纳米结构对稀土离子及分子类发光中心荧光性质的调控

郑海荣*, 董军, 何恩节, 张正龙

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062

* 联系人, E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

2014-10-23 收稿, 2014-12-08 接受, 2015-03-16 网络版发表

国家自然科学基金(11174190, 11304247)资助

摘要 无论是对有机荧光分子还是稀土离子掺杂的纳米发光体系, 其荧光调控和探测灵敏度的不断提高是基础和应用研究者一直关注的焦点. 在发展传统的调控理论和技术的同时, 以金属纳米结构为载体的表面等离子激元和“热点”增强区域的形成, 为荧光调控和增强研究提供了新的机遇. 本文针对稀土离子掺杂纳米材料和有机分子发光体系, 阐述常见的荧光调控途径, 并就金属纳米结构相关的表面增强荧光效应及其现状进行讨论, 开拓实现高效荧光调控的思路. 通过探索荧光调控的机理和技术路线, 以期引发对光谱增强和荧光调控基本理论和技术发展的深入思考和探索.

关键词

纳米结构
表面等离子激元
发光中心
荧光发射
光谱调控

随着科学技术的不断发展, 有关荧光物质的研究已由传统的显示、照明领域渗透到了光伏、光催化、光学编码、光学存储与数据处理、纳米光电器件、生物探针与成像、药物缓释与传递等新兴领域. 虽然荧光物质的种类繁多, 但其研究热点则主要集中在稀土掺杂发光材料、有机荧光分子及半导体量子点等方面. 而且其光谱性质的有效调控, 特别是辐射强度和探测灵敏度的不断提高一直是各领域研究者持续关注的焦点.

由于不同荧光物质的发光中心的电子结构、局域环境、辐射机制等各不相同, 因而对其荧光辐射的具体调控方式也各有侧重. 荧光调控的物理本质无外乎改变辐射跃迁速率、无辐射跃迁速率和激发效率等物理量. 如将稀土掺杂纳米发光体系应用于生物成像或编码时, 通过离子共掺杂提高 f - f 跃迁的荧光辐射强度时主要是改变发光中心的辐射跃迁速率^[1,2]. 将有机荧光分子用于染料敏化上转换太阳能电池则可通过拓宽激发波段、提高激发效率来提高其光电转

换效率^[3]. 将小粒径量子点用于环境监测时可通过在其表面包覆窄带隙半导体材料来降低比表面增大带来的无辐射弛豫速率上升^[4].

近年来, 基于金属纳米结构的表面等离子激元光子学研究备受关注. 以此为基础的表面增强光谱学研究迅速发展. 光照条件下形成的金属表面等离子激元不仅能将激发光的能量有效集中于纳米尺度的范围内, 通过局域“热点”的形成提高发光中心的激发效率, 还可通过其与发光中心的耦合提高辐射跃迁强度. 迄今为止, 与此相关的研究主要集中在金属纳米结构及其与发光中心复合结构的构建和荧光调控的探索, 有关表面增强荧光的机理研究尚待深入和完善.

本文将针对稀土离子掺杂纳米发光体系和有机荧光分子发光体系, 总结归纳常见的荧光调控思想和途径, 并特别就金属纳米结构相关的表面增强荧光效应及其发展现状进行讨论. 以期抛砖引玉, 引发对光谱增强, 特别是荧光调控的基本理论和技术发展更多思考和探索.

引用格式: 郑海荣, 董军, 何恩节, 等. 纳米结构对稀土离子及分子类发光中心荧光性质的调控. 科学通报, 2015, 60: 899-911

Zheng H R, Dong J, He E J, et al. Controlling on the luminescence property of RE ionic and molecular optical centers with nanostructure system (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 899-911, doi: 10.1360/N972014-01112

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972014-01112>

1 稀土掺杂纳米体系的荧光调控

与半导体量子点和有机发光材料相比^[5,6], 稀土离子掺杂发光材料的荧光辐射具有谱线锐利、荧光寿命长、发射带丰富、背景荧光低等特点, 但其有效吸收截面和荧光辐射效率低, 在很大程度上限制了其有效应用. 此外, 丰富的荧光辐射^[7]在为研发和应用提供便利的同时, 也为发展其在某些特殊领域的应用带来不便. 例如, 将 Yb^{3+} , Tm^{3+} 或 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺到氟化物纳米颗粒用于生物成像或编码时, 为克服生物组织对可见荧光的强吸收, 实现高对比度、高灵敏度的成像和编码, 必须在有效抑制 Yb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 等共掺系统中的可见荧光辐射的同时, 尽量提高其近红外或红色荧光发射强度^[8,9]. 实现稀土掺杂发光材料的有效应用, 经常需要在实现针对性增强的同时, 对相关辐射带的荧光辐射进行合理调控.

对于稀土发光系统中占主体地位的f-f跃迁, 通常可以通过发光中心局域对称性的调节、基质材料及结构变换、介质折射率的改变等方式来调整辐射跃迁速率和荧光辐射效率. 降低无辐射弛豫速率提高稀土离子对激发能量的吸收几率, 可有效增强荧光辐射^[10]. 一般而言, 任何调控措施都可能引发辐射跃迁速率、无辐射跃迁速率、吸收几率三者中的一个或几个的同时变化. 例如, 在稀土掺杂纳米发光体系内引入金属纳米结构调控荧光辐射时, 有可能出现辐射跃迁几率、吸收几率和无辐射弛豫速率同时增加的情形^[11]. 而对同一发光离子各荧光辐射带相对强度的调控, 则主要通过能量转移调节各激发态的相对布居来实现.

虽然增加辐射跃迁速率或吸收截面、减少无辐射跃迁速率、调节激发态粒子数布居的具体策略不尽相同, 但都可以归类于对发光体系内部或外部环境的调控. 对于系统掺杂荧光物质, 基质结构变换, 局域对称性调节、离子共掺杂等是常用的调节荧光性质有效途径, 属于内部调控策略^[12~14], 已经取得了丰富的研究成果, 但更为有效的共掺杂方式仍需要进一步地发掘. 对共掺杂诱导的荧光调控的理解往往只是局限在具体的体系内, 实验现象背后隐藏的更为普适的物理机理有待更为系统深入地探究. 这里主要讨论纳米球壳结构及金属纳米结构的引入对稀土离子掺杂纳米材料的荧光调控及研究进展.

1.1 球壳结构

由于纳米材料的比表面积远大于体材料, 位于

表面的掺杂离子和表面缺陷态的数目均会相应增加, 而且颗粒表面也易残留更多的有机基团. 这些都有可能加剧稀土离子缺陷态及表面有机基团的无辐射能量转移, 降低发光效率. 为解决这一矛盾, 研究者们设计了各种策略对纳米材料的表面进行修饰, 其中核-壳(core-shell, C-S)结构的构建就是常见的有效方法之一.

在稀土掺杂发光体系中构建C-S结构的根本目标是抑制由纳米材料的表面缺陷、杂质分子以及大的比表面积带来的能量损失, 进而提高体系荧光辐射效率. Wu等人^[15]在 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒表面形成 SiO_2 包覆层, 显著地提高了 Tb^{3+} 的下转换荧光强度. Ghosh等人^[16]通过研究 $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ 的C-S结构中上转换荧光增强效应, 发现了上转换荧光辐射强度随晶格拉伸张力的减弱和压缩张力的增加而增强的规律, 为提高掺杂纳米材料发光效率提供了一个新的视角. 研究人员还通过在 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 共掺的 YVO_4 纳晶表面生长一层同质 YVO_4 壳层, 在显著减少表面离子的同时有效地抑制了 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 之间的交叉弛豫, 实现了显著的荧光增强^[17].

很多C-S结构的构建不仅可以有效抑制能量损失, 还可以通过核与壳之间的能量转移进一步提高荧光辐射效率并实现其功能的多样化. Louis等人^[18]在 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 表面包裹一层聚硅氧烷后, 观察到了荧光增强, 并将其归因于聚硅氧烷到壳内 Tb^{3+} 的能量转移和对能量淬灭的抑制. C-S结构内的能量转移不仅可以沿着 $\text{S} \rightarrow \text{C}$ 的方向发生, 同样也可以发生在 $\text{C} \rightarrow \text{S}$ 的方向上. Li等人^[19]也将 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{LaF}_3$ C-S结构中 Tb^{3+} 的强绿光辐射归因于 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量转移, 并给出了能量转移的临界距离(0.46 nm). 最近, Wu等人^[20]通过C-S结构内能量转移动力学过程的分析, 发现系统的量子效率并未得到有效提高, 被激活的壳的本质作用是提高了系统对泵浦源的吸收效率, 这在一定范围内拓宽了C-S结构中壳层的功能范围.

为进一步拓宽功能并加深对C-S结构内能量转移机理的理解, 人们设计了更为复杂的C-S体系. Maio等人^[21]报道了单个纳米颗粒内多重掺杂离子之间的可控能量转移, 该小组在含 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的四层 LaF_3 核壳结构内详细地研究了壳层厚度与能量转移之间的依赖关系. Qiu等人^[22]在激活的核/激活的壳/惰性壳的三层($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}30\%$, Tm^{3+})/ NaYbF_4 / NaYF_4 纳米结构内获得了比单纯激活核高240倍的上转换荧光增

强, 并指出体系内极高的荧光增强源于三层C-S结构内中间层到核的直接能量迁移和最外惰性层对中间壳层能量迁移的有效抑制. Liu等人^[23]将敏化/积聚离子($\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$)和激活离子(Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} 或 Sm^{3+})分别掺入 $\text{NaGdF}_4@/\text{NaGdF}_4\text{C-S}$ 结构的核层和壳层, 在无中间能级的镧系激活离子内通过 Gd^{3+} 次晶格调节的能量迁移实现了有效的上转换发射. 该策略有效地缓解了离子之间和颗粒表面的交叉弛豫, 同时给出了一种通过操控纳米范围内的能量转移构建上转换发射可调的纳米发光材料的新思路. 此外, 为提高C-S纳米颗粒的生物兼容性, Wang等人^[24]通过在立方相 NaYF_4 表面包覆 CaF_2 壳层, 有效地抑制了稀土离子的溢出、实现了表面晶格的完美匹配, 在保证颗粒生物安全性的同时, 获取了高达300倍的上转换荧光增强. Chen等人^[25]还通过相似体系的构建, 实现了高对比度、长穿透深度的高效生物成像.

1.2 金属纳米结构的引入

金属纳米结构的引入也是近年来引起来众多研究者所关注的新的荧光调控和增强技术. 实现金属纳米结构对稀土掺杂体系的荧光调控, 最简单的方式就是通过构建金属纳米结构和稀土掺杂纳米材料的复合体系. Liu等人^[11]报道Au纳米颗粒黏附的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ 结构中的多光子上转换荧光增强, 并将其归因为有效的局域场调控. Schietinger等人^[26]观察到了激发和发射增强同时贡献的单个 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 纳米颗粒的上转换荧光增强. 为更好地利用表面等离子激元共振(SPR)效应, 研究者试图在稀土纳米材料表面合成金属纳米壳. Fujii等人^[27]研究了Au纳米

壳修饰的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 纳米颗粒内稀土离子荧光辐射量子效率提高的可行性. Deng等人^[28]在 NaYF_4 体系内比较了Au, Ag两种纳米壳内局域场增强引起的上转换荧光增强. 同时, 在金属-半导体纳米结构中由发射增强诱导的荧光增强也有报道^[29]. 尽管Drexhag在1977年就在贵金属表面观察到了有机分子的荧光增强, Nie等人^[30]和Kneipp等人^[31]在1997年通过表面增强实现了单分子拉曼信号检测, 但由于稀土离子的荧光发射带窄, 等离子激元共振效应难以得到有效利用, 使得金属纳米结构对稀土掺杂荧光体系的光谱调控研究进展缓慢, 而且主要集中在荧光调控的观测方面.

当金属结构和稀土离子接触时, 往往会发生从发光中心到金属的无辐射能量转移. 为抑制这一过程, 可在金属和稀土纳米颗粒间引入有机或无机隔离层. Yuan等人^[32]在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}@/\text{SiO}_2@/\text{Ag}$ 核-壳结构中通过插入10 nm厚的 SiO_2 层观察到了大于10倍的上转换荧光增强, 并借此获得了清晰的细胞成像. 但Liu等人^[33]却在类似的体系内发现了由Au纳米颗粒的SPR对荧光的吸收和从稀土离子到Au的无辐射能量转移引起的荧光淬灭现象. 为抑制金属纳米颗粒对激发光和荧光的吸收, Ge等人^[34]调换金属纳米结构和稀土纳米颗粒的位置, 在 $\text{Au/SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 复合结构内通过调节 SiO_2 壳层厚度实现了近十倍的荧光增强. 类似地, Zhang等人^[35]通过图1所示的纳米体系的构建, 利用Au纳米棒同时提高了稀土氟化物的上转换和下转换荧光发射. Kannan等人^[36]还通过引入PAMAM G1聚合物作为隔离层, 观察到了高达27倍的荧光增强, 并且实现了灵敏度极高且不涉及

图1 (网络版彩图)Au纳米棒@ SiO_2 @ REF_3 纳米盘纳米结构的示意图^[35]

Figure 1 (Color online)Schematic of Au NR@A-silica@REF3 NDs heteronanostructures^[35]

酶作用的尿酸探测. 此外, 我们研究组为降低表面等离子激元对激发光的吸收, 有效激发表面等离子激元, 新构建了一种Ag-NPs修饰的 $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ln}^{3+}@\text{SiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{Er}$, Tm)复合纳米结构^[37], 并通过调节 Ag^+ 和还原剂的量实现了系统SPR吸收峰的极大增宽和红移, 获取了10倍左右的上转换荧光增强.

近年来, 一些具有二维或三维周期结构的金属纳米衬底也先后被应用于六方相 NaYF_4 体系的上转换荧光增强. Paudel等人^[38]以电子束印刷和沉积技术制备的Au纳米柱阵列(图2(a))为衬底, 实现了六方相 NaYF_4 纳米体系的荧光增强. Zhang等人^[39]在三维等离子激元纳米天线阵列上通过阵列结构参数的调节实现了大面积范围内激发和发射增强同时贡献的高效荧光增强, 其最大增强因子高达310. 类似的增强现象和增强机制也被Saboktakin等人^[40]利用图2(b)所示的Au纳米洞阵列中实现, 该研究还通过调节 Al_2O_3 隔离层的厚度控制金属-稀土纳米颗粒之间的间距, 在激发条件和SPR吸收带不重合的条件下实现有效增强^[41]. 不久前, Sun等人^[42]发展了一种图2(c)所示的金字塔形Au纳米阵列, 将SPR吸收带从可见光区域拓展到近红外区域, 实现了从金属到稀土离子的有效能量转移, 为SPR对稀土掺杂纳米体系的荧光调控提供了新思路. 此外, Xu等人^[43]在金属-稀土纳米颗粒系统内引入PMMA光子晶体隔离层, 通过Ag和稀土纳米颗粒的近场耦合、光子晶体与稀土纳米颗粒的远场耦合提高 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er 中 Er^{3+} 的上转换效率.

相对于丰富的稀土-金属复合纳米体系的实验构建而言, 荧光调控理论研究还相对匮乏. 其主要原因在于激发光、稀土离子、表面等离子激元三者在不同状态下的复杂相互作用以及不同体系的巨大差异.

Fischer等人^[44]为研究Au纳米颗粒的表面等离子激元对上转换量子效率的影响, 分别用米氏散射及电动力学理论研究作用在金属纳米颗粒附近上转换基质中 Er^{3+} 上的局域光场和跃迁几率的变化, 并对上转换荧光辐射受金属纳米球的影响进行了定量描述. 最近, Derom等人^[45]还对核-壳结构纳米体系内的金属增强荧光现象进行了理论和数值模拟. 他们依据金属纳米颗粒的偶极、四极表面等离子激元共振峰和稀土离子上转换发射带的重合程度, 从理论上预测了可见和近红外区域的最大增强, 并与相关实验报道进行了比较. 最重要的是, 该研究组从理论上论证了表面等离子激元的电四极、电偶极模式分别与稀土发光离子的激发光和发射光耦合的可行性. 迄今为止, 在表面等离子激元对稀土掺杂发光材料的荧光调控方面, 还没有一普适的、指导性的理论. 但从根本上而言, 无外乎是表面等离子激元共振和增强局域场与发光中心相关激发态和跃迁过程的多种相互作用. 这些作用既有能量传递过程, 也有激发和发射增强或淬灭, 还可有对无辐射弛豫的影响, 作用的强弱及SPR与相关能级的匹配程度. 热点区域发光中心的分布状况、激发及发射光的波长分布等因素相关. 与实验体系的构建相比, 此方面更需要相关科研工作者长期坚持不懈地探索.

事实上, 激发金属纳米结构产生的表面等离子激元所引起的局域电磁场增强不仅能够调制稀土发光中心的光辐射行为, 对具备宽带性质的有机分子发光中心的荧光辐射等光学行为具有更加显著的调控和增强作用.

2 有机发光中心的荧光调控

对于有机分子而言, 传统的荧光发射性质调控

图2 各种金属纳米阵列的SEM图片. (a) 金纳米柱^[38]; (b) 金纳米洞^[40]; (c) 金纳米金字塔(插图为单个金字塔)^[42]

Figure 2 SEM picture of metallic nanostructures with various shapes. (a) Gold nanopillars on a continuous gold surface^[38]; (b) the fabricated nano-hole arrays^[40]; (c) gold pyramid array(the inset shows higher resolution image of the gold pyramid at a steep angle)^[42]

主要基于分子结构和性质的改变或修饰。金属纳米结构的引入为进一步调控有机荧光分子的光谱性质提供了有效途径, 引发了表面增强荧光研究迅速发展。这里就金属纳米结构的构型变化、金属介电属性等方面探讨有机发光中心的荧光辐射调控, 并关注入射光场、金属纳米结构衬底、荧光探针分子的复合系统之间所发生的相互作用及对增强效果的影响。

2.1 金属衬底的衬底构型变化对荧光辐射的影响

在光波频段, 不同材料属性的金属纳米体系呈现不同的光学特性。为了获得更好的荧光增强效果, 选取合适材料的金属衬底显得尤为重要。一般来说, 贵金属例如金、银、铜等具有良好的导电性, 这为其形成表面等离子激元提供了物理载体。但对于给定的金属材料, 纳米结构的形貌对有效产生表面等离子激元, 实现表面增强荧光效应具有非常重要的作用。因此金属纳米颗粒的微观形貌、衬底的有序性、结构维数等对有机发光中心的荧光光谱辐射有重要影响。

2.1.1 颗粒大小和形貌对荧光增强的影响

金属纳米颗粒的等离子激元共振峰的强度和位置与金属纳米颗粒的尺寸、形状及电介函数有关, 且受所在环境介质影响。当金属纳米颗粒的粒径和形貌改变时, 其等离子激元共振峰的位置将会发生相应的移动, 这为实现给定荧光物质的增强提供选择可能。因此, 具有球形、棒状、三角构型、月牙型等多种形貌的金属纳米颗粒被广泛应用于表面增强效应研究之中。在以纳米金或银胶为增强衬底的研究中, 实验上观察到明显的荧光增强效应^[46,47]。为控制金属纳米颗粒之间及其与探针分子间的距离, 人们采用自组装方法将所制备的金属胶体沉积于经过硅烷化处理后的玻璃或者塑料衬底表面^[48,49], 并通过控制自组装条件和溶胶浓度等, 探索颗粒间距、荧光分子与颗粒表面、荧光分子取向和环境介电常数等对表面增强荧光效应的影响^[50]。通过制备具有不同尺寸的银纳米颗粒, Li等人^[51]在475 nm光激发下研究了GFP, AF555, PE和Cy3等分子的荧光辐射行为, 得到最高50倍的增强。Xu等人^[52]利用自组装方法在玻璃衬底上沉积球形、棱柱形和四面体形貌银纳米颗粒, 在适当摩尔浓度条件下研究了沉积于衬底表面的Atto 610和Ru(bpy)₃²⁺分子间的共振能量转移效率。

金属纳米棒在外场激发下可产生表面等离子激元的横模及纵模共振, 且其位置可通过改变纵横尺寸

比例调节^[53]。Maryland大学的Fu等人^[54]用纵横比为6、等离子激元共振峰为960 nm的金纳米棒, 在633 nm光激发下, 获得了比自由状态下高约40倍的Cy5-ssDNA分子的荧光增强。进一步研究表明, 通过调控纳米棒的纵横比, 可以实现单分子水平上的生物细胞检测。2013年, Orrit科研小组^[55]选择CV分子作为探针分子, 利用其位于640 nm发射峰与所制备的金纳米棒的纵模共振峰的完美重叠, 在单个金纳米棒表面得到了10³量级的荧光增强, 实现了单分子荧光检测。因此, 通过改变金属纳米棒纵横比, 调控其横模及纵模等离子激元共振吸收峰位置, 可以实现荧光或者拉曼信号显著增强^[56]。

2.1.2 周期结构的荧光增强效应

根据表面等离子激元的激发条件和产生机理, 具有周期分布的金属纳米结构能够有效调节局域增强电场分布。因此可引入高度有序的金属纳米结构作为增强衬底。目前周期性结构衬底的制备主要通过光刻、电子束或离子束刻蚀及模板法等实现, 主要包括金属光栅^[57-60]、纳米孔阵列^[61-65]、纳米柱阵列^[66]、三角阵列^[67-70]、纳米帽阵列^[71]等。

具有纳米光栅结构的衬底是获得高效等离子激元共振耦合效应的一种有效手段^[72]。Hung等人^[57]对沉积在金纳米结构光栅衬底上的罗丹明6G(Rh6G)分子的荧光光谱特性进行了研究; Cui等人^[58], Sun等人^[59]分别制备了具有不同纵深比、光栅常数的银光栅衬底和正弦型光栅衬底, 并研究了衬底参量变化对表面增强荧光效应的影响。

具有周期分布的金属纳米孔阵列^[73], 也被广泛地用于表面增强光谱的研究。Brolo科研小组^[61]利用离子束刻蚀方法在金膜表面制备出具有不同周期长度的纳米孔阵列, 并对沉积在其表面Oxazine720 荧光分子的荧光辐射行为进行了研究。发现荧光增强效应与孔阵列的周期长度有关, 在周期为553 nm时, 得到了83倍的荧光增强。本课题组^[63]采用磁控溅射的方法, 在多孔氧化铝膜表面沉积一定厚度的连续金膜, 制备出具有周期性分布的多孔金膜阵列, 并研究了Rh6G分子在其表面的荧光增强效果, 获得了40倍左右的荧光增强。

纳米金属三角构型拥有大曲率尖端, 在外光场激发下易形成高强度“热点”。Moerner科研小组^[67]利用蝶型纳米天线衬底, 成功实现对TPQDI单分子荧光辐射调制, 得到高达1340倍的荧光增强。此外,

Murray等人^[68]发现, 纳米三角构型的周期性阵列衬底的表面等离子共振峰值随介电涂覆层厚度增加发生红移.

近些年来, 利用纳米球刻蚀法和模板法制备具有周期性分布的金属三角构型及纳米帽阵列衬底, 在表面增强光谱特别是增强荧光方面也被广泛应用. Fayyaz和Li等人^[69,70]通过NSL法制备三角构型纳米阵列增强衬底, 研究了在特定激发波长和偏振条件下, 周期性分布和二氧化硅保护层厚度与获得最佳电磁增强之间的内在关联^[69]. Qiu等人^[71]利用多孔氧化铝膜为模板, 采用磁控溅射方法制备得到银纳米帽阵列衬底, 并研究了沉积在其表面P-FITC分子的荧光辐射行为, 得到了8倍的荧光增强.

2.1.3 分形及其他金属纳米结构的增强效应

具有分形特征的金属纳米结构, 也具有显著的

增强特性^[74,75]. 近年来, 人们通过抛光、胶体自聚集、电子束蒸发、磁控溅射、化学还原、电化学沉积等方法制备分形纳米结构^[76-83], 并探索其表面增强效应及应用. 通过电化学方式制备的枝状纳米结构^[80,81]具有明显的自相似性^[82,83], 被应用于表面增强荧光效应的研究中. 采用置换还原方法制备银枝状纳米结构, 并利用PAA/PDDA多层膜调控荧光分子与衬底表面的距离, 获得了25倍的荧光增强^[80]. 我们将NB, Rh6G等探针分子沉积在具有分形结构的银纳米衬底表面(如图3所示), 同时观察到了共振拉曼和荧光光谱信号, 不仅证明了分形衬底良好的增强效应, 还为制备高灵敏度的增强衬底提供了新思路^[83]. 此外, 通过研究衬底维数对表面增强荧光效应的影响规律^[84,49], 发现维数较高的纳米结构衬底通常表现出更好的荧光增强效应.

图3 (网络版彩图)分形银衬底形貌及增强光谱表征. (a) 分形银纳米结构衬底; (b) Rh6G分子的荧光发射和共振 Raman 散射光谱^[83]

Figure 3 (Color online) The Morphology and spectrum characterization of silver fractal-like nanostructure. (a) The typical AFM image of prepared silver fractal-like nanostructure; (b) enhanced fluorescence and resonance Raman spectra of Rh6G molecules on silver fractal-like substrate^[83]

2.2 金属介电性质对增强的影响

金属纳米颗粒的LSPR性质不仅与其构型及尺寸有关,还依赖于金属材料的介电属性.对于银纳米颗粒,其LSPR峰一般位于410 nm附近,而金纳米颗粒则位于520 nm附近.在表面增强光谱学研究中,常见的方法是通过改变纳米结构的形貌调控LSPR性质.研究表明,通过制备合适原子配比的合金或复合纳米材料,也可调控其介电属性,进而实现对LSPR的调控. El-Sayed科研小组^[85]通过制备具有不同配比的Au/Ag合金纳米颗粒,在410~525 nm光谱范围实现了对LSPR的调控,结果如图4所示. Choi等人^[86]利用置换还原法得到具有不同粒径的空心构型的Au-Ag纳米球,研究了LSPR共振吸收峰值位置与合金比例之间对应关系. Fu等人^[87]通过制备纳米花瓣构型的Au/Ag合金增强衬底,获得了高达1000倍的荧光增强,为获得单分子荧光检测提供了可能性.此外,通过改变纳米颗粒周围介质环境,例如引入金属氧化物等方式^[88],也可以实现对LSPR的调控和荧光增强^[89].

Geddes科研小组^[90]通过物理沉积获得铝和银混合金属纳米结构.虽然这种分步物理沉积方式得到并不是严格意义上的合金,但相对于单质银而言,具有更宽的光谱吸收范围,可实现对多种探针分子的有效增强.最近, Zhou等人^[91]发展了一种Au/Ag的球壳纳米颗粒衬底,并利用Polyelectrolytes作为隔离层控制探针分子和金属衬底之间的无辐射能量转移,实现了对探针分子的拉曼和荧光信号增强.

图4 具有不同摩尔比的 Au/Ag 合金纳米颗粒的吸收光谱^[85]

Figure 4 UV-vis absorption spectra of gold and gold-silver alloy nanoparticles with varying gold mole fractions x_{Au} ^[85]

因此,通过改变金属纳米颗粒的成分和配比,可实现对其表面等离子共振吸收的有效调控,从而为实现多通道靶向探针分子检测奠定基础.

2.3 协同作用对荧光增强的影响

表面增强荧光效应是多个因素共同作用的系统工程,在考虑金属纳米体系的性质和构型的同时,还需要考虑到入射光场、金属纳米结构衬底与发光中心之间的相互匹配. Ritchie等人^[92]在研究银膜附近染料分子的荧光辐射行为时,发现了荧光增强与荧光猝灭的竞争关系,认为荧光分子与衬底之间的共振能量转移所导致的荧光猝灭效应与距离的六次方成反比.一般而言,为有效避免荧光猝灭效应,通常需要在衬底表面引入隔离层,图5所示为文献^[93]报道的依赖关系.通过引入LB膜^[94]、BSA-Biotin/Avidin^[95]、DNA^[96]、SiO₂膜^[97]、金属氧化层^[98]、聚苯乙烯分子、聚合电解质^[99]等物质作为隔离层,可调节金属纳米结构表面与发光中心的距离. Chhabra等人^[96]利用DNA隔离层精确控制荧光分子(Cy3和Cy5)与金纳米颗粒之间间距,发现不同粒径的金纳米颗粒具有不同的等离子共振能量转移效率;在所研究间距范围内,能量转移效率随着荧光分子与金纳米颗粒间距的减小而增大. Murakami等人^[100]认为荧光分子与金属衬底之间的无辐射能量转移是荧光辐射效率降

图5 荧光辐射速率随纳米颗粒与探针分子之间距离变化关系^[93]

Figure 5 Fluorescence rate as a function of particle-surface distance z for a vertically oriented molecule^[93]

低的主要原因. 他们采用聚苯乙烯分子作为隔离层抑制无辐射能量转移, 发现合适厚度的聚苯乙烯介质层有助于大幅度提高荧光辐射强度. 另外, 在金纳米棒表面引入聚合电解质多层膜作为隔离层, 也可有效调控红外荧光辐射^[99].

隧道扫描或原子力显微镜具备的高精度定位及微操控功能, 已被广泛应用于表面增强光谱学^[101]. Kuhn等人^[102]和Feldmann科研小组^[103]分别研究了单个或双体金属纳米颗粒构型变化对荧光光谱辐射行为的影响, 他们通过调控双体金纳米颗粒的间距, 研究了距离、激发光的偏振性质、以及金属纳米球位置对FS探针的光辐射影响, 观察到了双体纳米球构型所形成的电磁场“热点”对荧光素的荧光增强及猝灭现象.

应用贵金属球体和SiO₂隔离层形成的Core-Shell结构也能提高增强荧光. Guerrero等人^[104]用金核/二氧化硅壳层的C-S结构研究R18和n-BPTCD染料分子的荧光增强效应. 通过改变SiO₂壳层厚度, 实现了对分子的荧光辐射行为的有效调控. Zhang等人^[105]应用硅核-银壳C-S结构, 检测癌细胞载体中的被Cy3分子标记过的MicroRNAs-486分子, 发现Cy3分子辐射寿命减小, 荧光强度显著增强, 并实现了对RNA-486单分子光谱检测. 近期, Halas科研小组^[106]报道了利用球壳纳米结构实现对探针分子的荧光辐射的精细调控. 此为, Yi等人^[107]在银立方体/银膜复合纳米结构荧光增强衬底上获得良好的增强效应, 探讨了共振耦合效应对增强荧光辐射效应的作用.

激发条件在表面增强荧光效应中的作用也值得关注, 增强效应研究中需考虑激发和发射光波长及其与金属衬底SPR的匹配程度. Zhang等人^[108]考虑到Prodan分子的光谱发射性质具有对局域环境敏感特性, 以银岛膜构型为增强衬底, 研究了Prodan分子的荧光辐射性质. 发现其荧光增强因子随着发射波长与衬底消光光谱耦合程度增加而增加. Reineck等人^[109]借助金核/二氧化硅包覆的C-S结构衬底, 系统研究激发波长, 金纳米球和荧光分子之间距离改变等对荧光增强的影响规律. 发现激发条件和隔离层间距等决定了荧光分子与金纳米颗粒的高阶LSPR模式之间无辐射能量转移效率. 不久前, Mackowski科研

小组^[110]以LH2和金纳米棒形成杂化纳米结构为对象, 在偏振激发条件下, 选择556和806 nm作为激发波长, 研究了金纳米棒所产生的纵模和横模共振对探针分子光谱增强效率的关系, 发现金纳米棒在纵模共振条件下所得到的荧光增强比横模共振条件下高出5倍. 因此, 系统考虑激发条件、金属衬底以及荧光分子之间的相互作用, 特别是激发条件与衬底SPR、荧光分子吸收与发射峰位置之间的耦合关系, 在表面增强荧光效应研究中尤为重要.

3 结论

无论是对有机荧光分子还是稀土掺杂的纳米发光体系, 其荧光发射的调控和探测灵敏度的不断提高都是基础和应用研究者永远关注的焦点. 在发展传统技术手段的同时, 以金属纳米结构为载体的表面等离激元和“热点”区域的形成, 无疑为荧光调控和增强研究开辟了新的途径. 通过合理选择金属类型, 设计金属纳米体系构型, 可获得与发光中心的激发或发射相匹配的等离激元共振, 从而为实现光激发条件下的荧光增强和光谱调控奠定基础. 一般而言, 激发及发射光的波长与金属纳米结构所产生的表面等离激元共振吸收的匹配程度越好, 增强效应就愈显著. 由于有机发光分子的吸收和发射均具有宽带性质, 因此相对于类线性能级结构的稀土发光中心而言, 不仅易于实现激发或发射光与表面等离激元的重叠, 而且能更有效实现能量吸收和转移. 此外, 有机分子在金属纳米结构表面的分布与表面之间的距离也易于设计和控制. 对于稀土掺杂纳米发光体系, 由于其发光中心(稀土离子)分布于基质内部, 因此发光中心在金属纳米结构表面的分布和间距的控制在实际中难以精准实现. 研究稀土掺杂纳米发光体系的金属增强和荧光调控, 不仅需要精心设计和选择金属纳米结构, 还要考虑金属纳米结构和稀土掺杂纳米体系的合理有效布局以及各光谱带的重合问题, 而这些对实验研究都极具挑战性. 从另一方面讲, 由于稀土离子稳定丰富的能级结构和相对成熟的发光理论, 稀土掺杂纳米体系也为深入探讨金属纳米结构的表面增强效应的产生机理开辟了新的有效途径.

参考文献

- 1 Zhu X J, Zhou J, Chen M, et al. Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaLuF}_4:\text{Yb}$, Er/Tm nanostructure for MRI, CT and upconversion luminescence tri-modality imaging. *Biomaterials*, 2012, 33: 4618–4627
- 2 He E J, Zheng H R, Gao W, et al. Investigation of upconversion and downconversion fluorescence emissions from $\beta\text{-NaLnF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Ln^{2+} ($\text{Ln}=\text{Y}$, Lu ; $\text{Ln}=\text{Er}$, Ho , Tm , Eu) hexagonal disk system. *Mat Res Bull*, 2013, 48: 3505–3512
- 3 Nattestad A, Cheng Y Y, MacQueen R W, et al. Dye-sensitized solar cell with integrated triplet-triplet annihilation upconversion system. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2073–2078
- 4 Cong R M, Luo Y J, Yu H Q. Effects of metallic ions on the photoluminescence properties of CdS quantum dots/poly(amidoamine) dendrimer nano-composites. *Chin J Inorg Chem*, 2007, 23: 1347–1352
- 5 Fort E, Gresillon S. Surface enhanced fluorescence. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41: 013001
- 6 Fu Y S, Du X W, Kulich S A, et al. Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 16029–16033
- 7 Eliseeva S V, Ryazanov M, Gumy F, et al. Dimeric complexes of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonates with 4-cyanopyridine *n*-oxide: Synthesis, crystal structure, magnetic and photoluminescent properties. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 49: 4809–4820
- 8 Bai Z H, Lin H, Johnson J, et al. The single-band red upconversion luminescence from morphology and size controllable $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped MnF_2 nanostructures. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 1736–1741
- 9 Wang L L, Qin W P, Liu Z Y, et al. Improved 800 nm emission of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} and Ho^{3+} in $\beta\text{-NaYF}_4$ nanocrystals under 980 nm excitation. *Opt Express*, 2012, 20: 7602–7607
- 10 He E J, Zheng H R, Gao W, et al. Enhancement and regulation of fluorescence emission from $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} Nanocrystals by Codoping Mn^{2+} Ions. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 4139–4146
- 11 Liu N, Qin W P, Qin G S, et al. Highly plasmon-enhanced upconversion emissions from $\text{Au}@\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}$, Tm hybrid nanostructures. *Chem Commun*, 2011, 47: 7671–7673
- 12 Ehlert O, Thomann R, Darbandi M, et al. A fourcolor colloidal multiplexing nanoparticle system. *ACS Nano*, 2008, 2: 120–124
- 13 Heer S, Kömpe K, Güdel H U, et al. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals. *Adv Mater*, 2004, 16: 2102–2105
- 14 Sivakumar S, van Veggel F C J M, Raudsepp M. Bright white light through upconversion of a single NIR source from sol-gel-derived thin film made with Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12464–12465
- 15 Wu J H, Yan B. $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{SiO}_2$ (core/shell) nanostructure: Surface coating and photoluminescence. *J Optoelectron Adv M*, 2008, 10: 3274–3278
- 16 Ghosh P, Oliva J, la Rosa E D, et al. Enhancement of upconversion emission of $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ core-shell nanoparticles/nanorods. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9650–9658
- 17 Singh L R, Ningthoujam R S. Critical view on energy transfer, site symmetry, improvement in luminescence of Eu^{3+} , Dy^{3+} doped YVO_4 by core-shell formation. *J Appl Phys*, 2010, 107: 104304
- 18 Louis C, Roux S, Ledoux G, et al. Luminescence enhancement by energy transfer in core-shell structures. *Chem Phys Lett*, 2006, 429: 157–160
- 19 Li C X, Liu X M, Yang P P, et al. LaF_3 , CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{LaF}_3$ (core-shell) nanoplates: hydrothermal synthesis and luminescence properties. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 2904–2910
- 20 Wu F, Liu X M, Kong X G, et al. The real role of active-shell in enhancing the luminescence of lanthanides doped nanomaterials. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 243104
- 21 Maio J R D, Sabatier C, Kokuoz B, et al. Controlling energy transfer between multiple dopants within a single nanoparticle. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105: 1809–1813
- 22 Qiu H L, Yang C H, Shao W, et al. Enhanced upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped fluoride active core/active shell/inert shell nanoparticles through directed energy migration. *Nanomaterials*, 2014, 4: 55–68
- 23 Wang F, Deng R R, Wang J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat Mater*, 2011, 10: 968–973
- 24 Wang Y F, Sun L D, Xiao J W, et al. Rare-earth nanoparticles with enhanced upconversion emission and suppressed rare-earth-ion leakage. *Chem Eur J*, 2012, 18: 5558–5564
- 25 Chen G Y, Shen J, Ohulchanskyy T Y, et al. $(\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+})/\text{CaF}_2$ core/shell nanoparticles with efficient near-infrared to near-infrared upconversion for high-contrast deep tissue bioimaging. *ACS Nano*, 2012, 6: 8280–8287

- 26 Schietinger S, Aichele T, Wang H Q, et al. Plasmon-enhanced upconversion in single NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ codoped nanocrystals. *Nano Lett*, 2010, 10: 134–138
- 27 Fujii M, Nakano T, Imakita K, et al. Upconversion luminescence of Er and Yb codoped NaYF₄ nanoparticles with metal shells. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1113–1120
- 28 Deng W, Sudheendra L, Zhao J, et al. Upconversion in NaYF₄:Yb, Er nanoparticles amplified by metal nanostructures. *Nanotechnology*, 2011, 22: 325604
- 29 An G F, Yang C S, Zhou Y W, et al. Plasmon-enhanced photoluminescence from TiO₂:Sm³⁺:Au nanostructure. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209: 2583–2588
- 30 Nie S M, Emery S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- 31 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- 32 Yuan P Y, Lee Y H, Gnanasamandhan M K, et al. Plasmon enhanced upconversion luminescence of NaYF₄:Yb, Er@SiO₂@Ag core-shell nanocomposites for cell imaging. *Nanoscale*, 2012, 4: 5132–5137
- 33 Liu S, Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, et al. Facile synthesis and potential bioimaging applications of hybrid upconverting and plasmonic NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺/silica/gold nanoparticles. *Theranostics*, 2013, 3: 275–281
- 34 Ge W, Zhang X R, Liu M, et al. Distance dependence of gold-enhanced upconversion luminescence in Au/SiO₂/Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles. *Theranostics*, 2013, 3: 282–288
- 35 Zhang C, Lee J Y. Synthesis of Au nanorod@amine-modified silica@rare-earth fluoride nanodisk core-shell-shell heteronanostructures. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 15253–15259
- 36 Kannan P, Rahim F A, Chen R, et al. Au nanorod decoration on NaYF₄:Yb/Tm nanoparticles for enhanced emission and wavelength-dependent biomolecular sensing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 3508–3513
- 37 He E J, Zheng H R, Dong J, et al. Facile fabrication and upconversion luminescence enhancement of LaF₃:Yb³⁺/Ln³⁺@SiO₂ (Ln= Er, Tm) nanostructures decorated with Ag nanoparticles. *Nanotechnology*, 2014, 25: 045603
- 38 Paudel H P, Zhong L L, Bayat K, et al. Enhancement of near-infrared-to-visible upconversion luminescence using engineered plasmonic gold surfaces. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 19028–19036
- 39 Zhang W H, Ding F, Chou S Y. Large enhancement of upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystal by 3D plasmonic nano-antennas. *Adv Mater*, 2012, 24: OP236–OP241
- 40 Saboktakin M, Ye X C, Chettiar U K, et al. Plasmonic enhancement of nanophosphor upconversion luminescence in Au nanohole arrays. *ACS Nano*, 2013, 7: 7186–7192
- 41 Saboktakin M, Ye X C, Oh S J, et al. Metal-enhanced upconversion luminescence tunable through metal nanoparticle-nanophosphor separation. *ACS Nano*, 2012, 6: 8758–8766
- 42 Sun Q C, Mundoor H, Ribot J C, et al. Plasmon-enhanced energy transfer for improved upconversion of infrared radiation in doped-lanthanide nanocrystals. *Nano Lett*, 2014, 14: 101–106
- 43 Xu W, Zhu Y S, Chen X, et al. A novel strategy for improving upconversion luminescence of NaYF₄:Yb, Er nanocrystals by coupling with hybrids of silver plasmon nanostructures and poly(methyl methacrylate) photonic crystals. *Nano Res*, 2013, 6: 795–807
- 44 Fischer S, Hallermann F, Eichelkraut T, et al. Plasmon enhanced upconversion luminescence near gold nanoparticles-simulation and analysis of the interactions. *Opt Express*, 2012, 20: 271–282
- 45 Derom S, Berthelot A, Pillonnet A, et al. Metal enhanced fluorescence in rare earth doped plasmonic core-shell nanoparticles. *Nanotechnology*, 2013, 24: 495704
- 46 Zhu J, Zhu K, Huang L Q. Using gold colloid nanoparticles to modulate the surface enhanced fluorescence of Rhodamine B. *Phys Lett A*, 2008, 372: 3283–3288
- 47 Zheng H R, Xu L M, Zhang Z L, et al. Fluorescence enhancement of acridine orange in a water solution by Au nanoparticles. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2010, 53: 1799–1804
- 48 Aslan K, Holley P, Geddes C D. Metal-enhanced fluorescence from silver nanoparticle-deposited polycarbonate substrates. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2846–2852
- 49 Dong J, Qu S X, Zhang Z L, et al. Surface enhanced fluorescence on three dimensional silver nanostructure substrate. *J Appl Phys*, 2012, 111: 093101
- 50 Sánchez-González A, Corni S, Mennucci B. Surface-enhanced fluorescence within a metal Nanoparticle array: The role of solvent and plasmon couplings. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 5450–5460
- 51 Li J, Wang Z Y, Gryczynski I, et al. Silver nanoparticle enhanced fluorescence in microtransponder-based immuno- and DNA hybridization assays. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398: 1993–2001

- 52 Xu S P, Cao Y X, Zhou J, et al. Plasmonic enhancement of fluorescence on silver nanoparticle films. *Nanotechnology*, 2011, 22: 275715–275722
- 53 Ming T, Zhao L, Yang Z, et al. Strong polarization dependence of plasmon-enhanced fluorescence on single gold nanorods. *Nano Lett*, 2009, 9: 3896–3903
- 54 Fu Y, Zhang J, Lakowicz J R, Plasmon enhanced fluorescence from single fluorophore end-linked to gold nanorods. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5540–5541
- 55 Yuan H F, Khatua S, Zijlstra P, et al. Thousand-fold enhancement of single-molecule fluorescence near a single gold nanorod. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 125: 1255–1259
- 56 Gabudean A M, Focsan M, Astilean S. Gold nanorods performing as dual-modal nanoprobe via metal-enhanced fluorescence (MEF) and surface-enhanced raman scattering (SERS). *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12240–12249
- 57 Hung Y J, Smolyaninov I I, Davis C C, et al. Fluorescence enhancement by surface gratings. *Opt Express*, 2006, 14: 10825–10830
- 58 Cui X Q, Tawa K, Hori H, et al. Tailored plasmonic gratings for enhanced fluorescence detection and microscopic imaging. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 546–553
- 59 Jiang Y, Wang H Y, Wang H, et al. Surface plasmon enhanced fluorescence of Dye molecules on metal grating films. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 12636–12642
- 60 Tsuneyasu M, Sasakawa C, Naruishi N, et al. Sensitive detection of interleukin-6 on a plasmonic chip by grating-coupled surface-plasmon-field-enhanced fluorescence imaging. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 06JL05
- 61 Brolo A G, Kwok S C, Moffitt M G, et al. Enhanced fluorescence from arrays of nanoholes in a gold film. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14936–14941
- 62 Guo P F, Wu S, Ren Q J, et al. Fluorescence enhancement by surface plasmon polaritons on metallic nanohole arrays. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 315–318
- 63 Zhang Z L, Zheng H R, Liu M C, et al. Surface enhanced fluorescence of Rh6G with gold nanohole arrays. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11: 9803–9807
- 64 Wong T I, Han S, Wu L, et al. High throughput and high yield nanofabrication of precisely designed gold nanohole arrays for fluorescence enhanced detection of biomarkers. *Lab Chip*, 2013, 13: 2405–2413
- 65 Wu L, Zhou X D, Bai P. Plasmonic metals for nanohole-array Surface plasmon field-enhanced fluorescence spectroscopy biosensing. *Plasmonics*, 2014, 9: 825–833
- 66 Kumar S A, Goel P, Singh D P, et al. Highly sensitive superhydrophobic Ag nanorods array substrates for surface enhanced fluorescence studies. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 023107
- 67 Kinkhabwala A, Yu Z F, Fan S H, et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenn. *Nat Photonics*, 2009, 3: 654–657
- 68 Murray W A, Suckling J R, Barnes W L. Overlayers on silver nanotriangles: field confinement and spectral position of localized surface plasmon resonances. *Nano Lett*, 2006, 6: 1772–1777
- 69 Fayyaz S, Tabatabaei M, Hou R, et al. Surface-enhanced fluorescence: Mapping individual hot spots in silica-protected 2D gold nanotriangle arrays. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11665–11670
- 70 Li Z, Guo Z, Ruan W, et al. Surface-enhanced fluorescent immunoassay on 2D silver nanotriangles array. *Spectrochim Acta A*, 2014, 124: 655–662
- 71 Qiu T, Jiang J, Zhang W J, et al. High-sensitivity and stable cellular fluorescence imaging by patterned silver nanocap arrays. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 2465–2470
- 72 Raether H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. New York: Springer-Verlag, 1988
- 73 Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, et al. Extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays. *Nature*, 1998, 391: 667–669
- 74 Stockman M I, Pandey L N, Muratov L S, et al. Giant fluctuations of local optical fields in fractal clusters. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2486–2486
- 75 Krachmalnicoff V, Castanié E, Wilde Y D, et al. Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 183901
- 76 Rubim J C, Gutz G R, Sala O. Surface enhanced Raman scattering (SERS) and fluorescence spectra from mixed copper(I)/pyridine/iodide complexes on a copper electrode. *Chem Phys Lett*, 1984, 111: 117–122
- 77 Zhang J, Fu Y, Liang D, et al. Enhanced fluorescence images for labeled cells on silver island films. *Langmuir*, 2008, 24: 12452–12457
- 78 Zhang Y X, Aslan K, Previte M J R, et al. Metal-enhanced fluorescence from copper substrates. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 173116
- 79 Drozdowicz-Tomsia K, Xie F, Goldys E M. Deposition of silver dendritic nanostructures on silicon for enhanced fluorescence. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 1562–1569

- 80 Ma N, Tang F, Wang X Y, et al. Tunable metal-enhanced fluorescence by stimuli-responsive polyelectrolyte interlayer films. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 587–592
- 81 Dong J, Zheng H R, Yan X Q, et al. Fabrication of flower-like silver nanostructure on the Al substrate for surface enhanced fluorescence. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 051112
- 82 Goldys E M, Drozdowicz-Tomsia K, Xie F, et al. Fluorescence amplification by electrochemically deposited silver nanowires with fractal architecture. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12117–12122
- 83 Dong J, Qu S X, Zheng H R, et al. Simultaneous SEF and SERRS from silver fractal-like nanostructure. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 191: 595–599
- 84 Dong J, Zheng H R, Li X Q, et al. Surface enhanced fluorescence from silver fractallike nanostructures decorated with silver nanoparticles. *Appl Opt*, 2011, 50: G123–G126
- 85 Link S, Wang Z L, El-Sayed M A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon Absorption on their composition. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3529–3533
- 86 Choi Y, Hong S, Liu L, et al. Galvanically replaced hollow Au–Ag nanospheres: Study of their surface plasmon resonance. *Langmuir*, 2012, 28: 6670–6676
- 87 Fu C C, Ossato G, Long M, et al. Bimetallic nanopetals for thousand-fold fluorescence enhancements. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 203101
- 88 Knight M W, King N S, Liu L, et al. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano*, 2014, 8: 834–840
- 89 Aslan K, Wu M, Lakowicz J R, et al. Fluorescent core-shell Ag@SiO₂ nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 1524–1525
- 90 Golberg K, Elbaz A, Zhang Y X, et al. Mixed-metal substrates for applications in metal-enhanced fluorescence. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6179–6185
- 91 Zhou Y, Zhang P. Simultaneous SERS and surface-enhanced fluorescence from dye-embedded metal core-shell nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 8791–8794
- 92 Ritchie G, Burstein E. Luminescence of dye molecules adsorbed at a Ag surface. *Phys Rev B*, 1981, 24: 4843–4836
- 93 Anger P, Bharadwaj P, Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 113002
- 94 Aroca R. Fluorescence enhancement from langmuir-blodgett monolayers on silver islande films. *Langmuir*, 1988, 4: 518–521
- 95 Sokolov K, Chumanov G, Cotton T W. Enhancement of molecular fluorescence near the surface of colloidal metal films. *Anal Chem*, 1998, 70: 3898–3905
- 96 Chhabra R, Sharma J, Wang H N, et al. Distance-dependence interaction between gold nanoparticles and fluorescent molecules with DNA as tunable spacer. *Nanotechnology*, 2009, 20: 485201
- 97 Tarcha P J, Desaja-Gonzalez J, Rodríguez-Llorente S, et al. Surface-enhanced fluorescence on SiO₂-coated silver island films. *Appl Spectr*, 1999, 53: 43–48
- 98 Guo S H, Britti D G, Heetderks J J, et al. Spacer layer effect in fluorescence enhancement from silver nanowires over a silver film: Switching of optimum polarization. *Nano Lett*, 2009, 9: 2666–2670
- 99 Gandra N, Portz C, Tian L M, et al. Probing distance-dependent plasmon-enhanced near-infrared fluorescence using polyelectrolyte multilayers as dielectric spacers. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53: 866–870
- 100 Murakami T, Arima Y, Toda M, et al. Effect of dielectric spacer thickness on signal intensity of surface plasmon field-enhanced fluorescence spectroscopy. *Anal Biochem*, 2012, 421: 632–639
- 101 Sun M T, Zhang Z L, Zheng H R, et al. *In-situ* plasmon-driven chemical reactions revealed by high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy. *Sci Rep*, 2012, 2: 647
- 102 Kuhn S, Hakanson U, Rogobete L, et al. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 017402
- 103 Bek A, Jansen R, Ringler M, et al. Fluorescence enhancement in hot spots of AFM-designed gold nanoparticle sandwiches. *Nano Lett*, 2008, 8: 485–490
- 104 Guerrero A R, Aroca R F. Surface enhanced fluorescence with shell-isolated nanoparticles(SHINEF). *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50: 665–668
- 105 Zhang J, Fu Y, Mei Y P, et al. Fluorescent metal nanoshell probe to detect single miRNA in lung cancer cell. *Anal Chem*, 2010, 82: 4464–4471
- 106 Ayala-Orozco C, Liu J G, Knight M W, et al. Fluorescence enhancement of molecules inside a gold nanomatryoshka. *Nano Lett*, 2014, 14: 2926–2933
- 107 Yi M F, Zhang D G, Wen X L, et al. Fluorescence enhancement caused by plasmonics coupling between silver nano-cubes and silver film. *Plasmonics*, 2011, 6: 213–217

- 108 Zhang Y X, Dragan A, Geddes C D. Wavelength dependence of metal-enhanced fluorescence. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12095–12100
- 109 Reineck P, Gomez D, Ng S H, et al. Distance and wavelength dependent quenching of molecular fluorescence by Au@SiO₂ CoreShell nanoparticles. *ACS Nano*, 2013, 7: 6636–6648
- 110 Bujak Ł, Olejnik M, Brotosudarmo T H P, et al. Polarization control of metal-enhanced fluorescence in hybrid assemblies of photosynthetic complexes and gold nanorods. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 9015–9022

Controlling on the luminescence property of RE ionic and molecular optical centers with nanostructure system

ZHENG HaiRong, DONG Jun, HE EnJie & ZHANG ZhengLong

School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

Luminescence control and sensitivity increase have attracted widespread attention in luminescence materials and spectroscopy research, which has included investigations on the fundamental mechanisms and potential applications of organic and rare-earth-doped luminescent materials. Along with conventional theory and technique development, surface plasmons and enhanced “hot spots” produced by metal nanostructures provide promising opportunities for luminescence control and intensity enhancement. In the current review, the methods traditionally employed for luminescence control are reviewed, and surface-enhanced luminescence introduced by metal nanostructures is discussed intensively for both organic molecules and rare-earth-doped nanomaterials. It is expected that more systematic and comprehensive exploration on the basic mechanism and techniques can be conducted, and some creative thoughts and methods for efficient luminescence control are suggested.

nanostructure, surface plasmon polariton, luminescent centers, luminescence emission, luminescence control

doi: 10.1360/N972014-01112