

文章编号 1672-6634(2022)01-0070-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2021060018

# 银纳米立方体/PE/金膜三明治 结构增强荧光的性能研究

周子昂,孙铭明,王 强

(首都师范大学 化学系、初等教育学院,北京 100048)

**摘 要** 构建了银纳米立方体/PE/金膜三明治结构用于拉曼检测,由于这种结构的场增强特性,一般认为它用于荧光增强也能有较好的性能,在实际测试中发现两者并不完全相同,主要是由于物质分子与纳米颗粒靠近时有荧光猝灭现象。为了尽可能消除荧光猝灭现象,探究场增强基底最强荧光增强能力,更改了中间层的厚度和物质分子在中间层的位置,获得最强荧光增强光谱。这种能够使荧光增强的结构对研究下一代纳米光子学器件在荧光检测上的应用有启示意义;同时,也为开发具有更强大检测功能的拉曼-荧光双检测器提供可参照的模板。

**关键词** 纳米银粒子-金膜耦合结构;荧光检测;金属荧光增强

**中图分类号** O611.5

**文献标识码** A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



## Performance Study of Silver Nanocube/PE/Gold Film Sandwich Structure for Fluorescence Enhancement

ZHOU Ziang, SUN Mingming, WANG Qiang

(Department of Chemistry, College of Elementary Education, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

**Abstract** A silver nanocube/PE/gold film sandwich structure for Raman detection was constructed, and due to the field enhancement properties of this structure, it is generally believed that it can also have good performance for fluorescence enhancement, which we found in the actual test is true, mainly due to the fluorescence quenching phenomenon when the substance molecules are close to the nanoparticles. In order to eliminate the fluorescence quenching phenomenon as much as possible and explore the strongest fluorescence enhancement ability of the field-enhanced substrate, we changed the thickness of the intermediate layer and the position of the substance molecules in the intermediate layer to obtain the strongest fluorescence enhancement spectrum. This structure that enables fluorescence enhancement is enlightening for the study of next-generation nanophotonics devices for fluorescence detection; it also provides a referenceable template for the development of Raman-fluorescence dual-testing equipment with more powerful detection capabilities.

**Key words** film-coupled silver nanopolyhedrons structures; fluorescence detecting; metal fluorescence enhancement

收稿日期:2021-06-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21471103)资助

通讯作者:王强,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:无机纳米材料,E-mail:qwchem@gmail.com。

## 0 引言

近年来,纳米光子学相关领域发展迅速,研究者主要目标集中于开发有实际应用能力的下一代光学器件。中科院李家方研究员认为下一代光学器件需要满足更小体积、更高集成度、更快的响应速度和更低的能耗等条件<sup>[1]</sup>。这种投入实际应用的器件还应该满足制作成本低的特点。发展和利用等离子体光学结构的器件来获得远超当前光学器件的性能,最终实现下一代光学器件的制备是目前主流的研究方案。Drexhage 在 1974 年发现贵金属表面的分子产生的荧光能得到增强<sup>[2]</sup>证实了金属荧光增强的存在。二十世纪八十年代以来,纳米技术迎来非常大的发展,使用金属纳米颗粒(主要是金、银和铜)来构建电磁增强基底。其中由于不同的材料,不同的形貌导致增强能力有较大差异<sup>[3-6]</sup>。这是由于金属存在大量的自由电子,自由电子聚集形成的气团就是等离子体,这些自由电子的振动频率与入射光的频率一致时会产生等离激元共振,这种共振形成的电磁场远远强于材料自身的电磁场。对纳米颗粒而言,自由电子由于避雷针效应更多的集中在边角处,因此具有尖锐边角形貌的纳米颗粒能产生更强的等离激元共振,边角处的电磁场也远远强于纳米颗粒自身其他区域,这种现象被叫做局域等离激元(Localized Surface Plasmon; LSP)<sup>[7]</sup>。对金属薄膜而言,等离激元共振形成的电磁场主要在金属膜内部传播,金属膜垂直方向上 20 纳米内也有来自金属膜的电磁场,这种现象被叫做表面等离激元(Surface plasmon Polariton; SPP)<sup>[8]</sup>。

从增强的机理看,无论是局域等离激元 LSP 还是表面等离激元 SPP,本质上都是等离子体的振动与外加磁场的振动频率一致产生的共振,如果再加入一个外加磁场或等离子体的振动那么电磁场就能得到进一步的加强。因此,将局域等离激元 LSP 和表面等离激元 SPP 组合,物质分子既能得到 LSP 共振产生的增强又能得到 SPP 共振产生的增强就能实现进一步的荧光增强。从器件的组装上看,就是将纳米颗粒沉积在金属膜上,物质分子介于纳米颗粒与金属膜的中间层中。我们通过组装表面等离子体耦合结构来获得拥有自然界所不具备的超常电磁场增强效应的复合材料并据此制造出高灵敏的传感器,核心是纳米颗粒/中间层/金属膜三明治结构。中间层为聚合物介电层,由聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)与聚苯乙烯磺酸钠(PSS)组成。

我们课题组已经对上述三明治结构在拉曼增强领域的性能做出报道,该基底实现了拉曼检测极低的检出限和良好的重复性。虽然拉曼增强和荧光增强都是由电磁场增强引起的,但表面等离激元增强荧光的基底却要在增强拉曼基底的基础上做出改变,这是由于荧光的产生和拉曼光谱的产生有所区别:荧光的产生是由于物质分子中的基态电子吸收能量后从激发态重新回到基态释放出能量,能量以光的形式释放就是荧光。荧光光谱的强度与物质分子吸收的光子数量有关,而纳米颗粒边角处增强的电磁场能够提高基态电子的激发效率,荧光光谱强度也就提高了。然而不同于拉曼光谱,纳米颗粒与物质分子相隔较近时(一般认为小于 1 nm),由于物质分子的非辐射能量会直接转移给纳米颗粒导致荧光猝灭<sup>[9-11]</sup>,当大部分物质分子都与纳米颗粒相隔较近导致基底检测出来的荧光减弱而非增强<sup>[12-14]</sup>。荧光光谱除了强度以外,荧光的波长、寿命和偏振也是重要的特征参数<sup>[15, 16]</sup>。凭借着这些特征参数,研究者可以了解物质分子的结构和物质相互作用动力学过程。例如在催化剂的荧光检测中强度表示的是电子与空穴的复合率,荧光强度低则表明电子与空穴易分离,催化性能一般比较优异<sup>[17]</sup>。因而使用荧光分析法研究者们研究物质分子结构及其中各分子间相互作用动力学过程不可或缺的手段。

荧光增强基底可以直接在目前荧光的化学或生物传感器的应用领域使用,诸如纳米催化材料、物质定性和定量分析等领域<sup>[18-20]</sup>。而凭借着等离激元结构增强荧光的基底(传感器)具有更高的灵敏度、更好的选择性和更低的检出限,在一些复杂的进口产品、海产品和污水厂体系中做极微量的违禁添加剂和毒品的检测可以发挥出它的优势<sup>[21-25]</sup>。随着研究者们发现和制造了不少越来越强的检测能力的荧光增强基底,比如蝴蝶结形纳米天线基底荧光能力最强达到 1340 倍<sup>[12]</sup>,因此使用荧光增强基底进行单分子检测成为研究者们进一步拓展荧光分析法的目标<sup>[26-32]</sup>。表面等离子体激元增强荧光提高荧光强度与荧光稳定性从而提高信噪比,这样就可以避免背景信号淹没单分子的荧光信号<sup>[33-37]</sup>。本研究成功制备了尺寸均匀的银纳米立方体,

构建了银纳米立方体/PE/金膜三明治结构并将其用于拉曼检测,为了尽可能消除荧光猝灭、探究场增强基底最强荧光增强能力,通过改变物质分子与纳米颗粒和金膜之间的位置获得具有潜在应用前景的最强荧光增强光谱。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硫化钠( $\text{NaHS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 68%~72%; Macklin)、盐酸( $\text{HCl}$  36.0%~38.0%; Macklin)、乙二醇(ethylene glycol(EG), Macklin)、聚乙烯吡咯烷酮(poly(vinylpyrrolidone) (PVP),  $M_r\approx 58000$ , Macklin)、三氟乙酸银( $\geq 98\%$ , Macklin)、氯化钠( $\text{NaCl}$ , Macklin)、去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ )、无水乙醇(北京化工厂)、丙酮(北京化工厂)、聚烯丙基胺盐酸盐(poly(allylamine) hydrochloride (PAH),  $M_w = 70$  ku; Sigma Aldrich)、聚苯乙烯磺酸钠(polystyrene sulfonate(PSS),  $M_w = 70$  ku; Sigma Aldrich)、罗丹明 6G(Rhodamine 6G(R6G),  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ , 99%; Macklin)。

紫外可见分光光度仪(Lambda 750S 光谱仪(SHIMADZU));净化工作台;激光共聚焦拉曼光谱仪(HR800, Horiba Jobin Yvon);MSP-620 全自动磁控溅射设备;日立 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜和日立 H-7650 透射电子显微镜。

### 1.2 纳米银立方体的合成

取乙二醇(5 mL)与鹅卵石磁子(10 mm),加入圆底烧瓶(100 mL)中,将圆底烧瓶放置到 150 °C 油浴皿中,待硅油温度再次回升至 150 °C,加入硫化钠(75  $\mu\text{L}$ , 3 mmol/L, EG 为溶剂),2 min 后,加入盐酸(0.5 mL, 3 mmol/L, EG 为溶剂),随后立即加入 PVP(1.25 mL, 20  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , EG 为溶剂),2 min 后,快速向圆底烧瓶中注入三氟乙酸银(0.4 mL, 282 mmol/L, EG 为溶剂),盖上玻璃盖。反应结束后,所有样品用丙酮、水依次离心洗净,储存前使用紫外吸收光谱统一银溶胶的浓度,方便取用。

### 1.3 金膜的沉积和聚合物膜的沉积

金膜的沉积:通过磁控溅射技术(MSP-620 全自动磁控溅射)在玻璃片(1 cm $\times$ 1 cm)上依次溅射铬(5 nm)和金(50 nm)。

聚合物膜的沉积:聚合物的溶剂为 1 mol/L 的 NaCl 溶液,由于检测分子(本文中为 R6G 和 CV)浓度均小于  $10^{-6}$  mol/L,因此可以直接添加进 NaCl(1 mol/L)溶液中与聚合物一起沉降。将已经完成金膜沉积和聚合物膜沉积的基底放入四分格培养皿(直径为 35 mm)中,把 PAH 溶液(3 mmol/L)用移液枪注入四分格中,30 min 后用移液枪将溶液吸出,再注入超纯水,1 min 后更换为 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 30 s,同样移液枪吸出之后注入 PSS 溶液(3 mmol/L)浸泡 30 min,然后重复上述的操作铺设更多层 PAH 与 PSS。铺设结束后,形成不同层数 PE 层的 PAH-(PSS- PAH) $_n$ -金膜基底。直接用氮气干燥,放置备用。

纳米银立方体的沉积:将已经完成金膜沉积和聚合物膜沉积的基底放入四分格培养皿(直径为 35 mm)中,滴入 45  $\mu\text{L}$  银溶胶后,再滴入不同量(0  $\mu\text{L}$  至 45  $\mu\text{L}$ )的乙醇。此过程在净化工作台完成,应避免外界干扰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成讨论

图 1(a)中的纳米银立方体的紫外可见光谱图能很好表示出其各项物理特征。分别位于 347、386 和 456 nm 处的峰是纳米颗粒的等离激元共振(LSPR)峰,其中 347 nm 和 386 nm 处的峰不随粒径增加而移动。最强吸收峰(456 nm)的位置表示检测的纳米银颗粒的平均粒径,当峰的最大值位于 456 nm 表示平均粒径为 50 nm(图 1(b))。银溶胶的半高峰宽为 100 nm,表明银溶胶中的纳米银立方体具有良好的均一性。

在合成了纳米银立方体后需要将其沉积在固体基材表面,为了获得更稳定的荧光光谱,沉积的纳米银立

方体分布的应该是均匀的。我们采用之前已经报道的通过添加乙醇来获得均匀的纳米颗粒沉积形貌的滴落涂布法<sup>[38]</sup>,该方法已经证实实现了拉曼增强基底的点到点的重复性和样到样的重现性,因此也能保证制备出的荧光增强基底实现点到点的重复性和样到样的重现性。

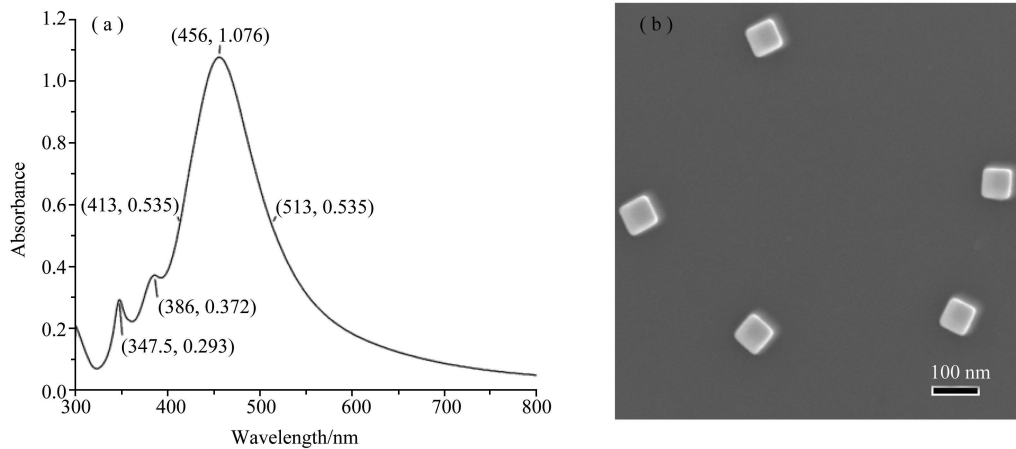


图 1 纳米银立方体的紫外可见光谱(a)和纳米银立方体 SEM 图像(b)

## 2.2 性能分析

一般认为荧光分子距金膜表面 20 nm 以内或者距纳米颗粒 5 nm 以内会出现荧光猝灭效应。而三明治结构的电磁场分布与强度也与 PE 层的厚度有关,而且据理论计算发现,8 nm 时电磁场最强。这表明要得到一个高效的荧光增强的基底则必须铺设均匀且合适厚度的 PE 层,为了得到最佳荧光增强的基底和探究影响荧光增强的因素,以便为下一步发展新型基底提供理论依据和指导,我们设计了以下几个实验。

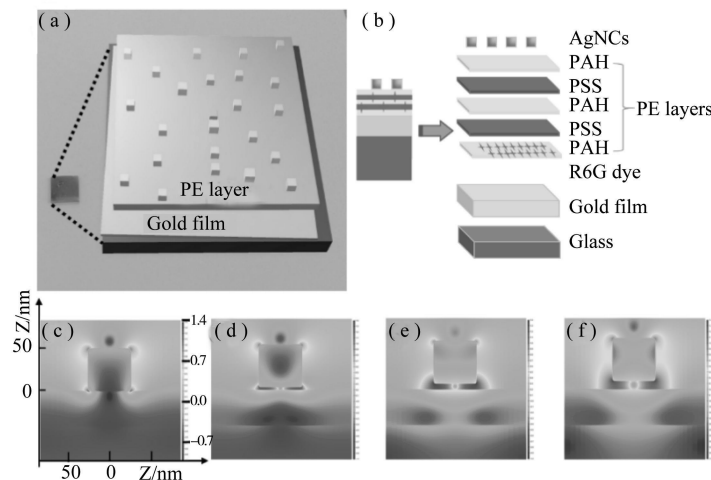


图 2 乙醇改良的三明治基底示意图(a);三明治基底各部分示意图(b);具有不同厚度(0 nm,4 nm,8 nm,12 nm)PE 层的三明治结构电场分布(c)~(f)

如图 2(a),(b)基底结构与拉曼基底一致,PE 层可以通过不同层数的铺设来控制荧光分子与金膜表面的平均距离。而根据理论计算发现 PE 层厚度为 8 nm 时电磁场强度最强,厚度再增加时,电磁场强度减弱(图 2(c)~(f))。根据 J.J.Mock 的实验确认,一层 PAH 或 PSS 的厚度是 2 nm,层层叠加来控制 PE 层的厚度(图 3(a)~(e),0 层,1 层,3 层,5 层和 7 层),通过添加合适浓度的 R6G 使得不同 PE 层数的基底拥有相同数目的 R6G 分子。即向 1 层基底的 PE 溶液中加入一个单位的 R6G,向 3 层基底的 PE 溶液中加入 1/3 个单位的 R6G,以此类推。对直接吸附在纳米银立方体表面的 R6G 分子使用与单层 PE 层相同的浓度,由于纳米银立方体的吸附作用,直接吸附在纳米银立方体表面的 R6G 分子必然要比自然沉降的要多。这里之所以没有将 R6G 直接铺在 PE 层上,是由于 PAH 分子带正电,PSS 分子带负电,而 R6G 分子带正电,因此如果直接铺在 PE 层上,那么铺在 PSS 层上的 R6G 分子将远远超过铺在 PAH 层上的。如果使用这种铺设

方法,那么只能将 PAH 和 PSS 作为一个单元,这样就只能对 0、4、8 和 16 nm 等的中间层厚度进行探究,有可能错过最佳荧光增强厚度。

荧光强度表示为

$$i_F(t) = k_r^S [^1A^*] = k_r^S [^1A^*]_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_s} \right\},$$

其中  $i_F(t)$  表示  $t$  时刻的荧光强度,  $[^1A^*]$  表示  $t$  时刻激发态电子浓度,  $[^1A^*]_0$  表示初始时刻激发态电子浓度,  $\tau_s$  表示激发态电子寿命,  $k_r^S$  表示激发态电子从第一激发态衰减到基态的辐射衰减速率常数。荧光强度也被定义为单位时间内单位体积下的光子数,也就是说检测仪器获得的荧光强度  $I_F(t)$  是  $i_F(t)$  的一部分,但由于正比于  $i_F(t)$ ,所以荧光强度值是相对的,不同基底的比较需要严格限制检测的各项条件保持一致,但是可以通过计算荧光增强因子来比较不同基底之间的增强效果。荧光增强因子等于荧光强度之间的比值。一般而言,选取一个基底上有等离激元结构的荧光光谱和没有等离激元结构的荧光光谱进行比较,得出荧光增强因子是比较准确的,也适合将其拿出来同其他基底进行比较。然而本文中的基底由于金膜是磁控溅射上去的,完全覆盖在玻璃基底的表面,金膜可以完全隔绝玻璃对荧光的影响,而直接使用玻璃基底导致荧光受到干扰,因此无法使用有三明治结构的等离激元基底的荧光光谱和没有三明治结构的等离激元基底的荧光光谱进行比较来得出增强因子的方法。这一点与拉曼不同,拉曼可以通过使用固体的物质分子粉末来作为普通基底,而荧光则由于无法计算有效分子数而无法使用这种方法。由于在之前的拉曼增强性能研究中已经证明了该基底出色的电磁场增强能力,因此我们不比较其增强因子大小,而是通过严格控制检测条件的一致性来直接比较基底不同结构之间的荧光强度,以此来判断出最佳结构。

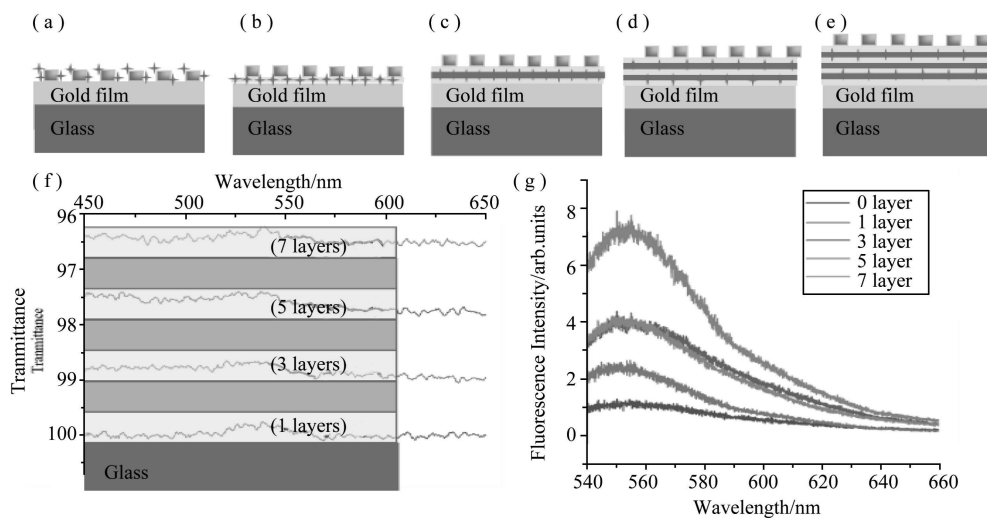
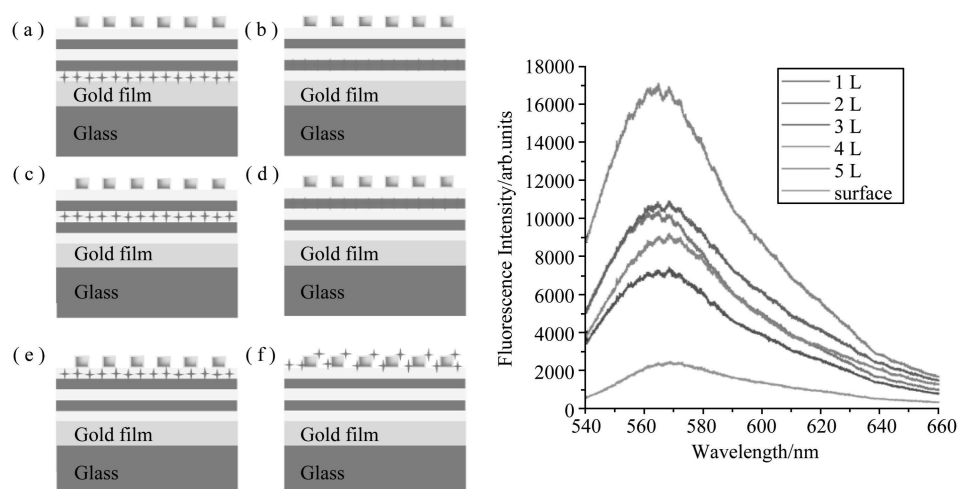


图3 R6G分子直接吸附在纳米银立方体表面(a);R6G均匀的分布在三层(b);五层(c);七层(d)和九层(e) PE层中的示意图, R6G均匀的分布在单层,三层,五层和七层 PE层中的紫外透射光谱(f);不同 PE层数的三明治基底对 R6G( $10^{-7}$  M)的荧光增强(g)

为了确认中间层厚度均匀和不同基底 R6G 分子数相等,用玻璃代替金膜作为底板,铺设 PE 层和 R6G 与四个基底(图 3(b)~(e))的方法相同。然后使用紫外-可见分光光度计进行透光性测试(图 3(f)),发现透光性随 PE 层数的增加等量变化,同时 540 nm 处的 R6G 特征峰高度相同,证明铺设的 PE 层厚度均匀的同时 R6G 数目大致相等。对基底进行最低浓度的荧光测试(图 3(g)),一方面这样能够有效判断荧光增强基底的检出限,另一方面这样能够尽可能的减少由于分子数过多导致的实验误差,具体来说就是,由于一部分分子参与非辐射能量转移,然而由于分子数过多,因此参与非辐射能量转移的分子数量会发生饱和,造成不能准确判断不同基底的实际荧光增强能力,同时将浓度控制在  $10^{-4}$  mol/L 以下也可以避免分子之间距离过产生近的非辐射能量转移。在调低物质分子 R6G 浓度( $10^{-7}$  mol/L)后检测发现拥有 5 层 PE 层的基底拥有

最强的荧光。这证明纳米银立方体和金膜在中间层为 10 nm 时能够提供最大的荧光增强。我们看到无 PE 层的 R6G 分子即使分子数目多,但荧光增强最弱,这是由于耦合电场最弱和荧光猝灭盖过荧光增强导致的。



注:第一层(a);第二层(b);第三层(c);第四层(d);第五层(e)和吸附在纳米银立方体表面(f);不同 R6G 位置的三明治基底对 R6G( $10^{-4}$  mol/L)的荧光增强(g)。

图 4 5 层 PE 层三明治基底中 R6G 位于不同位置的示意图

与拉曼增强不同,荧光猝灭效应是构建荧光增强基底无法回避的问题,从图 3(g)中看到单层的 PE 层已经有一定程度的荧光增强能力了,其中有一部分 R6G 分子由于非辐射能量转移导致了荧光强度不大,如果在这层 PE 层上下各插入几层 PE 层,这样就能够减少与金属发生非辐射能量转移的 R6G 分子,从而得到进一步的荧光增强。从已发表的文章我们知道,单独的纳米银颗粒大约在 5 nm 左右有最强荧光,而单独的银膜大约在 10 nm 左右有最强荧光。其中最有价值的信息就是可以在合适的位置上获得最强荧光。因此我们设计了一个实验:选取荧光增强效应最强的 5 层 PE 层(Ag NCs-PAH-PSS-PAH-PSS-PAH-Au film)基底作为研究对象,最靠近金膜的 PE 层为第一层(1 L),往上一层为第二层(2 L),依次排序,将 R6G 分子放在不同的 PE(PAH 或 PSS)层中(图 4(a)~(e))、R6G 分子先与纳米银立方体混合吸附后沉积在 PE 层上(图 4(f)),并检测这六个基底的荧光增强性能。研究发现 R6G 分子分布在距离金膜三层 PE 层和距离纳米银立方体一层 PE 层的位置能得到最大的荧光增强(图 4(g))。也就是说向下距离金膜 7 nm,向上距离纳米银立方体 3 nm 处能得到最大的荧光增强。这种通过更加精细化的构建荧光增强基底的方法能够给研究者们优化基底提供思路,同时为发展性能优异均衡的拉曼-荧光双检测器提供指导。

### 3 结论与展望

利用纳米银立方体/PE/金膜三明治结构基底中中间层厚度可调控的特点,我们测试分析了纳米银立方体和金膜不同间距对荧光增强的影响,以及更加精准的控制物质分子所处的位置并了解了最强荧光增强基底的构建方式。具体来说,由于使用的是层层铺设的 PE 层,通过对 PE 层中 R6G 分子位置的调整,探索出了将物质分子放置在第四层将能够提供最强荧光。将该基底应用在荧光检测前,对不同中间层厚度的该基底进行了理论计算发现,中间层厚度为 8 nm 时,能提供最大的场增强。据此改变目标分子在中间层的位置,先将其充满中间层,并改变中间层的层数来实现对中间层厚度的控制,发现中间层厚度为 10 nm 时能够实现最大的荧光增强。然后从实验中的现象出发,结合 PE 层层层铺设的特点,将目标分子仅放置在一层 PE 层中并改变它的位置,最终发现位于距离纳米银立方体 3 nm,距离金膜 7 nm 处能够带来最强的荧光增强性能。这些实验表明,通过改变基底组装顺序就能构建进一步增强荧光的检测器。这种检测器由于具有很好的点到点的重复性和样到样的重复性,进行定性检测之外也可通过标准曲线法实现定量检测。

## 参 考 文 献

- [1] 李志远, 李家方. 金属纳米结构表面等离子体共振的调控和利用[J]. 科学通报, 2011, 56(32): 2631-2661.
- [2] DREXHAGE K H. Question of energy-transfer in spectral sensitization of silver bromide - reinterpretation [J]. *Photogr Sci Eng*, 1974, 18(6): 627-628.
- [3] KHLEBTSOV B N, KHANADEEV V A, PANFILOVA E V, et al. Gold nanoisland films as reproducible SERS substrates for highly sensitive detection of fungicides [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(12): 6518-6529.
- [4] LI C, LIU A, ZHANG C, et al. Ag gyruis-nanostructure supported on graphene/Au film with nanometer gap for ideal surface enhanced Raman scattering [J]. *Opt Express*, 2017, 25(17): 20631-20641.
- [5] LU Y, LU D, YOU R, et al. Diazotization-coupling reaction-based determination of tyrosine in urine using ag nanocubes by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2018, 8(6): 400-406.
- [6] SHIOI M, LODEWIJKS K, LAGAE L, et al. Tuning plasmonic interaction between gold nanorings and a gold film for surface enhanced Raman scattering [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(16): 163106.
- [7] KELLY K L, CORONADO E, ZHAO L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [8] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics [J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [9] GEDDES C D, LAKOWICZ J R. Metal-enhanced fluorescence [J]. *J Fluoresc*, 2002, 12(2): 121-129.
- [10] YARAKI M T, REZAEI S D, TAN Y N. Simulation guided design of silver nanostructures for plasmon-enhanced fluorescence, singlet oxygen generation and SERS applications [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(10): 5673-5687.
- [11] YARAKI M T, TAN Y N. Metal nanoparticles-enhanced biosensors: synthesis, design and applications in fluorescence enhancement and surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chem-Asian J*, 2020, 15(20): 3180-3208.
- [12] KINKHABWALA A, YU Z F, FAN S H, et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna [J]. *Nat Photonics*, 2009, 3(11): 654-657.
- [13] FU Y, ZHANG J, LAKOWICZ J R. Metal-enhanced fluorescence of single green fluorescent protein (GFP) [J]. *Biochem Bioph Res Co*, 2008, 376(4): 712-717.
- [14] FU Y, ZHANG J, LAKOWICZ J R. Reduced blinking and long-lasting fluorescence of single fluorophores coupling to silver nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3429-3433.
- [15] JUNG D W, KIM J M, YUN H J, et al. Understanding metal-enhanced fluorescence and structural properties in Au@Ag core-shell nanocubes [J]. *Rsc Adv*, 2019, 9(50): 29232-29237.
- [16] SELIVERSTOVA E, IBRAYEV N, OMAROVA G, et al. Competitive influence of the plasmon effect and energy transfer between chromophores and Ag nanoparticles on the fluorescent properties of indopolycarboyanine dyes [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 235(2): 118000.
- [17] LI P S, ZHOU Z, WANG Q, et al. Visible-light-driven nitrogen fixation catalyzed by Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br nanostructures; enhanced performance by oxygen vacancies [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(28): 12430-12439.
- [18] LAKOWICZ J R, MALICKA J, DAURIA S, et al. Release of the self-quenching of fluorescence near silver metallic surfaces [J]. *Anal Biochem*, 2003, 320(1): 13-20.
- [19] WANG J, ZOU L, XU J, et al. Molecularly imprinted fluoroprobes doped with Ag nanoparticles for highly selective detection of oxytetracycline in real samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1161: 338326.
- [20] YUN C, ZHANG C, MIAO X, et al. Effective enhancement on mid-infrared fluorescence emission of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped tellurite glass introduced Ag nanoparticles [J]. *Optical Materials*, 2021, 115(8): 111025.
- [21] ANDO J, FUJITA K, SMITH N I, et al. Dynamic SERS imaging of cellular transport pathways with endocytosed gold nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(12): 5344-5348.
- [22] WANG J P, YANG L, LIU B H, et al. Inkjet-printed silver nanoparticle paper detects airborne species from crystalline explosives and their ultratrace residues in open environment [J]. *Anal Chem*, 2014, 86(7): 3338-3345.
- [23] LI J-J, CHEN X-H, WENG G-J, et al. A highly specific and sensitive fluorescence quenching probe for carcinoembryonic antigen detection based on tetrapod Au nanostars with Ag coating [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101373.
- [24] CHOI J-H, CHOI J-W. Metal-enhanced fluorescence by bifunctional au nanoparticles for highly sensitive and simple detection of proteo-

- lytic enzyme [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(10): 7100-7107.
- [25] PANG J, XIE R, CHUA S, et al. Preparation of fluorescent bimetallic silver/copper nanoparticles and their utility of dual-mode fluorimetric and colorimetric probe for  $Hg^{2+}$  [J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 261: 120035.
- [26] FU Y, ZHANG J, LAKOWICZ J R. Photophysical behaviors of single fluorophores localized on zinc oxide nanostructures [J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(9): 12100-12112.
- [27] FU Y, ZHANG J, LAKOWICZ J R. Large enhancement of single molecule fluorescence by coupling to hollow silver nanoshells [J]. *Chem Commun*, 2012, 48(78): 9726-9728.
- [28] GU Y, HUANG L N, MARTIN O J F, et al. Resonance fluorescence of single molecules assisted by a plasmonic structure [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(19): 1-2.
- [29] LEE H, RHEE W J, MOON G, et al. Plasmon-enhanced fluorescence correlation spectroscopy for super-localized detection of nanoscale subcellular dynamics [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2021, 184: 113219.
- [30] KLUGHAMMER N, DEKKER C. Palladium zero-mode waveguides for optical single-molecule detection with nanopores [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(18):1-6.
- [31] THI TRAN N H, PHUNG V-D, THI TA H K, et al. Ultrasensitive biosensors based on waveguide-coupled long-range surface plasmon resonance (WC-LRSPR) for enhanced fluorescence spectroscopy [J]. *RSC Adv*, 2021, 11(36): 22450-22460.
- [32] FU S, ZHANG T, JIANG H, et al. DNA nanotechnology enhanced single-molecule biosensing and imaging [J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 140: 116267.
- [33] AKBAY N, LAKOWICZ J R, RAY K. Distance-dependent metal-enhanced intrinsic fluorescence of proteins using polyelectrolyte layer-by-layer assembly and aluminum nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(19): 10766-10773.
- [34] CHOUDHURY S D, RAY K, LAKOWICZ J R. Silver Nanostructures for fluorescence correlation spectroscopy: reduced volumes and increased signal intensities [J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(19): 2915-2919.
- [35] LI X, EADARA S, JEON S, et al. Combined single-molecule fluorescence in situ hybridization and immunohistochemistry analysis in intact murine dorsal root ganglia and sciatic nerve [J]. *STAR protocols*, 2021, 2(2): 100555.
- [36] KOTNALA A, DING H, ZHENG Y. Enhancing single-molecule fluorescence spectroscopy with simple and robust hybrid nanoapertures [J]. *Acs Photonics*, 2021, 8(6): 1673-1682.
- [37] EMERSON N T, YANG H. Reproducibly measuring plasmon-enhanced fluorescence in bulk solution across a 20-fold range of optical densities [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(22): 8045-8053.
- [38] ZHOU Z, ZHU Y, LI P, et al. Surface-enhanced raman scattering quantitative analysis of ethanol drop-coating silver nanocubes on gold film [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2021, 21(9): 4715-4725.