

基于共聚焦显微拉曼荧光光谱仪的时间分辨超快荧光光谱测量系统

唐嘉岐¹, 乔中华¹, 李一鸣¹, 李洁¹, 杨博¹, 刘芳^{1,2,3*}

- (1. 南开大学 物理科学学院, 天津 300071; 2. 南开大学 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300071; 3. 南开大学 超快电子显微镜实验室, 天津 300071)

摘要: 为了同时实现高时空尺度分辨的材料超快动力学表征, 该文自主设计并搭建了一套基于共聚焦显微拉曼荧光光谱仪的皮秒时间分辨超快荧光光谱测量系统, 集成飞秒激光激发源、共聚焦显微拉曼光谱模块及时间相关单光子计数探测模块, 通过光路耦合与信号同步采集, 实现了亚微米空间分辨的拉曼光谱与成像、光致发光光谱与成像以及皮秒级时间分辨的荧光寿命测量。实验结果表明, 该系统可获得皮秒量级的载流子复合动力学信息, 同时支持拉曼与荧光的多模式扫描成像, 成功构建了“空间-时间-光谱”三位一体的表征平台, 为各类先进光电材料与器件的创新设计及性能优化, 提供了关键理论支撑与实验范式。

关键词: 时间分辨荧光; 拉曼光谱; 共聚焦显微; 光谱仪设计

中图分类号: O657.3; TH744 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)06-0001-07

Time-resolved Ultrafast Fluorescence Spectroscopy System Based on a Confocal Micro-Raman Fluorescence Spectrometer

TANG Jia-qi¹, QIAO Zhong-hua¹, LI Yi-ming¹, LI Jie¹, YANG Bo¹, LIU Fang^{1,2,3*}

- (1. School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China; 3. Ultrafast Electron Microscopy Laboratory, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: To achieve high spatiotemporal resolution characterization of ultrafast material dynamics, a self-designed picosecond time-resolved ultrafast fluorescence spectroscopy system was constructed based on a confocal micro-Raman spectrometer. The system integrated a femtosecond laser excitation source, a confocal Raman spectroscopy module, and a time-correlated single-photon counting detection module. Through optical coupling and synchronized signal acquisition, it enabled submicron spatially resolved Raman spectroscopy and imaging, photoluminescence spectroscopy and imaging, and picosecond time-resolved fluorescence lifetime measurements. Experimental results demonstrated that the system could obtain carrier recombination dynamics on the picosecond scale. It also supported multimodal scanning imaging combining Raman and fluorescence measurements. This established a three-dimensional “space-time-spectrum” characterization platform. The system provides key theoretical support and an experimental paradigm for the innovative design and performance optimization of various advanced optoelectronic materials and devices.

Key words: time-resolved fluorescence; Raman spectroscopy; confocal microscopy; spectrometer design

近年来, 拉曼光谱作为一种可提供材料丰富分子指纹信息的无损分析技术, 已在材料科学、化学分析、生物医学等领域得到广泛应用^[1]。传统拉曼光谱仪虽具备较高的空间分辨率与光谱分辨能力, 但其时间分辨率通常局限于毫秒至秒量级, 难以实时捕捉光激发条件下材料的瞬态响应及载流子超快动力学过程。随着超快激光技术与单光子探测技术的突破性进展, 时间分辨光谱学已逐渐成为揭示光生物物理过程、光化学反应机理以及光电材料中超快载流子动力学的关键研究方法^[2]。

收稿日期: 2026-02-14; 修回日期: 2026-03-31

基金项目: 南开大学2025年科研仪器实验技术研发项目(25NKSYS05)

*通讯作者: 刘芳, 博士, 实验师, 研究方向: 超快光谱和超快电子显微镜学, E-mail: 9920200077@nankai.edu.cn

自 21 世纪以来,国内外研究逐渐将拉曼光谱技术的应用重点从静态结构分析扩展至动态过程探测,并相继发展了超快时间分辨系统与多维集成化光谱平台。例如,2011 年 Van Duyne 课题组将表面增强拉曼散射(SERS)与飞秒受激拉曼光谱(FSRS)相结合,率先实现了表面增强飞秒受激拉曼技术(SE-FSRS),从而成功探测到等离子激元-分子相互作用的超快动力学过程^[3]; Domke 团队发展的电化学针尖增强拉曼光谱(ECTERS)技术,实现了工况条件下电化学过程的纳米级空间分辨成像^[4];此外,Matousek 等^[5]发展的空间偏移拉曼光谱(SORS)技术为深层组织与材料的无损检测提供了有效手段。然而,当前大多数系统仍主要侧重单一维度信息(如时间、空间或光谱)的获取,尚未构建起能够深度融合时间、空间、强度及光谱维度信息的一体化表征平台,尤其在实现超快拉曼技术与其它超快结构表征手段实现系统联用方面,仍存在较大的发展空间。

为此,本文旨在自主搭建一台时间分辨荧光拉曼光谱仪。该仪器在保留高分辨拉曼、光致发光光谱(PL)与成像功能的基础上,创新性地集成飞秒激光激发模块与单光子计数探测系统,可在亚微米空间尺度与皮秒时间尺度上同步获取样品在时间、空间、发光强度与发光波长 4 个维度的瞬态荧光信息,实现对载流子超快动力学的全面测量。将该系统进一步与实验室已有的四维超快透射电镜平台(4D-UTEM)耦合,能够协同获取材料的结构动力学与载流子行为信息,从而为光电器件、纳米材料及生物体系的研究提供多维度、多尺度动态表征能力^[6-8]。本文初步应用该系统测量了层状二维材料二硫化钼(MoS₂)的拉曼光谱和 PL 光谱,并对样品进行了面扫成像,通过不同位置处拉曼谱强度的二维分布验证了系统的空间分辨能力和成像能力。此外,本文还测量了样品的时间分辨荧光寿命,获得了皮秒量级的载流子复合信息,体现了系统的时间分辨能力,检验了系统的时间相关单光子计数技术。

1 实验部分

1.1 测量原理

拉曼光谱作为反映分子振动模式的独特“化学指纹”,能够实现对材料种类的快速鉴定与区分。该技术可用于对目标分子基团及聚集状态进行定性与半定量分析,并可获取样品的化学结构、物相形态、结晶度及晶格相互作用等综合信息^[9-10],其在晶体声子结构表征^[11]、化学识别、物相判别、应力分析^[12]以及污染物检测等方面具有重要应用。高分辨拉曼光谱及其成像技术,可进一步在分子与电子结构层面解析材料细节,实现空间上对缺陷分布、结晶演变、掺杂状态等微观性质的定位与分析^[13-15]。光致发光光谱是一种非接触式、非破坏性的光学分析技术,其核心原理是用一束能量较高的光(通常是激光或紫外光)照射材料表面,材料吸收光子能量并重新辐射出能量较低的光(通常是可见光或近红外光)^[16]。时间分辨光致发光光谱(TRPL)则可用于研究材料的载流子复合发光动力学^[17],揭示其精细电子结构及非平衡态载流子的弛豫与辐射过程。

1.2 系统组成

本系统由飞秒激光、共聚焦显微拉曼光谱仪与时间相关单光子计数(TCSPC)探测器 3 部分组成,通过精密光路耦合,可以实现亚微米空间分辨的拉曼光谱、PL 光谱、皮秒时间分辨的 PL 光谱测量。该设备可与超快电镜的超快结构动力学测量形成互补,获得材料样品更全面的结构与载流子和声子的超快动力学信息。

1.2.1 飞秒激光激发源 本系统采用的飞秒激光激发源为钛宝石振荡器与非共线光学参量放大器(NOPA)组成的复合光源,主要技术参数如表 1 所示。

该光源输出波长为 1 030 nm,脉冲宽度 ≤ 300 fs,最大脉冲能量为 100 μ J,重复频率在 1 Hz~10 MHz 间可调。宽重复频率调节范围使其可覆盖从飞秒到纳秒尺度的时间分辨荧光激发需求:高重复频率适用于高信噪比稳态测量,低重复频率适用于长寿命瞬态过程探测。飞秒激光通过后续光路耦合至共聚焦显微系统,可实现对样品的超快激发。

高重复频率适用于高信噪比稳态测量,低重复频率适用于长寿命瞬态过程探测。飞秒激光通过后续光路耦合至共聚焦显微系统,可实现对样品的超快激发。

1.2.2 共聚焦显微拉曼光谱仪 本系统以 LabRAM Odyssey 共聚焦显微拉曼光谱仪为基础平台,配备高数值孔径物镜($NA \geq 0.9$)与三维纳米位移台(XY 定位精度 ± 10 nm, Z 向分辨率 ≤ 2 μ m),空间分辨率 \leq

表 1 飞秒激光系统主要技术参数

Table 1 Femtosecond laser system specifications

Item	Parameter
Wavelength	1 030 nm
Pulse width	≤ 300 fs
Maximum pulse energy	100 μ J
Repetition rate	1 Hz- 10 MHz

0.5 μm 。配备超低波数滤光片组,可实现低至 10 cm^{-1} 的拉曼信号探测。其主要技术参数如表2所示。系统支持532 nm与325 nm双波长连续激光自动切换,需要注意的是,由于系统光路设计,拉曼光谱只能使用532 nm连续激光激发,PL光谱可使用532 nm固体激光器与325 nm氩镉激光器自由切换激发。在荧光寿命测量中,将引入上述飞秒激光光源进行时间分辨能力的测试。

表2 共聚焦显微拉曼光谱仪主要技术参数

Table 2 Confocal micro-Raman spectrometer specifications

Item	Parameter
Spectral range	220–1 700 nm
Spectral resolution	$\leq 0.65\text{ cm}^{-1}$
Spatial resolution	$\leq 0.5\ \mu\text{m}$
Low wavenumber capability	$\leq 10\text{ cm}^{-1}$
Detectors	CCD, near-infrared InGaAs array detector
Polarization control	Fully automatic, spectral range 350–2 300 nm

1.2.3 时间相关单光子计数(TCSPC) 为实现皮秒级时间分辨的荧光寿命测量,系统集成了Pico-Harp 300时间相关单光子计数器与PMA Hybrid 07单光子探测器。集成后的TCSPC模块时间分辨率可达4 ps、死时间低于95 ns、计数率最大可达10 MHz,探测器波长覆盖220~850 nm,适用于可见至近红外区的荧光信号采集。实际测量中,系统的时间分辨能力受限于激光脉冲宽度、探测器抖动及光子计数统计涨落,结合解卷积算法可实现 $\leq 15\text{ ps}$ 的荧光寿命测量。

1.2.4 拉曼信号采集 拉曼光谱采用532 nm连续激光激发,配合光谱分辨率 $< 1\text{ cm}^{-1}$ 的高灵敏CCD探测器实现快速光谱采集。系统支持共聚焦针孔滤波(直径可调),小针孔可用于提升空间分辨率和抑制背景噪声,提升信噪比;大针孔可用于提高信号强度,适用于弱散射样品。此外,系统配备全自动偏振附件,可用于各向异性样品的拉曼张量分析。

1.3 基础光路搭建

系统的光路设计包括“激发-探测”两大部分,整体光路设计如图1所示。在实验中,激光器输出的1 030 nm基频光被分为两路:一路经 β -硼酸钡晶体(BBO)进行二倍频,产生中心波长为515 nm的激发光;另一路进入NOPA进行波长的展宽,产生不同波长的飞秒激光对不同带隙的样品进行荧光信号激发,通过可翻折二色相镜可选择性地将不同波长的激发光引入拉曼样品台,经物镜聚焦打在样品表面,引发样品的光致发光,再将样品激发出来的光引入拉曼光谱仪探测器中进行分析。接下来使用红外可视卡调整飞秒激光输出高度,离台面约12.50 cm,导入物镜后,观察样品面反射光斑,使光强最大化。然后在探测光路插入 45° 倾角的二向色镜,将飞秒激光反射到样品表面,透射光致发光信号至光谱仪。随后将时间相关单光子计数输入与共聚焦针孔输出光路通过TCSPC输入光纤束(芯径 $50\ \mu\text{m}$, NA=0.22)耦合,拉曼信号经过相同光路进入光谱仪,由探测器同步记录,经系统软件实现多通道数据同步采集、实时显示和初步分析。

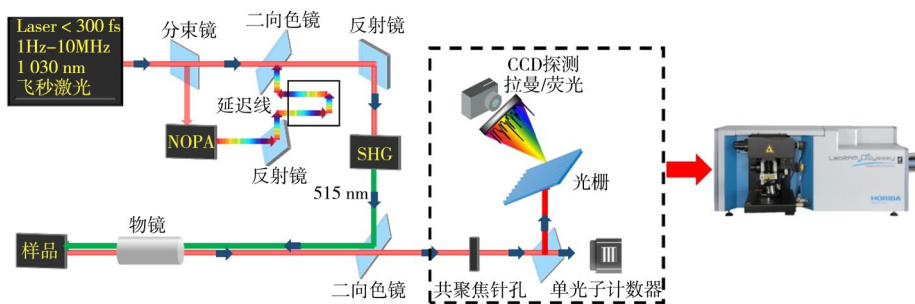


图1 系统整体激发光路设计示意图以及探测光谱仪实体图

Fig. 1 Schematic diagram of system overall excitation optical path design and physical diagram of detection spectrometer

2 结果与讨论

为验证上述系统的性能,对多种典型样品进行测试。最终使用二硫化钼(MoS_2)作为技术表征的核心样品,原因在于 MoS_2 是一种能全面、敏感地验证本光谱系统“空间-时间-光谱”三位一体表征能力

的理想模型材料。具体原因如下：(1) MoS₂的拉曼特征峰(如 E_{2g}¹和 A_{1g})和荧光峰对微区环境(如厚度、应变)极为敏感，是检验系统显微成像质量的绝佳探针，可以帮助验证本系统的亚微米空间分辨与成像能力。(2) MoS₂的荧光寿命恰好落在该系统设计追求的皮秒至纳秒时间尺度内，成功区分了应变与非应变区域载流子复合动力学的差异，获得了皮秒量级的载流子复合信息，能够有效检验 TCSPC 模块的高时间分辨率性能。(3) 该系统的核心创新之一是集成了拉曼、PL 和 TRPL 测量，而 MoS₂是一种同时具有强拉曼信号和明显光致发光特性的材料，可高效证明系统多功能、多模态的集成测量能力，无需更换样品即可完成全套光谱学表征，可同时验证多光谱模式功能。(4) 通过研究应变对 MoS₂的影响，发现应变会导致 MoS₂的拉曼峰位移动和荧光峰位红移，并且改变其荧光寿命。这些变化是材料电子能带结构和载流子动力学受外界调制的基本物理响应。通过 MoS₂清晰地观测到这些预期中的物理效应，不仅验证了系统测量的准确性，更展示了该系统在揭示材料微观物理机制方面的强大潜力，超越了简单的性能测试，直接关联到前沿科学问题(比如应变工程)。

总结而言，MoS₂如同一把刻度精准的“尺子”和一套丰富的“测试卡”，能够同时用于标定本系统在空间分辨率、时间分辨率、多光谱功能集成以及物理机理探测等多个维度的性能极限与应用价值。结果表明，该自主搭建的平台在拉曼和荧光测量方面均达到预期指标。以下分别介绍和讨论 MoS₂拉曼、PL 光谱与扫描成像结果、荧光寿命测量结果，以及由此体现的系统应用潜力。

2.1 MoS₂的拉曼、PL 光谱与扫描成像结果

在拉曼光谱和 PL 光谱测量方面，本系统展现了卓越性能，成功获得了亚微米空间分辨的拉曼光谱和 PL 光谱。样品来源于从体材料中机械剥离的 MoS₂薄片，并施加非均匀弹性应变，利用光刻技术在 SiO₂/Si 衬底上设计了 430 nm 高、10 μm 宽的周期性凸起交叉结构。随后，通过干法转移技术将剥离的 MoS₂薄片转移到交叉结构上，最终制得样品。采用凸起交叉结构是为了排除在微尺度 PL 测量中，不同应变位置可能存在的光学聚焦变化所带来的影响。图 2A~C 展示了本系统测得的 MoS₂的拉曼与 PL 光谱结果，拉曼和 PL 光谱均采用固体激光器 532 nm 连续激光激发。图 2A~B 分别为不同厚度 MoS₂的拉曼与光致发光光谱。图 2A 为单层到三层厚度的 MoS₂在室温下测得的拉曼光谱，谱中主要包含 MoS₂的典型声子模(如 E_{2g}¹与 A_{1g})，随着厚度变化，两个声子模式呈现相反的变化趋势，体现了不同的层间耦合对晶格振动(声子)的调制。在单层 MoS₂中两个特征拉曼峰间距为 19 cm⁻¹左右，随着层数增加，最终拉曼峰稳定在 24 cm⁻¹左右，该结果表明拉曼光谱可以作为判断材料厚度的重要依据，同时验证了本系统的光谱分辨能力。图 2B 给出了不同厚度 MoS₂的室温 PL 光谱，P1~P4 代表样品厚度从单层慢慢增加到几十纳米的块状，可以看到单层样品发光强度高，发光峰位置在近红外 790 nm 左右；随着厚度的增加，发光峰强度骤降近两个数量级，体现了 MoS₂能带结构随着层数的增加从直接带隙到间接带隙的转变。与此同时，随着厚度的增加发光峰位发生红移，最厚样品红移了近 70 nm，发光波长变长，表明带隙随厚度增加而变小。此结果直观说明不同厚度对二维材料的声子与载流子有着重要的调制作用。图 2C 为 MoS₂的拉曼光谱随温度的变化情况，使用液氮低温模块对一块样品进行温度依赖拉曼光谱测量，可以看到随着温度逐渐升高至室温，MoS₂的两个典型声子模式均“软化”了近 4 cm⁻¹左右，表明温度对声子振动模式起到重要调控作用。

利用共聚焦显微拉曼，对样品进行线扫成像，以获取不同位置处拉曼谱强度的二维分布图。如图 2D 所示，对柔性衬底上周期性应变的少层 MoS₂进行拉曼线扫。以一条线扫过程中所有拉曼谱按位置顺序堆叠起来的二维图来直观显示 MoS₂薄片在不同应变时声子峰的变化，把每一个位置点测到的拉曼光谱按扫描方向排列：横向对应拉曼位移，纵向对应线扫位置，颜色/亮度代表该拉曼位移处的信号强度。可以看到，进入受应变区域后 E_{2g}¹与 A_{1g}等拉曼特征峰整体向低波数方向移动(红移)，其中 E_{2g}¹的红移更明显，在应变最大处红移近 2 cm⁻¹左右。观察整个二维图谱可以看到，拉曼峰位呈现与应变同样的周期性变化，这表明可以通过拉曼峰位的移动反映材料中应变的大小。

借助与拉曼类似的显微扫描，本仪器还能对样品的光致发光进行空间映射，获取荧光强度或谱峰参数的二维分布。如图 2E 所示，其与图 2D 在呈现方式上对应，但测量对象从拉曼(声子)更换为 PL(激子发光)：横向是发光光子能量，纵向为扫描位置，颜色/亮度代表该能量处的 PL 强度。因此，图 2E 显示了在周期性应变作用下 MoS₂发光峰的变化。可以看到，随着应变的增加，MoS₂的直接带隙发光峰红

移了近 20 nm 左右，且整体呈现与应变完全一致的周期性，表明 MoS₂ 能带结构受应变的调制作用。

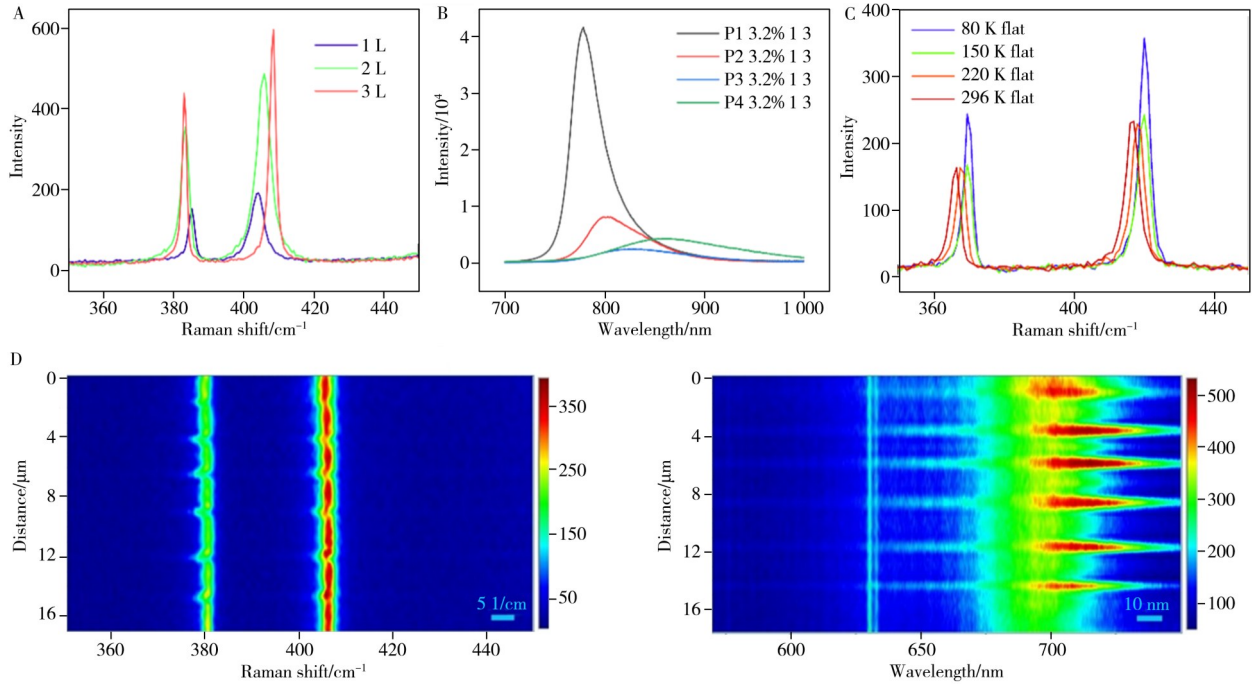


图2 MoS₂的拉曼、PL光谱与扫描结果图

Fig. 2 Raman, PL spectra and scanning results of MoS₂

A. Raman spectrum; B. PL spectrum; C. Temperature-dependent Raman spectrum; D. Raman mapping; E. PL mapping
(A. 拉曼光谱; B. PL光谱; C. 温度依赖拉曼光谱; D. 拉曼扫描; E. 荧光扫描)

2.2 荧光寿命测量结果

利用时间相关单光子计数技术，成功实现了皮秒量级的时间分辨荧光寿命，获得了皮秒量级的载流子复合信息。使用中心波长参数为 1 030 nm 的飞秒激光经二倍频 BBO 晶体后的 515 nm 激光作为样品的激发激光波长，重复频率为 1 MHz。图 3 为归一化的 TRPL 衰减曲线，用来对比 MoS₂ 薄片应变区域与非应变区域在时间维度上的复合动力学差异：横轴是时间延迟 (Time delay/ps)，纵轴为归一化后的发光强度 (Intensity)，由于采用对数刻度，所以衰减尾部 (寿命较长的分量) 可被更清楚地“拉出来”观察。图中黑色曲线表示非应变区域处取到的 TRPL 信号，红色曲线表示应变区域处取到的 TRPL 信号。从图形上看，两个区域的荧光寿命均在百纳秒量级，激光激发样品后产生的光致发光强度最强时提升了二到三个数量级，随着时间的延迟，荧光强度开始逐渐衰减，直至 200 ns 左右均衰减为激发前的状态，反映了亚皮秒量级的载流子复合时间。此外，应变区域载流子相比于非应变区域的衰减更快，这是由于在应变区域载流子漏斗效应导致的寿命快速衰减。

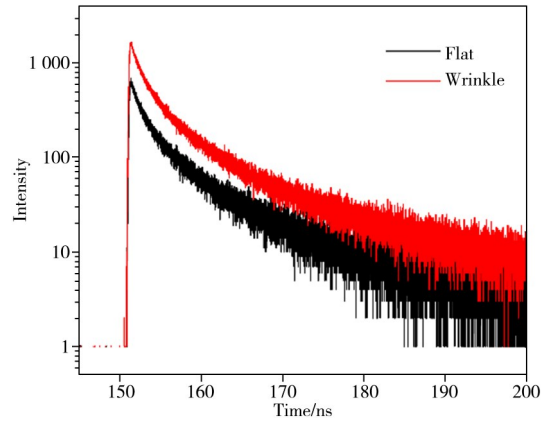


图3 MoS₂荧光寿命结果

Fig. 3 Fluorescence lifetime results of MoS₂

2.3 讨论

2.3.1 系统性能提升与多模态集成

与改造前的商用共聚焦显微拉曼荧光光谱仪相比，本系统通过引入飞秒激光激发与时间相关单光子计数模块，实现了皮秒时间分辨荧光光谱测量，并保留了原有的空间分辨拉曼光谱、拉曼成像、光致发光光谱及成像功能。由此，平台可在同一显微视场下联合获取材料的振动结构信息、稳态发光特征及载流子动力学信息，提升了对功能材料进行多维表征的能力。

本系统具备较好的时空综合分辨性能，可实现亚微米尺度的空间分辨测量以及皮秒时间分辨荧光寿命表征。相较于传统缺乏时间分辨能力的共聚焦显微拉曼/PL 系统，该平台能够进一步提供局域荧光

寿命信息。通过拉曼、PL与TRPL等模式的结合,还可在同一区域内关联晶格振动、应力分布、发光特征及载流子弛豫过程,从而提高对材料结构与动力学特性的综合分析能力。

2.3.2 样品验证与应用价值 结合本文对MoS₂样品的测试结果可以看出,该系统已初步具备拉曼、PL及TRPL联合测量能力,可用于二维材料等体系的微区光谱表征。对于凝聚态物理、材料物理以及光化学等研究方向,高时空分辨动态光谱测量是研究光生载流子和激子产生、演化及复合过程的重要手段^[18]。

此外,基于该系统的多模态集成特点,平台在低维发光材料、半导体薄膜及相关光电功能材料研究中具有一定应用潜力。例如,可结合拉曼光谱与时间分辨荧光寿命信息,对局域结构变化、缺陷分布及载流子动力学之间的联系进行综合分析^[19-20]。这些能力对于理解材料发光行为、评估非辐射复合过程以及开展器件相关材料研究具有一定参考意义。

2.3.3 系统适用性与可拓展性 本系统采用共聚焦显微光路,结合飞秒激光激发与单光子计数探测,适用于多种固体材料样品的微区光谱测量。平台在保留原有拉曼/PL功能的基础上扩展了时间分辨检测能力,体现出较好的兼容性与可拓展性。本工作的重点在于系统搭建及其在MoS₂样品上的初步实验验证;后续可结合不同激发条件、温度或外场环境,进一步拓展其在更多材料体系中的应用。

3 结论

本文自主搭建了一套基于共聚焦显微拉曼荧光光谱仪的时间分辨荧光拉曼光谱测量系统。该系统通过集成飞秒激光光源、共聚焦光谱模块与高灵敏度单光子探测系统,实现了多维度表征功能的一体化集成:在空间维度,利用共聚焦光路实现亚微米级空间分辨率,可精准定位材料微区结构;在时间维度,结合飞秒激光激发与TCSPC技术,覆盖皮秒至微秒宽时间范围,满足不同瞬态过程的测试需求;在功能维度,可同步获取拉曼光谱与成像(用于结构与应力分析)、PL光谱与成像(用于电子能带与带边发光特性分析)以及皮秒时间分辨PL光谱(用于荧光寿命测量及载流子-声子相互作用与弛豫动力学分析)。该系统的建立为先进光电材料研究提供了一个综合性系统,适用于半导体材料、低维量子功能材料(如二维过渡金属硫化化合物、钙钛矿量子点等)及其它新型光电功能材料的系统性研究。通过对材料微观结构与载流子瞬态动力学的协同表征,本文为揭示材料性能调控机制、优化器件结构设计及提升器件性能提供了关键实验依据与理论指导,有助于进一步推动低维纳米光电材料及相关器件领域的研究进展。

参考文献:

- [1] Yi J, You E M, Hu R, Wu D Y, Liu G K, Yang Z L, Zhang H, Gu Y, Wang Y H, Wang X, Ma H, Yang Y, Liu J Y, Fan F R, Zhan C, Tian J H, Qiao Y, Wang H L, Luo S H, Meng Z D, Mao B W, Li J F, Ren B, Aizpurua J, Apkarian V A, Bartlett P N, Baumberg J, Bell S E J, Brolo A G, Brus L E, Choo J, Cui L, Deckert V, Domke K F, Dong Z C, Duan S, Faulds K, Frontiera R, Halas N, Haynes C, Itoh T, Kneipp J, Kneipp K, Le Ru E C, Li Z P, Ling X Y, Lipkowski J, Liz-Marzan L M, Nam J M, Nie S M, Nordlander P, Ozaki Y, Panneerselvam R, Popp J, Russell A E, Schluecker S, Tian Y, Tong L M, Xu H X, Xu Y K, Yang L B, Yao J L, Zhang J, Zhang Y, Zhang Y, Zhao B, Zenobi R, Schatz G C, Graham D, Tian Z Q. *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, 54(3): 1453-1551.
- [2] Mezzetti A, Schnee J, Lapini A, Di Donato M. *Photoch. Photobio. Sci.*, **2022**, 21(4): 557-584.
- [3] Frontiera R R, Henry A I, Gruenke N L, Van Duyne R P. *Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2(10): 1199-1203.
- [4] Sabanés N M, Ohto T, Andrienko D, Nagata Y, Domke K F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(33): 9796-9801.
- [5] Mosca S, Dey P, Tabish T A, Palombo F, Stone N, Matousek P. *Anal. Chem.*, **2019**, 91: 8994-9000.
- [6] Zheng D G. *Ultrafast Transmission Electron Microscopy Studies on Nanomaterial Dynamics and Surface Plasmons*. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (郑丁国. 纳米材料动力学和表面等离激元的超快透射电子显微镜研究. 北京: 中国科学院物理研究所), **2022**.
- [7] Flannigan D J, Zewail A H. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45(10): 1828-1839.
- [8] Vanacore G M, Fitzpatrick A W P, Zewail A H. *Nano Today*, **2016**, 11(2): 228-249.
- [9] Odongo K O, Kaniu M I, Ndung'u C N, Wanjohi J M. *Appl. Phys. B*, **2023**, 129(6): 84.
- [10] Costa A S, Silva J G, Façanha P F. *Spectrochim. Acta A*, **2025**, 346: 126937.
- [11] Shchur Y, Chuma O, Kityk A V, Andrushchak A. *Spectrochim. Acta A*, **2026**, 348: 127112.

- [12] Yang Z D, Wang X Y, Chen W, Tang H Y, Zhang R J, Fan X J, Zhang G Q, Fan J J. *Laser Photonics Rev.*, **2024**, 18(7): 2301300.
- [13] Badlyan N M, Quiincke M, Kaiser U, Maultzsch J. *Nanotechnology*, **2024**, 35(43): 435001.
- [14] Vinchon P, Glad X, Bigras G R, Martel R, Stafford L. *Nat. Mater.*, **2021**, 20(1): 49–54.
- [15] Hariharan A, Schaefer S, Heise S J. *J. Appl. Phys.*, **2021**, 130(23): 235702.
- [16] Swaraj S, Mishra A. *Understanding Photoluminescence Spectroscopy: Principles, Applications, and Insights into Material Properties*. Cham: Springer, **2025**.
- [17] Feldmann S, Macpherson S, Senanayak S P, Abdi-Jalebi M, Rivett J P H, Nan G J, Tainter G D, Doherty T A S, Frohna K, Ringe E, Friend R H, Siringhaus H, Saliba M, Beljonne D, Stranks S D, Deschler F. *Nat. Photonics*, **2020**, 14(2): 123–128.
- [18] Luo Y, Sheng S X, Schirato A, Martin-Jimenez A, Della Valle G, Cerullo G, Kern K, Garg M. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1): 4999.
- [19] Xu W G, Liu W W, Schmidt J F, Zhao W J, Lu X, Raab T, Diederichs C, Gao W B, Seletskiy D V, Xiong Q H. *Nature*, **2017**, 541(7635): 62–67.
- [20] Pradhan B, Das S, Li J X, Chowdhury F, Cherusseri J, Pandey D, Dev D, Krishnaprasad A, Barrios E, Towers A, Gesquiere A, Tetard L, Roy T, Thomas J. *Sci. Adv.*, **2020**, 6(7): 5225.

(责任编辑：盛文彦)