

金纳米颗粒对量子点荧光自发辐射的影响

万佳宁¹, 林雨¹, 钟莹², 刘海涛^{1*}

¹南开大学电子信息与光学工程学院现代光学研究所光学信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300350;

²天津大学精密仪器与光电子工程学院精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 基于时间相关单光子计数技术,研究了金纳米颗粒对 CdSe/ZnS 量子点荧光自发辐射的影响。制备了与金纳米颗粒有效耦合的量子点样品,测量了高浓度量子点样品的荧光寿命,发现金纳米颗粒能够显著降低量子点的荧光寿命。研究了单量子点的荧光特性,发现单量子点与金纳米颗粒耦合时,荧光寿命降低到无金纳米颗粒时的 1% 左右。通过数值计算,研究了量子点偏振方向,量子点与金纳米颗粒间的距离,以及金纳米颗粒直径等参数对量子点荧光自发辐射速率的影响。

关键词 材料; 量子点; 金属纳米颗粒; 荧光寿命; 自发辐射速率

中图分类号 O436 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.071601

Effect of Gold Nanoparticles on Fluorescence Spontaneous Emission of Quantum Dots

Wan Jianing¹, Lin Yu¹, Zhong Ying², Liu Haitao¹

¹Key Laboratory of Optical Information Science and Technology, Ministry of Education, Institute of Modern Optics, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;

²Sate Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract The effect of gold nanoparticles on the fluorescence spontaneous emission of CdSe/ZnS quantum dots (QDs) is investigated based on the time-correlated single photon counting technique. The quantum dot samples coupled with gold nanoparticles effectively are prepared. The fluorescence lifetime of QDs with a high concentration is measured, and it is found that the fluorescence lifetime of QDs can be significantly reduced by the gold nanoparticles. The fluorescence properties of a single QD are also studied and it is found that the fluorescence lifetime of the quantum dot coupled with gold nanoparticles is reduced to about one percent of that without gold nanoparticles. The effects of the polarization direction of QDs, the distance between the QDs and the gold nanoparticles, the diameters of gold nanoparticles and other parameters on the fluorescence spontaneous emission rate of QDs are investigated by the numerical calculation.

Key words materials; quantum dot; metallic nanoparticle; fluorescence lifetime; spontaneous emission rate

OCIS codes 160.2540; 310.6628; 170.3650; 260.2510

1 引言

量子点^[1](QD)作为一种新型纳米半导体材料,相较于传统荧光染料具有激发光谱宽、发射光谱窄及荧光强度和稳定性高等优点,在生物化学检

测^[2-4]、超分辨成像^[5-6]、半导体器件^[7-11]等领域得到了广泛的应用。金属纳米结构凭借其表面等离激元增强效应^[12-13],在物理^[14-15]、生物^[16]、化学^[17]等领域也得到了广泛的应用。金属纳米结构支持局域等离激元共振,能调控量子点的荧光发射特性,提高量

收稿日期: 2018-01-05; 收到修改稿日期: 2018-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(61775105, 11504270)、高等学校学科创新引智计划(B16027)

作者简介: 万佳宁(1993—),男,硕士研究生,主要从事微纳光学方面的研究。E-mail: wan_jn@qq.com

导师简介: 刘海涛(1978—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事微纳光学方面的研究。

E-mail: liuht@nankai.edu.cn (通信联系人)

子点的荧光强度,从而满足生物化学检测的需要。因此,研究基于金属纳米结构的表面等离激元与量子点间的相互作用,如金属纳米结构对量子点发射荧光特性的影响与调控作用,变得十分重要。

Shi 等^[18-19]利用金属孔阵列结构,将 CdSe 量子点和 CdS 量子点的荧光自发辐射速率增强了约 10 倍。Munehika 等^[20]发现,金属纳米三棱柱附近的 CdSe 量子点荧光寿命会减小到原来的 1/4。Ratchford 等^[21]利用原子力显微镜(AFM)操纵金属纳米颗粒靠近 CdSe 量子点,使其荧光自发辐射速率增强了 145 倍。Ray 等^[22]将 CdTe 量子点置于银岛膜表面,自发辐射速率增强了 3 倍。Belacel 等^[23]将金属块状天线与 CdSe 量子点耦合,使其荧光自发辐射速率增强了约 80 倍。Hoang 等^[24]将 CdSe 量子点耦合进金基底与金纳米颗粒的间隙内,使量子点的自发辐射速率增强了 800 多倍。

与利用电子束曝光、聚焦离子束刻蚀等微纳加工工艺制作的金属微纳结构^[18-19,22]相比,随机分散在基片上的金属纳米颗粒与量子点混合样品的制备成本较低,并且能够获得较高的荧光自发辐射速率增强倍数^[20,25-26],但是其制备工艺还有待进一步优化。本文通过多次实验得到了合适的样品浓度以及旋涂参数,制备了与金纳米颗粒有效耦合的高浓度

和低浓度量子点样品。针对所得高浓度量子点样品,统计分析了金纳米颗粒对量子点荧光自发辐射速率的影响,存在金纳米颗粒时量子点的辐射速率比没有金纳米颗粒的情形增强了约 40 倍。针对低浓度量子点样品,研究了金纳米颗粒对单个量子点荧光的自发辐射速率的影响,存在金纳米颗粒时单个量子点的自发辐射速率比没有金纳米颗粒时的增强了约 100 倍。

2 实验

2.1 金纳米颗粒和量子点的表征

实验中所用的金纳米颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图像如图 1(a)所示,可以发现,纳米颗粒形状分布均匀,直径约为 180 nm。实验中使用水溶性核/壳结构的 CdSe/ZnS 量子点,该量子点的 AFM 扫描图像如图 1(b)所示,量子点直径约为 4 nm。金纳米颗粒的吸收谱如图 1(c)所示,其吸收峰覆盖的波长范围为 500~800 nm。该量子点的荧光发射谱如图 1(d)所示,荧光发射中心波长为 705 nm,处于所选用的金纳米颗粒的吸收峰范围内,此时金纳米颗粒会出现表面等离激元共振效应^[27-29],从而增强量子点(或其他辐射源,如分子)的自发辐射速率。

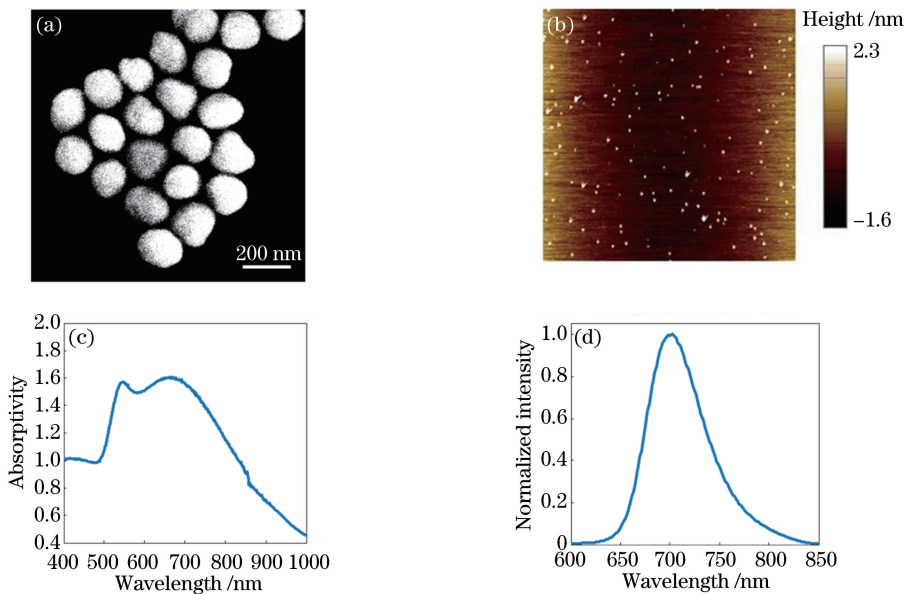


图 1 金纳米颗粒和量子点的表征结果。(a)金纳米颗粒的 SEM 图;(b)量子点的 AFM 图;
(c)金纳米颗粒的紫外-可见光吸收谱;(d)量子点的荧光发射谱

Fig. 1 Characterization results of gold nanoparticles and QDs. (a) SEM image of gold nanoparticles; (b) AFM image of QDs; (c) UV-visible absorption spectrum of gold nanoparticles; (d) fluorescence emission spectrum of QDs

2.2 样品的制备

实验中承载样品的基底为石英玻璃基片,首先

将石英玻璃基片浸泡到乙醇溶液中,用超声震荡器(QT3120,天津瑞普电子仪器公司)清洗 5 min 后,

将其浸泡到去离子水中再次超声震荡 5 min。接着,用去离子水冲洗。最后,用氮气吹干并用等离子体清洗机清洗 2 min。

经过多次样品制备和测试,找到了合适的样品浓度以及旋涂参数,制备了两种样品。1) 高浓度量子点样品。为了制备量子点与金纳米颗粒在基片表面大范围内发生耦合的样品,应选浓度较高的量子点溶液,但量子点溶液浓度过高容易导致荧光自淬灭^[30-31],实验中浓度为 $8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的量子点水溶液(4 μL)与质量浓度为 $0.0432 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的金纳米颗粒水溶液(6 μL)混合,将得到的 10 μL 混合液滴到清洗干净的石英玻璃上晾干。在自然晾干过程中,量子点与金纳米颗粒通过静电引力和范德瓦耳斯力发生吸附、耦合^[32-34],所得样品通常有多个量子点与多个金纳米颗粒发生耦合。2) 低浓度量子点样品。为了获得单个量子点与单个金纳米颗粒发生耦合的样品,将质量浓度为 $0.0216 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的金纳米颗粒水溶液超声震荡 5 min后,取出其中 5 μL 滴到石英玻璃基片上。为了使金纳米颗粒样品逐步分散,用匀胶机以 600, 1200, 1500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速依次旋转 30, 30, 90 s, 并将该旋涂方式重复进行三次,这样可以加速样品

中水分的蒸发,防止因自然晾干造成金纳米颗粒团聚。为了获得分散为单量子点的样品,应选取低浓度的量子点水溶液,实验中取 1 μL 浓度为 $6 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的量子点水溶液滴在上述金纳米颗粒基片上,并以相同的方式进行旋涂,最终得到单个量子点与单个金纳米颗粒发生耦合后的低浓度量子点样品。

2.3 实验系统与原理

量子点发射荧光寿命的测量是基于时间相关单光子计数(TCSPC)技术^[35],该技术以脉冲激光器发射光脉冲的时刻作为计时零点,激光脉冲激发量子点,量子点辐射出的荧光光子被单光子雪崩二极管采集,利用多通道分析仪在相应的时间通道记录该荧光光子的信号,计时结束,该时间即为该荧光光子出现的时间。多次重复上述过程,统计不同时间通道的光子数,即可得到荧光光子出现时间的概率密度函数曲线。由于不同时间通道的光子数反映了该时间通道对应时刻的荧光强度,用 TCSPC 技术测量得到的荧光光子出现时间的概率密度函数曲线即为不同时刻的荧光强度曲线,分析该荧光强度曲线即可得到荧光寿命。测量系统如图 2 所示,其中 EMCCD 为电子倍增电荷耦合器件。

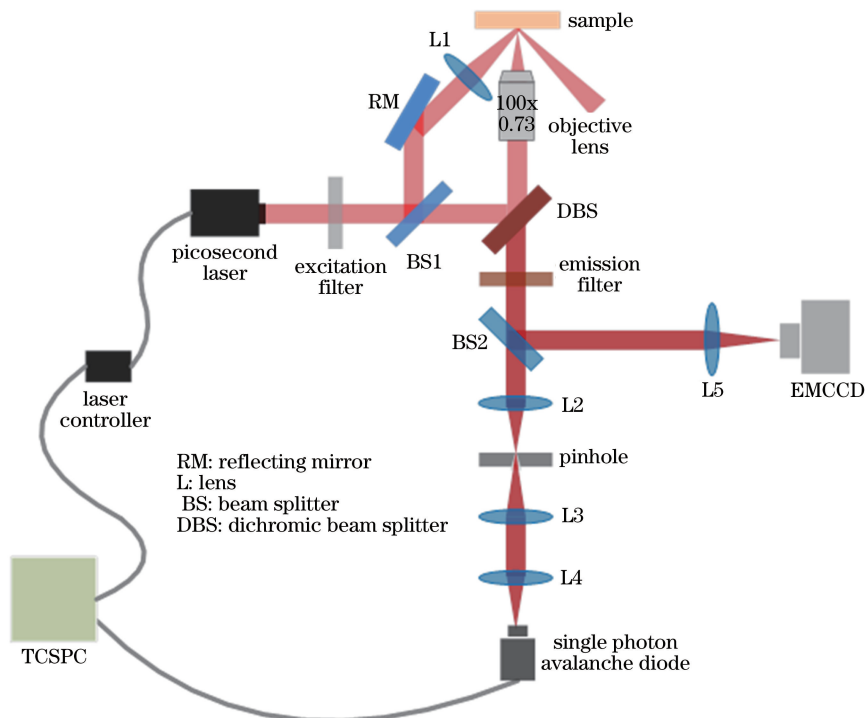


图 2 实验系统

Fig. 2 Experimental system

该测量系统在倒置显微镜的基础上增加了 TCSPC 测量模块以及 EMCCD,实现了对量子点发

射荧光的采集及分析。中心波长为 640 nm 的皮秒激光(线宽 20 nm,脉宽为 50 ps)经过激发片获得了

更窄的线宽,再经过二向色镜反射进入显微物镜,聚焦激发量子点发射荧光,荧光经过二向色镜以及发射片后,可由 EMCCD 采集或通过针孔由单光子雪崩二极管采集。引入针孔后,只有与针孔互为物像共轭关系的样品表面位置的量子点荧光信号才能通过针孔,因此能够实现对样品表面特定位置量子点荧光信号的采集,提高了采集信号的信噪比。由于经过显微物镜的聚焦光斑直径较小(微米量级),搭建了一路大角度斜入射激光,以扩大样品表面的激光激发区域,该路斜入射激光既可以实现金纳米颗粒暗场成像,便于找到金纳米颗粒,又可以实现大面积激发量子点,获得宽场荧光成像,便于找到单个量子点。

3 实验结果与讨论

3.1 金纳米颗粒与高浓度量子点混合样品的自发辐射速率测试结果

将石英玻璃基片上的金纳米颗粒和高浓度量子点样品置于载物台进行暗场成像,如图 3(a)所示。由于金纳米颗粒和量子点的浓度很大,整个玻片上布满了金纳米颗粒与量子点,样品的 AFM 成像如图 3(b)所示。在这种情况下,金纳米颗粒与量子点容易发生耦合。选取样品中的一个位置,对量子点发射的荧光进行数据采集与分析。量子点发射的荧

光强度随时间变化曲线(EMCCD 采集,曝光时间 0.01 s)如图 3(c)所示,可以看出,量子点发射的荧光强度随时间没有发生明显变化,即所测量量子点荧光没有单量子点的闪烁现象,表明所测信号是多个量子点发射的荧光。通过 TCSPC 测量得到的量子点荧光强度衰减曲线如图 3(d)中的蓝色曲线所示(测量时脉冲激光器重复频率为 10 MHz),作为对照,图 3(d)中的绿色曲线是没有金纳米颗粒存在时量子点的荧光强度衰减曲线,图 3(d)中红色实线和黄色实线皆为荧光强度衰减的指数函数拟合曲线。可以发现,对于金纳米颗粒和量子点耦合的情况,量子点荧光强度的衰减分为两个速度不同的阶段,A 点到 B 点的自发辐射速率明显快于 B 点到 C 点,AB 段的快速阶段是由于量子点与金纳米颗粒发生了耦合,量子点荧光的自发辐射速率增大;而 BC 段的慢速阶段是由四周末与金纳米颗粒发生耦合的量子点发出的背景荧光造成的^[36],这一段的荧光自发辐射速率与没有金纳米颗粒存在时量子点荧光的自发辐射速率接近。分析拟合 AB 段荧光强度衰减曲线,得到量子点的荧光寿命为 0.98 ns,而没有金纳米颗粒存在时量子点的荧光寿命为 41.1 ns(黄色拟合曲线),由此可知,当量子点与金纳米颗粒发生耦合时,其荧光寿命会变短,即自发辐射速率增大(自发辐射速率反比于荧光寿命^[37])。

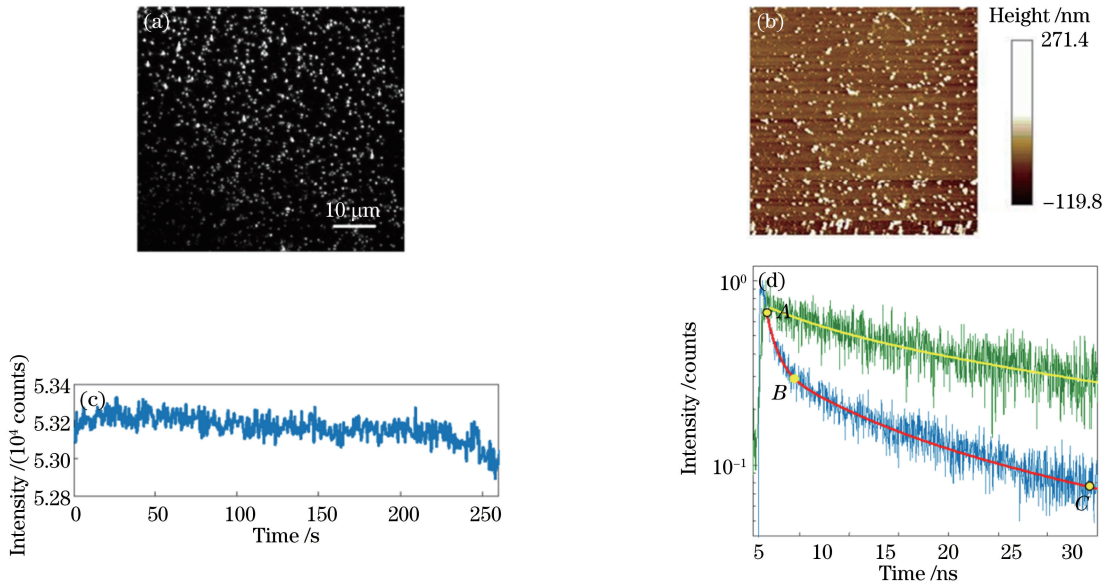


图 3 高浓度量子点与金纳米颗粒混合样品的荧光特性。(a)石英玻璃基片上样品的暗场成像图;(b)石英玻璃基片上样品的 AFM 成像图;(c)量子点发射荧光的强度随时间的变化曲线;(d)量子点发射荧光的强度衰减曲线
Fig. 3 Fluorescence characteristics of mixed sample of gold nanoparticles and QDs with a high concentration.
(a) Dark field image of sample on quartz glass substrate; (b) AFM image of sample on quartz glass substrate;
(c) time trace of fluorescence emission intensity of QDs; (d) fluorescence emission intensity decay curves of QDs

选取其他不同的位置,测量量子点发射荧光的强度衰减曲线,拟合衰减曲线中的快速阶段,得到与金纳米颗粒耦合的量子点的荧光寿命,如图 4(a)所示,统计得到存在金纳米颗粒时量子点的荧光寿命平均

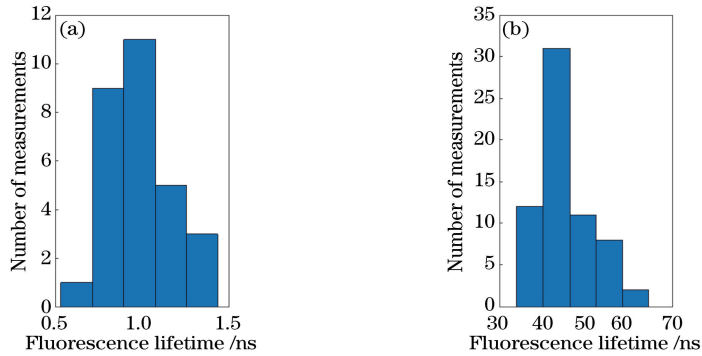


图 4 量子点荧光寿命分布。(a)玻璃基片上与金纳米颗粒耦合的量子点;(b)玻璃基片上未与金纳米颗粒耦合的量子点

Fig. 4 Fluorescence lifetime distribution of QDs. (a) QDs coupled with gold nanoparticles on glass substrate; (b) QDs without gold nanoparticles coupling on glass substrate

3.2 金纳米颗粒与单量子点耦合的自发辐射速率测试结果

对低浓度的量子点样品进行暗场成像和宽场荧光成像,如图 5(a)、(b)所示。图 5(b)中红色圆圈内量子点的位置,对应图 5(a)中红色圆圈内金纳米颗粒的位置,对该位置量子点发射的荧光进行采集分析,得到荧光强度随时间的变化曲线,如图 5(c)所示;通过 TCSPC 测量得到荧光强度衰减曲线(为了获得更高的时间分辨率,此处选用更高的重复频率 80 MHz),如图 5(d)所示。与图 3(c)

为 1.03 ns。图 4(b)所示为没有金纳米颗粒时玻片上量子点的荧光寿命,统计平均值为 44.93 ns。可见量子点与金纳米颗粒发射耦合后,其荧光寿命降低为原来的 1/40 左右,即自发辐射速率提高了约 40 倍。

中高浓度量子点样品荧光强度随时间变化曲线不同,图 5(c)所示的荧光强度随时间的变化曲线存在明显的闪烁现象,表明所测的量子点为单量子点^[38]。图 5(d)中红色实线为荧光强度衰减曲线的指数函数拟合曲线,拟合得到该单量子点发射荧光的寿命为 453 ps。与图 4(b)给出的无金纳米颗粒时量子点荧光寿命的统计平均值 44.93 ns 相比,与金纳米颗粒耦合后的单量子点荧光寿命约降低为原先的 1%,即自发辐射速率提高近 100 倍。

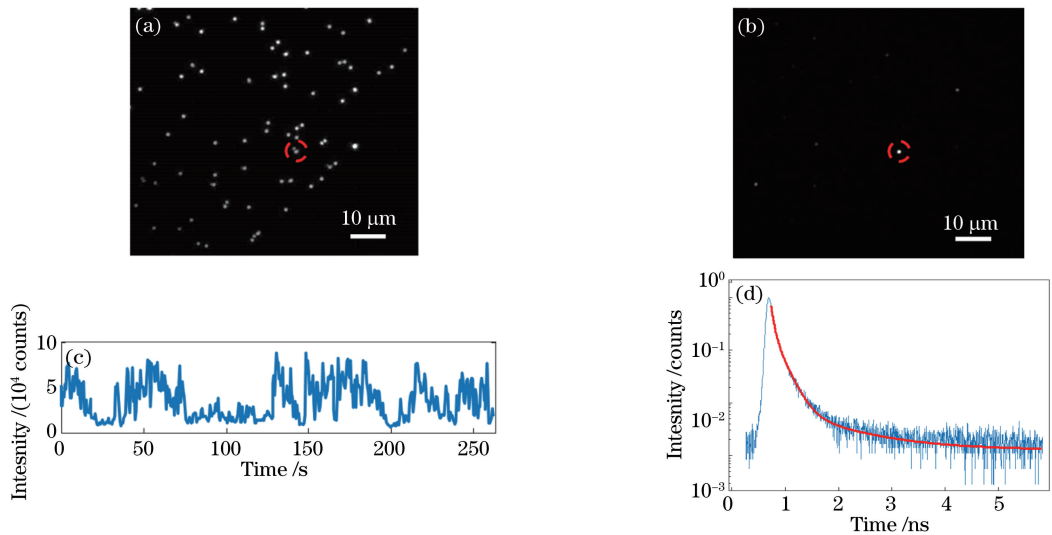


图 5 低浓度量子点与金纳米颗粒混合样品中单量子点的荧光特性。(a)样品的暗场成像;(b)样品的宽场荧光成像;(c)量子点发射荧光的强度随时间变化曲线;(d)量子点发射荧光的强度衰减曲线

Fig. 5 Fluorescence characteristics of single QD in mixed sample of gold nanoparticles and QDs with a low concentration. (a) Dark field imaging of sample; (b) wide field fluorescence imaging of sample; (c) time trace of fluorescence emission intensity of single QD; (d) fluorescence emission intensity decay curve of single QD

3.3 金纳米颗粒与量子点耦合的自发辐射速率模拟计算结果

基于 COMSOL Multiphysics 软件的 RF 模块,用有限元方法模拟计算了玻片上金纳米颗粒附近量子点的荧光自发辐射速率,如图 6(a)插图所示,其中 d 为量子点到坐标原点的距离, Γ_{tot} 为该量子点的荧光自发辐射速率, Γ_{SiO_2} 为石英玻璃基片上的量子点荧光的自发辐射速率。在计算时,设金纳米颗粒为球形,量子点位于基片表面,坐标原点取金纳米球与玻璃基片的接触点。将量子点视为一个点电流源,该点电流源的荧光自发辐射速率^[39] $\Gamma_{\text{tot}} = -\text{Re}(E_n/2)$,其中 $\text{Re}(E_n)$ 为点电流源位置沿偏振方向的电场分量的实部。对于竖直(z 方向)偏振的点电流源, $\Gamma_{\text{SiO}_2}/\Gamma_{\text{air}} = 1.266$,对于水平(x 或 y 方向)偏振的点电流源, $\Gamma_{\text{SiO}_2}/\Gamma_{\text{air}} = 1.345$,其中 Γ_{air} 为点电流源在空气中的自发辐射速率。可见 Γ_{SiO_2} 接近 Γ_{air} ,表明玻璃基底对量子点辐射速率的影响很小。在计算中,波长选取为量子点发射荧光的中心波长 $\lambda = 705 \text{ nm}$ [图 1(d)],石英玻璃折射率 $n_{\text{SiO}_2} = 1.45$,在波长 705 nm 处金的折射率 $n_m = 0.1610 + 4.0504i$ 。

计算结果如图 6(a)所示,可以发现,随着点电流源到金纳米颗粒的距离 d 逐渐增大,点电流源的自发辐射速率迅速降低。这是由于点电流源远离金纳米颗粒时,金纳米颗粒的局域表面等离激元共振对点电流源自发辐射速率的贡献减弱。自发辐射速

率增强倍数可以用 Purcell 因子 F 描述, F 与金纳米颗粒等离激元共振模式的品质因子 Q 成正比,与模式体积 V 成反比^[40],即 $F \propto Q/V$,其中 V 与共振模式在点电流源位置电场的平方成反比。当点电流源与金纳米颗粒的距离增大时,共振模式在点电流源位置的电场减小, V 增大, F 减小,从而解释了图 6(a)所示的计算结果。

此外,不同偏振态的点电流源与金纳米颗粒发生耦合时,荧光的自发辐射速率也不同,相比于 x 、 y 方向偏振的点电流源, z 方向偏振的点电流源的荧光自发辐射速率更高。这是由于对于上述金纳米颗粒等离激元共振模式场,其沿 z 方向的分量大于沿 x 、 y 方向的分量,故点电流源为 z 方向偏振时 V 的数值小于点电流源为 x 、 y 方向偏振时 V 的数值,前者的 F 大于后者的。

点电流源(z 方向偏振)的自发辐射速率随金纳米颗粒直径 D 的变化曲线如图 6(b)所示,计算中固定点电流源到金纳米颗粒的间距 $d = 25 \text{ nm}$ 。由图 6(b)可知,当金纳米颗粒直径取 145 nm 时,点电流源的自发辐射速率最强。这是由于自发辐射速率^[40-41] 可表达为 $\Gamma_{\text{tot}} \propto 1/(\omega - \omega_c)$,其中 ω 为辐射源发射荧光的角频率, ω_c 为金纳米颗粒等离激元共振模式的复数本征频率。当颗粒直径 D 变化时, $\text{Re}(\omega_c)$ 变化,当颗粒直径 D 取 145 nm 时,有 $\text{Re}(\omega_c) \approx \omega$,此时 Γ_{tot} 取极大值。

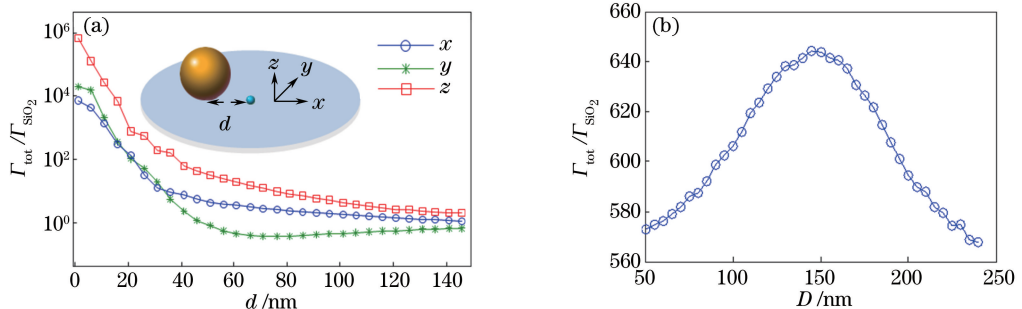


图 6 荧光自发辐射速率的模拟计算结果。(a)不同偏振方向下随点电流源与金纳米颗粒间距的变化;(b)随金纳米颗粒直径的变化

Fig. 6 Simulation results of fluorescence spontaneous emission rate. (a) Variation with distance between point source and gold nanoparticle under different polarization directions; (b) variation with diameter of gold nanoparticles

4 结 论

研究了石英玻璃基片上金纳米颗粒对 CdSe/ZnS 量子点荧光自发辐射速率的影响。选取合适的样品浓度以及旋涂参数,制备了量子点与金纳米颗粒有效耦合的样品。采用基于时间相关单光子计数

技术的测量系统,测量了高浓度和低浓度量子点样品的荧光寿命。实验结果表明:对于高浓度量子点样品,当量子点与金纳米颗粒发生耦合时,荧光的自发辐射速率明显增大,增大了约 40 倍(与无金纳米颗粒的量子点样品相比),并且所测信号是多个量子点发射的荧光;对于低浓度量子点样品,所测量子点

荧光信号存在闪烁,表明所测信号为单量子点荧光信号,其荧光的自发辐射速率提高了近 100 倍(与无金纳米颗粒的量子点样品相比)。数值计算结果表明,若减小量子点与金纳米颗粒间的耦合距离,能够显著提高量子点的辐射速率,当金纳米颗粒直径满足局域等离激元共振条件时,会出现量子点辐射速率峰值。

参 考 文 献

- [1] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.
- [2] Baba K, Nishida K. Single-molecule tracking in living cells using single quantum dot applications[J]. *Theranostics*, 2012, 2(7): 655-667.
- [3] Zhu X M, Wang X M, Feng G, *et al.* Quantum dot conjugated RGD for targeted *in vivo* imaging of laryngocarcinoma vessel[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(5): 0504002.
朱小妹, 王晓梅, 冯刚, 等. 量子点偶联 RGD 用于喉癌血管的靶向活体成像[J]. *中国激光*, 2014, 41(5): 0504002.
- [4] Lent C S, Isaksen B, Lieberman M. Molecular quantum-dot cellular automata[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(4): 1056-1063.
- [5] Lidke K A, Rieger B, Jovin T M, *et al.* Superresolution by localization of quantum dots using blinking statistics [J]. *Optics Express*, 2005, 13(18): 7052-7062.
- [6] Antelman J, Wilking-Chang C, Weiss S, *et al.* Nanometer distance measurements between multicolor quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 2199-2205.
- [7] Chen W B, Ma H, Ye J X, *et al.* Research progress on quantum dot light emitting diodes[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(11): 110003.
陈雯柏, 马航, 叶继兴, 等. 量子点显示器件研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(11): 110003.
- [8] Wang H P, Wang G L, Qiu P, *et al.* Design and characteristics analysis of single photon detector based on quantum-dot field effect transistor[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(1): 0118001.
王红培, 王广龙, 邱鹏, 等. 量子点场效应晶体管单光子探测器的设计与特性分析[J]. *中国激光*, 2013, 40(1): 0118001.
- [9] Qasim K, Lei W, Li Q. Quantum dots for light emitting diodes[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(5): 3173-3185.
- [10] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, *et al.* Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 030006.
谭华, 倪朕伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 030006.
- [11] Yang W H, Wang H L, Wang Z X, *et al.* Wavelength conversion efficiency of quantum dot semiconductor optical amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(4): 0406005.
杨文华, 王海龙, 王兆翔, 等. 量子点半导体光放大器的波长转换效率[J]. *光学学报*, 2017, 37(4): 0406005.
- [12] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [13] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I. Plasmonics beyond the diffraction limit[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(2): 83-91.
- [14] Liu Z, Li E, Shalaev V M, *et al.* Near field enhancement in silver nanoantenna-superlens systems [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(2): 021109.
- [15] Huang H T, Li M, Jin L, *et al.* Passively Q-switched solid-state laser using gold nanorod as saturable absorber [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703021.
黄海涛, 李敏, 金琳, 等. 金纳米棒饱和吸收体 $1\ \mu\text{m}$ 被动调 Q 固体激光器[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703021.
- [16] Li M, Cushing S K, Liang H, *et al.* Plasmonic nanorice antenna on triangle nanoarray for surface-enhanced Raman scattering detection of hepatitis B virus DNA[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(4): 2072-2078.
- [17] Mosier-Boss P A. Review of SERS substrates for chemical sensing[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(6): 142.
- [18] Shi S, Atay T, Urabe H, *et al.* Large enhancement of fluorescence from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(8): 1557-1561.
- [19] Alexandre G B, Shing C K, Matthew D C, *et al.*

- Surface plasmon quantum dot coupling from arrays of nanoholes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(16): 8307-8313.
- [20] Munechika K, Chen Y, Tillack A F, *et al.* Spectral control of plasmonic emission enhancement from quantum dots near single silver nanoprisms [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2598-2603.
- [21] Ratchford D, Shafiei F, Kim S, *et al.* Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(3): 1049-1054.
- [22] Ray K, Badugu R, Lakowicz J R. Metal-enhanced fluorescence from CdTe nanocrystals: A single-molecule fluorescence study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(28): 8998-8999.
- [23] Belacel C, Habert B, Bigourdan F, *et al.* Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1516-1521.
- [24] Hoang T B, Akselrod G M, Argyropoulos C, *et al.* Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7788.
- [25] Yuan C T, Yu P, Ko H C, *et al.* Antibunching single-photon emission and blinking suppression of CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Acs Nano*, 2009, 3(10): 3051-3056.
- [26] Pfeiffer M, Lindfors K, Wolpert C, *et al.* Enhancing the optical excitation efficiency of a single self-assembled quantum dot with a plasmonic nanoantenna [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4555-4558.
- [27] Kinkhabwala A A, Mullen K, Fan S, *et al.* Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(11): 654-657.
- [28] Kummar S, Ciesielski T E, Fogarasi M C. Resonant plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence by individual gold nanorods [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(5): 4440-4449.
- [29] Yi M, Zhang D, Wen X, *et al.* Fluorescence enhancement caused by plasmonics coupling between silver nano-cubes and silver film [J]. *Plasmonics*, 2011, 6(2): 213-217.
- [30] Qin A J, Zhang Y, Han N, *et al.* Preparation and self-assembly of amphiphilic polymer with aggregation-induced emission characteristics [J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(5): 772-778.
- [31] Thomas S W, Joly G D, Swager T M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(4): 1339-1386.
- [32] Singhal A, Skandan G, Wang A, *et al.* On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(4): 545-552.
- [33] Subero J, Ning Z, Ghadiri M, *et al.* Effect of interface energy on the impact strength of agglomerates [J]. *Powder Technology*, 1999, 105(1/2/3): 66-73.
- [34] Ming T, Kou X, Chen H, *et al.* Ordered gold nanostructure assemblies formed by droplet evaporation [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(50): 9685-9690.
- [35] Liu C, Zhou Y, Wang X W, *et al.* Fluorescence lifetime imaging microscopy and its research progress [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(11): 111102.
刘超, 周燕, 王新伟, 等. 荧光寿命成像技术及其研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(11): 111102.
- [36] Muskens O L, Giannini V, Sanchez-Gil J A, *et al.* Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2871-2875.
- [37] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, *et al.* Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 835-840.
- [38] Galland C, Ghosh Y, Steinbrueck A, *et al.* Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots [J]. *Nature*, 2011, 479(7372): 203-207.
- [39] Jia H W, Liu H T, Zhong Y. Role of surface plasmon polaritons and other waves in the radiation of resonant optical dipole antennas [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8456.
- [40] Sauvan C, Hugonin J P, Maksymov I S, *et al.* Theory of the spontaneous optical emission of nanosize photonic and plasmon resonators [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(23): 237401.
- [41] Jia H W, Yang F, Zhong Y, *et al.* Understanding localized surface plasmon resonance with propagative surface plasmon polaritons in optical nanogap antennas [J]. *Photonics Research*, 2016, 4(6): 293-305.