

激光与光电子学进展

等离激元纳米材料的光致发光(特邀)

刘小峰^{1**†}, 王林^{1†}, 邱建荣^{2*}¹浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;²浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 等离激元纳米材料的光致发光已经成为等离激元的一个基本性质。近 20 年来,这一现象在各种不同结构、不同材料的等离激元材料中被观察到。本文简要介绍了等离激元光致发光的实验研究进展,重点讨论了目前所提出的等离激元光致发光中的几种代表类型,并对这些不同类型的光致发光的光物理过程进行了简要的分析。在此基础上,本文介绍了近年来等离激元材料光致发光在传感、生物成像等领域的前沿应用。最后,本文简要总结了等离激元材料光致发光的研究进展和所面临的问题,并对这一光物理过程以及未来的研究方向进行总结和展望。

关键词 等离激元; 光致发光; 跃迁; 纳米材料

中图分类号 O437

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232268

Photoluminescence of Plasmonic Nanomaterials (Invited)

Liu Xiaofeng^{1**†}, Wang Lin^{1†}, Qiu Jianrong^{2*}¹School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;²State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract Photoluminescence of plasmon nanomaterials is now a fundamental property of plasmons. Over the past two decades, this phenomenon has been observed in various plasmon materials with diverse structures. This study briefly discusses experimental research progress in plasmon photoluminescence, focusing on the representative types of proposed plasmon photoluminescence and briefly analyzing their photophysical processes. Furthermore, this study explores the cutting-edge applications of photoluminescence using plasmon materials in recent years in sensing, biological imaging, and other fields. Finally, it summarizes the research progress and problems faced in the photoluminescence of plasmon materials, the prospects of this photophysical process, and future research directions.

Key words plasmons; photoluminescence; optical transitions; nanomaterials

1 引言

等离激元材料可能是人类最早使用的纳米材料之一。早在公元 4 世纪的古罗马时代,人们就发现可以通过在氧化物玻璃中掺入贵金属使其产生鲜艳的颜色,如图 1(a)、(b)所示。但直到近代才明确,贵金属掺杂玻璃颜色的原因是纳米晶中的自由电子在光激发下发生局域表面等离激元共振(LSPR),如图 1(c)所示,这一效应会导致纳米颗粒周围局域的电磁场增大 3~6 个数量级[图 1(d)],从而极大促进光与物质的相

互作用,表现为共振波段很强的线性吸收,其吸收截面远大于颗粒几何尺寸^[1-4]。目前,这一纳米尺度的光学效应被广泛用来增强各种线性(包括吸收和荧光)和非线性光学效应(多光子吸收和荧光、光参量过程、拉曼散射等),在高灵敏传感与探测、高效光能利用与操控,以及纳米光电子器件等领域都有巨大的研究和应用价值^[5-8]。

近 20 年来,等离激元材料的局域场增强效应被广泛地用来增强各种线性和非线性光致发光(PL)过程^[7],然而等离激元材料本身的光致发光却较少被人

收稿日期: 2023-10-10; 修回日期: 2023-11-06; 录用日期: 2023-11-07; 网络首发日期: 2023-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(2020YFB1805900, 2022YFE0109200, U20A20211, 62175210, 62005240)、浙江省自然科学基金(LY21F050005, LR21E020005)

通信作者: *qjr@zju.edu.cn; **xliu@zju.edu.cn

†共同第一作者

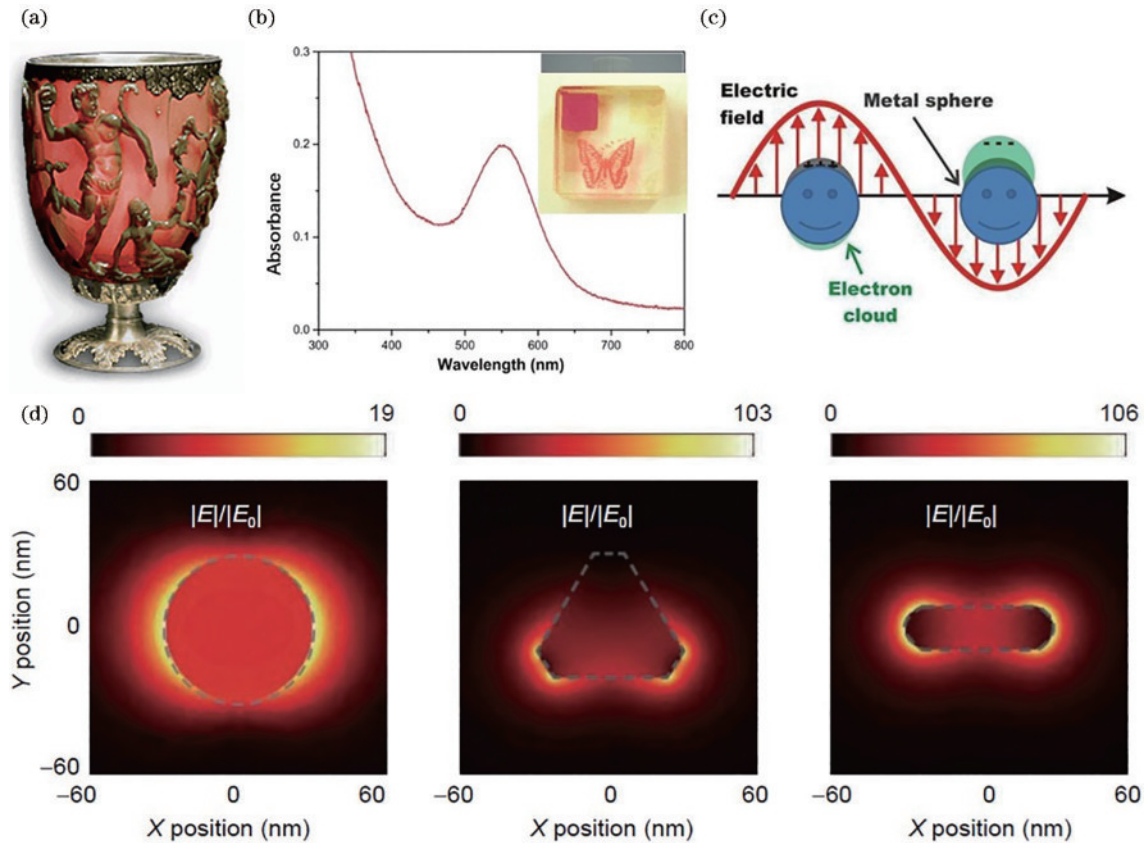


图1 (a)金/银纳米晶掺杂造成玻璃具有鲜艳的颜色(lycurgus cup, 制造于公元4世纪时的古罗马);(b)金纳米颗粒掺杂玻璃的吸收光谱, 插图显示飞秒激光在玻璃中析出的金纳米颗粒组成的图案;(c)球形颗粒中自由电子在光场作用下产生振荡;(d)不同形状银纳米颗粒表面附近的电场增强分布图

Fig. 1 (a) Gold/silver nanocrystal doping causing glass to have bright colors (lycurgus cup, manufactured in ancient Rome in the 4th century AD); (b) the absorption spectrum of gold nanoparticle-doped glass, the illustration shows the pattern of gold nanoparticles precipitated in glass by femtosecond laser; (c) free electrons in spherical particles oscillate under the action of light field; (d) distribution of electric field enhancement near the surface of silver nanoparticles with different shapes

关注。由于等离激元材料大都基于金属材料(或中掺杂的简并半导体),其费米能级被电子填充,不能有效发光。然而随着激光器的发明以及光电探测器技术的发展,微弱荧光信号的探测变成可能。

本综述回顾了近年来关于等离激元光致发光的实验研究进展,主要讨论了目前所提出的等离激元光致发光中的几种代表类型,并对这些不同类型的光致发光的光物理过程进行了简要的分析。在此基础上,本文还列举了等离激元材料光致发光在传感、生物成像等领域的前沿应用。最后,本文简要总结了等离激元材料光致发光的研究进展和所面临的问题,并展望未来的研究方向。

2 等离激元纳米颗粒的光致发光的主要类型

等离激元纳米颗粒的光致发光目前已经成为等离激元材料的基本性质之一。然而无论从实验上还是理论上,这种现象都远未被理解透彻,其主要特征和机制

已经争论了几十年。例如,对于发射是由于电子拉曼散射(即吸收和发射没有延迟,并且有相位相关性)还是由于带间跃迁(来自金属的d带到sp带之间的带间跃迁),目前都还没有统一的说法。激发波长、共振位置和发射线形状之间的相互作用以及发射和散射光谱之间的差异还没有很好地理解^[9-15]。此外,在大多数情况下,发射归因于双光子带间跃迁(通常称为双光子发光^[16-17]),因为相当一部分研究所采用的激发光子的能量仅能实现带内跃迁^[12, 18-20]。在实验上,目前也不清楚发射是否与电子或晶格温度相关^[10],并且关于发射与电场振幅、纳米结构尺寸、量子产率值等的比例有不同的主张。

等离激元的光致发光机制仍在争论中,表1为其中主要的3种:第1种机制将光致发光归因于带间跃迁,该机制认为发光源于金属的d带到sp带之间的带间跃迁;第2种机制利用能量更低的激发光,认为发光源于带内跃迁;第3种机制认为,观测到的光致发光实际上是电子非弹性光散射或等离子体增强的电子拉曼散射。

表 1 等离子体光致发光的 3 种主要发光机制的对比

Table 1 Comparison of the three main luminescence mechanisms of plasmonic photoluminescence

Luminescence mechanism	Plasmonic material	Excitation condition	Emission peak	Other spectral properties	Reference
Interband transition	Gold, copper	488 nm	520 nm, 590 nm	The luminescence comes from the interband transition between the d-band and the sp-band of the metal	[16]
Intraband transition	Silver nanostructure	532 nm, 633 nm	570–700 nm	Emission peaks vary with nanorod aspect ratio	[21-22]
Electron inelastic scattering	Gold	785 nm	765 nm	The broadening or frequency shift of the excitation light caused by inelastic scattering of electrons is the source of PL	[18]

2.1 带间跃迁发光

1969年, Mooradian^[16]使用氩离子激光轰击金和铜发现, 金属实际上可以发生量子产率约为 10^{-10} 的光致发光, 如图 2(a)所示, Mooradian认为该发光源于金属的 d 带到 sp 带之间的带间跃迁, 如图 2(b)所示。1986年, 非线性光学领域知名科学家 Boyd等^[17]发现使金属表面粗糙化可以增强其光致发光过程。2000年, Mohamed等^[23]进一步发现, LSPR效应可使金纳米棒(AuNRs)的光致发光量子产率高于体相4个数量级。近年来, 大量的实验都表明, 电场在等离子体

材料表面的增强可以极大程度提高金属光致发光的效率, 但光致发光是否仅源于带间跃迁过程却存在争议。例如, 2012年 Fang等^[24]发现金纳米棒在能量极弱的785 nm激发下仍可以给出单粒子光致发光信号, 如图 2(c)所示, 由于激发光子能量小于d→sp带间跃迁所需的能量, 这一现象不能用带间跃迁来解释。目前除了带间跃迁机理之外, 对于等离子体材料的光致发光, 人们还提出了两种机理: 一种是带内跃迁; 另一种认为, 光致发光实际上是电子非弹性散射或等离子体增强的电子拉曼散射^[18, 25]。

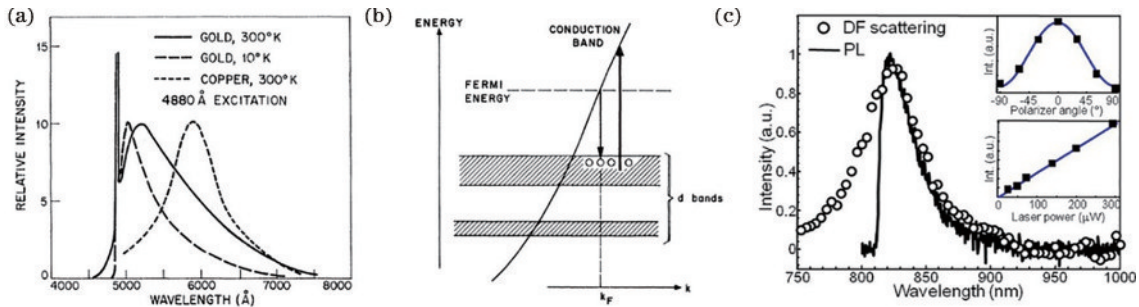


图 2 (a)488 nm 氩离子激光器激发下的金、铜两种金属的光致发光, 激发光以 10° 斜角入射, 垂直表面收集^[16]; (b) 贵金属中 d 带到 sp 带(导带)之间的带间跃迁的能带示意图^[16]; (c) 金纳米棒单粒子在 785 nm 激光激发下的光致发光谱(黑线)以及白光激发下的暗场散射谱(黑圈), 内插图分别对应纳米棒单粒子激发光偏振依赖的(上)和激发功率依赖的(下)光致发光强度^[24]

Fig. 2 (a) Photoluminescence of gold and copper under excitation by a 488 nm argon ion laser, the excitation light is incident at an oblique angle of 10° and collected perpendicular to the surface^[16]; (b) energy band diagram of the interband transition between the d-band and the sp-band (conduction band) in noble metals^[16]; (c) photoluminescence spectrum (black line) of a gold nanorod single particle under 785 nm laser excitation and dark field scattering spectrum (black circle) under white light excitation, the insets correspond to the polarization-dependent (top) and excitation power-dependent (bottom) photoluminescence intensities of nanorod single particle excitation light, respectively^[24]

2.2 带内跃迁发光

在金、银等金属材料中, 由于价带(通常为 d 轨道)没有充满电子, 低能级的电子只会激发到同一价带的高能级。因此, 电子的跃迁是暂时的, 它们最终会回到原来的能级, 在这个过程中释放出光子。尽管银和金具有非常不同的带间跃迁能, 但纳米颗粒聚集体可以表现出相似的宽带发射^[19, 26]。这种相似性使人们怀疑多光子激发的荧光发射主要源于金属材料的带内电子跃迁。

例如, Lin等^[20]使用能量远低于银的带隙(带间跃迁的能量约为 3.9 eV)的光子(532 nm, 2.33 eV 和 633 nm, 1.96 eV)激发银纳米结构, 观察到了显著的荧光发射。

由于光子能量远小于 3.9 eV, 因此无法有效地激发带间跃迁过程^[21-22]。他们将观察到的光致发光应归因于导带中载流子的响应, 也即电子的带内跃迁。值得注意的是, 电子的拉曼散射应与激发波长无关, 而带内跃迁导致的光致发光应与激发波长相关。光致发光的荧光峰和等离子体共振峰相关, 如图 3(a)、(b)所示。为了去除表面等离子体共振峰对光致发光光谱的影响, 将每个银纳米棒的光致发光谱都除以自身的暗场散射光谱, 从而获得比值谱, 如图 3(c)、(d)所示, 532 nm 激发时所得到的比值谱与 633 nm 激发的比值谱有很大不同, 这意味着银纳米棒的光致发光与激发

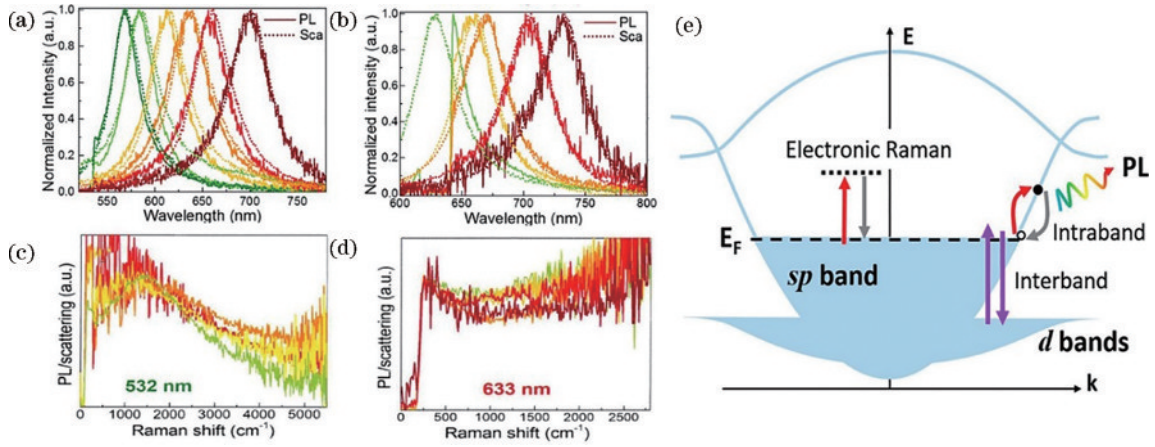


图 3 (a) 532 nm 激光激发的归一化 PL (实线) 和不同纵横比的银纳米棒的暗场散射 (虚线) 光谱; (b) 633 nm 激光激发的归一化 PL (实线) 和不同纵横比的银纳米棒的暗场散射 (虚线) 光谱; (c) 532 nm 激光激发下的光致发光与暗场散射的比值谱; (d) 633 nm 激光激发下的光致发光与暗场散射的比值谱; (e) 银的简化能带图, 显示带间跃迁、带内跃迁和电子拉曼散射过程^[20]

Fig. 3 (a) Normalized PL excited by a 532 nm laser (solid lines) and dark-field scattering (dotted lines) spectra of silver nanorods with different aspect ratios; (b) normalized PL excited by a 633 nm laser (solid lines) and dark-field scattering (dotted lines) spectra of silver nanorods with different aspect ratios; (c) ratio spectrum of photoluminescence and dark field scattering under 532 nm laser excitation; (d) ratio spectrum of photoluminescence and dark field scattering under 633 nm laser excitation; (e) simplified band diagram of silver, showing the interband transition, intraband transition, and electronic Raman process^[20]

波长依赖性响应。文献[20]提出两种电子在导带中跃迁机制的模型, 如图 3(e) 所示: 第 1 个模型类似于拉曼散射; 第 2 个模型指出电子在导带内的带内跃迁可以实现荧光发射^[27]。

2.3 电子的非弹性散射以及等离激元增强的电子拉曼散射

对于等离激元材料的光致发光, 只有一小部分能

量大于费米能级的电子可以与入射光相互作用。Hugall 等^[18]考虑到非弹性光散射 (ILS) 过程可能造成等离激元材料的荧光发射。在被光激发时, 等离激元材料中的电子被瞬时激发到一个虚拟能级 (如拉曼散射), 但随后很快弛豫到一个较低的能级 (图 4)。因为只有略低于费米能级的能级是空的, 这意味着参与 ILS 的电子是那些最初位于费米能级上方热激发的

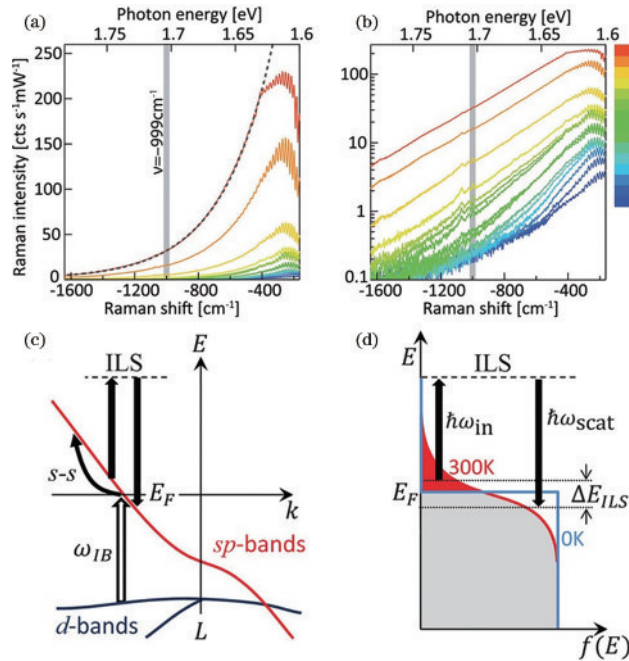


图 4 (a)(b) 从 60 K (蓝色) 到 410 K (红色) 的反斯托克斯 SERS 光谱, 以线性刻度和对数刻度的 25 K 步长显示; (c) Au 的 L 点周围的能带图; (d) ILS 由费米能级以上的热激发电子产生的反斯托克斯散射背景的起源 (红色阴影)^[18]

Fig. 4 (a)(b) Anti-Stokes SERS spectra from 60 K (blue) to 410 K (red) in 25 K steps displayed on linear scale and log scale; (c) band diagram of Au around the L point; (d) origin of anti-Stokes scattering background produced by ILS from the thermally excited electrons above the Fermi level (shaded red)^[18]

电子。只有随着温度的升高,热电子的数量增多,才会有更多的能量低于费米能级的未占据态,从而在 SERS 光谱中观察到反斯托克斯中特征性的热活化。对于斯托克斯背景,ILS 过程不需要热活化(电子已经低于费米能量),并且在较低温度下背景的轻微增加是金增强等离子体耦合的导电性增加导致的。这些现象说明等离激元材料中电子的非弹性光散射所造成的激发光的展宽或者频移才是所观察到的光致发光的来源。

3 等离激元纳米材料发光的前沿应用

目前,学者们已经通过数值计算和实验测量对等离激元纳米结构的发光过程进行了深刻的剖析,逐步发展和完善了等离激元纳米结构光致发光的机理。光致发光本身有巨大的应用前景,尽管目前等离激元材料的发光量子效率较低,不适合用作光源,但是可以用于生物成像,而通过其光致发光对所处环境条件(如温度、介电常数等)的响应,可以实现多环境参数的传感和微量物质的检测等。

3.1 温度检测

大多数物理、化学和生物过程都取决于温度。随着设备的小型化和纳米技术的出现,对微纳尺度下温度测量的需求开始出现。等离激元纳米结构在受到激光照射后发出的荧光强度在大多数情况下是温度相关的,通常随着温度的升高而衰减,这一特点让荧光成为测温的简单途径。如果建立了温度校准,那么荧光显

显微镜就可以使用商业装置在衍射有限的空间分辨率下实现温度映射^[28]。在生物学^[29-30]和医学领域^[31],测量和控制亚细胞尺度的温度,以便更好地理解和控制新的治疗方法是非常重要的,如光热肿瘤消融^[32]或药物输送控制^[33-34]。

具有独特光谱特征的等离激元纳米结构是纳米测温的理想候选者,因为它们提供高的空间精度,同时远场光学器件允许非接触式读出。作为等离激元纳米结构的代表之一,金纳米棒在可见光到近红外波段表现出共振。这种共振可以通过改变粒子的形状来调节,并在共振波长处产生很大的吸收和散射横截面。这些横截面可以通过使用不同的计算机软件包对麦克斯韦方程组进行数值求解来计算^[35-36],在计算结果和实验结果之间提供了很好的一致性。同时它们在单色源激发下是相当明亮的发射器。金纳米颗粒作为电磁辐射转换成热量的高效换能器,通常用于光热治疗。

因为反斯托克斯发射对温度尤其敏感,因此可用于温度测量。Carattino 等^[28]设计了一个简单的算法,在没有事先进行温度校准的情况下,即可从单个金纳米棒的反斯托克斯光致发光光谱中提取绝对温度。结果表明,通过记录单个反斯托克斯光谱(积分时间为 180 s),可以以 3% 的精度原位确定纳米颗粒的温度。此外,通过在不同的激发功率下进行这种测量,介质温度的测定精度可达 4 K(图 5)。

Xie 等^[37]为了测量单个纳米片的温度,制备了分散在衬底上的 Au 纳米片,纳米片与最近邻之间的间距

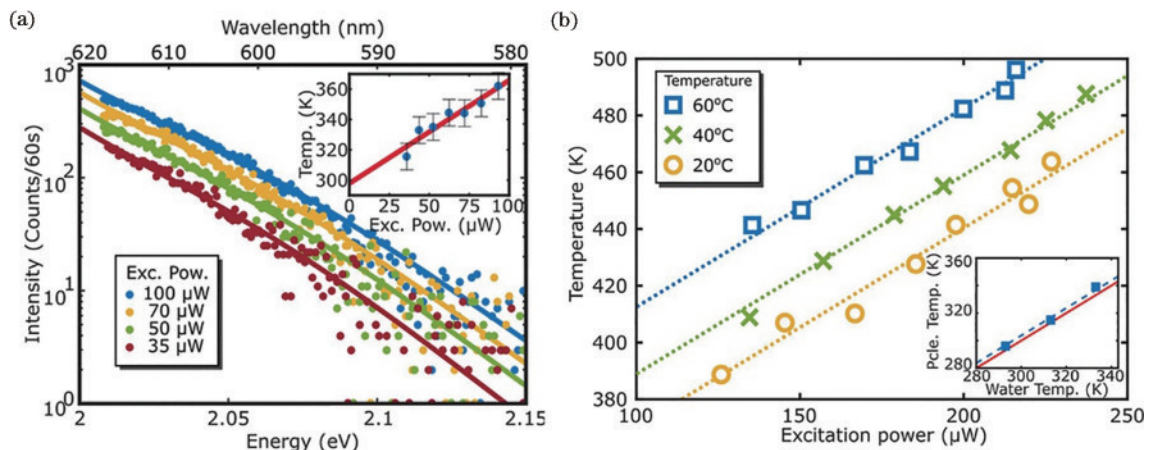


图 5 (a)不同辐照功率下单个纳米棒的反斯托克斯发射,插图显示了每个功率(蓝点)下提取的温度以及数据到 $0 \mu\text{W}$ 激发功率的线性外推,室温下获得的值为 293 K,而测量值为 296 K;(b)免校准温度测量,从单个纳米棒在不同激发功率和不同样品温度下的反斯托克斯发光光谱中提取的温度,虚线对于 3 个温度具有相同的斜率,插图中的方块显示了通过将零激励功率下的温度外推为水温的函数而获得的样品的局部温度,红线代表两个温度相同时的预期曲线^[28]

Fig. 5 (a) Anti-Stocks emission of a single nanorod at different irradiation powers, the inset shows the extracted temperature at each power (blue dots) and a linear extrapolation of the data to $0 \mu\text{W}$ excitation power, the value obtained for room temperature is 293 K, while the measured value is 296 K; (b) calibration-free temperature measurement, extracted temperatures from the anti-Stocks-luminescence emission of an individual nanorod at different excitation powers and at different sample temperatures, the dashed lines are fits with the same slope for the three temperatures, the squares in the inset plot show the local temperature of the sample obtained by extrapolating the temperature at zero excitation power as a function of the water temperature, the red line represents the expected curve if both temperatures are identical^[28]

为 $1.2\ \mu\text{m}$, 通过物镜将激光束聚焦到样品上。图 6 显示了单个金纳米盘的温升(即 $T_{\text{Au}} - T_{\text{RT}}$), 并将其作为激光功率的函数。功率为 $5\ \text{mW}$ 时, 温升约为 $45\ \text{K}$ 。

实验测温的误差是绝对温度的 3% 。结果表明, 反斯托克斯电子拉曼散射提供了一种非侵入性的、精确的方法来实时测定等离子体结构的温度。

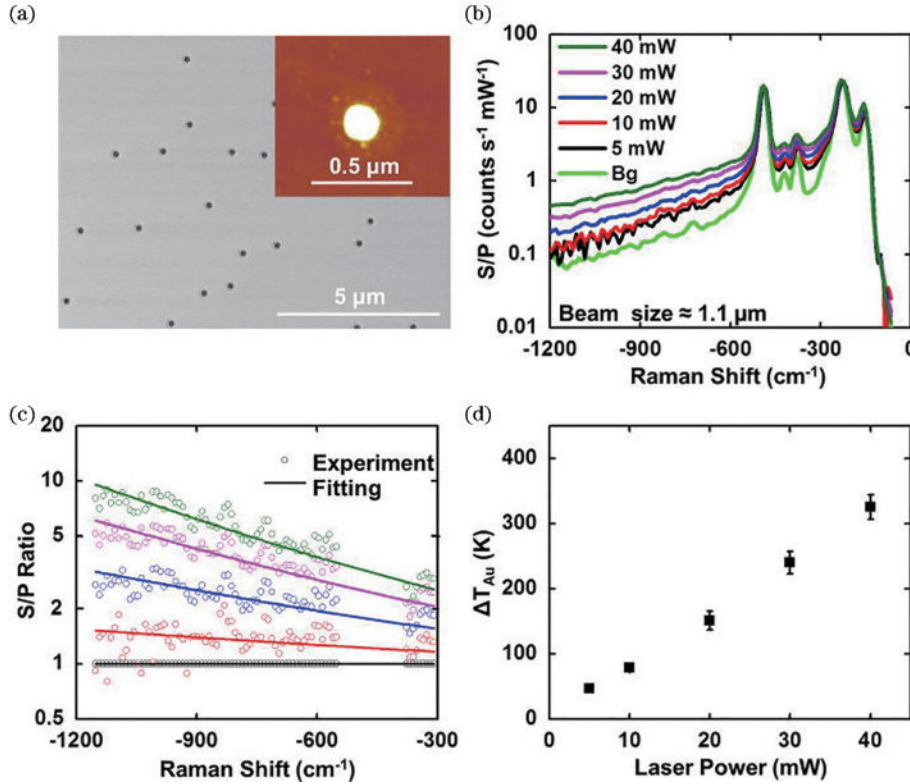


图 6 (a) 石英基底上广泛分散的单个等离子体纳米盘的 SEM 图像, 插图显示了单个纳米盘的原子力显微镜 (AFM) 图像; (b) 激光照射下代表性纳米盘的拉曼光谱作为激光功率的函数, 绿线是在纳米盘附近区域收集的石英的背景光谱; (c) 通过对在 $5\ \text{mW}$ 的激光功率下收集的光谱进行归一化得到的拉曼光谱数据和拟合结果; (d) 提取的纳米盘的温度作为激光功率的函数^[37]

Fig. 6 (a) The SEM image of widely-dispersed individual plasmonic nanodisks on the quartz substrate, the inset shows the atomic force microscopy (AFM) image of an individual nanodisk; (b) Raman spectra for a representative nanodisk under laser illumination as a function of laser power, the green line is the background spectrum for quartz collected at an area adjacent to the nanodisk; (c) Raman spectral data and fitting results obtained by normalizing the spectra collected at a laser power of $5\ \text{mW}$; (d) the temperature of the nanodisk extracted as a function of laser power^[37]

然而, 纳米温度计的研究和应用还面临着很多挑战。首先, 纳米材料的尺寸效应会影响温度测量的准确性和可靠性, 需要进一步完善纳米温度计的测量技术和误差校正方法。其次, 纳米材料和生物组织的相互作用会影响温度测量的结果, 需要对纳米材料进行表面修饰和生物相容性优化。此外, 纳米温度计的制造成本较高, 需要进一步降低成本, 以便更好地推广和应用。

3.2 生物成像

由于金属纳米颗粒不会闪烁或漂白^[23, 38], 因此它们是标记^[39]、跟踪^[40]和长时间操作^[41]生物样品的理想标记物。纳米材料的光稳定性对于生物成像应用至关重要。图 7 比较了在相同的激发波长下同时监测具有相似的发射波长的 AuNRs 和有机染料罗丹明 B (RB) 的荧光强度变化。在用 $250\ \text{W}$ 汞灯连续照射 $4\ \text{h}$ 后, RB 的荧光强度降低到初始强度的 10.6% 。而对于 AuNRs, 在相同照明下, 强度仅降低到初始强度的

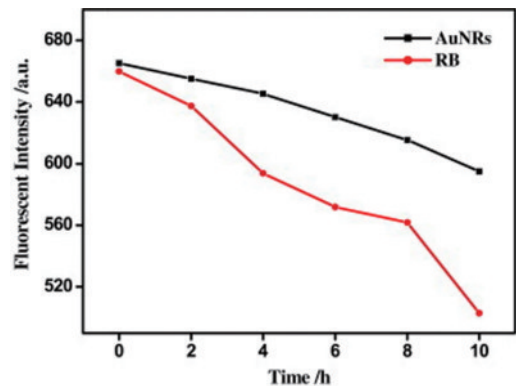


图 7 金纳米棒 (AuNRs) 和 RB 的光稳定性比较^[39]
Fig. 7 The comparison in photostability between AuNRs and RB^[39]

2.4% ^[39]。这一结果表明, RB 的光稳定性远低于 AuNRs。因此, 光稳定的 AuNRs 对于生物成像特别有价值。此外, 基于适当的尺寸和涂层, 它们不会干扰细

胞的功能,不仅可以进行体外研究,还可以进行体内研究。

Wu 等^[42]测试了金纳米立方体在 QGY(人肝癌细胞)和 293T(人胚胎肾细胞)细胞系中进行细胞成像的能力。粒子浓度为 0.03 nmol/L 孵育 1 h 后, QGY 和

293T 细胞在共聚焦显微镜下均可在 488 nm 激发下清晰地看到纳米立方体的绿色荧光,如图 8 所示。考虑到目前常用的有机染料分子稳定性欠佳,而量子点有很大的细胞毒性,贵金属等离激元纳米材料作为荧光标记物有很大的优势。

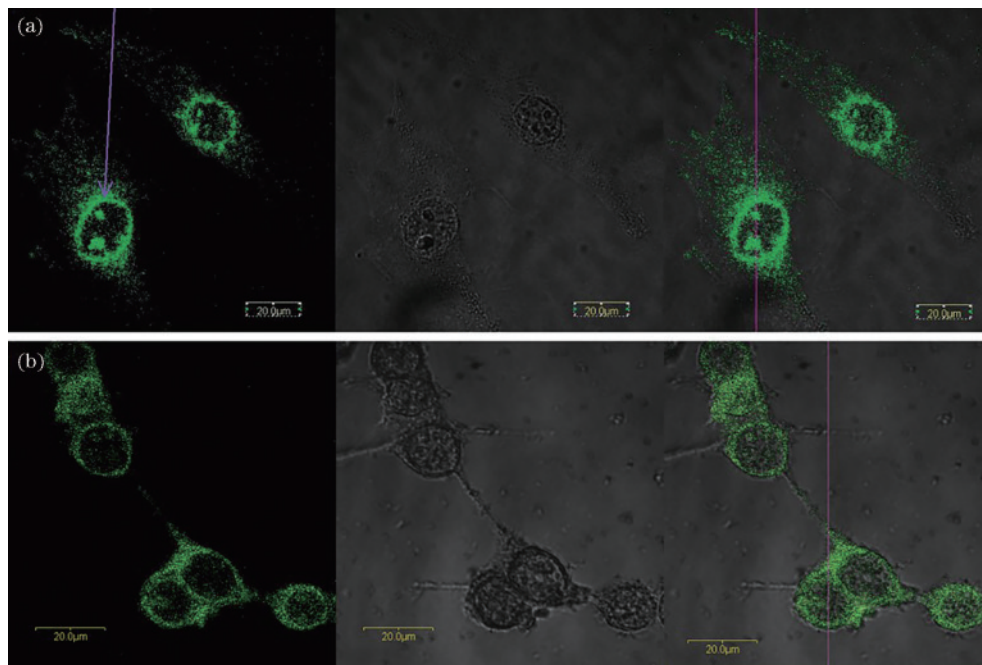


图 8 (a)(b) QGY 细胞和 293T 细胞中金纳米立方体的 PL 图像^[42]

Fig. 8 (a)(b) PL images of gold nanocubes in QGY cells and 293T cells^[42]

3.3 精密测量

等离激元标尺因可以测量两个等离激元纳米颗粒(NPs)之间的微小间距而引起了广泛关注。通常,等离激元标尺基于局域表面等离激元共振的光谱偏移,这种光谱偏移是由两个等离激元 NPs 之间距离相关的偶极-偶极耦合引起的。Hauler 等^[43]提出一种通过检测荧光的相位来实现等离激元标尺的方法,开发了共聚焦显微镜和迈克尔孙干涉仪的组合,其能够测量衍射极限焦体积中单个纳米颗粒引起的相变。等离子体标尺是通过沉积在柔性聚二甲基硅氧烷基板上的金纳米粒子二聚体(GND)实现的,可以通过拉伸基板施加应变来研究具有可变间隙的相同 GND。当间隙尺寸增加时,由于 GND 中两个金纳米颗粒的耦合减少,可以观察到发光发射最大值的蓝移,如图 9(a)所示。将多次测量的发光峰作为相同 GND 间隙大小的函数,如图 9(b)所示。图 9(c)显示了相应相位测量的结果,其中,以颗粒为中心的 4 个像素取平均值以确定 3 次连续测量的最大相移。当间隙从 20 nm 增加到 31 nm 时,相对于基板的相移增加了 94°,这是在 GND 颗粒上测量的最大偏移的 46% 的大变化。图 9(d)给出了与图 9(b)、(c)相同的结果,光谱(蓝色)和相移(红色)偏移测量之间有很好的 consistency,这表明光谱和相移对间隙大小具有相同的依赖性。

4 总结与展望

等离激元纳米材料的光致发光作为等离激元材料的基本性质之一,目前在实验、理论,以及应用等方面都得到了大量的研究。目前,学者们已在不同的等离激元纳米材料和纳米结构中观察到了荧光发射,并且不同系统的光谱特性因测试条件、材料类型和几何结构等因素的不同而不同。尽管也在不同的等离激元纳米结构中观察到相似的发射光谱,但目前关于这一光物理过程,不同的学者却给出了不同的解释,主要包括带间跃迁、带内跃迁、电子非弹性光散射等。由于这些机制大都只能解释各自观察到的实验现象,并且随着近年实验研究的不断深入,一些新的测试条件下观察到的光谱现象用以往的机理难以解释,因此还有待进一步通过理论和实验研究来建立统一的物理模型,从而更精确描述等离激元材料发光所涉及的光物理过程。

在应用方面,利用等离激元材料光致发光的特性,目前学者们已经开拓了诸多前沿应用,包括温度检测、生物成像,以及精密检测等方面。然而另一方面,这种发光现象的很多特征还有待进一步挖掘,例如,荧光强度和激光功率强的非线性关系可用于实现超分辨率成像。此外,将这种发光现象和等离激元本身的纳米尺

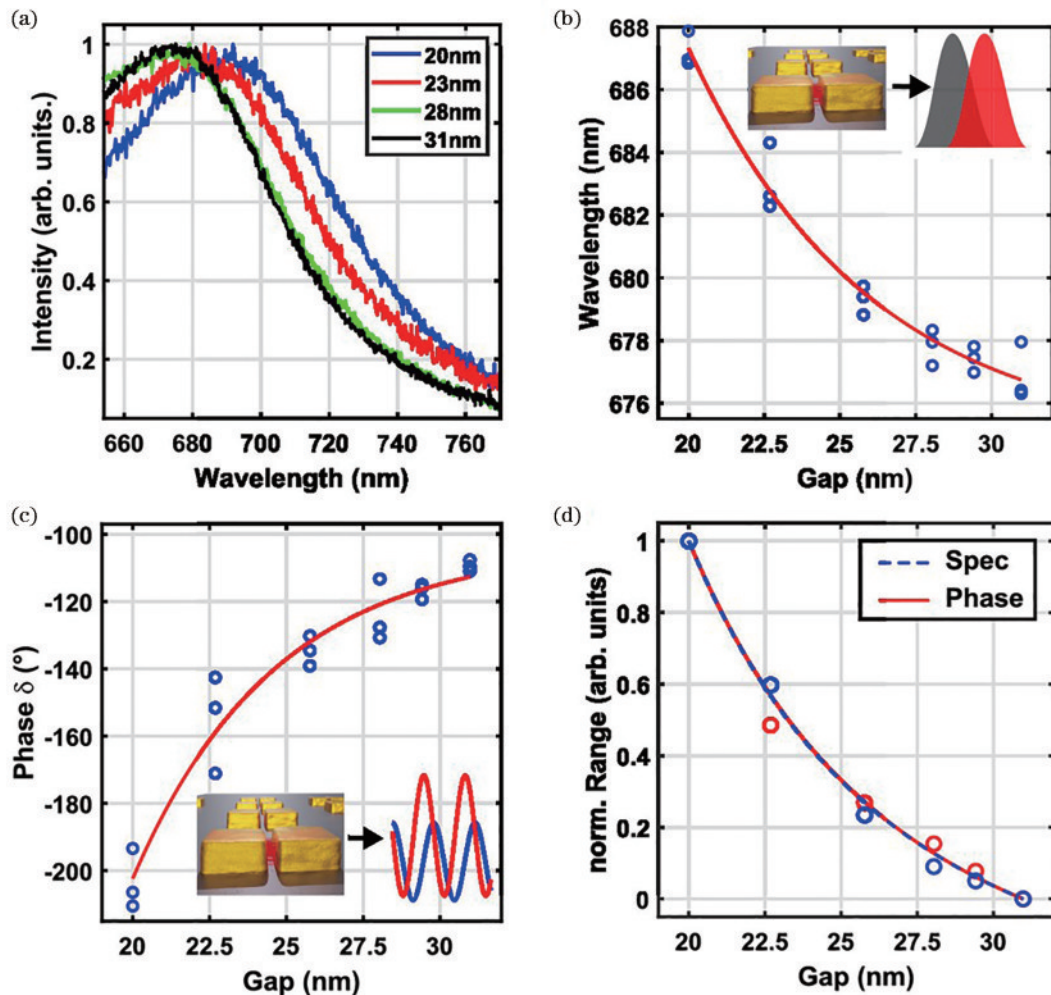


图9 (a)相同GND对于不同间隙距离(20~31 nm)的发光光谱,间隙尺寸的增加导致发射带向较短的波长移动,这对于较大的间隙来说是饱和的;(b)发射最大值的光谱位置作为3个连续测量的间隙距离的函数,间隙的增加导致发射最大值从687 nm蓝移到677 nm;(c)对于与图9(b)中相同的间隙尺寸,连续3次测量获得的相移;(d)给定间隙范围内的归一化谱移(蓝色圆圈和线)和相移(红色圆圈和线)^[43]

Fig. 9 (a) Luminescence spectra of the same GND for different gap distances (20–31 nm), the increasing gap size results in a shift of the emission band to shorter wavelengths, which is saturating for larger gaps; (b) spectral position of the emission maximum as a function of the gap distance of three consecutive measurements, an increase of the gap leads to a blueshift of the emission maximum from 687 nm to 677 nm; (c) phase shift obtained for three consecutive measurements for the same gap sizes as in Fig. 9(b); (d) normalized spectral shift (blue circles and line) and phase shift (red circles and line) over the given gap range^[43]

度的电场增强效应以及环境响应特性相结合,还有望进一步开拓这一发光现象在超灵敏传感、纳米光子学,以及量子信息等领域的应用。

参 考 文 献

- [1] 李杨, 石俊俊, 郑迪, 等. 非线性表面等离激元: 进展与机遇[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 202401.
Li Y, Shi J J, Zheng D, et al. Progress and perspectives of nonlinear plasmonics[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 202401.
- [2] 刘海舟, 喻小强, 李金磊, 等. 基于等离激元微纳结构的太阳能界面光蒸汽转换[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49(12): 17-29.
Liu H Z, Yu X Q, Li J L, et al. Plasmonic nanostructures for advanced interfacial solar vapor

generation[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2019, 49(12): 17-29.

- [3] 徐娅, 边捷, 张伟华. 局域表面等离激元纳米光学传感器的原理与进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 202407.
Xu Y, Bian J, Zhang W H. Principles and processes of nanometric localized-surface-plasmonic optical sensors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 202407.
- [4] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(40): 8410-8426.
- [5] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, et al. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices[J].

- Advanced Materials, 2001, 13(19): 1501-1505.
- [6] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A. Nano-optics of surface plasmon polaritons[J]. Physics Reports, 2005, 408(3/4): 131-314.
- [7] Ming T A, Chen H J, Jiang R B, et al. Plasmon-controlled fluorescence: beyond the intensity enhancement [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3 (2): 191-202.
- [8] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(1): 25-34.
- [9] Tcherniak A, Dominguez-Medina S, Chang W S, et al. One-photon plasmon luminescence and its application to correlation spectroscopy as a probe for rotational and translational dynamics of gold nanorods[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(32): 15938-15949.
- [10] Cai Y Y, Sung E, Zhang R M, et al. Anti-stokes emission from hot carriers in gold nanorods[J]. Nano Letters, 2019, 19(2): 1067-1073.
- [11] Yorulmaz M, Khatua S, Zijlstra P, et al. Luminescence quantum yield of single gold nanorods[J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 4385-4391.
- [12] Mertens J, Kleemann M E, Chikkaraddy R, et al. How light is emitted by plasmonic metals[J]. Nano Letters, 2017, 17(4): 2568-2574.
- [13] Hu H L, Duan H G, Yang J K W, et al. Plasmon-modulated photoluminescence of individual gold nanostructures[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 10147-10155.
- [14] Yin T T, Dong Z G, Jiang L Y, et al. Anomalous shift behaviors in the photoluminescence of dolmen-like plasmonic nanostructures[J]. ACS Photonics, 2016, 3 (6): 979-984.
- [15] Cai Y Y, Liu J G, Tauzin L J, et al. Photoluminescence of gold nanorods: purcell effect enhanced emission from hot carriers[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 976-985.
- [16] Mooradian A. Photoluminescence of metals[J]. Physical Review Letters, 1969, 22(5): 185-187.
- [17] Boyd G T, Yu Z H, Shen Y R. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces[J]. Physical Review B, 1986, 33 (12): 7923-7936.
- [18] Hugall J T, Baumberg J J. Demonstrating photoluminescence from Au is electronic inelastic light scattering of a plasmonic metal: the origin of SERS backgrounds[J]. Nano Letters, 2015, 15(4): 2600-2604.
- [19] Beversluis M R, Bouhelier A, Novotny L. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions[J]. Physical Review B, 2003, 68(11): 115433.
- [20] Lin K Q, Yi J, Hu S, et al. Intraband hot-electron photoluminescence from single silver nanorods[J]. ACS Photonics, 2016, 3(7): 1248-1255.
- [21] Haug T, Klemm P, Bange S, et al. Hot-electron intraband luminescence from single hot spots in noble-metal nanoparticle films[J]. Physical Review Letters, 2015, 115(6): 067403.
- [22] Wan A, Wang T, Yin T T, et al. Plasmon-modulated photoluminescence of single gold nanobeams[J]. ACS Photonics, 2015, 2(9): 1348-1354.
- [23] Mohamed M B, Volkov V, Link S, et al. The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 317(6): 517-523.
- [24] Fang Y, Chang W S, Willingham B, et al. Plasmon emission quantum yield of single gold nanorods as a function of aspect ratio[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7177-7184.
- [25] Gass A N, Kapusta O I, Klimin S A, et al. The nature of the inelastic background in surface enhanced Raman scattering spectra of coldly-deposited silver films. The role of active sites[J]. Solid State Communications, 1989, 71(9): 749-753.
- [26] Borys N J, Lupton J M. Surface-enhanced light emission from single hot spots in tollens reaction silver nanoparticle films: linear versus nonlinear optical excitation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(28): 13645-13659.
- [27] Khurgin J B. How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(1): 2-6.
- [28] Carattino A, Caldarola M, Orrit M. Gold nanoparticles as absolute nanothermometers[J]. Nano Letters, 2018, 18(2): 874-880.
- [29] Yang J M, Yang H, Lin L W. Quantum dot nano thermometers reveal heterogeneous local thermogenesis in living cells[J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 5067-5071.
- [30] Hrelescu C, Stehr J, Ringler M, et al. DNA melting in gold nanostove clusters[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(16): 7401-7411.
- [31] Li Y, Gobin A M, Dryden G W, et al. Infrared light-absorbing gold/gold sulfide nanoparticles induce cell death in esophageal adenocarcinoma[J]. International Journal of Nanomedicine, 2013, 8: 2153-2161.
- [32] Gobin A M, Lee M H, Halas N J, et al. Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy[J]. Nano Letters, 2007, 7 (7): 1929-1934.
- [33] Huang X H, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(6): 2115-2120.
- [34] Huo S D, Jin S B, Ma X W, et al. Ultrasmall gold nanoparticles as carriers for nucleus-based gene therapy due to size-dependent nuclear entry[J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 5852-5862.
- [35] Oskooi A F, Roundy D, Ibanescu M, et al. Meep: a flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method[J]. Computer Physics Communications, 2010, 181(3): 687-702.
- [36] Draine B T, Flatau P J. Discrete-dipole approximation for scattering calculations[J]. Journal of the Optical Society of America A, 1994, 11(4): 1491-1499.
- [37] Xie X, Cahill D G. Thermometry of plasmonic

- nanostructures by anti-Stokes electronic Raman scattering [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(18): 183104.
- [38] Pérez-Juste J, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M, et al. Gold nanorods: synthesis, characterization and applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249(17/18): 1870-1901.
- [39] Yao S G, Cai H H, Liu M, et al. Fluorescent labeling of cellular targets and multicolor imaging with gold nanorods [J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 101: 286-294.
- [40] Spillane K M, Ortega-Arroyo J, de Wit G, et al. High-speed single-particle tracking of GM1 in model membranes reveals anomalous diffusion due to interleaflet coupling and molecular pinning[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 5390-5397.
- [41] Urban A S, Pfeiffer T, Fedoruk M, et al. Single-step injection of gold nanoparticles through phospholipid membranes[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3585-3590.
- [42] Wu X, Ming T, Wang X, et al. High-photoluminescence-yield gold nanocubes: for cell imaging and photothermal therapy[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 113-120.
- [43] Hauler O, Jakob L A, Braun K, et al. Sensitive interferometric plasmon ruler based on a single nanodimer [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(11): 6486-6493.