁾ 王 京²⁾ 倪 肇¹⁾ 李林娜¹⁾ 孙 建¹⁾
耿卫东¹⁾ 耿新华¹⁾ 熊绍珍¹⁾ 赵 颖¹⁾

1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室,
光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

2) (南开大学化学学院化学系, 天津 300071)

(2009 年 6 月 3 日收到; 2009 年 7 月 30 日收到修改稿)

Al₂O₃ 介质薄膜与纳米 Ag 颗粒构成的复合结构, 被应用于表面增强 Raman 散射探测实验中, 其中 Al₂O₃ 介质薄膜对纳米 Ag 颗粒的吸收谱及增强 Raman 散射光谱的影响被特别关注. 该复合结构的光学特性表征出纳米 Ag 颗粒的偶极振荡特性. 从光吸收谱中可以看到, 其共振吸收谱随 Al₂O₃ 介质薄膜厚度增加而在整个谱域上发生红移, 表明纳米 Ag 颗粒的周围介电常数随 Al₂O₃ 介质薄膜厚度的增加而增大. 采用罗丹明 6G 作为探针原子, 6 个 Raman 特征峰的平均增益值作为表征表面增强 Raman 散射衬底增益程度的量度. 实验结果表明, Al₂O₃ 介质薄膜层的引入提高了纳米 Ag 颗粒的衬底介电常数, 并引起了散射共振的增强, 从而使表面增强 Raman 散射强度提高.

关键词: 纳米 Ag 薄膜, 共振吸收, 表面增强 Raman 散射, 介电常数

PACC: 7320M, 3220F, 3320K

1. 引 言

沉积于介电材料上的贵金属纳米颗粒可以产生显著的光学共振现象^[1-3], 并在纳米颗粒表面形成强局域场^[3,4]. 其显著的光学与电学特性使得纳米贵金属颗粒在化学探测^[5]、生物传感器^[6]、光纤^[7]、超快光子开关^[8]及表面增强 Raman 光谱学 (SERS)^[6,9,10]等众多领域中具有广泛的应用潜力. 纳米金属颗粒的光学特性可以有效地表征出入射光子与纳米金属颗粒价电子间的相互作用状态, 因此被广泛研究, 对其光学共振峰位置的有效调控也成为国际上的研究热点^[1]. SERS 由于其高的探测精度, 已经成为一门重要的散射光谱技术, 被应用于低浓度生命分子结构探测等方面. 而其具体的作

用机制却非常复杂, 其中电磁场增强与化学增强机制已经得到了实验和理论上的认可^[11-13].

本文采用在可见光及近红外区透明的介质薄膜材料 Al₂O₃ 作为纳米 Ag 颗粒的衬底材料, 通过吸收谱研究了 Al₂O₃ 介电常数对纳米 Ag 颗粒光学吸收特性的影响. 通过 SERS 光谱研究了 Al₂O₃ 介质薄膜对表面增强 Fourier 红外 Raman 散射 (FT-SERS) 增强效果的影响, 并对其中的影响机制进行了分析.

2. 实 验

本实验中纳米 Ag 颗粒采用热蒸发的方法制备得到, 其沉积温度为 160 °C, 本底真空 9.8×10^{-4} Pa, 沉积速率 0.1 nm/s. 热蒸发已经被实验证明是

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB202602, 2006CB202603)、国家自然科学基金 (批准号: 60976051)、科技部国际科技合作重点项目计划 (批准号: 2006DFA62390, 2009DFA62580)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA05Z436, 2009AA050602)、天津市科技支撑计划 (批准号: 08ZCKFGX03500) 和教育部新世纪人才支持计划 (批准号: NCET-08-0295) 资助的课题.

† E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

一种简便的、重复性高的纳米 Ag 颗粒的制备技术,通过调节制备工艺可以有效地实现对 Ag 颗粒形貌及光学特性的调控^[2,14],且制备得到的纳米 Ag 颗粒具有良好的 Raman 增强效果^[15,16].同时利用反应热蒸发的方法制备得到了绝缘性 Al₂O₃ 透明薄膜材料,其沉积温度为 100 °C,本底真空 1.5×10^{-3} Pa,沉积速率 0.03 nm/s,氧气流量为 5 sccm.采用晶体探头分别对 Ag 及 Al₂O₃ 薄膜的厚度进行在线监测.晶体探头根据理想连续薄膜的体密度计算得到沉积在其上的薄膜材料的等效薄膜厚度.

光学吸收谱采用 Shimadzu 公司 UV-3600 紫外-可见-近红外分光光度计进行测量.表面形貌采用 JEOL Rigaku 6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观测.

选用每升毫摩尔 (10^{-3} mol/L) 的罗丹明 6G (R6G) (SIGMA R4127-5G) 作为探针分子,采用 Bruker RFS 100/S Fourier 红外 Raman 光谱仪 (FT-Raman) 进行 Raman 散射光谱测量.由于其低的荧光干扰及光损伤作用,在生物探测方面具有更好的应用潜力^[9,17].FT-Raman 采用 1064 nm 的激发光源,测试采用的光源强度为 200 mW.低能的红外激发光源虽然可降低荧光效应及对测试样品的光致损伤,但其最大的问题在于其 Raman 散射信号强度远低于共聚焦 Raman 散射信号强度,即探测灵敏度低.因此得到 FT-Raman 的增强效果即 FT-SERS 更

具意义.

3. 结果与讨论

为了解 Al₂O₃ 介质薄膜层对纳米 Ag 颗粒光学吸收特性及 SERS 增益的影响,先在磷酸玻璃上预先沉积了不同厚度的 Al₂O₃ 薄膜,以此与纳米 Ag 颗粒组成复合薄膜结构.鉴于纳米 Ag 颗粒光学吸收特性和 SERS 增益均受 Ag 颗粒形貌和间距的影响^[13],Al₂O₃ 薄膜层的加入对纳米 Ag 颗粒形貌是否会产生影响必须首先予以确定,以方便后续的讨论和分析.采用 SEM 对在磷酸玻璃上制备的 Ag, Al₂O₃ 及 Al₂O₃/Ag 复合薄膜的表面形貌进行观测,结果分别如图 1(a),(b)和(c)所示,放大倍数均为 10 万倍.其中 Ag 薄膜的等效厚度为 17 nm,Al₂O₃ 薄膜的等效厚度为 3 nm.从图 1(a)中可以看出,采用蒸发方法制备的 Ag 薄膜具有清晰的纳米颗粒状表面形貌,其颗粒呈不均匀分布.图 1(b)显示采用反应热蒸发法制备的 Al₂O₃ 薄膜非常平整,在 10 万倍的放大倍数下难于观测到任何清晰的表面结构,从而保证了在其上沉积的纳米 Ag 颗粒可保持与在玻璃上沉积的 Ag 颗粒的一致性,如图 1(c)与(a)所示.

在确定了 Al₂O₃ 介质薄膜层的加入不会对纳米

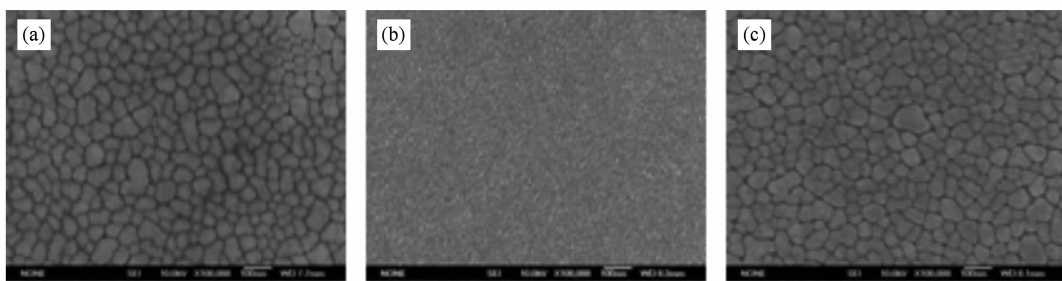


图1 Ag,Al₂O₃ 及 Al₂O₃ 上 Ag 颗粒的 SEM 结果 (a) 沉积于玻璃衬底上厚 17 nm 的 Ag,(b) 沉积于玻璃衬底上厚 3 nm 的 Al₂O₃ ,(c) 玻璃衬底上预先沉积厚 3 nm 的 Al₂O₃ 随后沉积的 17 nm 厚的 Ag

Ag 颗粒的形貌造成影响后,再来关注纳米 Ag 薄膜及 Al₂O₃/Ag 复合薄膜的光学吸收特性.如图 2 所示,Al₂O₃ 薄膜在可见光及近红外区的吸收率几乎为零,即复合薄膜光学特性的改变源自于 Al₂O₃ 介质薄膜对纳米 Ag 颗粒光学特性的影响.1908 年 Mie 通过将纳米颗粒的边界条件带入 Maxwell 方程进行精确求解,实现了对纳米球形颗粒的消光光谱

(extinction) 进行全面的描述^[18].其中消光光谱包含散射与吸收两部分能量,并在 100 多年之后依然在纳米金属颗粒的光谱分析中表现出很强的适用性^[19,20].从图 2 中可以看出,对于制备得到的纳米 Ag 颗粒及复合薄膜结构均仅出现了偶极振荡模式 (dipole plasmon resonance),此时纳米金属颗粒的吸收及散射截面可表示为^[18,19]

$$\sigma_{\text{abs}} = -\frac{8\pi^2}{\lambda} R^3 \text{Im}(g_d), \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} R^6 |g_d|^2, \quad (2)$$

$$g_d = \frac{\varepsilon_{\text{Ag}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{Ag}} + 2\varepsilon_m}, \quad (3)$$

其中 λ 为入射光波长, ε_m 为周围材料介电常数, R 为纳米 Ag 颗粒半径. $\varepsilon_{\text{Ag}} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 为 Ag 体材料介电常数, 可根据 Drude 模型进行表征^[20], 其介电常数的实部 ε_1 与虚部 ε_2 随波长的变化曲线如图 3 所示. g_d 与纳米颗粒极化率相关. 无论是纳米颗粒的散射还是吸收, 均来自于入射光子与纳米 Ag 颗粒表面价电子间的相互作用. 其中吸收截面 σ_{abs} 是由于价电子在振荡过程中的弛豫损耗使得一部分能量被消耗在纳米金属颗粒内部而形成的^[20]. 纳米颗粒的尺度小于电子的平均自由程, 这使纳米颗粒的表面成为散射中心^[19,20], 并通过颗粒间的耦合作用形成散射共振, 进而在纳米颗粒表面形成高能“热点”^[13].

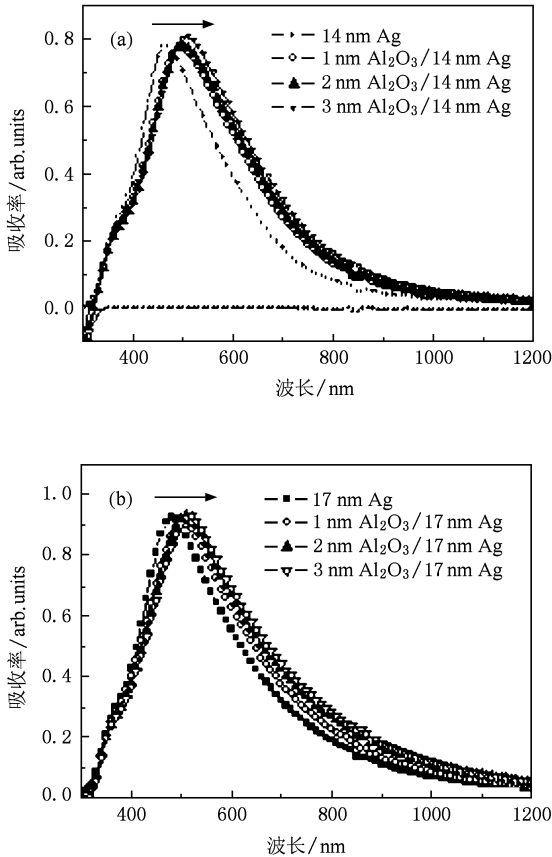


图 2 复合薄膜结构的光学吸收谱 (a) Ag 薄膜等效厚度为 14 nm, (b) Ag 薄膜等效厚度为 17 nm, Al_2O_3 薄膜等效厚度分别为 0, 1, 2, 3 nm

从(3)式可以看出, 当 g_d 分母 $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m = 0$, 即 $\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_m = -2$ 时, g_d 达到最大值. 此时吸收截面 σ_{abs} 也达到最大值, 发生入射光与纳米 Ag 颗粒表面价电子的共振, 极化率达到最大值. 定义此时的能量振动状态为定域的表面等离子激元 (LSP: localized surface plasmon), 对应了图 2 中的共振吸收峰值. 采用热蒸发法沉积在衬底上的纳米 Ag 颗粒周围介电常数受衬底与空气的共同影响^[21]

$$\varepsilon_m = \alpha\varepsilon_{\text{sub}} + (1 - \alpha)\varepsilon_{\text{air}}, \quad (4)$$

其中因数 α 表示纳米 Ag 颗粒与衬底接触面积占总表面积的比例.

当在玻璃衬底上沉积 Al_2O_3 介质薄膜作为纳米 Ag 颗粒衬底时, ε_{sub} 发生改变, 从而使 ε_m 增大 ($\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 3, \varepsilon_{\text{glass}} \approx 2.2, \varepsilon_{\text{air}} \approx 1$). $|\varepsilon_1(\omega)|$ 随波长 λ 增大而增大, 如图 3 所示, ε_m 的增大会使满足 $\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_m = -2$ 时的共振波长红移. 从图 2 中可以看出当 Ag 薄膜的等效厚度分别为 14 及 17 nm 时, 复合薄膜的共振吸收峰随 Al_2O_3 介质薄膜的增大而发生了红移. Al_2O_3 薄膜等效厚度分别为 0, 1, 2 及 3 nm 时, 共振吸收峰分别位于 (a) 466, 495, 500 和 507 nm 及 (b) 482, 502, 512 和 516 nm. 共振波长随 Al_2O_3 介质薄膜厚度增大而表现出的红移现象表明不同厚度的 Al_2O_3 介质薄膜对衬底介电常数 ε_{sub} 的影响程度不同, 这里我们定义衬底的表观介电常数为

$$\varepsilon_{\text{sub}} = \beta\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (1 - \beta)\varepsilon_{\text{glass}}, \quad (5)$$

其中 β 定义为 Al_2O_3 介电常数对衬底介电常数的影响因子. 随 Al_2O_3 介质厚度的增加, Al_2O_3 对玻璃衬底的覆盖能力增强, β 逐渐增大, 从而使得 ε_{sub} 和 ε_m 增大, 因此共振吸收峰整体红移.

由此可见, 可以通过改变纳米 Ag 颗粒的衬底材料及衬底薄膜厚度来实现对其衬底介电常数的

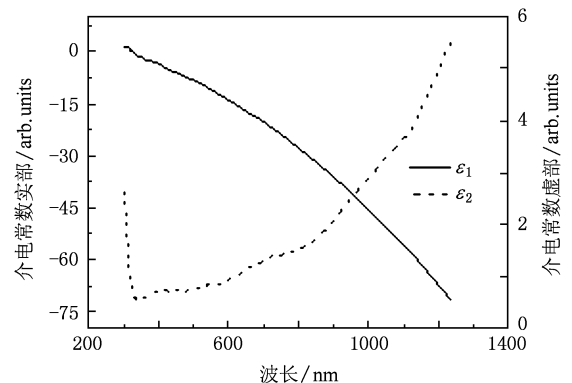


图 3 Ag 材料介电常数随波长变化曲线

调控,进而实现对 LSP 共振波长的调控,并使纳米 Ag 颗粒在整个波长范围上的吸收特性发生改变.

纳米尺度的 Ag 颗粒不仅具有独特的光学特性,还具有显著的局域场增强效应. 在之前的研究中^[16],我们已经报道了采用热蒸发方法制备得到的纳米 Ag 颗粒可以应用于 FT-Raman 光谱探测中,并取得了一定的表面增强 Raman 散射 (FT-SERS) 结果. 本文中我们进一步研究了 Al_2O_3 薄膜对纳米 Ag 颗粒 FT-SERS 增强效果的影响. 分别采用图 2 中两组共 8 个样品作为 SERS 增强衬底进行 FT-Raman 散射光谱的测量. 图 4 中给出了以复合薄膜作为 SERS 衬底材料,采用 10^{-3} mol/L 的 R6G 为探针分子,得到的复合薄膜增强 Raman 散射信号随 Al_2O_3 厚度变化的曲线. 为了对比其增益效果,同时给出了 10^{-3} 和 10^{-2} mol/L 的 R6G 直接滴加到玻璃衬底上的 Raman 信号作为对比. 从图 4(a) 中可以清晰地看到,当稀释浓度为 10^{-3} mol/L 时,被稀释的 R6G,其 Raman 散射信号强度很弱,基本观测不到. 当浓度增大到 10^{-2} mol/L 时,在玻璃衬底勉强看到

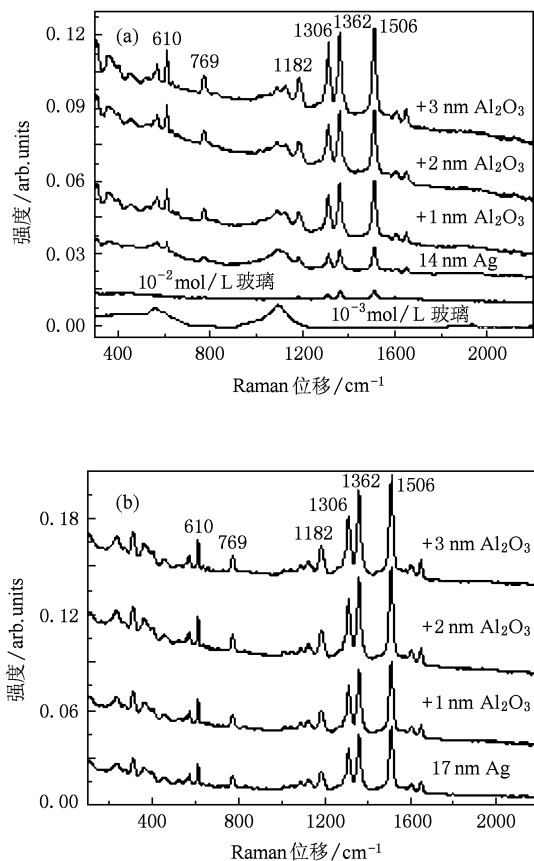


图 4 复合薄膜的 FT-SERS 光谱 (a) Ag 薄膜等效厚度为 14 nm, (b) Ag 薄膜等效厚度为 17 nm, Al_2O_3 薄膜等效厚度分别为 0, 1, 2 和 3 nm

了其 Raman 特性峰. 从图 4 中可以清晰地看到复合薄膜均表现出很好的 SERS 效果. 此处纳米 Ag 颗粒的 FT-SERS 来自于化学增强与电磁场增强共同作用的结果. 纳米 Ag 颗粒的界面效应会使颗粒与 R6G 分子形成化学吸附并使 R6G 极化率提高^[22]. 纳米 Ag 颗粒的尖端效应及颗粒间的散射共振而形成的高能“热点 (hot-spot)”^[13] 均起到了提高纳米颗粒周围电磁场强度的作用,从而使 R6G 分子的极化率增大. 被测分子极化率的提高使 Raman 散射信号得到增强.

同时从图 4 中可以看到,随着复合薄膜中 Al_2O_3 等效厚度的增大,各特征峰强度有增大的趋势. 为了直观地比较各样品的 SERS 增益程度,我们分别选取各样品 Raman 位移在 1506, 1362, 1306, 1182, 769 及 610 cm^{-1} 处的 R6G 的特征峰作为比较的对象,进行 Raman 增益的计算. 这里采用文献 [21] 中的计算方法,对复合薄膜的 Raman 增益进行估算

$$G = \left| \frac{I_{10^{-3}M}^{\text{SERS}}}{I_{10^{-2}M}^{\text{Raman}}} \right| \times \left| \frac{N_{\text{Raman}}}{N_{\text{SERS}}} \right|, \quad (6)$$

其中 $I_{10^{-3}M}^{\text{SERS}}$ 为 10^{-3} mol/L R6G 探针分子在 SERS 衬底 (纳米 Ag 颗粒及复合薄膜) 上得到的 SERS 信号某一 Raman 峰的强度, $I_{10^{-2}M}^{\text{Raman}}$ 为 10^{-2} mol/L R6G 探针分子在玻璃衬底上得到的普通 Raman 散射光谱该 Raman 峰的信号强度. N_{SERS} 和 N_{Raman} 分别对应样品的 SERS 谱和正常 Raman 光谱有贡献的分子数,在本实验中由于 FT-Raman 的光斑面积一定,因此近似选取了浓度之比作为分子数之比. 得到的 Ag 等效厚度分别为 14 和 17 nm, Al_2O_3 等效厚度分别为 0, 1, 2 和 3 nm 的复合薄膜,在 1506, 1362, 1306, 1182, 769 和 610 cm^{-1} 位移上的增益因子 G , 如图 5 所示.

从图 5 中我们可以看出对于同一 SERS 衬底,虽然各 Raman 峰值处的 SERS 增益不同,但通过比较图 5 中 8 个样品的各自 6 个 Raman 峰的增益可以看出,各峰值上的增益保持了一致性,即具有较大 SERS 增益的样品,其 6 个 Raman 峰上的增益都较高,不存在某个 Raman 峰增益小于其他样品该 Raman 峰增益的情况. 因此我们提出通过平均 Raman 增益对样品的 SERS 效果进行表征,见图中虚线 G_{ave} . 这样可以更为全面地反映出 SERS 衬底对各振动模式 Raman 峰值的增强效果.

同时从图 5 中可以清晰地看到,随着复合薄膜

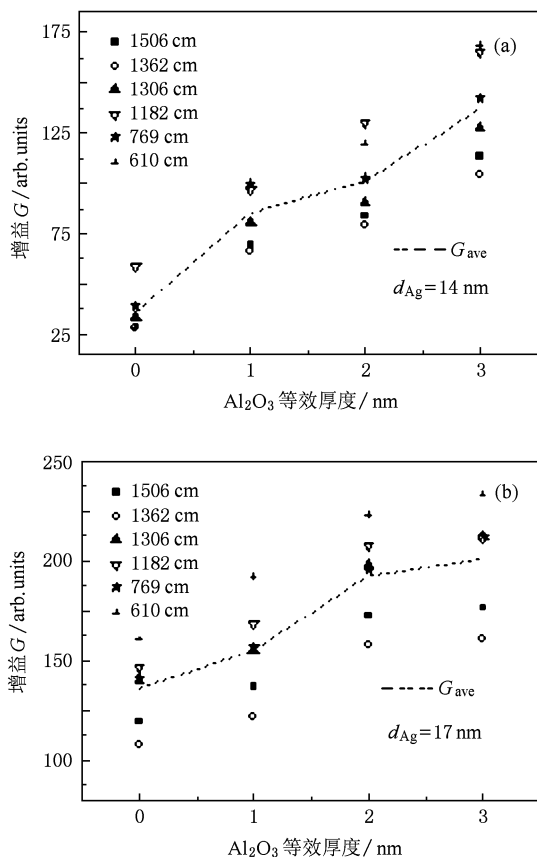


图5 复合薄膜各 Raman 峰的增益 G (a) Ag 薄膜等效厚度为 14 nm; (b) Ag 薄膜等效厚度为 17 nm; Al_2O_3 薄膜等效厚度分别为 0, 1, 2 和 3 nm

中 Al_2O_3 等效厚度的增大, 其 SERS 增益也随之增大. 由于 Al_2O_3 介质薄膜的引入未改变纳米 Ag 颗粒的形貌, 因此纳米 Ag 颗粒所引起的金属界面效应及尖端效应均未发生改变. 作者认为该 SERS 增大结果是由于 Al_2O_3 介质薄膜引起的 ϵ_m 增大造成的. ϵ_m 的增大使入射光子与纳米 Ag 颗粒表面价电子间的作用状态发生改变, 纳米 Ag 颗粒在 1064 nm 处的散射增强. 同时衬底介电常数 ϵ_m 的增大也会使散射间耦合增强, 从而使散射共振增强. 两者共同作用使纳米 Ag 颗粒表面电磁场强度增强, 最终引起 SERS 增益强度增大.

入射光子与纳米 Ag 颗粒表面价电子间的相互作用使纳米 Ag 颗粒表现出独特的光学特性. 纳米 Ag 颗粒周围介质的介电常数的改变会引起纳米 Ag

颗粒表面价电子的动量发生改变, 使得光子与价电子间的相互作用状态发生改变. 这可通过 Mie 理论进行表征. 如(1)和(2)式所示, 不仅纳米 Ag 颗粒的光学吸收特性受周围材料的介电常数影响, 其散射特性也会随 ϵ_m 的改变而发生变化. 从图 3 中可以看到, 在 1064 nm 处 $\epsilon_1 \leq 0$, 使得 $\epsilon_{\text{Ag}} + 2\epsilon_m < 0$, $\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m < 0$. 当 ϵ_m 增大时, $|\epsilon_{\text{Ag}} + 2\epsilon_m|$ 减小而 $|\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m|$ 增大, 使得 g_d 及 σ_{sca} 均随 ϵ_m 的增大而增大, 即散射增强. 因此在逐渐增大 Al_2O_3 薄膜厚度的同时, 引起了纳米 Ag 颗粒衬底介电常数 ϵ_{sub} 及周围介质介电常数 ϵ_m 的增大, 使得 σ_{sca} 增大, 散射增强.

同时纳米 Ag 颗粒衬底材料介电常数的提高, 可以提高衬底对光子的限制^[23] 及干涉效果^[24], 从而使散射光子间的耦合增强, 即散射共振增强. 由于散射及散射共振的增强, 使得由散射共振产生的“热点”电磁场强度增大, 从而使 Raman 散射信号得到增强.

由于 SERS 的作用机制非常复杂, 目前国际上没有完整的理论对 SERS 机制进行解释. 本文着重研究了 Al_2O_3 薄膜所引入的衬底介电常数的改变对 SERS 实验的影响, 通过纳米 Ag 颗粒的散射特性对其进行解释. 在提出了一种有效提高 SERS 增益方法的同时, 希望能够对 SERS 作用机制的理解提供参考.

4. 结 论

本文通过制备 Al_2O_3 介质薄膜/纳米 Ag 颗粒复合薄膜结构, 研究了 Al_2O_3 介质薄膜层的引入对纳米 Ag 颗粒光学吸收谱及 SERS 光谱的影响. 研究表明, Al_2O_3 介质薄膜层的引入增大了纳米 Ag 颗粒的 ϵ_{sub} 与 ϵ_m , 不仅使纳米 Ag 颗粒的共振吸收谱红移, 同时引起了其在 1064 nm 处的散射增强. 在 1064 nm 处的散射强度随 ϵ_m 增大而增强, 以及引起的散射共振增强, 被用于对 FT-Raman 散射强度的增大进行解释. 该结果提供了一条通过改变衬底材料介电常数改变纳米 Ag 颗粒 LSP 共振波长及提高 SERS 增益的有效途径. 希望能够对理解光子与纳米 Ag 颗粒的相互作用机制及 SERS 作用机制提供参考.

- [1] Mishra Y K, Mohapatra S, Singhal R, Avasthi D K, Agarwal D C, Ogale S B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043107
- [2] Huang Q, Zhang X D, Wang S, Cao L R, Sun J, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2731 (in Chinese) [黄茜、张晓丹、王烁、曹丽冉、孙建、耿卫东、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 2731]
- [3] Xu G, Huang C M, Tazawa M, Jin P, Chen L H 2009 *Opt. Comm.* **282** 896
- [4] Wang T J, Lin W S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 173903
- [5] Haes A J, Zou S, Schatz G C, van Duyne R P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 109
- [6] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [7] Zhang Y, Gu C, Schwartzberg A M, Zhang J Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 123105
- [8] Feldstein M J, Keating C D, Liao Y H, Natan M J, Scherer N F 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 6638
- [9] Sajan D, Joe I H, Jayakumar V S 2006 *J. Raman Spectrosc.* **37** 508
- [10] Wu Q S, Zhao Y, Zhang C B, Li F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1452 (in Chinese) [吴青松、赵岩、张彩碯、李峰 2005 物理学报 **54** 1452]
- [11] Prokes S M, Alexson D A, Glembocki O J, Park H D, Rendell R W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 093105
- [12] Imura K, Okamoto H, Hossain M K, Kitajima M 2006 *Nano Lett.* **6** 2173
- [13] Fang J X, Yi Y, Ding B J, Song X P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 131115
- [14] Weimer W A, Dyer M J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3164
- [15] Meier M, Wokaun A, Vo-Dinh T 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 1843
- [16] 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]
- [17] Stair P C 2001 *Curr. Opin. Solid St. M.* **5** 365
- [18] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
- [19] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [20] Link S, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4212
- [21] Xu G, Chen Y, Tazawa M, Jin P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 043114
- [22] Orendorff C J, Gole A, Sau T K, Murphy C J 2005 *Anal. Chem.* **77** 3261
- [23] Xu H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5980
- [24] Prokes S M, Glembocki O J, Rendell R W, Ancona M G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 093105

Absorption and surface enhanced Raman scattering spectra caused by combined Ag nanoparticles with Al_2O_3 dielectric layer*

Huang Qian^{1)†} Zhang Xiao-Dan¹⁾ Ji Wei-Wei¹⁾ Wang Jing²⁾ Ni Jian¹⁾ Li Lin-Na¹⁾ Sun Jian¹⁾
Geng Wei-Dong¹⁾ Geng Xin-Hua¹⁾ Xiong Shao-Zhen¹⁾ Zhao Ying¹⁾

1) (Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University, Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology, Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

2) (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 3 June 2009; revised manuscript received 30 July 2009)

Abstract

Combined Ag nanoparticles with Al_2O_3 dielectric layer structure have been designed for molecular detection using surface enhanced Raman scattering. Optical absorption spectra studies reveal dipole plasmon resonance absorption property, which show regular red shift with the increasing of the thickness of Al_2O_3 layer. By use the combined structure as SERS substrates and rhodamine 6G as a test molecule, the results in this paper show that the scattering at 1064 nm increases with the thickness of Al_2O_3 dielectric layer which leads to the surrounding dielectric constant of Ag nanoparticles to increase.

Keywords: silver nanoparticles, resonance absorption, surface enhanced Raman scattering, dielectric constant

PACC: 7320M, 3220F, 3320K

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB202602, 2006CB202603), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976051), the Key Program for International Cooperation of Ministry of Science and Technology, China (Grant Nos. 2006DFA62390, 2009DFA62580), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2007AA05Z436, 2009AA050602), the Science and Technology Support Program of Tianjin, China (Grant No. 08ZCKFGX03500) and the Program for New Century Excellent Talents in Universities of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-08-0295).

† E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn