

单芯帽纳米颗粒的光学性质

洪昕, 王晨晨

大连理工大学电子信息与电气工程学部生物医学工程系, 辽宁 大连 116024

摘要 基于三维时域有限差分法, 计算了非球对称单芯帽纳米颗粒在不同结构参数作用下的局域表面等离子体共振(LSPR)响应。采用模板法和真空蒸镀技术制备了 SiO₂@Au 芯帽结构纳米颗粒, 通过透射电子显微镜和紫外可见近红外分光光度计对其形貌和光学性质进行了测量分析, 获得了金壳厚度、芯壳比、芯径和金属表面覆盖率等纳米结构参数对 LSPR 峰值吸收波长和吸收截面的影响规律。结果表明, 芯帽纳米颗粒结构参数的微小改变会导致 LSPR 峰在可见光到近红外波段的宽带红移。

关键词 表面光学; 局域表面等离子体共振; 芯帽结构; 光学性质; 偏振态

中图分类号 O436.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0524001

Optical Properties of Single Core-Capped Nanoparticles

Hong Xin, Wang Chenchen

*Department of Biomedical Engineering, Faculty of Electronic Information and Electrical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China*

Abstract The localized surface plasmon resonance (LSPR) response of single core-capped non-spherically-symmetric nanoparticles with different structural parameters is calculated based on the three-dimensional finite-difference time-domain method. The SiO₂@Au core-capped nanoparticles are prepared by the template method and the vacuum evaporation technique. The surface morphologies and optical properties are measured and analyzed by the transmission electron microscopy and the UV-visible near-infrared spectrophotometer. The effects of structural parameters such as metal shell thickness, core-shell ratio, core diameter and metal surface coverage on the LSPR peak absorption wavelength and absorption cross section are obtained. The results indicate that a small change of the structural parameters of core-capped nanoparticles results in a broadband red shift of the LSPR peak in the visible to near infrared spectral range.

Key words optics at surfaces; localized surface plasmon resonance; core-capped structure; optical properties; polarization state

OCIS codes 240.6680; 160.4236; 300.1030

1 引 言

金、银、铂等贵金属纳米颗粒因存在局域表面等离子体共振^[1-2](LSPR)模式而表现出独特的光学性质,如其在可见光至近红外波段存在强烈的光吸收或散射。由于这些性质,金属纳米颗粒被广泛地应用于生物成像^[3]、传感^[4]、表面荧光增强^[5]、纳米光子^[6]、波长选择性窗口涂层^[7]、生物医学治疗^[8]和药物传递系统^[9]等领域。这些应用中的一个关键问题是如何通过改变颗粒的结构来获得光谱性能的大幅

度调整。

虽然 LSPR 强烈依赖于颗粒的尺寸、形状和周围介电环境,但是对于常规的球形颗粒,若想大范围地调整其吸收峰,颗粒的直径需要大幅增大。例如,直径为 5 nm 的金纳米球,其 LSPR 峰波长为 504 nm,直径增大到 60 nm,其 LSPR 峰波长为 520 nm,仅红移约 10 nm。为了实现 LSPR 大范围的调整,学者们开始从结构上寻找突破点,发展出了如芯壳结构^[10]、轴对称结构纳米旗^[11]以及纳米棒^[12]等结构,在这些结构中,通过结构参数的微小改变可获得

收稿日期: 2017-11-03; 收到修改稿日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(31271064)

作者简介: 洪昕(1970—),女,博士,教授,主要从事生物纳米光学与显微成像以及生物传感技术方面的研究。

E-mail: hongxin@dlut.edu.cn

LSPR 光谱的大范围调整。

非球对称的半球形芯帽颗粒对偏振态具有选择性,在平行和垂直于对称轴方向上展现出不同的光学性质。其结构参数的微小改变就会引起其 LSPR 峰值波长的大幅改变。目前,对芯帽结构的研究主要集中在芯帽纳米颗粒阵列上^[13],而对于单芯帽纳米颗粒的光学性质随结构参数变化的研究鲜有报道。随着等离子体纳米颗粒在成像和传感中被用作分子探针的需求增加,单个颗粒的散射和吸收性质备受关注。

本文计算了单个 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的光学性质,并通过模板沉积和超声剥离法制备了 SiO₂@Au 芯帽颗粒,测量分析了该颗粒的光谱特性,得到了金壳厚度、芯壳比、芯径、金属表面覆盖率等纳米结构参数对 LSPR 峰值吸收波长和吸收截面积的影响。



图 1 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的制备过程

Fig. 1 Preparation process of SiO₂@Au core-capped nanoparticles

2.2 颗粒表征

在 200 kV 的偏置电压下,使用日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的结构。利用美国珀金埃尔默仪器有限公司 Lambda 750 S 型紫外可见近红外分光光度计在 500~860 nm 范围内测试颗粒的吸收光谱。

2.3 计算方法

1908 年, Mie^[15] 基于麦克斯韦电磁场理论计算出了球形纳米颗粒的共振特性,并指出消光截面 (ECS)、散射截面 (SCS) 和吸收截面 (ACS) 与由激发光引起的谐振偶极子运动有关,并给出了散射截面和吸收截面模型^[16]。

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} a^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right|^2, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{8\pi^2}{\lambda} a^3 \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right), \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}, \quad (3)$$

式中 σ_{scat} 为散射截面积, λ 为入射光的波长, a 为纳米颗粒的半径, m 为介质的相对折射率, σ_{abs} 为吸收截面积, σ_{ext} 为消光截面积。散射截面与吸收截面之和为消光截面 (ECS)。(1)~(3) 式适用于球形颗粒,

2 实验和方法

2.1 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的制备

芯帽纳米颗粒的制备方法如图 1 所示^[14]。将多聚赖氨酸溶液 (Sigma Aldrich) 滴加到干净的玻璃片表面上,生长约 1 h,形成单分子层结构。然后用去离子水 (电阻率为 18.2 MΩ·cm) 洗涤玻璃片表面,并用氮气干燥。将经过稀释处理的粒径为 60 nm 的 SiO₂ 微球水溶液 (中国南京东检生物科技有限公司生产) 滴在玻璃片上,静置约 8 min。应该注意的是,需要合理地控制时间使 SiO₂ 微球彼此分散。然后洗涤玻璃片以除去多余的悬浮颗粒,并用氮气干燥。随后,通过热蒸发将一定厚度的金膜沉积在 SiO₂ 微球上,覆盖有金膜的纳米颗粒模板制备成功。最后,在超声波浴中将芯帽纳米颗粒从模板上脱离下来。

然而对于具有复杂结构的纳米颗粒,这些公式已不再适用。这里通过 Lumerical 三维时域有限差分 (FDTD)^[17] 法离散地计算出芯帽纳米颗粒与光相互作用时的光场变化情况。在仿真中,入射的总场-散射场 (TFSF) 光源波长范围为 500~900 nm, SiO₂ 和 Au 的介电系数采用 FDTD 材料库中的相关数据,环境折射率为 1。通过功率监视器计算流入总场和散射场的功率,得到吸收截面和散射截面。采用完全匹配层 (PML) 吸收边界条件。

3 结果与讨论

3.1 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的光学性质

3.1.1 入射光偏振态的影响

图 2 所示为芯帽纳米颗粒的结构示意图,其中芯子是直径为 60 nm 的 SiO₂ 球,其整个半球表面覆盖金壳,金壳厚度为 8 nm。如图 2 所示,芯帽纳米颗粒的对称轴平行于 z 轴。入射光波矢为 k ,当电场 E 的偏振方向平行于该对称轴和垂直于该对称轴时,该结构所展现的光学性质计算结果分别如图 3(a)、(b) 所示。作为对比,计算了芯径与壳厚相同的芯壳结构对偏振态的响应,结果分别如图 3(c)、(d) 所示。

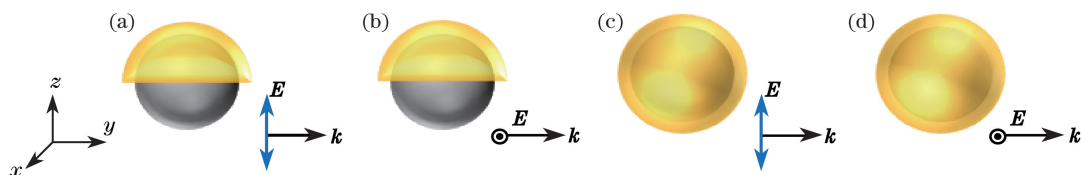


图 2 入射光偏振方向与不同 $\text{SiO}_2@Au$ 纳米颗粒的相对关系。(a)(b)芯帽结构;(c)(d)芯壳结构

Fig. 2 Relationship between incident light polarization direction and different $\text{SiO}_2@Au$ nanoparticles.

(a)(b) Core-capped structure; (c)(d) core-shell structure

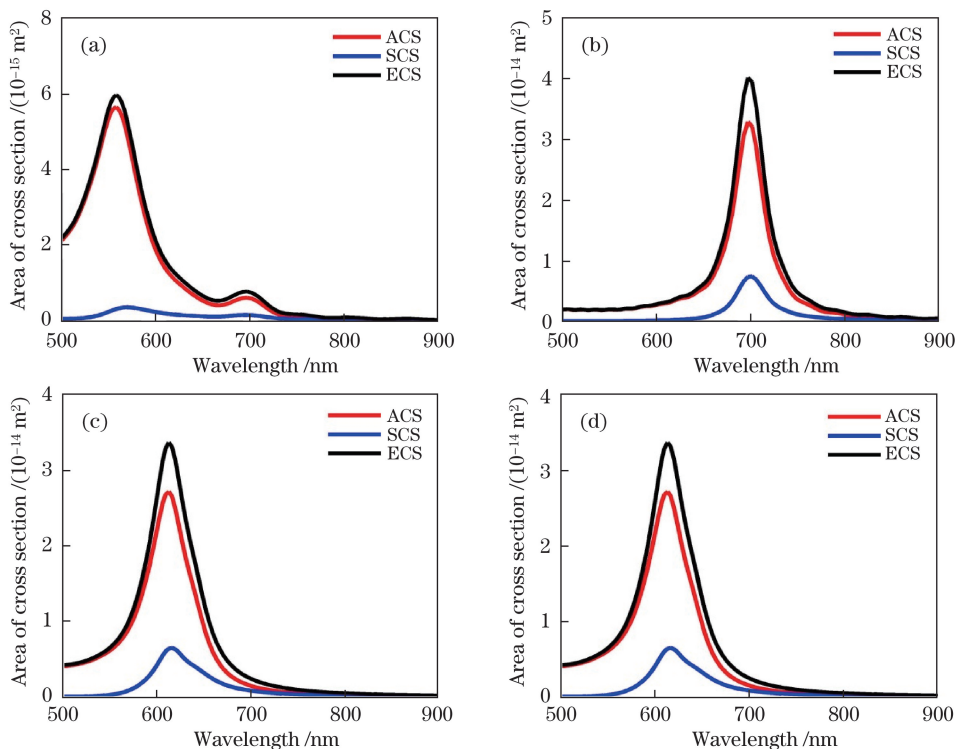


图 3 光学性质计算结果。(a)芯帽结构,偏振方向平行于对称轴;(b)芯帽结构,偏振方向垂直于对称轴;

(c)芯壳结构,偏振方向平行于对称轴;(d)芯壳结构,偏振方向垂直于对称轴

Fig. 3 Calculation results related to optical properties. (a) Core-capped structure, polarization direction parallel to symmetry axis; (b) core-capped structure, polarization direction perpendicular to symmetry axis;

(c) core-shell structure, polarization direction parallel to symmetry axis;

(d) core-shell structure, polarization direction perpendicular to symmetry axis

如图 3(a)所示,当偏振方向平行于对称轴时,芯帽纳米颗粒的 LSPR 峰出现在 563 nm 附近;当偏振方向垂直于对称轴时,如图 3(b)所示,LSPR 峰红移到 701 nm 附近。需要注意的是,在这两种情况下,对消光起主要贡献的是吸收(吸收截面积与消光截面积之比大于 75%),故在后续的讨论中,重点针对吸收结果进行讨论。相对于芯帽结构对偏振方向的敏感性,相似的芯壳结构对入射光的偏振方向不具有选择性,如图 3(c)、(d)所示,随着偏振方向从 z 轴旋转到 x 轴方向时,该芯壳颗粒的 LSPR 峰值吸收波长均位于 612 nm 附近。

由图 3 可知,芯帽纳米颗粒对入射光的不同偏

振方向有不同的响应。若入射光的偏振方向与其对称轴成一定的夹角 θ ,则该入射光在垂直和平行于对称轴的方向上将分别产生分量,该结构的吸收响应会出现两个共振峰。因此,改变偏振方向与对称轴的夹角,进一步计算不同偏振角下 $\text{SiO}_2@Au$ 芯帽纳米颗粒的吸收光谱,结果如图 4 所示。吸收谱上出现了两个共振峰,分别在 563 nm 和 701 nm 附近;其中,垂直于对称轴的分量使得 LSPR 峰值波长红移到 701 nm 附近,且随着夹角的增大,701 nm 处的吸收截面快速增大,并于 90° 时达到最大;平行于对称轴的分量产生的 LSPR 峰值波长位于 563 nm 附近,且芯帽纳米颗粒的吸收截面积于 0° 时最大;

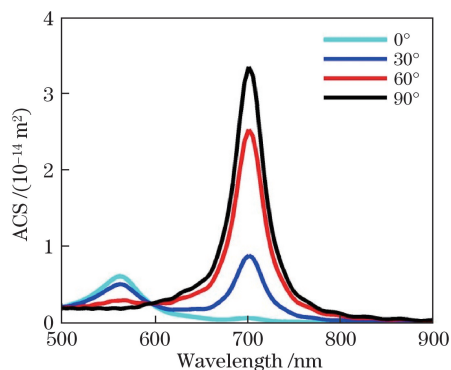


图 4 单 $\text{SiO}_2@Au$ 芯帽纳米颗粒的吸收光谱随偏振方向的变化曲线

Fig. 4 Variance of absorption spectrum of single $\text{SiO}_2@Au$ core-capped nanoparticle with polarization direction

波长在 701 nm 处的最大吸收截面明显大于 563 nm 处的最大吸收截面,前者约为后者的 6 倍。

为了明确偏振态对 LSPR 吸收波长的作用机制,进一步分析了电场在两种偏振态(平行/垂直于对称轴)条件下的变化情况,如图 5 所示。图 5(a)、(b)所示为芯帽结构在 701 nm 激发波长下的电场。当偏振态垂直对称轴时,如图 5(b)所示,垂直于其对称轴的偏振态电场极化了外壳与内壳表面电子,并与其发生强烈的相互作用,该作用强度是图 5(a)所示结构作用强度的 5.5 倍,该作用强度在 $a-a'$ 和

$b-b'$ 处最大(平行于偏振方向),而在 $c-c'$ 和 $d-d'$ 处电场消失(即垂直于偏振方向无极化电场),且最大极点到最小极点之间的电场强度呈递减分布。此种情况可等效为外壳层为正电荷,内壳层为负电荷,根据表面等离子体杂交理论^[18]可知,这种以成键模式结合的颗粒会引起 LSPR 波长的红移。相比之下,球对称的芯壳纳米颗粒对不同电场偏振方向的光学响应一致。

以上分析更加清晰地揭示了芯帽纳米颗粒对偏振态敏感的红移特性的产生机理。由于平行于对称轴的偏振方向电场产生的红移(相对于实心金球)很小,在下面的结构参数讨论中,仅讨论偏振方向垂直于对称轴的情况。

3.1.2 金壳厚度的影响

图 6(a)所示为具有不同厚度金壳的单 $\text{SiO}_2@Au$ 芯帽纳米颗粒的吸收光谱。 SiO_2 的直径保持为 60 nm,当金壳的厚度为 6,7,8,9 nm 时,其最大吸收波长分别出现在 748,719,697,680 nm 处。计算结果表明,当金壳厚度减小 3 nm 时,可使最大吸收峰峰位快速红移 68 nm。

作为对比,计算了芯壳结构纳米颗粒的吸收性能。其芯径和金壳厚度与芯帽结构的相同。如图 6(b)所示,当金壳厚度从 9 nm 减小到 6 nm 时,

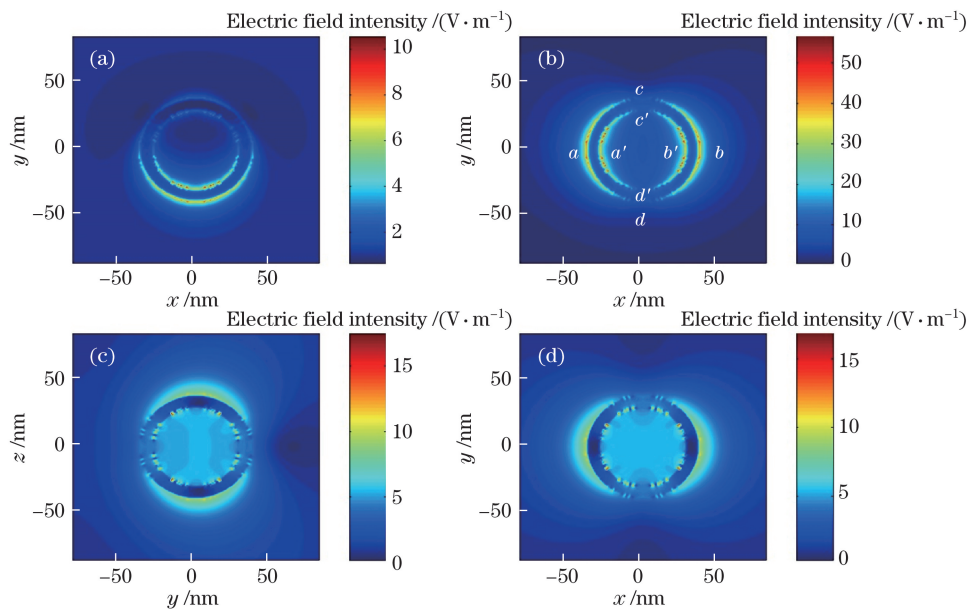


图 5 电场分布。(a) $x-y$ 截面,偏振方向平行于芯帽纳米颗粒对称轴;(b) $x-y$ 截面,偏振方向垂直于芯帽纳米颗粒对称轴;(c) $y-z$ 截面,偏振方向平行于芯壳纳米颗粒对称轴;(d) $x-y$ 截面,偏振方向垂直于芯壳纳米颗粒对称轴

Fig. 5 Electric field distributions. (a) $x-y$ cross section, polarization direction parallel to symmetry axis of core-capped nanoparticles; (b) $x-y$ cross section, polarization direction perpendicular to symmetry axis of core-capped nanoparticles;

(c) $y-z$ cross section, polarization direction parallel to symmetry axis of core-shell nanoparticles;

(d) $x-y$ cross section, polarization direction perpendicular to symmetry axis of core-shell nanoparticles

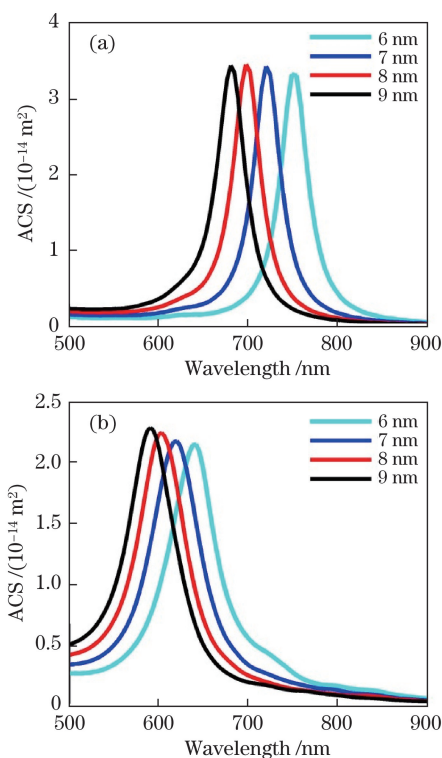


图 6 纳米颗粒吸收光谱随金壳厚度的变化。
(a)单 SiO₂@Au 芯帽纳米结构；
(b)单 SiO₂@Au 芯壳纳米结构

Fig. 6 Variance of absorption spectra of nanoparticles with gold shell thickness (a) Single SiO₂@Au core-capped structure; (b) single SiO₂@Au core-shell structure

吸收峰峰位从 590 nm 红移到 641 nm。这两种结构对金壳的厚度都非常敏感,减小壳的厚度都会引起大幅度的峰值波长红移。

3.1.3 芯壳比的影响

设芯径为 r ,金壳厚度为 h ,则芯壳比定义为

$$\delta = 2r/h. \quad (4)$$

固定纳米颗粒的总直径($2r + 2h$)为 60 nm,计算芯帽、芯壳纳米颗粒的吸收截面随 δ 的变化关系,结果如图 7 所示。由图 7 可知, δ 的增大导致峰值波长快速红移。该结果与图 6 所示结论一致,即较薄的壳对应于较大的波长。与芯壳结构相比,芯帽结构可以提供更大波长处的吸收峰。另外,当 $\delta = 1$,即金壳厚度与芯径接近时,最大吸收峰峰位与实心金球的吸收峰峰位相似。随着金壳厚度的减小,吸收截面显著增大。这是因为入射光与金属颗粒的作用主要是光子与靠近金属表面的电子发生相互作用,而这种作用一般与金属表面的电子数目密切相关。当纳米颗粒的总粒径相同时,其与介质环境相接触的外层金表面积相同,芯壳比越大,即金壳厚度越小时,内层金表面与 SiO₂ 接触面越大,同时金的

平均电子自由程越大,吸收越强。这一特性在光热疗法中具有潜在的应用。

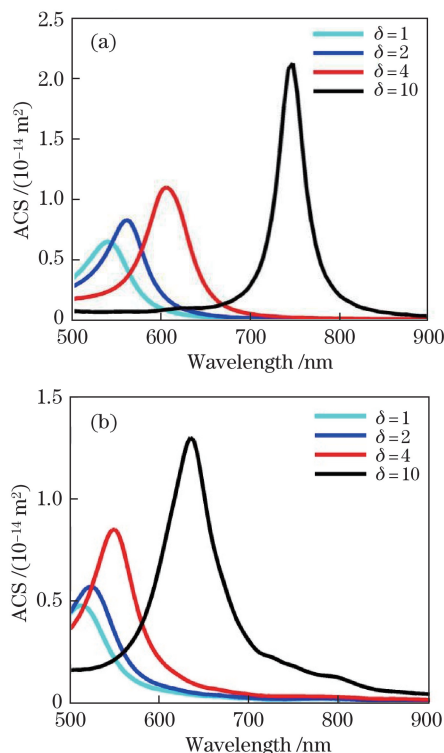


图 7 纳米颗粒的吸收光谱随芯壳比的变化。
(a)单 SiO₂@Au 芯帽纳米结构；
(b)单 SiO₂@Au 芯壳纳米结构

Fig. 7 Variance of absorption spectra of nanoparticles with core-shell ratio. (a) Single SiO₂@Au core-capped structure; (b) single SiO₂@Au core-shell structure

3.1.4 芯径的影响

图 8(a)所示为不同 SiO₂ 芯径下波长与吸收截面的关系曲线。计算中固定金壳的厚度为 6 nm, SiO₂ 芯径分别设置为 35,50,65,80 nm,相应的最大吸收峰峰位分别为 660,710,769,826 nm。同时计算了相应芯壳结构的吸收曲线,结果如图 8(b)所示。结果表明,在这两种结构中,增大芯径也可以引起共振波长的红移。相比而言,芯帽结构的最大吸收峰处于更大的波长位置。

3.1.5 金帽大小的影响

金帽与金壳在光谱调节中具有相似的作用,但除此之外,金帽覆盖面积的大小对光谱调节也有一定的影响。设置 SiO₂ 芯径为 60 nm,金壳的厚度为 8 nm,金壳的覆盖率分别为 19%,27%,33% 和 50%。吸收光谱的计算结果如图 9 所示,金壳覆盖率的增大将导致吸收峰峰位的红移。当金壳表面覆盖率从 19%增大到 50%时,最大吸收波长急剧增大了约 56 nm,与此同时,吸收截面增大了 3.5 倍。

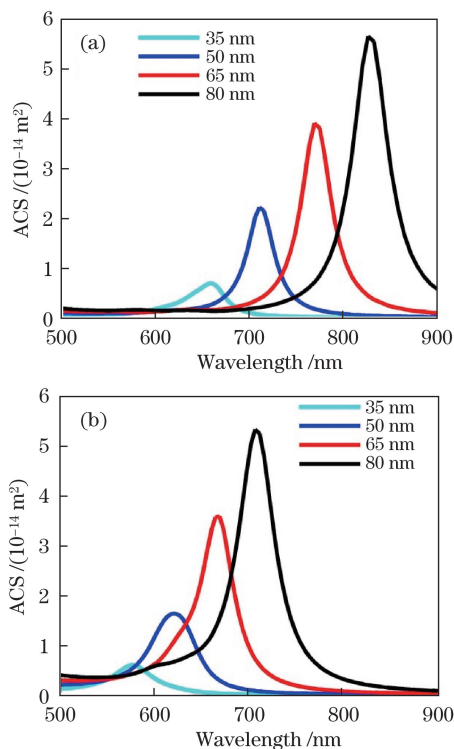


图 8 纳米颗粒的吸收光谱随芯径的变化。
(a)单 SiO₂@Au 芯帽纳米结构;
(b)单 SiO₂@Au 芯壳纳米结构

Fig. 8 Variance of absorption spectra of nanoparticles with core diameter. (a) Single SiO₂@Au core-capped structure; (b) single SiO₂@Au core-shell structure

上述计算结果表明,通过控制芯帽纳米颗粒的金帽和芯的参数,可以灵活地调谐纳米颗粒的光学性质。

3.2 样品表征

制备的 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的 TEM 图像和金壳厚度分布如图 10 所示。如图 10(a)中 1 所示,热蒸镀的金密集地沉积在 SiO₂ 表面形成了一层覆盖层。由于 TEM 样品的制备过程是将悬浮在水溶液中的芯帽纳米颗粒滴到 TEM 碳涂层的铜网上,

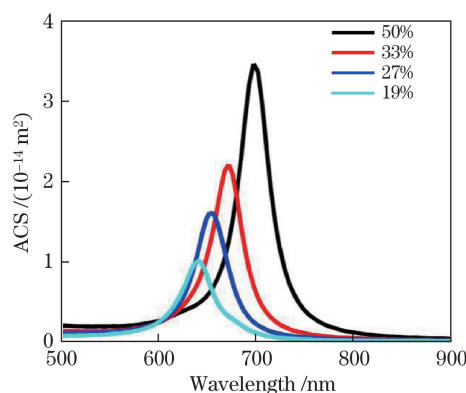


图 9 芯帽纳米颗粒的吸收光谱随金壳覆盖率的变化
Fig. 9 Variance of absorption spectra of core-capped nanoparticles with gold shell surface coverage

颗粒随机地附着在网格上,因而其姿态不能得到很好控制,图 10(a)中 2、3 位置处的纳米颗粒仅显示了其侧面,呈颜色加深的弧线。受到热蒸镀条件的限制,非壳区也稀疏地散落了一些纳米小岛,但从图 10(b)的放大图像中可以看出,这些岛的最大直径小于 20 nm。根据前面的分析可知,这些实心小岛的 LSPR 峰值在 514 nm 附近,相距较近的两个小岛间也有机会发生局部表面等离子体共振,从而引起峰值波长红移,范围为 530~600 nm。

测量结果显示, SiO₂ 芯径为 60 nm,大小均一;金帽的厚度分散性较大,即使在同一个 SiO₂ 球上,壳面上不同点处壳的厚度也表现出差异。导致金壳厚度变化的主要原因在于蒸发源是以不同的角度到达样品表面的。统计测量结果表明,金壳厚度的变化范围是 6~9 nm,金壳的平均厚度约为 8 nm,金壳厚度分布的统计直方图如图 10(c)所示。另外,从 TEM 图像中可以看出,金壳的表面覆盖率为 20%~50%。

在制备过程中,为了获得单芯帽颗粒的性质,去除颗粒间耦合作用的影响, SiO₂ 水溶液被高度稀释,

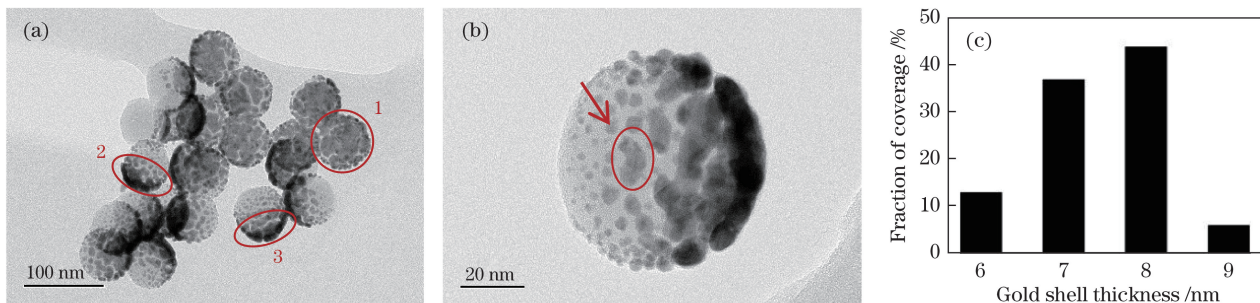


图 10 SiO₂@Au 芯帽纳米颗粒的 TEM 照片和金壳厚度分布。(a)各类形貌;(b)放大的单个颗粒;(c)金壳厚度分布直方图
Fig. 10 TEM images of SiO₂@Au core-capped nanoparticles and distribution of gold shell thickness.
(a) Various morphologies; (b) enlargement of single particle; (c) distribution histogram of gold shell thickness

并控制其在玻璃片上的生长时间。当金沉积到玻璃片上后,利用紫外可见光谱仪直接测量玻璃片上的 $\text{SiO}_2@Au$ 芯帽纳米颗粒的吸收光谱。为了去除金本身吸收的影响,将仅镀有金膜的玻璃片作为参考,从而获得芯帽纳米颗粒的吸收特性。测量结果如图 11 所示,其吸收峰峰位出现在 650 nm 处,相对于 60 nm 的实心金球,其吸收峰红移了约 120 nm。与理论计算结果相比,实际测量结果曲线明显展宽。该结构的光学性质对偏振态和结构参数都很敏感:在实验中,受仪器内部结构限制,入射光基本以准正入射,在此入射条件下,入射光的偏振态均基本垂直于芯帽纳米颗粒的对称轴,故偏振态对吸收峰展宽的影响不大。基于 TEM 图像分析可知,结构参数的分散性较大,尤其是金壳的厚度和金壳表面覆盖率的不均一,可导致峰值波长的显著变化;峰值波长位于 650 nm 处,表明制备颗粒的表面金壳覆盖率主要为 30%。另外,在热蒸镀过程中,形成的位于非壳区的由纳米岛产生的表面等离子体共振及由纳米岛产生的表面等离子体共振与由邻近纳米岛产生的表面等离子体共振之间的耦合作用均不可忽略。这些因素是产生吸收峰扩展现象的主要原因,也是后续工作中需要进一步改进制备条件的依据。

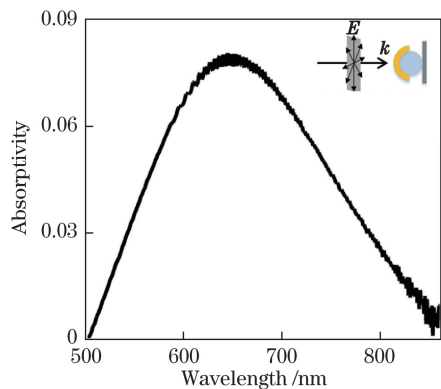


图 11 $\text{SiO}_2@Au$ 芯帽纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱

Fig. 11 UV-visible absorption spectra of $\text{SiO}_2@Au$ core-capped nanoparticles

4 结 论

研究了非球对称结构的单 $\text{SiO}_2@Au$ 芯帽纳米颗粒的光学性质。芯帽纳米颗粒的峰值吸收波长可发生大幅度红移,该红移对入射光偏振方向具有强烈选择性。与应用广泛的芯壳结构相比,芯帽纳米颗粒提供了更多的可人工操控的结构参数,通过改变芯径、芯壳比、金壳厚度和表面覆盖率等参数,可以实现 LSPR 光谱的大范围调节。芯

帽结构纳米颗粒作为金属纳米探针在生物医疗领域具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Cui Y X, He S L. Enhancing extraordinary transmission of light through a metallic nanoslit with a nanocavity antenna[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(1): 16-18.
- [2] Petryayeva E, Krull U J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706(1): 8-24.
- [3] Chen G Y, Qiu H L, Prasad P N, *et al.* Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in theranostics[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(10): 5161-5214.
- [4] Mayer K M, Hafner J H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3828-3857.
- [5] Wu X Y, Xiong Z Y, Wu L Y, *et al.* Enhancing perovskite fluorescence emission by gold nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0924001.
吴小龔, 熊自阳, 吴凌远, 等. 金纳米粒子增强钙钛矿的荧光发射[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0924001.
- [6] Sorger V J, Zhang X. Spotlight on plasmon lasers[J]. *Science*, 2011, 333(6043): 709-710.
- [7] Xu X, Stevens M, Cortie M B. *In situ* precipitation of gold nanoparticles onto glass for potential architectural applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(11): 2259-2266.
- [8] Pissuwan D, Valenzuela S M, Cortie M B. Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles[J]. *Trends in Biotechnology*, 2006, 24(2): 62-67.
- [9] Wang C, Cheng L, Liu Z. Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(4): 1110-1120.
- [10] Halas N. Playing with plasmons: Tuning the optical resonant properties of metallic nanoshells[J]. *MRS Bulletin*, 2005, 30(5): 362-367.
- [11] Zhang X Y, Zhang T, Hu A, *et al.* Controllable plasmonic antennas with ultra narrow bandwidth based on silver nano-flags[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(15): 153118.
- [12] Xue Y X, Rong Y Y, Ma Q, *et al.* Surface-plasmon resonance-enhanced upconversion luminescence of single nanocrystal based on single gold nanorod[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(7): 0724002.
薛映仙, 戎有英, 马强, 等. 基于单个金纳米棒的表面等离子体共振增强单个纳米晶上转换发光[J]. *光*

- 学学报, 2017, 37(7): 0724002.
- [13] Takei H. Surface-adsorbed polystyrene spheres as a template for nanosized metal particle formation: Optical properties of nanosized Au particle[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1999, 17(1999): 1906.
- [14] Hong X, Du D D, Qiu Z R, *et al.* Localized surface plasmon resonance of half-shell gold film[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(12): 7219-7223.
洪昕, 杜丹丹, 裘祖荣, 等. 半壳结构金纳米膜的局域表面等离子体共振效应[J]. 物理学报, 2007, 56(12): 7219-7223.
- [15] Mie G. Beitrage zur optik trüber medien, speziell colloidalen metallosungen (in German)[J]. Annalen Der Physik, 1908, 25(3): 377-445.
- [16] Stefan Kooij E, Poelsema B, Kooij E S, *et al.* Shape and size effects in the optical properties of metallic nanorods[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(28): 3349-3357.
- [17] Foreman M R, Török P. Computational methods in vectorial imaging[J]. Journal of Modern Optics, 2011, 58(5/6): 339-364.
- [18] Prodan E, Nordlander P. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120(11): 5444-5454.