

银光栅/银纳米颗粒复合结构的光场增强研究

吴春芳*, 潘浩, 朱业传

西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021

摘要 通过时域有限差分法模拟了银光栅/银纳米颗粒复合结构的消光光谱和分布于光栅槽底的银纳米颗粒周围的电场分布。光栅的周期显著影响光栅和纳米颗粒之间的耦合作用,复合结构的共振峰随周期的增加而红移;在不同激发波长下,纳米颗粒周围的电场随周期的变化呈现出不同的规律。为了考察这种复合结构在表面增强拉曼散射光谱(SERS)研究中作为基底时的增强效果,比较了复合结构在 785,633,532 nm 激光激发下的光场增强随周期的变化规律,得到综合增强性能最优的光栅周期为 520 nm。为了进一步提高复合结构的光场增强效果,对光栅栅脊宽度进行了优化。在优化好光栅周期和栅脊宽度的基础上,从 SERS 基底化学稳定性的需求出发,仿真了在光栅表面添加 4 nm 金膜层后的银-金光栅/银纳米颗粒复合结构的电场增强效果。

关键词 光栅; 纳米颗粒; 耦合; 表面增强拉曼光谱; 时域有限差分法

中图分类号 O436.2

文章标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0608003

1 引言

表面增强拉曼光谱(SERS)作为一种有力的物质分析方法,具有较高的灵敏度,在检测分子及分析分子结构方面具有潜在的优势。研究者普遍认为它的高灵敏度是金属纳米颗粒的局域表面等离子共振(LSPR)将光场局域在颗粒表面并增强了入射光场引起的^[1-6]。在拉曼散射中,散射光频率与入射光频率相差不大,等离子共振频率因为颗粒尺寸、形貌的不均匀性等而具有一定的展宽,可以同时覆盖散射光和入射光频率,因此金属纳米颗粒的等离子共振效应既能增强入射光又能增强散射光,拉曼散射在经历双重增强后^[7-8],被探测分子的拉曼光谱强度有极大的提高,理论上增强倍数正比于 $(E/E_0)^4$,其中 E 为散射光电场振幅, E_0 为入射光电场振幅。当金属纳米颗粒间距小于 10 nm 时,随着间距的减小,邻近颗粒中的 LSPR 耦合呈指数增长^[9-12],导致颗粒间隙处电场的急剧增加,这些高场强区被命名为热点区域,由金属纳米颗粒制备的 SERS 基底主要是利用热点处的场增强效应实现被探测物质的痕量监测。

另外,在无限大光滑金属表面上产生的表面等离子激元(SPP)对入射光也有场增强效应,但增强倍数不如 LSPR 高,而其场增强在大面积范围内具有很好的均匀性。因此,如果将 LSPR 的高增强和 SPP 的均匀性相结合,有望获得一种新型的灵敏度高、重现性好的 SERS 基底。已知 SPP 的动量和自由空间中光子的动量不匹配,激发 SPP 的一种方式是利用光栅的衍射来弥补波矢的不匹配^[13-19]。基于光栅的 SPP 和颗粒的 LSPR 耦合原理制备 SERS 基底的研究工作可分成两类。一类是使金属纳米颗粒呈周期性排列而形成二维光栅^[20-22],二维光栅的 SPP 被激发后与单个金属颗粒的 LSPR 耦合,形成双共振体系。但是这种结构中的金属颗粒之间的距离远大于颗粒尺寸,LSPR 之间的耦合弱,所以整体场强增强效果不够理想。另一类研究工作集中于正弦或矩形光栅与金属纳米颗粒的组合体系^[23-27],由于光栅周期为某一固定值,未优化结构参数的光栅的 SPP 和 LSPR 之间并不会呈现耦合状态,因此场增强效应十分有限。可见光波段亚波长尺度光栅的加工需要借助于电子束刻蚀,制造费时且费用昂贵,在进行双共振 SERS 基底的制备和实验验证之前,

收稿日期: 2021-07-23; **修回日期:** 2021-08-11; **录用日期:** 2021-08-24

基金项目: 陕西省教育厅科研计划项目(21JY018)、装备预研重点实验室基金(6142207190407)

通信作者: *wuchf@xatu.edu.cn

首先应该通过数值拟合的方法确定出最佳的光栅结构参数,用来指导后期实验的开展。因此本文通过时域有限差分(FDTD)法拟合了不同周期的光栅及光栅/纳米颗粒复合结构的消光光谱和电场分布,探讨了光栅结构参数对 LSPR 和 SPP 之间的耦合效应以及耦合效应对光场的增强效果,并最终得到 SERS 应用中光栅/纳米颗粒复合结构的最优结构参数。

2 结构模型及仿真条件

图 1 显示的是矩形截面的银金属光栅和直径为 50 nm 的银纳米颗粒排列示意图。图 1(a)为复合结构的截面图,银光栅沉积在硅片表面,光栅周期为 P ,栅脊高度 $H=70$ nm,槽底厚度 $T=20$ nm。入射光为波长为 300~800 nm 的平面波,振幅为 1,沿 z 轴负方向垂直入射于光栅表面,偏振方向沿 x 轴。银纳米颗粒均匀分布在光栅槽底,颗粒之间的空隙设定为 2 nm,俯视图如图 1(b)所示。

为了研究光栅和纳米颗粒之间的光场耦合随光栅周期的变化,我们利用时域有限差分法进行数值模拟计算。图 1 中的实线边框代表的是 FDTD 拟合区域,由于纳米颗粒均匀排列的原因,FDTD 拟合区域在 xoy 平面内是一个正方形,因此光栅的周期设定为一个银颗粒直径和间隙大小之和即 52 nm 的整数倍,即 416,468,520,572 nm。当对不同周期光栅的消光光谱进行拟合时,先将栅槽宽度固定为 262 nm,所以周期为 416,468,520,572 nm 的光栅的栅脊宽度(W)分别为 154,206,258,310 nm。 x , y 轴方向为周期性边界条件, z 轴方向为完美匹配层边界条件。图 1(a)短划线所示分别是分布在光栅/颗粒复合结构上、下方的反射和透射监视器,消光比为 $E=1-R-T$,其中 R 为反射率, T 为透射率。点划线所示是分布于 xoy 平面的电场强度监视器。Ag 和 Si 的介电常数选自 Palik 的实验数据^[28],Au 的介电常数选自 Johnson 和 Christy 的实验数据^[29]。

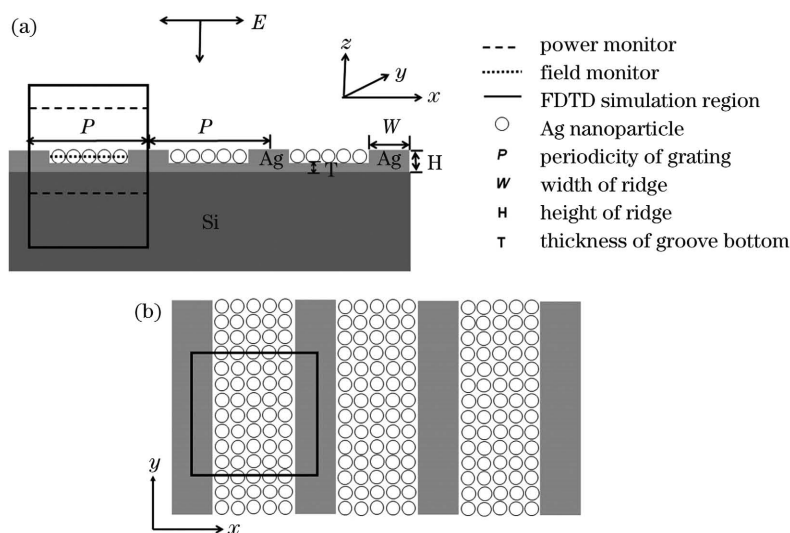


图 1 光栅/纳米颗粒复合结构的示意图。(a)截面图;(b)俯视图

Fig. 1 Schematic of grating/nanoparticles hybrid structure. (a) Side view; (b) top view

3 仿真结果与分析

首先对银纳米颗粒阵列和不同周期的银光栅分别进行仿真计算。银纳米颗粒直径为 50 nm,以 460 nm 和 2 nm 的间隙分布于硅片上,其消光光谱如图 2 所示。当间隙为 460 nm 时,银纳米颗粒彼此独立,没有相互作用,而当间隙为 2 nm 时,邻近颗粒的共振发生强烈的耦合(LSPR 耦合),导致 543 nm 和 750 nm 消光峰的出现,而独立银纳米颗粒只有位于 387 nm 的偶极共振峰。新消光峰的出现为 LSPR 和

SPP 的耦合提供了可能,同时通过监视器可知,2 nm 间隙的银纳米颗粒阵列间隙处的电场相对于独立银纳米颗粒高出许多。在 785,633,532 nm 波长激光的激发下,两种分布状态的 Ag 纳米颗粒阵列的电场增强倍数如表 1 所示,其中所列数值为 xoy 面内电场增强的最大倍数。可以看出,在三种波长激发下,颗粒间隙降低均使得电场增强倍数提高了至少两个数量级。例如,在 532 nm 波长激光激发下,电场增强倍数为 1146.5,由此可知拉曼光谱中散射信号强度的增强因子可达 10^6 ,这与实验结果相符^[4]。

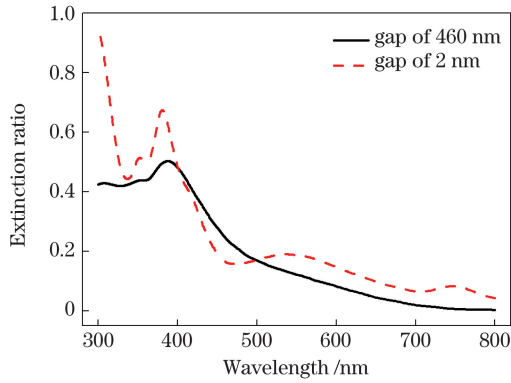


图 2 硅片上不同间隙的银纳米颗粒阵列的拟合消光光谱
Fig. 2 Fitted extinction spectra of Ag NPs array with different gap sizes on Si wafer

表 1 不同波长激光激发时两种间隙的 Ag 纳米颗粒在 Si 片上的电场增强倍数

Table 1 Electric field enhancement factors of Ag NPs with two gap sizes on Si wafer under different excitation laser wavelengths

Gap	Wavelength of 785 nm	Wavelength of 633 nm	Wavelength of 532 nm
460 nm	3.6	5.0	7.8
2 nm	474.7	984.1	1146.5

图 3 显示了不同周期的银光栅的消光光谱。它们的共同之处是在 380 nm 处都出现了消光峰,这与材料银的属性有关,除此之外,从左到右,如箭头所示,周期分别为 416, 468, 520, 572 nm 的光栅的共振峰分别位于 462, 520, 575, 627 nm 处,随着周期的增加,共振峰逐渐红移。第 n ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) 级衍射光的波矢在平行于界面方向上的分量为

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2} \sin \theta \pm n \frac{2\pi}{P}, \quad (1)$$

式中: θ 为入射角; ω 为角频率; c 为光速; ϵ_2 为介质的折射率。

设定光源垂直入射到光栅表面, $\theta = 0$, 则(1)式简化为

$$k_x = \pm n \frac{2\pi}{P}. \quad (2)$$

表面等离子激元的色散关系表示为

$$k_{\text{spp}} = k_0 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

式中: $k_0 = \frac{\omega}{c}$ 是自由空间波矢大小; ϵ_1 是金属的介电常数; ϵ_2 为光栅表面上方介质的介电常数。

当第 n 级光栅的衍射光 k_x 与界面上表面等离

子激元的 k_{spp} 相等, 即

$$\pm n \frac{2\pi}{P} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

当满足(4)式时,入射光就会与表面等离子激元耦合,表面等离子激元被入射光激发,产生了表面等离子共振。此时,入射光的部分能量被耦合到表面等离子激元中,表现为结构的消光比增加。假设 $n=1$, 银的介电常数来自文献[29], 银光栅上方介质为空气, $\epsilon_2=1$, 通过(4)式计算得到的不同周期光栅的表面等离子共振峰如表 2 所示, 并与图 3 所示共振峰进行了比较。在两种计算方法下,共振峰都随着周期的增加逐步红移,相同周期下 FDTD 拟合的共振峰数值略高于(4)式的计算结果。

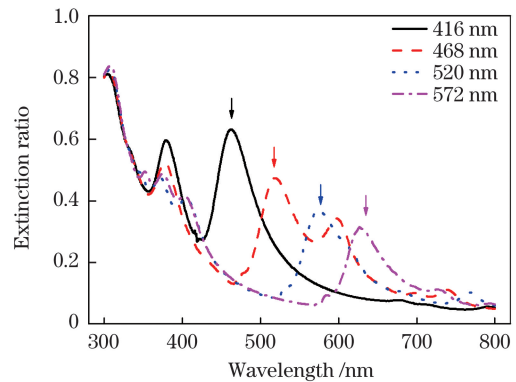


图 3 不同周期的银光栅的拟合消光光谱

Fig. 3 Fitted extinction spectra of Ag gratings with different periods

表 2 不同周期光栅的表面等离子共振波长的计算值与拟合值的比较

Table 2 Comparison of calculated and fitted surface plasma resonance wavelengths for gratings with different periods unit: nm

Method	$P=416$ nm	$P=468$ nm	$P=520$ nm	$P=572$ nm
Equation (4)	449	495	542	591
FDTD	462	520	575	627

光栅周期的变化可使等离子共振峰在 462 ~ 627 nm 之间调控,而间隙为 2 nm、直径为 50 nm 的银纳米颗粒阵列的一个等离共振峰位于 543 nm 处,因此通过改变光栅的周期大小,光栅的 SPP 与纳米颗粒的 LSPR 发生重合。理论研究^[30-31]表明,当两者共振频率接近一致时,SPP 与 LSPR 发生强烈耦合,导致电场进一步增强。图 4(a)~(d)是四种周期光栅和银纳米颗粒组成的复合结构的消光光谱,其中 gs-416 代表着复合结构,同时作为对比,每一张图中还显示了独立光栅和银纳米颗粒阵列的消

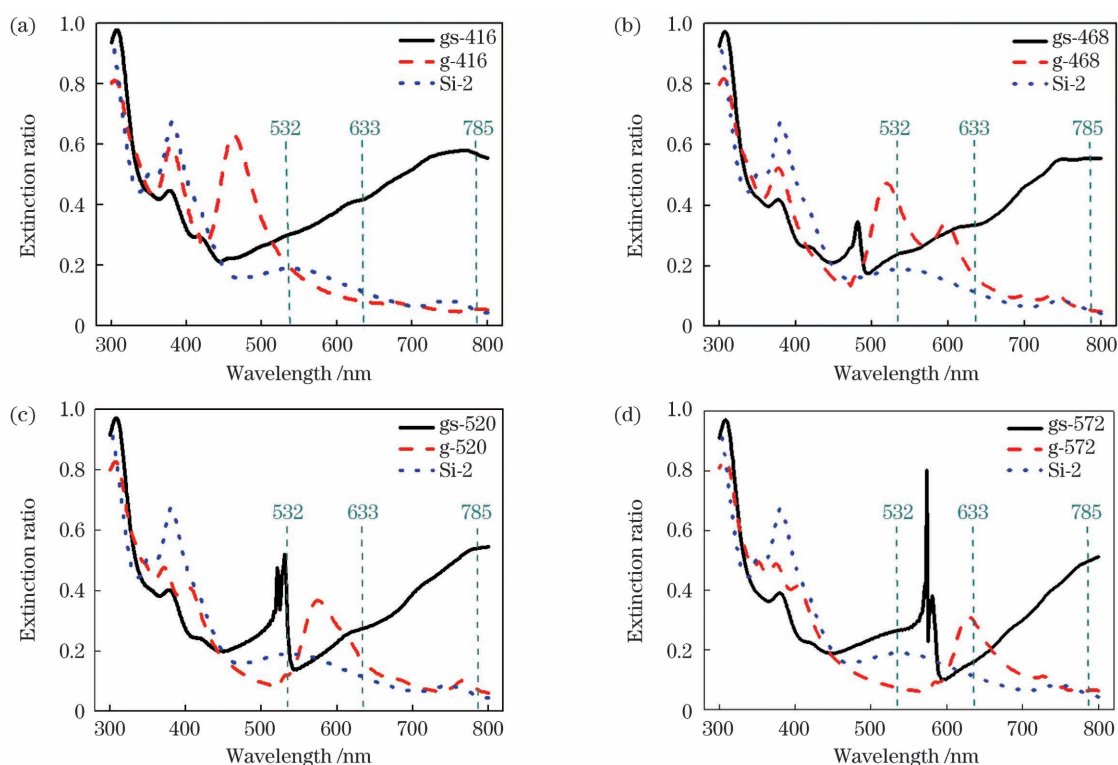


图 4 不同周期的银光栅与直径为 50 nm 的 Ag 纳米颗粒复合结构的拟合消光光谱。(a) 416 nm; (b) 468 nm; (c) 520 nm; (d) 572 nm

Fig. 4 Fitted extinction spectra of hybrid structure of Ag NPs with 50 nm diameter and Ag gratings with different periods. (a) 416 nm; (b) 468 nm; (c) 520 nm; (d) 572 nm

光光谱,如 $g-416$ 代表周期为 416 nm 的光栅, $Si-2$ 代表分布于硅片上间距为 2 nm 的银纳米颗粒阵列。不管光栅周期大小如何,复合结构在长波段区域的消光强度都得到了提高。从光栅周期为 416 nm 开始,复合结构中除了长波段的消光宽包,还出现了尖锐的消光峰,并且此消光峰随着光栅周期的增加而红移,峰型也变得愈发尖锐。可以看出,周期为 468 nm 和 520 nm 的光栅的共振峰都与银纳米颗粒的共振峰完美地重叠,预示着光栅的 SPP 与银纳米颗粒的 LSPR 强烈耦合。为了评价复合结构在 SERS 中的电场增强效果,在图 4 中也分别标出了拉曼光谱测试中常用的三个激光波长 785, 633, 532 nm 的位置。通过监视器得到 xoy 平面内颗粒间隙处的最大电场增强倍数,如图 5 所示。相对于银纳米颗粒阵列的光场,在 785 nm 波长激光照射下, $gs-572$ 复合结构的光场增强最大,增强倍数为 5.8,并由此可知拉曼光谱增强倍数为 34;在 633 nm 波长激光照射下, $gs-416$ 复合结构的光场增强最大,增强倍数为 2.1,拉曼光谱增强倍数为 4 倍多;在 532 nm 波长激光照射下, $gs-520$ 复合结构的光场增强最大,增强倍数为 1.8,拉曼光谱增强倍数为 3 倍多。通过 LSPR 和 SPP 的耦合,可以进一步

提高纳米颗粒间隙处的场强,从而提高 SERS 监测时的灵敏度。但是在不同激发波长下,复合结构的最佳结构并不一致,所以在不同使用环境下选用不同结构参数的复合结构。如果一定要让一种结构在三种波长下使用,综合考虑,可选用 $gs-520$,它在 785 nm 和 633 nm 波长激光激发下,场增强虽然不是最大,但与最大值相差不大;而其在 532 nm 波长

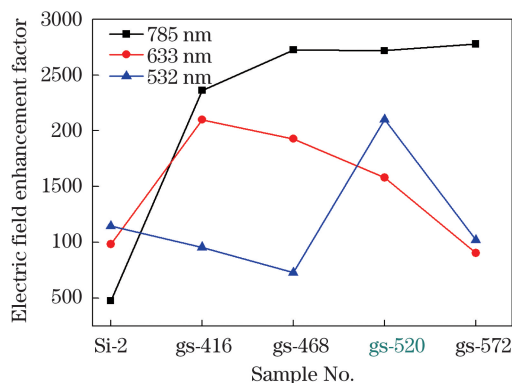


图 5 不同结构在 532, 633, 785 nm 波长激光激发下的电场增强倍数

Fig. 5 Electric field enhancement factors for different structures at 532, 633, and 785 nm excitation laser wavelengths

激光激发下,场增强却是最大。从图 4(c)可见,复合结构的共振峰恰好位于 532 nm,这也是该复合结构场增强最大的原因所在。

在 532, 633, 785 nm 入射光照射下,通过光栅槽底的银纳米颗粒球心并位于 xoy 平面内的场强分布如图 6 所示。因为入射光的电场偏振方向沿着

x 轴,所以邻近颗粒的 LSPR 耦合依然沿着 x 方向,即热点出现在沿着 x 轴方向排列的颗粒中间,而沿 y 轴方向排列的颗粒之间的场强没有显著改变。在三种波长激光的激发下,相对于入射光场,电场增强倍数均超过了 10^3 ,由此可以预测拉曼光谱增强因子超过 10^6 。

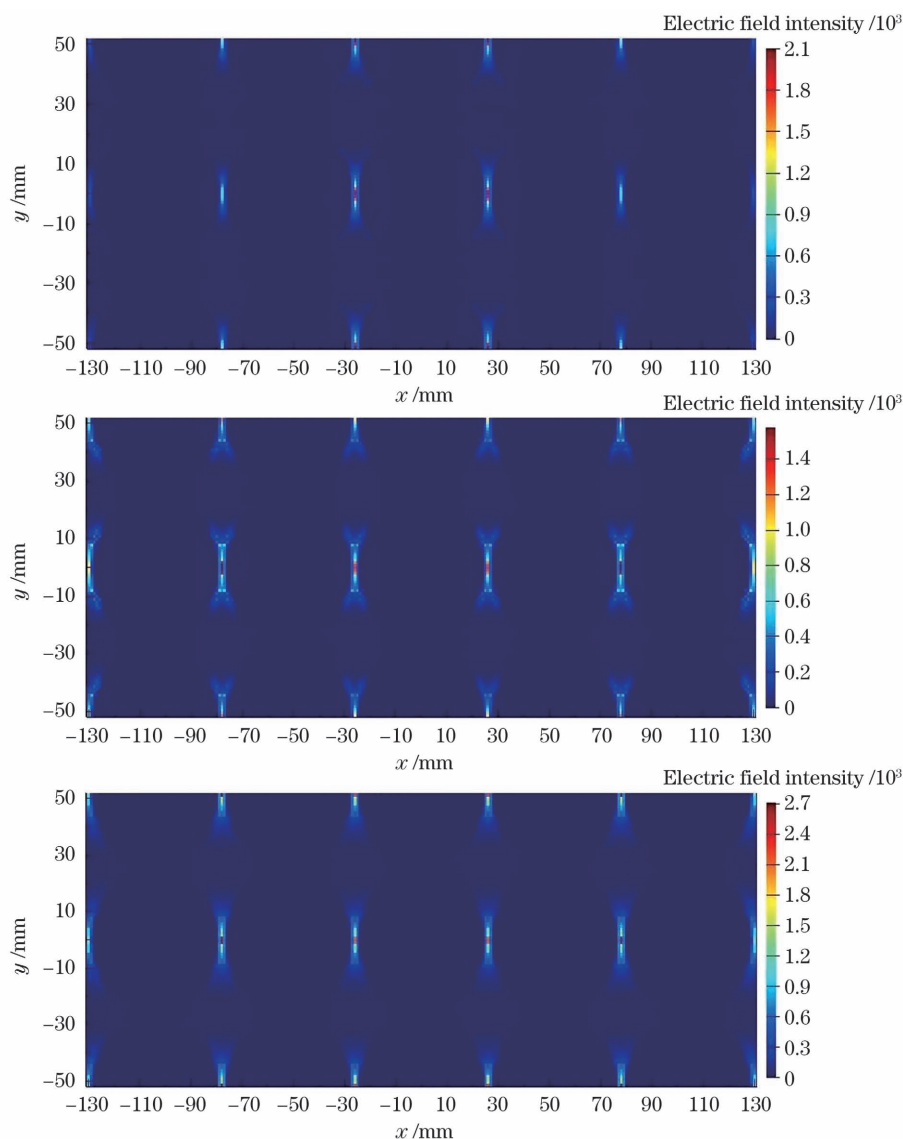


图 6 周期为 520 nm 的银光栅与银纳米颗粒复合结构在不同波长激光激发下 xoy 平面内的电场分布。(a) 532 nm; (b) 633 nm; (c) 785 nm

Fig. 6 Electric field distributions in xoy plane for hybrid structure of Ag grating with period of 520 nm and Ag NPs under different excitation laser wavelengths. (a) 532 nm; (b) 633 nm; (c) 785 nm

为了进一步优化周期为 520 nm 的光栅与银纳米颗粒复合体系的场增强效果,栅脊宽度从 258 nm 开始逐次递减 52 nm(即一个球形颗粒直径与间隙的和),得到栅脊宽度分别为 206 nm 和 154 nm 的复合结构,其消光光谱如图 7 所示,电场增强效果如表 3 所示。由于光栅的周期未变,因此复合结构的共振峰位置在三种结构中保持不变,均在 532 nm

处,除了共振峰波段处以及 785 nm 附近,栅脊宽度为 154 nm 的复合结构的消光强度最高,这可能是由于在同样的周期内,该复合结构的栅槽宽度最大,银纳米颗粒个数最多。从表 3 可知,当栅脊宽度为 258 nm 时,复合结构在 785 nm 和 532 nm 波长激光激发下,场增强倍数最大,而 633 nm 波长激光激发下的场增强倍数最小。如果追求单波长激光激发

下的最高场增强,则对于 633 nm 波长激光激发,可选用栅脊宽度为 154 nm 的复合结构;若考虑三种波长同时使用,则选取栅脊宽度为 258 nm 的复合结构。

考虑到金属银在空气中容易氧化,为了提高银光栅的使用寿命,需要在其表面添加保护层;同时又不希望不降低光栅/颗粒复合结构的场增强效果,所以我们选择了 SERS 研究中广泛使用的另一种较稳定的贵金属即金(Au)。在银光栅表面溅射了一层厚度为 4 nm 的金层,得到周期为 520 nm、栅极宽度为 258 nm 的 Ag-Au4 光栅/Ag 纳米颗粒复合结构,其电场增强倍数和 Ag 光栅/Ag 纳米颗粒复合结构的电场增强倍数如表 4 所示。可以看出,在 785 nm 和 532 nm 波长激光激发下,加了金层的复合结构的场增强倍数有所提升,而在 532 nm 波长激光激发下,场增强倍数略有降低,但差距不大。整体来看,金覆盖层微弱地提高了光栅复合结构的电场增强倍数。

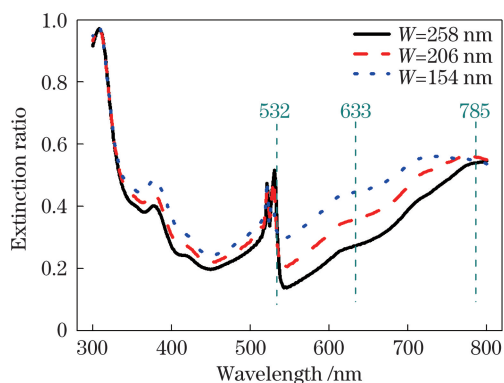


图 7 周期为 520 nm 的银光栅与银纳米颗粒复合结构在不同栅脊宽度下拟合的消光光谱

Fig. 7 Extinction spectra for hybrid structure of Ag grating with period of 520 nm and Ag NPs under different ridge widths

表 3 周期为 520 nm 的光栅/纳米颗粒复合结构中不同栅脊宽度下的电场增强倍数

Table 3 Electric field enhancement factors for hybrid structure of Ag grating with period of 520 nm and Ag NPs under different ridge widths

Excitation wavelength /nm	W=258 nm	W=206 nm	W=154 nm
785	2718	2404	2370
633	1580	1851	2086
532	2102	1372	1298

表 4 纯 Ag 和 Ag-Au4 光栅复合结构在 785,633,532 nm 波长激光激发下的电场增强倍数

Table 4 Electric field enhancement factors for hybrid structure of pure Ag and Ag-Au4 gratings under 785, 633, and 532 nm excitation laser wavelengths

Hybrid structure	785 nm	633 nm	532 nm
Ag grating	2718	1580	2102
Ag-Au4 grating	3041 ↑	1487 ↓	2571 ↑

4 结 论

设计了一种银光栅/银纳米颗粒的复合结构,银纳米颗粒均匀平铺于光栅槽底,通过有限时域差分法模拟了这种结构的消光光谱以及银纳米颗粒周围的电场分布。银光栅的表面等离子共振波长随着光栅周期的增加而红移,不同周期光栅的表面等离子共振与银纳米颗粒阵的局域表面等离子共振的耦合状态不同,导致银纳米颗粒周围的电场增强程度不同。比较了这种复合结构在 532,633,785 nm 波长激光激发下的电场增强效果,最大增强倍数分别为 1.8,2.1 和 5.8,但是它们出现在不同周期的复合结构中。综合三个波长下的最佳增强效果,选取光栅周期为 520 nm 的复合结构作为最优结构。对周期为 520 nm 的光栅的栅脊宽度进行优化,综合考虑后选取栅脊宽度为 258 nm。为了提高银光栅的化学稳定性,在光栅周期为 520 nm,栅脊宽度为 258 nm 的前提下,仿真了在其表面添加厚度为 4 nm 的金膜层后 Ag-Au 光栅/银纳米颗粒复合结构的电场分布。在 633 nm 波长激光激发下,添加金膜层的复合结构的电场强度比纯 Ag 光栅/银纳米颗粒复合结构略有降低,而在 532 nm 和 785 nm 波长激光激发下,添加金膜层的复合结构的电场强度均有所提高。因此,兼具高增强效果和高化学稳定性的(520/258)Ag-Au 光栅/Ag 纳米颗粒复合结构有望应用于表面增强拉曼光谱的研究中。

参 考 文 献

- [1] Reilly T H, Chang S H, Corbman J D, et al. Quantitative evaluation of plasmon enhanced Raman scattering from nanoaperture arrays[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(4): 1689-1694.
- [2] Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [3] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, et al. Creating, characterizing, and controlling chemistry

- with SERS hot spots [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(1): 21-36.
- [4] Wu C F, Cai C L, Yang P F, et al. An atom-induced situ-growth method for constructing a highly sensitive and reproducible large area SERS substrate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 545: 205-211.
- [5] Xing H J, Zhu Y, Zhang J. Raman enhanced properties of silver/graphene/silver composite structure prepared by one-step method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(21): 2124001.
邢豪健, 朱永, 张洁. 一步法制备银/石墨烯/银复合结构及其拉曼增强特性 [J]. *光学学报*, 2020, 40(21): 2124001.
- [6] Liu E W, Yang Z L, Han L J, et al. Fabrication and SERS activity of Cu_2O -Ag substrate by *in situ* growth [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(7): 0724002.
刘二伟, 杨增玲, 韩鲁佳, 等. 原位生长法制备 Cu_2O -Ag 基底及 SERS 活性研究 [J]. *光学学报*, 2021, 41(7): 0724002.
- [7] Kneipp K, Moskovits M, Kneipp H. *Surface-enhanced Raman scattering* [M]. Heidelberg: Springer, 2006.
- [8] McFarland A D, Young M A, Dieringer J A, et al. Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(22): 11279-11285.
- [9] le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794-13803.
- [10] Oubre C, Nordlander P. Finite-difference time-domain studies of the optical properties of nanoshell dimers [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(20): 10042-10051.
- [11] Wang H, Yao L, Mao X, et al. Gold nanoparticle superlattice monolayer with tunable interparticle gap for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(29): 13917-13923.
- [12] Zhang J, Irannejad M, Cui B. Bowtie nanoantenna with single-digit nanometer gap for surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Plasmonics*, 2015, 10(4): 831-837.
- [13] Banholzer M J, Millstone J E, Qin L D, et al. Rationally designed nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(5): 885-897.
- [14] Bai W L, Guo B S, Cai L K, et al. Simulation of light coupling enhancement and localization of transmission field via subwavelength metallic gratings [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(11): 8021-8026.
- 白文理, 郭宝山, 蔡利康, 等. 亚波长金属光栅的光耦合增强效应及透射局域化的模拟研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58(11): 8021-8026.
- [15] Wang X X, Pang Z Y, Zhang D Y, et al. SPs of composite structure of dielectric grating/metal film with silver cube [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(11): 1131001.
王向贤, 庞志远, 张东阳, 等. 介质光栅/金属薄膜与银立方体复合结构的 SPs 研究 [J]. *光子学报*, 2018, 47(11): 1131001.
- [16] Xiao C, Chen Z B, Qin M Z, et al. SERS characteristics analysis of composite Ag/SiO₂ sinusoidal grating [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(1): 59-74.
肖程, 陈志斌, 秦梦泽, 等. 复合 Ag/SiO₂ 正弦光栅基底 SERS 特性分析 [J]. *中国光学*, 2019, 12(1): 59-74.
- [17] Xiao Y F, Zhang W P, Huang H H, et al. Influence of function of metal grating shape on surface plasmon resonance [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(11): 1114001.
肖钰斐, 张卫平, 黄海华, 等. 金属光栅结构对表面等离子体共振的影响 [J]. *中国激光*, 2013, 40(11): 1114001.
- [18] Gillibert R, Sarkar M, Bryche J F, et al. Directional surface enhanced Raman scattering on gold nano-gratings [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(11): 115202.
- [19] Xiao C, Chen Z B, Qin M Z, et al. SPPs characteristics of Ag/SiO₂ sinusoidal nano-grating in SERS application [J]. *Optik*, 2018, 168: 650-659.
- [20] Chu Y Z, Crozier K B. Experimental study of the interaction between localized and propagating surface plasmons [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(3): 244-246.
- [21] Chu Y Z, Banaee M G, Crozier K B. Double-resonance plasmon substrates for surface-enhanced Raman scattering with enhancement at excitation and stokes frequencies [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2804-2810.
- [22] Du L P, Zhang X J, Mei T, et al. Localized surface plasmons, surface plasmon polaritons, and their coupling in 2D metallic array for SERS [J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 1959-1965.
- [23] Zhou Y, Li X H, Ren X G, et al. Designing and fabricating double resonance substrate with metallic nanoparticles-metallic grating coupling system for highly intensified surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *The Analyst*, 2014, 139(19): 4799-4805.
- [24] Zhou Y, Yang L B. A facile strategy on synthesis of double-resonance substrate for SERS detection [J]. *The*

- Journal of Light Scattering, 2014, 26(1): 23-26.
- 周莹, 杨良保. 一种简单的方法制备双共振基底用于 SERS 检测[J]. 光散射学报, 2014, 26(1): 23-26.
- [25] Kalachyova Y, Mares D, Jerabek V, et al. Ultrasensitive and reproducible SERS platform of coupled Ag grating with multibranching Au nanoparticles [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(22): 14761-14769.
- [26] Li K G, Liu G J, Ghafoor S, et al. Large-scale and uniform Raman substrate of coupled Ag grating with Ag triangle arrays [J]. Journal of Optics, 2019, 21(3): 035005.
- [27] Montgomery J M, Imre A, Welp U, et al. SERS enhancements via periodic arrays of gold nanoparticles on silver film structures [J]. Optics Express, 2009, 17(10): 8669-8675.
- [28] Palik E. Handbook of optical constants of solids II [M]. New York: Academic Press, 1991.
- [29] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. Physical Review B, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [30] Papanikolaou N. Optical properties of metallic nanoparticle arrays on a thin metallic film [J]. Physical Review B, 2007, 75(23): 5426.
- [31] Ghoshal A, Kik P G. Theory and simulation of surface plasmon excitation using resonant metal nanoparticle arrays [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(11): 113111.

Electric Field Enhancement for Hybrid Structure Containing Silver Grating and Silver Nanoparticles

Wu Chunfang*, Pan Hao, Zhu Yechuan

School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an, Shaanxi 710021, China

Abstract

Objective Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a highly sensitive spectroscopic technique for the detection of molecules and the analysis of their chemical structures. It is widely accepted that the high sensitivity of SERS is mainly caused by electromagnetic field localization and enhancement of surface plasmons. Surface plasmon resonance is often categorized into two classes, surface plasmon polariton (SPP) and localized surface plasmon resonance (LSPR). Theoretical studies have predicted that strong coupling between LSPR and SPP occurs when their resonance frequencies are approximately equal to each other. Meanwhile the strong coupling is estimated to give rise to the higher electric field enhancement compared to SPP or LSPR. The double resonance system consisting of SPP and LSPR is a potential highly sensitive SERS substrate. Unfortunately, just a handful of reports on the double plasmonic system are given by metal nanoparticles arrays on metal thin films. In this work, we propose a double resonance SERS substrate by assembling Ag nanoparticles on the groove bottom of an Ag grating film and simulate its extinction spectra and electric field distributions around the Ag nanoparticles by tuning the period of the Ag grating and the width of the grating ridge. Finally, an optimized double resonance structure for obtaining the maximum SERS intensity is achieved by analyzing the simulation results.

Methods The geometry of the Ag grating/Ag nanoparticles hybrid structure is shown in Fig. 1. The Ag nanoparticles are fixed as 50 nm in diameter and 2 nm in gap distance. The periods of Ag gratings are designed as 416, 468, 520, and 572 nm in order to reach the strongest coupling between the LSPR of Ag nanoparticles and the SPP of the Ag grating. The finite-difference time domain (FDTD) method is used to simulate the extinction spectra and near-field distributions. The hybrid structure is excited by a plane wave from the top at normal incidence with wavelengths from 300 nm to 800 nm. The perfectly matched layers (PMLs) are used to absorb the field components at the grid edges in z -direction and the periodic boundary conditions are used in x - and y -directions. In the mesh region, the fine grid spacing of 1 nm is used, and the simulation time of 1000 fs allows for well converged results.

Results and Discussions The extinction spectra of Ag gratings with different periods are shown in Fig. 3. The resonance positions indicated by arrows undergo a redshift when the period increases. The diffraction grating with a period, P , provides the wavevector component to overcome the momentum mismatch between the incident light propagating within air and the SPP propagating at the interface of Ag and air as shown in equation (4). The resonance positions calculated by equation (4) are slightly different from the simulated resonance positions in Fig. 3,

but have the similar redshift trend, which is favorable for Ag gratings to meet the resonance of Ag nanoparticles and achieve a strong coupling between them. A new resonance peak in the extinction spectrum of the Ag grating/Ag nanoparticles hybrid structure begins to occur when the period of Ag grating is more than 416 nm, which indicates that there is plasmonic coupling between them. The field enhancement at the gaps of Ag nanoparticles, compared to the field of the incident light whose amplitude is equal to 1, is shown in Fig. 5. Regarding the excitation wavelengths, 532, 633, and 785 nm, which are commonly used in SERS measurement, the optimized structure is determined as the Ag grating with a period of 520 nm. The extinction spectra show little dependence on the ridge width of the Ag grating as shown in Fig. 6, so the plasmonic coupling does. With the aim to improve the chemical stability of the Ag grating, a gold thin film with thickness of 4 nm is added onto the surface of the Ag grating. Seen from the simulated data in Table 4, the gold thin layer has a positive effect on the field enhancement except for the application under 633 nm excitation.

Conclusions An optimized double resonance system consisting of a silver grating and silver nanoparticles is achieved through analyzing the extinction spectra and the field enhancement simulated by the FDTD method. The redshift of resonance positions of the Ag grating provides a chance for it to match the resonance of the Ag nanoparticles. Regarding Ag nanoparticles with a diameter of 50 nm and a gap distance of 2 nm, 520 nm is determined as the optimized period for the Ag grating to obtain the strongest field enhancement under excitation wavelengths of 532, 633, and 785 nm. The ridge width of the grating has little effect on field enhancement for the hybrid structure, so 258 nm is chosen as the ridge width for the grating with a period of 520 nm. A 4 nm thick gold layer is added on the surface of the Ag grating in simulation to improve its chemical stability and the better field enhancement is shown. The proposed Ag-Au grating/Ag nanoparticles system can be potentially used in SERS researches because of its high sensitivity and chemical stability.

Key words grating; nanoparticles; coupling; surface enhanced Raman spectroscopy; finite difference time domain method