

表面等离子阵列结构中的耦合增强反射效应 及其红外光谱增强特性

吕江涛, 杨琳娟, 谷琼婵, 姜潇潇, 王凤文, 司光远*

(东北大学 信息科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 使用聚焦离子束刻蚀的方法制备了不同间距的表面等离子结构阵列, 研究了由方形和圆形所构成的阵列在不同间距下的光学反应. 实验表明, 粒子之间耦合效应随着间距的显著减小而逐渐变强, 从弱耦合变化为强耦合状态. 当间距小于 30 nm 时, 发现耦合增强的反射效应, 共振波长也会随着间距的减小而发生红移. 将制备的超小间距纳米阵列和傅里叶变换光谱仪的 ATR 附件相耦合, 实验验证了相关阵列结构在红外光谱增强方面的显著效果. 相关的发现和表面等离子阵列结构可以在传感、探测和光谱增强等方面取得一定的应用.

关键词: 等离子阵列; 超小间距; 耦合; 增强反射; 光谱增强

中图分类号: O647 **文献标识码:** A

Coupling enhanced reflection in plasmonic arrays for enhanced infrared spectrum detection

LV Jiang-Tao, YANG Lin-Juan, GU Qiong-Chan, JIANG Xiao-Xiao,
WANG Feng-Wen, SI Guang-Yuan*

(College of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Plasmonics paves the way for controlling electromagnetic waves at the nanoscale by coupling light to coherent electronic excitations (surface plasmon resonances, SPRs) at the interface between dielectric and metallic materials. Plasmonic resonances in metallic nanostructures have drawn increasing attention because of their extensive applications, including waveguides, microscopies, sensors, lasers, and light emitting diodes. The strong confinement of light associated with surface plasmon resonances can give rise to the fast development of different kinds of sub-wavelength photonic components and devices. The photon-electron excitations allow solid confinement of the electromagnetic waves to nanoscale dimensions which may lead to strong field enhancement. To manipulate the plasmonic resonances, diversified designs have been used to modify the features, sizes, and spacing of the metallic structures. In comparison with these physical approaches, varying the separations of optically functional nanoelements is a much more efficient method. Here, we investigate the optical response of plasmonic crystal arrays composed of square- and circle-shaped particles with different separations. Using focused ion beam milling, plasmonic crystal arrays with normal separation (relatively large size) are first fabricated, leading to weak coupling regime between adjacent particles. To minimize redeposition effects and achieve fine patterns, small beam current and parallel milling method are applied. In order to further generate plasmon-enhanced reflection, the separation between neighboring plasmonic crystals is remarkably decreased. As the separation reduces, the coupling effects become stronger, enabling strong coupling regime. It is found the reflection can be significantly enhanced by strong coupling effects and the resonance wavelength redshifts with decreasing separation when the

收稿日期: 2013-12-31, 修回日期: 2014-09-25

Received date: 2013-12-31, revised date: 2014-09-25

基金项目: 东北大学校内基金(XNB201302和XNK201406); 河北省自然科学基金(A2013501049和F2012501023); 高等学校博士学科点专项科研基金(20130042120048); 河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD20132011); 中央高校基本科研业务费(N120323014和N120323002); 教育部留学回国人员科研启动基金(47-4)和辽宁省科学技术基金项目(20131031)

Foundation items: Supported by the NEU internal funding (XNB201302 and XNK201406), Natural Science Foundation of Hebei Province (A2013501049, F2014501127), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20130042120048), Science and Technology Research Funds for Higher Education of Hebei Province (ZD20132011), Fundamental Research Funds for the Central Universities (N120323014 and N120323002), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry (47-4), and Science and Technology Foundation of Liaoning Province (20131031).

作者简介 (Biography): 吕江涛(-), 男, 工学博士, 主要研究方向为微纳器件制备及光谱增强特性研究. E-mail: lvjiangtao_neuq@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: siguang0323@hotmail.com

gap size is smaller than 30 nm. To verify the experimental results, finite-difference time-domain calculations are carried out. Simulations agree well with the measured data. By combining gold (Au) nanoparticle structures with ATR-FTIR spectroscopy technique, the absorbance of glucose can be effectively enhanced. The plasmonic crystal structures and new findings under investigation in this work may find extensive applications in chemical sensing, detecting and optical waveguiding.

Key words: plasmonic array, ultrasmall spacing, coupling, enhanced reflection, spectrum enhancement

PACS: 78.67.-n, 78.30.-j, 78.40.-q

引言

表面等离子光学着重研究金属、半导体和绝缘介质材料中的微纳结构所具有的不同于传统光学的独特光学特性,是目前光子学的研究热点和相关领域的研究重点^[1-5].利用表面等离子原理所制备的器件具有诸多不可替代的优势.基于表面等离子体的良好的光学特性还可以设计并制成具有高集成度的纳米光子器件从而进一步实现纳米尺度的光子集成^[6-9].在金属-介质结构中,通过激发表面等离子共振从而将入射光波的电磁场能量集中在金属表面区域内,产生巨大的局域电磁场增强现象.利用这一特点可以开发出各种表面等离子共振传感器^[10-11].利用表面等离子体还可以对光波在亚波长尺度上进行调制^[12-19].

虽然各种基于表面等离子原理的金属共振器件以其尺寸小、结构紧凑等特点成为新一代纳米集成光路的基本元器件^[20-21],但是其发展仍然在很大程度上受到制备工艺的限制^[21-22].如何制备小尺寸的且具有特殊光学性能的表面等离子体结构已经成了制约本领域发展的关键要素.制备上的高难度源于金属的不易被刻蚀特性.使用自底向上的化学方法合成或者普通的自顶向下的沉积-剥离的方式都很难得到具有超小尺寸的纳米结构以及超高占空比的器件.相比而言,聚焦离子束刻蚀法在制备上具有别的方法不可替代的优点^[23],即可以无掩膜定义微米甚至纳米结构且可以制备超高占空比(aspect ratio)的结构.使用一般的电子束直写和干涉光刻法可以有效地制备超小尺寸的纳米结构,但是电子束直写成本较高,并且耗时较长.干涉光刻法虽然可以有效增大加工面积且减少制备时间,但是这种制备方法需要采用剥离方法(lift-off)将纳米结构从光刻胶或电子胶中转移至金属中,这对于大面积并且致密的结构非常不适用.因为,剥离溶液(通常是丙酮)很难进入到致密结构的内部,从而导致所制备的结构通常具有较大的缺陷,例如图案的连接或者大面积的剥离等.

鉴于以上原因,实验采用聚焦离子束刻蚀法(focused ion beam, FIB)进行超小间距且具有超高密度的表面等离子阵列的制备,同时从理论和实验两个方面对所制备的阵列结构进行研究.首先使用聚焦离子束刻蚀的方法制备了普通间距的表面等离子阵列,实验测得粒子之间耦合效应较弱.由于聚焦离子束刻蚀具有灵活多变的优点,其制备过程中可以精确控制表面等离子结构中单个粒子之间的距离.实验中随着制备阵列间距的减小,粒子间的耦合作用逐渐变强,从而相邻表面等离子体粒子之间的耦合程度从弱变强.当间距小于一定值时,可以观测到耦合增强的反射效应,同时共振波长也会随着间距的减小而发生红移.依据实验所得耦合增强效应的反射光谱,并且通过调节表面等离子阵列粒子间距等参数可以实现共振的调制.将制备的超小间距金属纳米粒子阵列与傅里叶变换光谱仪(FTIR)的ATR附件相结合,实现了葡萄糖溶液ATR吸收光谱的调制.

1 实验部分

由于金相较于其他贵金属具有更好的稳定性,实验选取金(Au)作为研究对象.将金制备于透明的石英(折射率为1.46)衬底上以便对相应的结构进行透射和反射的测试.使用丙酮溶液对透明的石英衬底进行超声清洗,并用氮气枪吹干,随后使用电子束蒸镀的方法(electron beam evaporator, Edwards公司产品Edwards Auto 306)进行金膜的沉积.为了尽量减小样品表面粗糙度,蒸镀速率控制在0.02 nm/s以下.为了增强金膜的粘附性,使用6纳米厚的钛(Ti)膜作为粘结层.随后,将镀有金和钛的石英衬底放置于聚焦离子束刻蚀系统中(FEI公司的产品FIB200系统)进行纳米结构的刻蚀.需要注意的是,采用FIB200系统进行刻蚀时,由于FIB200系统为只有离子束(Ga⁺ ion beam)的单束(single-beam)系统,其在进行聚焦和刻蚀区域选取等扫描操作时,只能使用离子束来完成,而离子束的每次扫描都会不可避免的对样品表面造成较大的损伤.相

比较而言,双束系统则不会产生这样的损伤,因为对于同时具有电子束和离子束的双束系统来说,选取刻蚀区域等扫描工作可以使用电子束完成,而电子束所造成的损伤则比离子束要小很多.测试时使用的是 CRAIC 公司的显微分光光度计 CRAIC QDI 2010TM.透射/反射光谱分别是经过相应纳米结构的光信号与空白的石英衬底和一个镀铝的镜面进行归一化得到的.

图 1 为实验所用 FTIR 的 ATR 附件和金纳米粒子阵列相耦合测试的仪器示意图.所用 ATR 附件为布鲁克公司的 ALPHA 傅里叶变换红外光谱分析仪附件.实验中,将 10% 葡萄糖溶液样品填充于纳米粒子阵列之间,当入射光穿过 ATR 晶体入射到阵列之间,便可以引发金属纳米粒子之间发生局部表面等离子体共振,这样便大大增强传输波的能量,从而减少反射能量,得到更加满意的吸收谱,提高测量精度.

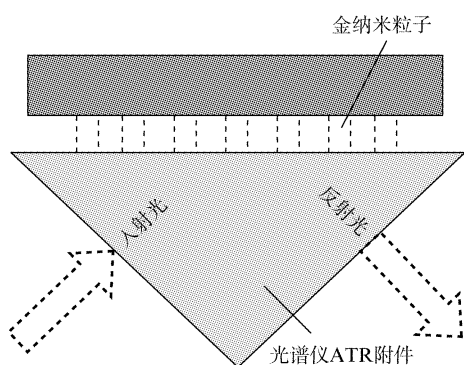
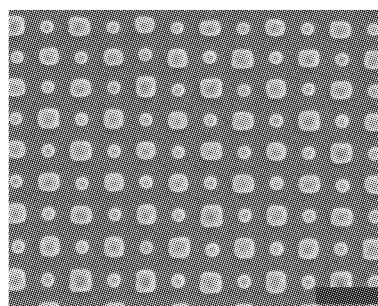


图 1 ATR 与金纳米粒子阵列相耦合结构示意图
Fig. 1 Schematic of the ATR structure combined with gold nanoparticle array for enhanced spectrum detection

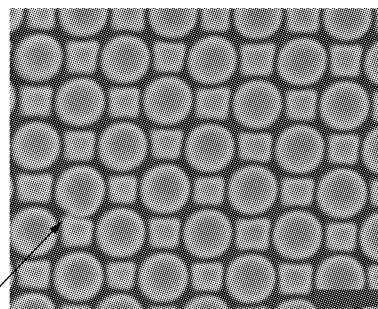
图 2(a) 中所示为具有相对较大间距的表面等离子阵列结构的扫描电子显微镜俯视图.此阵列结构由圆形和方形两种基本图形粒子构成.由于相对刻蚀时间较长,使得不论是圆形结构还是方形结构都具有比较圆滑的边界,而且单个粒子的均一性也比较好.实验中,主要通过控制不同图形粒子之间的间距来调节相应的共振效应.

图 2(b) 中所示为间距大幅度减小后的阵列扫描电镜图.相较于(a)中所示的结构,可以观察到较为圆滑的边界被更有棱角的轮廓取代了,这主要是由于刻蚀时间的显著缩短造成的.而且粒子边界的均一性也有所下降.此外,从此扫描电镜图中还可以看出制备过程中造成的瑕疵(箭头标识出).这种瑕疵会影响相应结构的光学性能,也是造成理论模拟

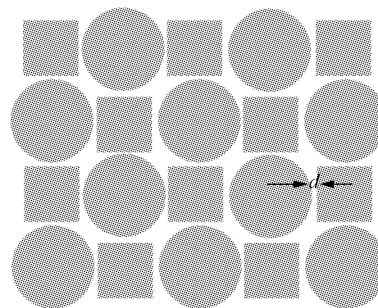
和实验测试数据偏差的主要原因之一.图 2(c) 中所示为实验中所研究结构的示意图.这里主要通过改变表面等离子阵列中粒子的间距来进行共振的调节,并研究由间距所引起的光学特性的改变.图中 d 表示圆形和方形粒子之间的最小间距.



(a)



(b)



(c)

图 2 表面等离子阵列扫描电镜图及示意图(a) 具有相对较大间距的圆形—方形表面等离子阵列扫描电镜图,(b) 间距大幅度减小后的阵列,(c) 包含圆形—方形基本粒子的表面等离子阵列示意图, d 表示圆形和方形粒子之间的最小间距.(a) 与 (b) 中的标尺均表示 200 nm. 图 (b) 中箭头指出了制备过程中的瑕疵(部分连接)

Fig. 2 SEM and sketch of the plasmonic crystals under investigation (a) SEM of the square-and circle-shaped plasmonic crystals with relatively large separations, (b) SEM of the plasmonic crystals with significantly reduced separations; (c) Schematic of the plasmonic crystals composed of square-and circle-shaped elements with d representing the smallest distance between square-and circle-shaped elements. Scale bars shown in (a) and (b) are 200 nm. The arrow in (b) indicates the fabrication defect during FIB milling (partial connection)

2 结果与讨论

图 3 中为测试得到的不同间距值下的反射谱和透射谱. 从图 3(a) 中的反射谱可以看出, 当间距 d 小于 30 nm 时, 在 560 nm 和 570 nm 处分别产生新的共振峰, 而对于 50、70 和 90 nm 间距的阵列, 则没有相应的共振峰. 这主要是由于随着间距的大幅减小, 相邻的粒子之间的耦合作用显著增强.

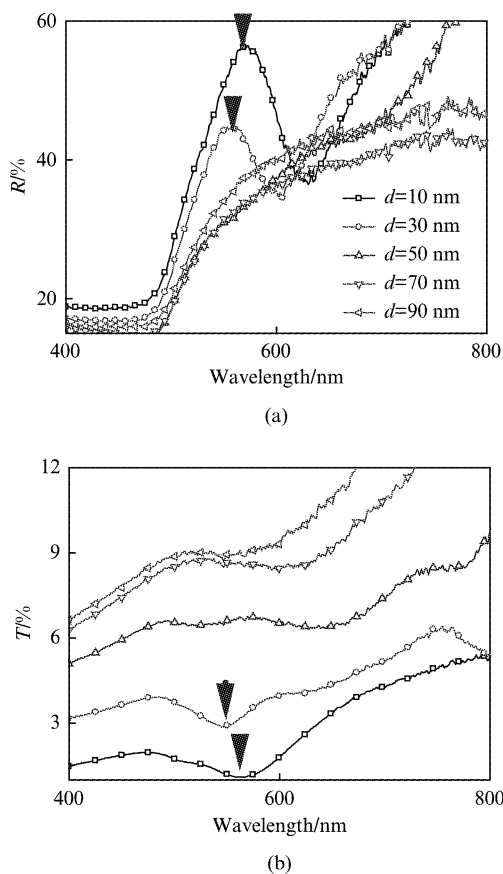


图 3 具有不同最小间距值 d 的阵列的实验测得的光谱 (a) 反射谱, (b) 透射谱
Fig. 3 Measured results of plasmonic crystal arrays with different values of the smallest separation d (a) reflection, and (b) transmission.

此外, 通过对比 10 nm 和 30 nm 间距的反射谱线还可以看出, 随着间距的进一步减小, 相应的共振波长发生了红移, 这主要是由于粒子间距的减小和粒子尺寸的增加所导致的^[24]. 在图 3(b) 中所示的透射谱中, 可以观测到与图 3(a) 中反射谱相应波长处相对应的共振峰 (在透射中表现为波谷, 分别位于 560 和 570 nm 左右波长处). 随着粒子间距离的减小, 能够透射过表面等离子阵列的能量也会显著减少, 在大于 400 nm 波长的范围内, 70 和 90 nm 间

距的阵列的透射强度普遍高于 6%, 但是当间距减小到 50 甚至更小的 30 和 10 nm 时, 透射的能量从 6% 左右减小到小于 3%. 另外, 长波长处一般比相对较短波长处具有更大的透射能量.

图 4 为对 30 和 10 nm 间距的表面等离子阵列结构进行有限时域差分模拟仿真的结果. 通过与实验测得值进行比较可以看出, 共振峰位置几乎在相同波长处, 理论和实验符合的较好. 但是谱线的线型有一定的差别, 模拟得到的反射峰值分别接近 80% 和 70%, 高于实验测得值的反射峰. 这主要是因为所制备的表面等离子阵列结构参数难以保证和理论模拟中的参数完全一致. 例如, 在模拟中的结构都是设定为标准的方形和圆形阵列, 实际制备的结构形状难以完全保证为标准的方形和圆形; 实验中存在不可避免的再沉积效应, 这会使制备的表面等离子阵列结构具有一定程度的侧壁倾斜, 而模拟中的阵列结构的侧壁并不存在倾斜, 是完全垂直的; 实际制备中, 阵列结构有些地方连接在一起, 影响了相应的透射和反射特性; 另外, 实验中再沉积效应会造成器件表面粗糙程度的增加, 这也是影响测试结果的一个主要因素.

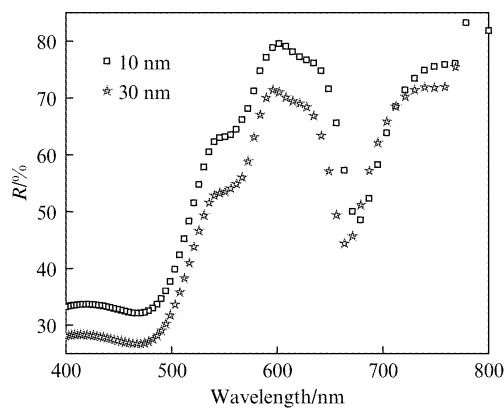
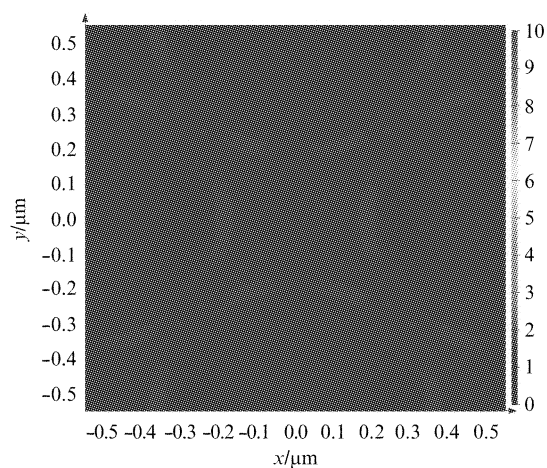


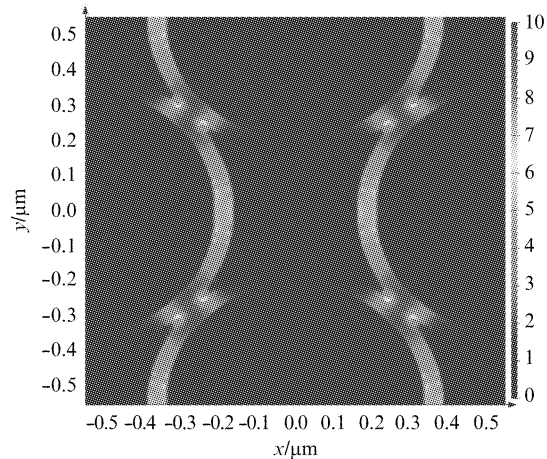
图 4 最小间距为 30 和 10 nm 的阵列的理论模拟反射谱
Fig. 4 Simulated reflection spectra for 30 and 10 nm smallest separation arrays

为了更进一步研究相应阵列结构的耦合效应, 图 5 中展示了阵列结构在共振发生和未发生时的近场场强分布. 从图中可以看出, 在共振发生时能量的绝大部分集中于相邻粒子之间的环形腔体里. 随着间距的减小, 相邻粒子之间的耦合作用越来越明显, 从原来共振发生时的弱耦合状态逐渐转变为强耦合状态. 而且, 随着间距的进一步减小, 在共振发生时腔体内部和表面处的场强会进一步增强. 从图中还

可以看出,在腔体互相连接的地方,耦合作用相较于腔体其他部分也会强一些,如图中箭头所示.在反射谱中峰值的位置处,由于大部分能量被反射,这使得能够限制在表面等离子阵列表面和腔体内部的能量非常有限,导致近场场强很弱,从而表现为非共振的状态.相反,对于反射谱中波谷的位置处,由于反射回的能量较少,绝大部分能量会透射过或限制在表面等离子阵列结构的表面或腔体内部,使得近场场强表现得相对较强,从而表现为共振状态.更多有关纳米粒子之间耦合效应以及间距对耦合作用的影响的研究可以参考文献[25-27].



(a)



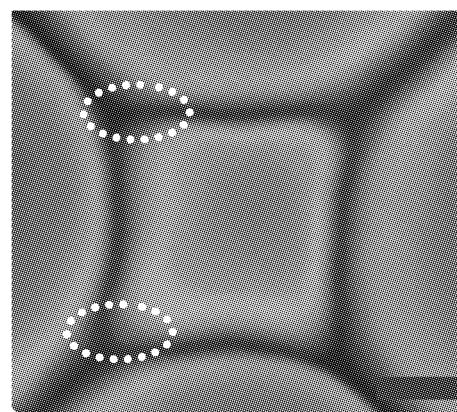
(b)

图5 30 nm 间距在共振未发生和发生时的近场场强对比(a)未发生时,(b)发生时

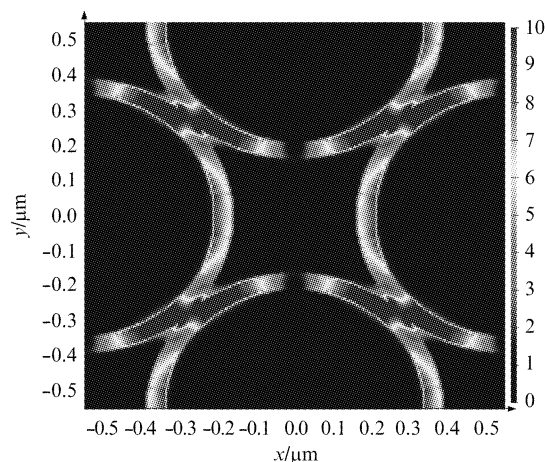
Fig. 5 Comparison of near field intensity distribution of 30 nm separation array (a) when the resonance is off, and (b) when the resonance is on

图6(a)为高放大倍数的扫描电镜图,从图中可以观察到阵列光学特性及耦合效应的更多细节.在图6(a)中的椭圆白色虚线框所示区域中,对比了方

形粒子在左上角和左下角的微小区别:左下角的区域向两个圆形粒子之间的腔体里深入的部分更多一些,这样就会造成不同的电荷分布,从而导致耦合强度的不同.也正是由于类似这种细微的差别,使得实验测得的结果难以和理论模拟的谱线完全一致.从图6(b)中可以看出,在强共振和耦合的情况下,圆形粒子之间的耦合效应非常明显,且在圆环腔体相连接处最强.将阵列结构的近场场图和高倍数扫描电镜图进行对比,可以很直观的了解相应阵列结构在共振状态下的能量分布的状态以及耦合效应的强弱.



(a)



(b)

图6 (a)具有10 nm 超小间距的阵列高倍扫描电镜图,标尺,100 nm,(b)强耦合状态下的共振发生时场图.

Fig. 6 (a) High magnification SEM for 10 nm separation plasmonic crystal arrays, the scale bar is 100 nm, and (b) near field intensity distribution when resonance is on for the strong coupling regime.

图7为实验测得的10%的葡萄糖溶液在覆盖所制备的纳米阵列和不覆盖纳米阵列时的ATR反射光谱对比图.图中由向上尖三角构成的谱线为

ATR 附件和金纳米粒子阵列相耦合后 10% 的葡萄糖溶液的反射光谱,由方形构成的谱线为 ATR 附件未耦合金纳米粒子阵列时 10% 的葡萄糖溶液的 ATR 反射谱.从图中可以看出,在 750 到 1 250 波数范围内,耦合纳米粒子阵列后,葡萄糖的反射峰得到了明显的降低,相对应的葡萄糖溶液在相同波数的吸收峰得到相应的增强.从而表明,纳米粒子阵列对于 FTIR-ATR 吸收光谱有着一定的增强效果.

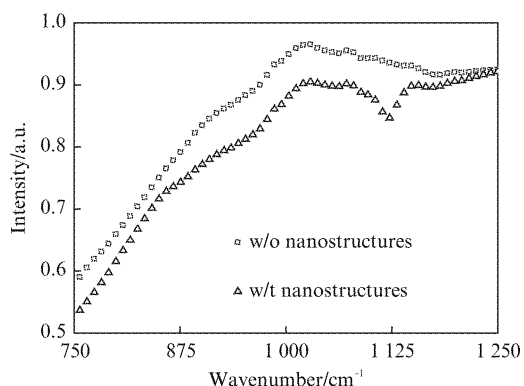


图7 10% 的葡萄糖溶液在覆盖纳米粒子阵列 (w/t nanostructures) 和不覆盖纳米粒子阵列 (w/o nanostructures) 时的 ATR 反射光谱对比

Fig. 7 The ATR spectra of 10% glucose with and without nanostructures w/t: with;w/o: without

3 结论

研究了使用聚焦离子束方法制备具有不同结构参数的由方形和圆形表面等离子晶体粒子所构成的阵列在可见光和近红外波段的光学效应.实验结果表明表面等离子晶体阵列的粒子之间的耦合效应的强弱与间距大小息息相关.随着间距的显著减小,耦合作用会显著变强,粒子从弱耦合状态过渡为强耦合状态.并且,当间距小于一定数值时,反射能量会显著增强,在反射谱中表现为共振峰,共振的波长也会随着间距的减小而发生红移.最后将制备的超小间距金纳米粒子阵列和 ATR 附件相耦合,针对 10% 的葡萄糖溶液进行了 ATR 光谱测试,实验验证了纳米粒子阵列表面等离子体共振效应的显著光谱增强效果.相关纳米阵列结构可以在传感、探测和光波导等方面取得一定的应用.

References

- [1] ZHAO Xuan-Ke, WU Zhao-Xin, XU Guo-Jin, *et al.* Silver nanoparticle enhanced stimulated emission of organic thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (赵选科, 吴朝新, 徐国金, 等. Ag 纳米颗粒有机薄膜受激辐射增强研究. 红外与毫米波学报), 2011, **30**(3): 217 - 221.
- [2] Wang K, Long H, Fu M, *et al.* Intensity-dependent reversal of nonlinearity sign in a gold nanoparticle array [J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(10): 1560 - 1562.
- [3] Si G Y, Zhao Y H, Liu H, *et al.* Annular aperture array based color filter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**: 033105 - 033107.
- [4] LV Jiang-Tao, WANG Feng-Wen, MA Zhen-He, *et al.* Nanoring color filters based on Fabry-Pérot cavities [J]. *Acta Phys. Sin.* (吕江涛, 王凤文, 马振鹤, 等. 基于法布里-珀罗腔的纳米环滤光器. 物理学报), 2013, **62**(5): 057804.
- [5] Wang Y, Wu Q, He X J, *et al.* Terahertz radiation from armchair carbon nanotube dipole antenna [J]. *Chin. Phys. B*, 2009, **18**(5): 1801 - 1806.
- [6] Zhang Z Y, Du J L, Guo Y K, *et al.* Near-field optical transfer function for far-field super-resolution imaging [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2009, **26**(1): 014211.
- [7] Zhang Z Y, Du J L, Guo X W, *et al.* High-efficiency transmission of nanoscale information by surface plasmon polaritons from near field to far field [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(7): 074301 - 074301 - 6.
- [8] Jiang X X, Gu Q C, Wang F W, *et al.* Fabrication of coaxial plasmonic crystals by focused ion beam milling and electron-beam lithography [J]. *Mater. Lett.*, 2013, **100**(1): 192 - 194.
- [9] Si G Y, Zhao Y H, Lv J T, *et al.* Reflective plasmonic color filters based on lithographically patterned silver nanorod arrays [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(14): 6243 - 6348.
- [10] YUAN Wen, GUO Qin, XIAO Ping-Ping, *et al.* Magnetic modulation of magnetic fluid based on the symmetrical metal cladding optical waveguide [J]. *J. Infrared Millim. Wave* (袁文, 郭琴, 肖平平, 桑明煌, 等. 基于双面金属波导的纳米磁流体磁调制. 红外与毫米波学报), 2012, **31**(3): 254 - 257.
- [11] ZHAO Li-Juan, Pang Qi, YANG Shi-He, *et al.* Optical properties of colloidal CdSe tetrapod nanocrystals [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (赵莉娟, 庞起, 杨世和, 等. CdSe 四脚状纳米颗粒的光学性质. 红外与毫米波学报), 2010, **29**(3): 167 - 171.
- [12] JIANG Li-Wen, WANG Lin-Jun, LIU Jian-Ming, *et al.* Optical properties of nano-crystalline diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (蒋丽雯, 王林军, 刘健敏, 等. 纳米金刚石薄膜的光学性能研究. 红外与毫米波学报), 2006, **25**(3): 195 - 198.
- [13] CHEN Yun-Yun, LAI Min, XU Lin-Hua, *et al.* Fabrication and application of high aspect ratio metallic gratings for sensing in the mid-infrared [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈云云, 赖敏, 徐林华, 等. 高深宽比金属光栅制备及中红外波段传感特性. 红外与毫米波学报), 2013, **32**(2): 154 - 159.
- [14] Quidant R, Gorard C. Surface-plasmon-based optical manipulation [J]. *Laser & Photon. Rev.*, 2008, **2**(1 - 2): 47 - 57.
- [15] Davoyan A R, Shadrivov I V, Kivshar Y S. Nonlinear plasmonic slot waveguides [J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(26): 21209 - 21214.
- [16] Si G Y, Teo E J, Bettiol A A, *et al.* Suspended slab and photonic crystal waveguides in lithium niobate [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2010, **28**(2): 316 - 320.
- [17] Si G Y, Danner A J, Teo S L, *et al.* Photonic crystal

- structures with ultrahigh aspect ratio in lithium niobate fabricated by focused ion beam milling [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2011, **29**(2), 021205–021209.
- [18] Kabashin A V, Evans P, Pastkovsky S, *et al.* Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing [J]. *Nat. Mater.*, 2009, **8**: 867–871.
- [19] Lemoult F, Fink M, Lerosey G. A polychromatic approach to far-field superlensing at visible wavelengths [J]. *Nat. Commun.*, 2012, **3**: 889.
- [20] Wurtz G A, Pollard R, Hendren W, *et al.* Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality [J]. *Nat. Nanotech.*, 2011, **6**: 107–111.
- [21] Si G Y, Zhao Y H, Lv J T, *et al.* Direct and accurate patterning of plasmonic nanostructures with ultrasmall gaps [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(10): 4309–4313.
- [22] Shen Y, Chen X, Dou Z, *et al.* Tuning the plasmon resonance of a nano-mouth array [J]. *Nanoscale*, 2012, **4**: 5576–5580.
- [23] LV Jiang-Tao, YANG Li-Juan, LI Zhi-Gang, *et al.* Resonance Tuning in Plasmonic Nanorods for Enhanced Infrared Spectrum Detecting [J]. *Acta Chimica Sinica* (吕江涛, 杨琳娟, 李志刚, 等. 纳米柱表面等离子体共振的调制及其红外光谱增强特性研究, *化学学报*), 2013, **71**(9): 1275–1280.
- [24] Duan H G, Hu H L, Kumar K, *et al.* Direct and reliable patterning of plasmonic nanostructures with sub-10-nm gaps [J]. *ACS Nano*. 2011, **5**(9): 7593–7600.
- [25] Lecarme O, Pinedo-Rivera T, Berton K, *et al.* Plasmonic coupling in nondipolar gold colloidal dimers [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2011, **98**(8): 083122–083122–3.
- [26] Chu Y Z, Schonbrun E, Yang T, *et al.* Experimental observation of narrow surface plasmon resonances in gold nanoparticle arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(18): 181108.
- [27] Nordlander P, Oubre C, Prodan E, *et al.* Plasmon hybridization in nanoparticle dimers [J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**(5): 899–903.