

# 纳米 Ag 材料表面等离子体激元引起的 表面增强拉曼散射光谱研究<sup>\*</sup>

黄茜<sup>1)†</sup> 王京<sup>2)</sup> 曹丽冉<sup>1)</sup> 孙建<sup>1)</sup> 张晓丹<sup>1)</sup> 耿卫东<sup>1)</sup> 熊绍珍<sup>1)</sup> 赵颖<sup>1)</sup>

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)

(2008 年 7 月 16 日收到, 2008 年 9 月 5 日收到修改稿)

用热蒸发的方法制备了纳米 Ag 材料, 并用扫描电子显微镜对纳米粒子进行了形貌的表征, 通过紫外—可见分光光度计得到 Ag 纳米粒子的透过谱, 得到了 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振的峰值位置. 以罗丹明 6G 为探针分子测定 Ag 纳米粒子衬底的表面增强拉曼散射效应, 通过拉曼散射光谱与透过谱研究了由表面等离子体激元的强极化场引起的表面增强拉曼散射效应. 结合透过谱与拉曼增益因子提出了一种描述表面等离子体光学和电学特性的方法, 并结合扫描电镜的结果给出了不同结构的纳米 Ag 材料对表面等离子体激元强度的影响.

关键词: 热蒸发, 纳米 Ag 材料, 表面等离子体, 表面增强拉曼散射

PACC: 7320M, 3220F, 3320K

## 1. 引言

表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 是将激光拉曼光谱应用到表面科学研究中所发现的异常的表面光学现象. 它的产生机理可分为电磁场增强和化学增强, 其中电磁场增强模式得到了广泛的认可, 有文献指出在 SERS 的增强效果中, 电磁场增强起主要作用<sup>[1,2]</sup>. 由于 SERS 具有很高的增益因子, 甚至可达上百万倍以至更高, 因此在探测器的应用和单分子检测方面具有巨大的发展潜力<sup>[2,3]</sup>.

Raman 信号是一种光子的散射信号. 入射光子  $h\nu_L$  受到分子振动能量  $h\nu_M$  的散射而发生频移, 使出射光子的频率偏离了入射光子的频率, 即产生了 Raman 散射信号. 从产生原理上讲, 可将入射光视为电磁波, 在电磁波的作用下, 使得被测分子沿电场方向被极化, 同时极化率  $\alpha$  的大小又受到分子中原子间振动键能的调制, 使得极化频率发生频移, 从而产

生出 Raman 散射信号<sup>[3]</sup>. 可见 Raman 信号是由于受到分子中原子键的振动的影响而产生的, 于是原子的种类、键能以及键角等都会通过 Raman 信号反映出来, 也因此 Raman 光谱在分子探测等方面成为重要的探测工具.

增强 Raman 散射是指通过某种方法提高 Raman 散射信号的强度, 使得分子探测的灵敏度得到提高. 从上面简述的 Raman 散射的原理可知, 增强分子周围的极化场, 提高分子的极化率, 使其极化强度增大, 就可有效提高分子的 Raman 散射信号, 这也正是电磁场增强 Raman 散射的基点所在. 金属纳米颗粒的表面等离子体具有很强的局域场增强效应<sup>[4,5]</sup>, 是为增强 Raman 散射提供电磁场增强的重要方法<sup>[6]</sup>.

金属表面存在着大量的价电子, 它们自由地运动在费米面内, 由于库仑作用的长程性, 导致电子系统存在着集体激发, 其密度起伏相对于原子核的正电荷背景而言, 形成一个正负离子的集体的振荡, 如图 1 所示, 称为表面离子体激元 (surface plasmon).

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB202602, 2006CB202603), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA05Z436), 天津市科技支撑计划 (批准号: 08ZCKFGX03500), 国家自然科学基金 (批准号: 60506003), 科技部国际合作计划重点项目 (批准号: 2006DFA62390) 和教育部分新世纪人才支持计划 (批准号: NCET-05-0227) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

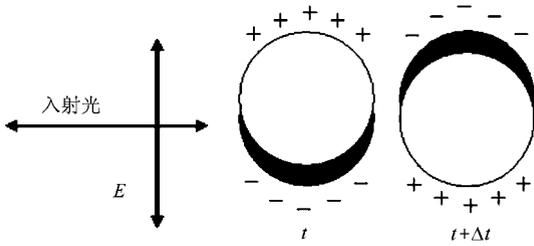


图1 入射光激发金属纳米球形颗粒的表面等离子体激元

被激发的表面等离子体激元,会在纳米材料附近形成比激发电场强数倍甚至数十倍的电场,其振动频率可表示为<sup>[7]</sup>

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} = \left[ \frac{Ne^2}{\epsilon(\omega)m(1 + 2\epsilon_m)} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

其中  $\omega_p$  为体等离子体激元的频率,  $\epsilon_m$  为周围材料的介电常数,  $N$  为价电子浓度,  $e$  为电子电量,  $m$  为电子有效质量,  $\epsilon(\omega)$  为金属材料的介电常数。

距半径为  $r$  的纳米颗粒表面距离  $d$  处,由纳米金属颗粒的表面等离子体激元引起的电场强度可表示为<sup>[3]</sup>

$$E_{sp} = r^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 \frac{1}{(r + d)^3}. \quad (2)$$

由于表面等离子体的极化场与入射光场方向上的一致性,因此上式表示为简化后的标量叠加,亦即该处的电场强度应该等于入射场与表面等离子体电场的叠加,即

$$E_M = E_0 + E_{sp} = E_0 \left( 1 + r^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \frac{1}{(r + d)^3} \right), \quad (3)$$

其中  $E_0$  的系数  $1 + r^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \frac{1}{(r + d)^3}$  即为局域场增强系数(或称增益因子)。

可见,当  $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m$  取极小值时,则可获得最大的局域场增强系数,也就是当所属材料的介电常数的实部为  $-2\epsilon_m$ ,且介电常数的虚部很小(即吸收最小)时,可以达到最大的增益因子。以上为理想纳米球形颗粒表面等离子体激元引起增强 Raman 散射的经典理论推导,而形状、尺寸、材料等因素对表面等离子体激元的影响<sup>[8]</sup>,需引入不同参数进行修正。

Ag 材料由于在可见光范围内具有最小的吸收系数,因此有望成为提供表面等离子体激元以及增强 Raman 散射衬底的主要材料。为此本实验中,将选择 Ag 作为 SERS 的衬底材料。

## 2. 实 验

本实验的纳米 Ag 薄膜采用热蒸发方式,以纯度为 99.999% 的 Ag 为蒸发源,在真空度为  $1.7 \times 10^{-3}$  Pa 下采用热蒸发的工艺制备而得。衬底材料为普通玻璃。采用晶体探头对制备的 Ag 薄膜的厚度进行在线监测。

其光学参数采用南开大学光电子所自行搭建的紫外—可见分光光度计光学平台进行透过谱的测量。表面形貌采用 JEOL Rigaku 6700F 型号扫描电子显微镜 (SEM) 观测。

测量增强拉曼散射,我们选用的是型号为 Bruker RFS 100/S 的傅里叶拉曼光谱仪 (FT-RAMAN),激发光源为 Nd:YAG 二级抽运激光器,激发波长为 1064 nm,光斑直径为 0.1 mm,激光功率为 200 mW,扫描次数 100 次,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。实验所用探针分子罗丹明 6G (SIGMA R4127-5G),浓度为  $10^{-3}$  mol/L。

## 3. 结果与讨论

分别制备了不同厚度、衬底温度和沉积速率的 5 个样品以探明不同 Ag 纳米颗粒对拉曼增强效应的可能影响,具体制备条件如表 1 所示。

表 1 样品的制备条件

样品编号	沉积厚度/Å	衬底温度/°C	蒸发速率(Å/s)
a	120	100	0.2
b	130	100	0.2
c	140	100	0.2
d	120	100	1
e	120	45	0.2

用 SEM 测得上述纳米 Ag 薄膜表明形貌如图 2 所示(放大率均为 10 万倍)。

从图 2 可以看出,采用热蒸发的方式,可以制备出纳米结构的 Ag 薄膜。随蒸发条件的改变,纳米 Ag 薄膜呈现出不同的形貌:

- 1) 单层的分立纳米 Ag 颗粒,如图中 a 样品所示;
- 2) 单层的紧密接触的纳米 Ag 颗粒,如图中 b, d 样品所示;
- 3) 叠层的纳米 Ag 颗粒结构,如图中 c 样品所示;

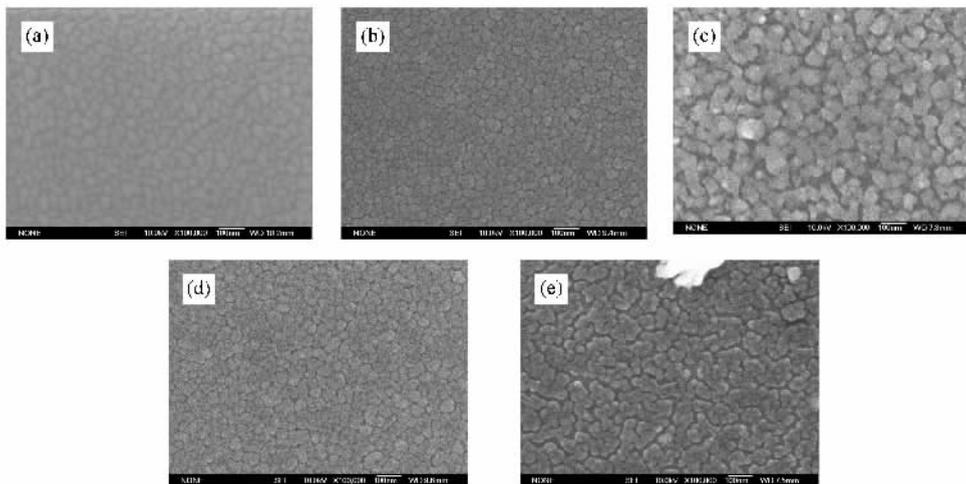


图 2 5 个样品的 SEM 结果

4) 单层的不规则团簇, 如图中 e 样品所示.

不同的表面形貌可以表现出不同的光学特性<sup>[9,10]</sup>. 在这里我们关注纳米 Ag 材料的透过率. 根据 Mie 理论, 当入射光子的频率与金属纳米材料的表面等离子体振动频率一致, 发生共振时, 入射的光子将被金属纳米材料所吸收, 激发出高能的金属表面等离子体共振激发元, 使得入射光被消耗, 从而在透过率曲线上能够有效的表现出金属表面等离子体的共振吸收峰<sup>[11]</sup>. 图 3 示出上述 5 个样品的透过率曲线.

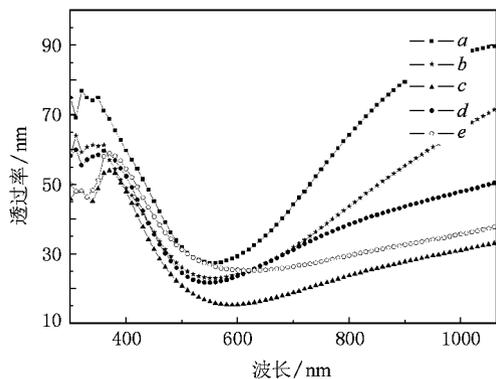


图 3 样品的透过率曲线(其中右侧纵轴为 1064 nm 处的透过率)

从图 3 可以看到, 具有不同形貌的纳米 Ag 材料呈现出不同的表面等离子体峰值位置、共振强度和半高宽. 由图中可以看到得到的样品的表面等离子体共振峰值位置在 550—630 nm 区间, 与 (1) 式计算得到的理想情况的球形颗粒的表面等离子体峰值具有较大的差异, 这主要有以下几个因素:

1) 形貌的影响: 由 (1) 式给出的为标准球形纳米颗粒的表面等离子体共振频率, 而对于椭球型颗粒其极化率将发生改变, 由  $\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}$  变为  $\alpha = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + L_i(\epsilon_1 - \epsilon_2)}$ ,  $\sum L_i = 1$ , 从而使表面等离子体的共振频率发生变化. 由文献 8 可知相同粒径不同形貌纳米颗粒的表面等离子体共振频率随形貌的变化有较大差异, 其中给出当粒径相同时球形颗粒具有最小的共振波长, 而随着颗粒形貌偏离球形时其共振波长增长.

2) 耦合作用: 由于颗粒间距离很小(小于粒径的 2.5 倍) 因此激发了的表面等离子体激发元间会通过光子间的隧穿作用发生耦合, 从而使得表面等离子体的共振峰红移<sup>[12]</sup>.

3) 衬底的影响: 对于表面等离子体共振峰在计算时还需要考虑玻璃衬底对共振峰的影响. 由于玻璃衬底的介电常数要大于空气, 因此会使共振峰发生红移.

具体分析五个样品的光学特性, a, b, c 样品峰值位置分别在 550 nm, 560 nm, 590 nm, 显示了薄膜厚度的影响. d, e 样品的峰值分别在 550 nm 和 630 nm 处, 峰值位置及结构的明显差异, 显示衬底温度的作用. 对照光学特性与结构的关系, 其中分立的单层纳米 Ag 颗粒具有较窄的表面等离子体吸收峰, 即具有较好的选择性, 其次为单层的紧密连接的纳米 Ag 颗粒; 具有层叠结构、颗粒大的纳米 Ag 晶粒薄膜则具有明显的吸收特性.

由于 FT-Raman 激发光源的波长为 1064 nm, 因

此我们特别关注了 5 个样品在 1064 nm 处的透过率,如图 3 所示,5 个样品的透过率分别为 90%, 71%, 33%, 50% 和 38%。对于体材料,透过率的减小代表着反射以及吸收的增强。而对于纳米结构的 Ag 材料,透过率的减小却代表了表面的价电子受到入射光的作用,被激发了表面等离子体激元。被激发的表面等离子体激元发生散射与耦合形成了高能的“热点”,由于热点处的电磁场具有很高的强度,因此可以达到增强 Raman 灵敏度的效果。基于此,我们用上述样品分别作为 SERS 的衬底材料,采用  $10^{-3}$  mol/L 的罗丹明 6G 为探针分子,得到的罗丹明 6G 的增强 Raman 散射信号,并通过固体罗丹明 6G 的 Raman 谱和将  $10^{-3}$  mol/L 的罗丹明 6G 直接滴加到普通玻璃上的 Raman 信号作为对比,如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以清晰地看出,被稀释的探针罗丹明 6G,当稀释浓度为  $10^{-3}$  mol/L 时,其 Raman 散射信号强度很弱,几乎没有峰值。当采用具有纳米 Ag 颗粒的样品 e 作为衬底材料后,由于 Ag 表面等离子体激元被 1064 nm 的激发光源所激发,使得其表面

极化电场强度大大增强,从而使得其 Raman 探测强度大大增强。为了进一步说明其增强的程度,我们给出了固体罗丹明 6G 的 Raman 信号强度,如图 4(a) 所示,可以看出,当采用了样品 e 做衬底后,得到的  $10^{-3}$  mol/L 罗丹明 6G 的增强 Raman 的信号强度明显高于了固体罗丹明 6G 的 Raman 峰值强度,从而看出得到了很高的增益。为了能够便于比较由不同衬底被激发的表面等离子体激元的强度所引起的增强 Raman 的增强因子的差异,我们加大了探测物的浓度,当加大浓度到  $10^{-2}$  mol/L 时,在玻璃衬底上勉强出现了罗丹明 6G 的 Raman 特征峰,并以此峰值强度作为对比数据,进行 Raman 增强因子的估算。如图 4(b) 所示给出了滴加在不同的样品上的罗丹明 6G 的 Raman 信号。在这里我们取 Raman 位移在 1506, 1362, 1306, 1182, 769 和 610  $\text{cm}^{-1}$  处的罗丹明 6G 的特征峰作为比较的对象。图 5 示出了由不同衬底被激发的表面等离子体激元的强度所引起的增强 Raman 的增强因子<sup>[1, 43]</sup>的估算结果。

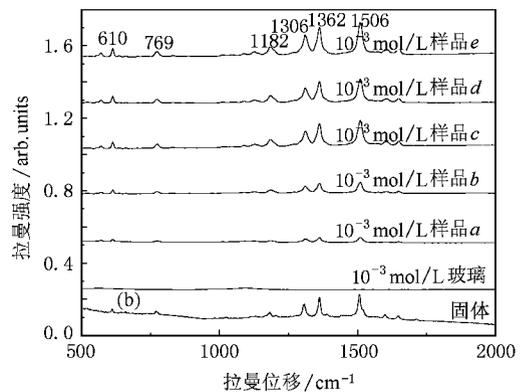
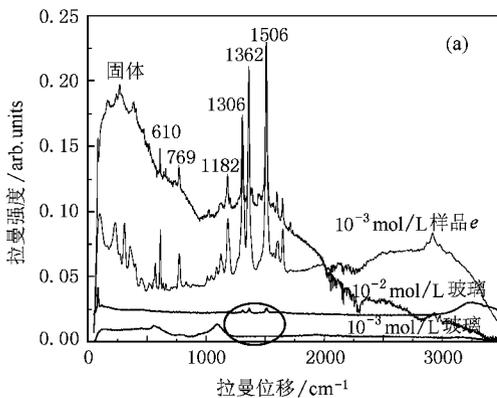


图 4 罗丹明 6G 固体的 Raman 信号以及  $10^{-3}$  mol/L 的罗丹明 6G 溶液在 5 个不同衬底上和和普通玻璃上的增强 Raman 散射信号

从图中我们可以看到,虽然不同样品的 Raman 增益大小不同,但是在所有的峰值位置上,不同衬底都具有了增强 Raman 的效果,其中最强的已经达到了 250 倍的增益。为了得到通过该方法制备的 SERS 增强衬底的重复性以及增强效果与光学特性上的联系,我们通过改变不同的制备条件得到了 13 片样品,得到的  $10^{-3}$  mol/L 的罗丹明 6G Raman 特征峰强度与 1064 nm 处透过率的关系图,如图 6 所示。

结合图 5 与图 6 可以看出,通过热蒸发的方法制备的样品具有很好的增强 Raman 效果,且具有重复性。同时可知 Raman 的增强因子与表面等离子体激元的光学特性具有紧密的联系:在透过率大于

38% 时,增强 Raman 因子随着透过率的降低呈线性增加,说明表面等离子体吸收的越强烈,形成的热点越多且强度越高,增强 Raman 效果越显著。但是由于 Ag 是一种高反射的材料,当沉积的厚度过大,出现叠层结构时(样品 c),其表面等离子体激元的激发效率降低,而反射效率增加,使得其 Raman 增益有了一定程度的下降。

从上面得到的 SERS 结果可知各样品的表面等离子体激元能够被近红外的入射光激发出来。该实验结果也说明了纳米 Ag 材料虽然在表面等离子体共振峰位置具有最强的表面等离子体共振激元,但是在很广的频谱范围内都可以被激发出高能的面

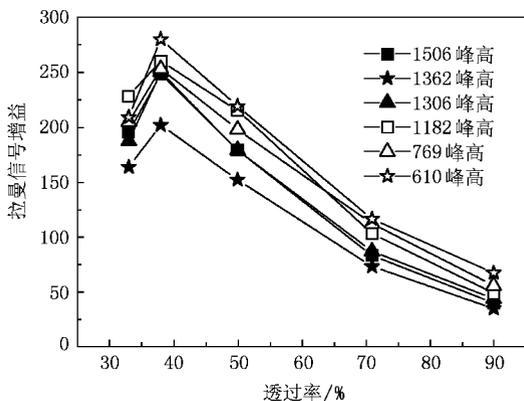


图5 Raman 增益随 Raman 位移与透过率的变化曲线

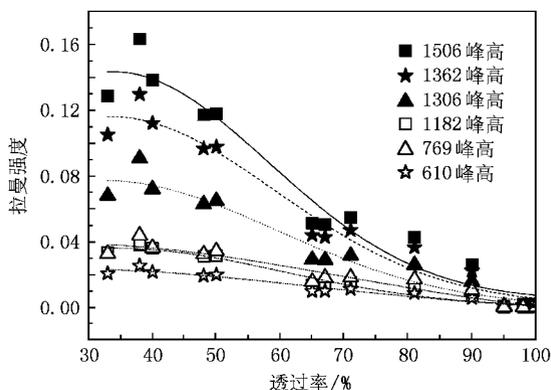


图6  $10^{-3}$  mol/L 罗丹明 6G Raman 特征峰强度随 1064 nm 处透过率变化曲线

等离子体激元,且具有增强效果的热点的强度和分布密度与表面等离子体激元的强度具有一致性<sup>[14]</sup>. 这一点可以大大拓宽纳米金属材料的表面等离子体应用领域,使其在太阳能电池的红外区吸收中发挥作用成为可能.同时应该指出鉴于 Raman 峰值强度及分布,常是说明材料结构的手段,此处由于各峰值增强效果的不同,会带来这种分析的误区,具体影响及解决办法还尚待深入研究.

由于增益因子与被测分子处电场强度存在联系<sup>[15]</sup>,因此可以根据增益因子来判断纳米 Ag 材料表面处的电磁场强度.根据文献的报道,一般采用近场光学显微镜对纳米 Ag 材料的表面进行探测,得到表面的电场强度<sup>[16,17]</sup>,但是鉴于国内近场光学显微镜的应用还没有大范围的普及,因此可以先通过增益因子作为表面等离子体近场电场强度的简易判断工具,以作为金属纳米结构的表面等离子体激元局域场增强效应的初步判断工具.

综上所述可以看出,结合透过率谱与 SERS 谱能够

对单层纳米 Ag 材料的表面等离子体激元进行很好的表征.透过率的降低代表光子被价电子吸收,形成表面等离子体激元,此时透过率的峰值位置为表面等离子体激元的共振位置,表征了表面等离子体的光学特性.SERS 谱表征了被激发了表面等离子体激元的纳米 Ag 材料的表面电场强度,表征了表面等离子体的电学特性.

同时,结合 Raman 增强因子与图 2 中的纳米 Ag 材料的表面形貌我们得出形貌与表面等离子体激元强度的关系:单层的 Ag 材料(样品 e)较叠层材料(样品 c)具有更高的 Raman 增强因子,即具有较强的局域场增强效应,从而得出单层的 Ag 材料具有较高的表面等离子体激发效率;不规则团簇(样品 e)较球形颗粒(样品 a, b, d)具有更高的 Raman 增强因子,即具有更高的表面等离子体激元强度.此结果与文献 18 给出的结果相一致;紧密接触的球形颗粒(样品 b 和 d)较分立的球形颗粒(样品 a)具有更高的表面等离子体激元强度.

### 4. 结 论

通过热蒸发的方法制备了一系列的纳米 Ag 材料,通过扫描电镜、透过谱及 Raman 谱对样品进行了表征,得到了以下结论:

1. 采用热蒸发的方法可以有效的制备出纳米 Ag 颗粒,并且具有很好的 SERS 效果,当采用  $10^{-3}$  mol/L 的罗丹明 6G 作为探针分子时,1064 nm 傅里叶 Raman 的增益因子可以达到 250 以上,说明制备的纳米 Ag 材料在入射光为红外的长波范围上依然可以被激发出高能表面等离子体激元.
2. 透过谱与 SERS 谱的结合,可以很好的表征纳米 Ag 材料的表面等离子体的光学和电学性能:SERS 谱可以很好的表示出一定波长作为激发光源时的纳米 Ag 材料的表面电场强度;透过谱可以在广的入射光谱范围内进行纳米 Ag 材料的光学响应描述;并且结合 SERS 谱可以对透过谱中的透过率降低做出很好的解释:由于价电子对入射光子的吸收,从而产生了表面等离子体激元.
3. 不同形貌的纳米 Ag 材料在 1064 nm 激光光源激发下具有不同的表面等离子体激元强度:单层材料被激发的表面等离子体激元强度优于叠层材料;不规则团簇被激发的表面等离子体激元强度优于类球形颗粒;紧密接触的球形颗粒被激发的表面

等离子体激元强度优于分立的类球形颗粒.

由于纳米金属材料具有能够被激发出表面等离子体激元的特性,使其具有了独特的光学特性,从而形成了一种功能性光学薄膜材料,并且纳米金属颗

粒可以在很宽的光谱范围内被激发出高能的表面等离子体激元,改变材料周围的电磁场分布,使其在太阳能电池、有机发光显示等领域具有了很好的应用前景.

- 
- [ 1 ] Vo-Dinh T 1998 *Trends in Anal. Chem.* **17** 557
- [ 2 ] Moskovits M 2005 *J. Raman Spec.* **36** 485
- [ 3 ] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 2002 *J. Phys. Condensed Matter* **14** 597
- [ 4 ] Rand B R, Peumans P, Forrest S R 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7519
- [ 5 ] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, Mar W, Yu E T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 093103
- [ 6 ] Bahns J T, Imre A, Vlasko-Vlasov V K, Pearson J, Hiller J M, Chen L H, Welp U 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 081104
- [ 7 ] Bohren C F 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* ( A Wiley Interscience Publication : New York ) p351
- [ 8 ] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 ( in Chinese ) [ 洪 昕、杜丹丹、裘祖荣、张国雄 2007 物理学报 **56** 7219 ]
- [ 9 ] Mock J J, Barbic M, Smith D R, Schultz D A, Schultz S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6755
- [ 10 ] Weimer W A, Dyer M J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3164
- [ 11 ] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, Green M A 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 093105
- [ 12 ] Su K H, Wei Q H, Zhang X, Mock J J, Smith D R, Schultz S 2003 *Nano Lett.* **3** 1087
- [ 13 ] Orendorff C J, Gole A, Sau T K, Murphy C J 2005 *Anal. Chem.* **77** 3261
- [ 14 ] Etchegoin P, Cohen L F, Hartigan H, Brown R J C, Milton M J T, Gallop J C 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5281
- [ 15 ] Le Ru E C, Etchegoin P G, Grand J, Felidj N, Aubard J, Levi G, Hohenau A, Krenn J R 2008 *Curr. Appl. Phys.* **8** 467
- [ 16 ] Maier S A, Atwater H A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 011101
- [ 17 ] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [ 18 ] Qiu T, Wu X L, Shen J C, Xia Y, Shen P N, Chu P K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 5399

# Research of surface enhanced Raman scattering caused by surface plasmon of Ag nano-structures<sup>\*</sup>

Huang Qian<sup>1)†</sup> Wang Jing<sup>2)</sup> Cao Li-Ran<sup>1)</sup> Sun Jian<sup>1)</sup> Zhang Xiao-Dan<sup>1)</sup>  
Geng Wei-Dong<sup>1)</sup> Xiong Shao-Zhen<sup>1)</sup> Zhao Ying<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *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 ( Nankai University ,  
Tianjin University ) , Ministry of Education , Tianjin 300071 , China )*

<sup>2)</sup> *Department of Chemistry , Nankai University , Tianjin 300071 , China )*

( Received 16 July 2008 ; revised manuscript received 5 September 2008 )

## Abstract

Silver nano-structures were synthesized through thermal evaporation. Scanning electron microscopy ( SEM ) observations showed that the silver nano-structures had several types of morphology. The optical properties of silver nano-structures were obtained by ultraviolet-visible spectrometry , which shows the resonance wavelength of surface plasmon. In this work , we demonstrate the surface enhanced Raman scattering ( SERS ) signals which allow us to track down the surface plasmon local field spectra of Ag nano-structures. To prove it , we also used rhodamine 6G deposited on samples. As a result , we show that the transmittance spectra and SERS enhancement gives a complete description of optical and electric field caused by surface plasmon resonance of Ag nano-structures. The difference of Raman enhancement also indicates that different structures give different surface plasmon intensity when combined with the result of SEM.

**Keywords :** power evaporation , silver nano-structures , surface plasmon , surface enhanced Raman scattering

**PACC :** 7320M , 3220F , 3320K

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China ( Grant Nos. 2006CB202602 , 2006CB202603 ) , the Hi-Tech Research and Development Program of China ( Grant No. 2007AA05Z436 ) , the Science and Technology Supporting Project of Tianjin ( Grant No. 08ZCKFGX03500 ) , the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60506003 ) , International Cooperation Project between China-Greece Government ( Grant No. 2006DFA62390 ) , and the Program for New Century Excellent Talents in University of China ( Grant No. NCET-05-0227 )

<sup>†</sup> E-mail : carolinehq@nankai.edu.cn