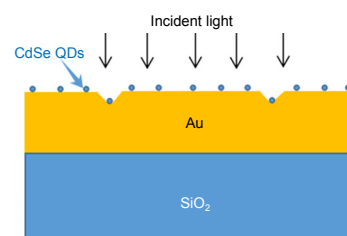




DOI: 10.12086/oe.2019.180464

激光诱导光栅表面等离子体增强 CdSe 量子点荧光

黎显继¹, 白忠臣², 彭 嫚¹, 商 业¹, 秦水介^{2*}¹贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025;²贵州大学贵州省光电子技术及应用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

摘要: 利用 532 nm 皮秒脉冲激光在金纳米光栅表面诱导表面等离子体激发 CdSe 量子点荧光, 并测量了 CdSe 量子点荧光增强效应。分别采用 AFM 刻蚀方法和自组装方法在硅基金膜表面制备了纳米光栅/CdSe 量子点的多层薄膜结构。通过调节皮秒脉冲激光的功率, 在显微拉曼平台上测量了 CdSe 量子点的荧光光谱。结果表明, 金纳米光栅/CdSe 量子点结构能够实现量子点远场荧光大幅增强, 其最大荧光强度达 7.80 倍, 并在达到最大强度点开始迅速饱和。该研究成果可广泛应用于光电器件、生物医学检测研究等领域。

关键词: 表面增强荧光; 表面等离子体; 金纳米光栅; CdSe 量子点; 自组装方法; 皮秒激光

中图分类号: O432; TN253

文献标志码: A

引用格式: 黎显继, 白忠臣, 彭嫚, 等. 激光诱导光栅表面等离子体增强 CdSe 量子点荧光[J]. 光电工程, 2019, 46(5): 180464

Surface plasma enhanced fluorescence of CdSe quantum dots induced by laser on a grating surface

Li Xianji¹, Bai Zhongchen², Peng Man¹, Shang Ye¹, Qin Shuijie^{2*}¹College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;²Guizhou Provincial Key Lab for Photoelectron Technology and Application, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract: The fluorescence enhancement effect of CdSe quantum dots (QDs) was measured by using a picosecond pulsed laser with a 532 nm excitation wavelength to induce surface plasmon (SP) on a gold nanograting surface. A layered thin film was prepared on the gold film surface of silicon fund by atomic force microscope (AFM) etching and self-assembly method, respectively. The fluorescence spectrum of CdSe QDs was measured by adjusting the power of picosecond pulsed laser on a micro-Raman measuring platform. The results showed that the structure of the gold nanograting and CdSe QDs could greatly enhance the far-field fluorescence of CdSe QDs, the maximum fluorescence intensity was up to 7.80 times, and it had been saturated rapidly at the point of reaching the maximum intensity. The results of this study could be widely used in fields of the optoelectronic devices, biomedical detection.

Keywords: surface enhanced fluorescence; surface plasmon; gold nanograting; CdSe QDs; self-assembly method;

收稿日期: 2018-09-06; 收到修改稿日期: 2018-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61741505); 贵州省科技支撑项目 (QKHZ[2017]2887); 中央引导地方科技发展专项 (QKZYD[2017]4004); 贵州省人才团队项目 ([2018]5616)

作者简介: 黎显继(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米量子点及其应用方面的研究。E-mail: Lixianjisky@163.com

通信作者: 秦水介(1963-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事微型电子机械系统、激光技术方面的研究。

E-mail: shuijie_qin@sina.com

picosecond pulsed laser

Citation: Li X J, Bai Z C, Peng M, *et al.* Surface plasma enhanced fluorescence of CdSe quantum dots induced by laser on a grating surface[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, **46**(5): 180464

1 引言

荧光检测因其选择性好、灵敏度高、激励方法多样等优点,被广泛应用于生物、化学和医药等领域。然而,传统的荧光检测技术在弱荧光体系检测中的应用仍旧存在较大的局限性,故此人们一直致力于探寻获取高灵敏度和低检测限的荧光方法^[1-2]。表面增强荧光技术(surface enhanced fluorescence, SEF)通常指采用具有特殊形貌和纳米尺寸的金属结构,并限制纳米尺寸的局域电磁场,激发其附近荧光物质辐射的荧光较之自由态荧光有显著增强的现象^[3]。早在上世纪70年代, Drexhage^[4]就观察到了表面增强荧光这一现象。直到20世纪末, Lakowicz等^[5]通过实验研究金属纳米结构增强荧光的效果,在理论和实验上解释了这一现象。从此以后,表面增强荧光技术才开始受到关注。随着纳米科技的飞速发展,基于纳米结构的表面增强荧光技术已被广泛应用于DNA无损检测^[6]、生物传感分析^[7]、单分子检测^[8]等领域。

量子点(Quantum dots, QDs)又被称为半导体纳米晶体,具有发射光谱窄、激发光谱宽、荧光强度高、独特的荧光特性^[9],已广泛应用于生物检测^[10]、生物标记^[11]及光电器件开发^[12]。然而,通常量子点存在荧光发射强度低、抗氧化性和稳定性差等问题,极大限制了其应用。随着新型量子点制备和修饰技术的发展,人们已经能够制备出具有高稳定、高量子产率的量子点。故此,发展基于表面等离子体增强量子点的荧光技术已成为降低荧光噪声,提高灵敏度的新方法,并得到了快速发展。近年来,在利用各种金属纳米结构增强量子点荧光方面,科研人员进行了大量的研究。如 Peng等^[13]采用蒸发诱导自组合法制备了纵向排列的有序纳米金棒阵列,并利用阵列中形成的场强极大“热点”效应,通过溅射沉积的SiO₂膜作为间隔物控制纳米金棒阵列与CdSe/ZnS量子点之间的距离,实现量子点荧光10.4倍的增强。Kannegulla等^[14]人利用热蒸发法在硅基上制备出Ag薄膜,在薄膜上刻蚀周期性的纳米开环结构,并将CdSe量子点固定于结构上,使得量子效率大为提高,获得了荧光增强效果。Peer等^[15]通过软平版印刷技术制备了大于1 cm²的Au纳米杯状阵列,与CuInS₂量子点溶液构成等离子体激元

耦合系统,发现量子点衰减速率提高了一个数量级以上。通过实验和模拟,认为此现象是由于纳米杯状阵列等离子体激元模式中电场增强和超强透射导致的,且此系统有助于生物传感的研究。然而,尽管以上的研究取得了较好的成绩,但金属纳米结构和量子点相互作用的机理仍然未有统一的模型,量子点和纳米结构之间的耦合配体的控制等问题仍然是当前科学研究中的热点之一。

本文利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)力刻蚀方法在硅基金膜表面制备了纳米光栅结构,并通过自组合法在纳米光栅表面连接了具有有机分子配体的CdSe量子点。通过调节皮秒激光功率,分别测量了有无光栅结构上量子点的荧光增强及荧光饱和效应。

2 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

CdSe量子点采用我们课题组前期制备的胶体CdSe量子点^[16-17],其制备原材料主要为:硒粉(购于天津市津北精细化工有限公司);氧化镉(购于上海展云化工有限公司);油酸(购于广州西陇化工股份有限公司);液体石蜡(购于天津天力化学试剂有限公司);丙酮(购于天津科密欧化学试剂有限公司);正己烷、甲醇和乙醇(均购于天津富宇精细化工有限公司);所有试剂均为分析纯级别。实验所用水均为去离子水。镀金硅片(购于北京特博万德科技有限公司)的金膜厚度约为100 nm。

原子力显微镜(CPSM-5500),金刚石探针(DCP20)均购于本原纳米仪器有限公司,纳米加工和成像是在同一探针接触模式下室温原位测量;CdSe量子点的常规荧光测量采用海洋光学的光纤光谱仪(QE6500)和365 nm中心波长的紫外LED光源(海洋光学,LED-360)。金光栅/CdSe量子点复合体系中荧光的激发及测量分别采用长春新产业光电技术有限公司532 nm锁模皮秒激光器(PS-R-532)和显微拉曼光谱成像系统(Leica, DM-2700+Andor, SR-500I-B1谱仪)。

2.2 实验过程

图1为实验流程图,首先利用AFM在金膜上制

备出纳米光栅结构,然后在光栅上沉积 CdSe 量子点形成光栅/量子点结构,最后测量了该结构体系的荧光增强情况,并对结果进行理论分析。分别叙述如下。

2.2.1 金纳米光栅制备

金纳米光栅具体加工过程如下:首先,AFM 针尖上不加载荷,扫描选取未加工前样品表面粗糙度较小的区域;之后启动刻蚀程序,刻区大小为 $7000\text{ nm}\times 7000\text{ nm}$,针尖载荷为 $1.7\text{ }\mu\text{N}$,探针移动速率为 $28\text{ }\mu\text{m/s}$,然后根据命令逐条刻划直线;完成整个加工命令后,去掉针尖载荷,回到成像扫描模式,对加工后的样品进行原位扫描。

2.2.2 复合体系的制备及测量

首先,在油酸—石蜡体系下通过胶体化学法制备了 CdSe 量子点^[18],其主要步骤如下:1) 将 2 mL 油酸和 8 mL 液体石蜡的混合溶液放入三口瓶,然后再加入 0.064 g CdO 粉末并加热到 $190\text{ }^\circ\text{C}$,磁力搅拌使其充分

溶解,保持 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温备用。2) 20 mL 液体石蜡加入到另一三口瓶中,然后再加入 0.064 g Se 粉,磁力搅拌条件下加热到 $170\text{ }^\circ\text{C}$,使其充分溶解后,保持 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温备用。3) 取 1) 中溶液 5 mL 加入到 2) 中,反应 25 min ,最后注入 1:2 甲醇和丙酮的混合溶液使其发生淬灭反应,高速离心并多次清洗获得量子点溶液,该量子点表面包裹一层带羧基的油酸分子。

将 CdSe 量子点溶于正己烷中(1:5),进行常规荧光光谱测量。再按体积比 1:20 的比例溶于正己烷中,采用自组装技术将其沉积于上述制备的金光栅上,制备出金光栅/CdSe 量子点复合体系,最后获得所测样品的结构如图 2 所示。

2.2.3 数值模拟

在 COMSOL multiphysics 的 RF 模块下,对所制备的纳米光栅结构进行数值模拟。由图 3 所示,基底 SiO_2 厚度设定为 300 nm ;其表面金膜厚 $d=100\text{ nm}$,光栅

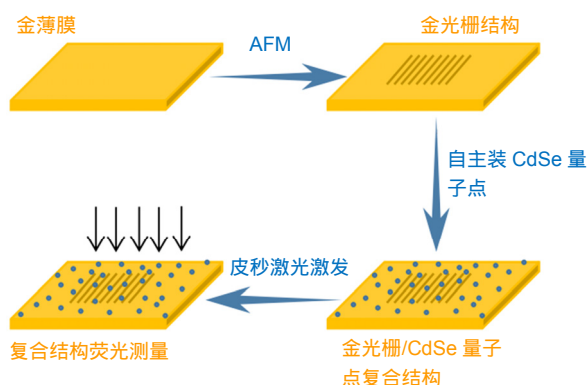


图 1 实验流程图

Fig. 1 Schematic of experimental process

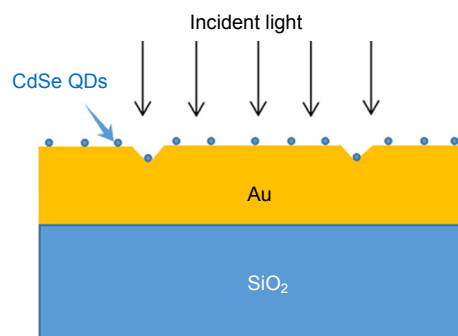


图 2 光栅/CdSe 量子点结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of gold grating/CdSe QDs structure

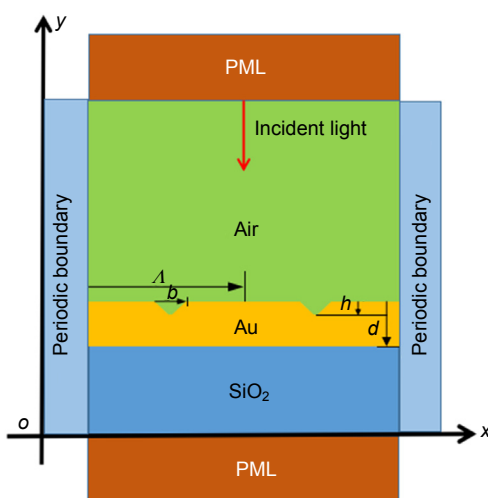


图 3 结构图

Fig. 3 Schematic for COMSOL simulation

结构周期、凹槽深度和宽度分别为 $\Lambda=680$ nm、 $h=32$ nm、 $b=164$ nm；结构上方 Air 部分设定为 1000 nm。优化后的入射波(TM)波长 $\lambda=580$ nm，假定光源通过端口从正上方垂直入射，入射光的偏振方向沿水平方向。由于光栅为光学周期性结构，在 x 轴方向上左右两边采用周期性边界条件，而在 y 轴方向上采用厚度为 8 层网格的完美匹配层(perfectly matched layer, PML)来吸收掉传输和反射的光子。其中 Au 采用的是 Johnson 模型，由于 SiO₂ 的折射率随波长变化很小，因此在模型中取其折射率为 1.55，取空气的折射率为 1，入射角的扫描步长为 0.5°。

3 结果与讨论

3.1 光栅耦合理论及其模拟分析

表面等离子极化(Surface plasmon polaritons, SPPs)是金属表面区域自由电子和光子相互作用产生，并在金属与介质界面处传播的电磁波^[19-20]。通常由于入射光和 SPPs 的波矢动量不匹配，平滑的金属-介质界面上无法激发 SPPs。所以必须引入一些特殊的结构，使其产生等离共振(surface plasmon resonance, SPR)。光栅耦合因其原理简单、操作性强、结构易于设计等优点而成为目前最常用的激发方式。图 4 是采用 AFM 力刻蚀方法加工的光栅及其表面测量图，其周期为 680 nm，凹槽深度为 32 nm。从图 4(a)中可以明显地看出光栅结构整齐，条纹均匀。这样良好表面结构的光栅能够在入射光激发时产生表面分布均匀的局域电磁场，为下一步激发和测量 CdSe 量子点的荧光提供了基础。

通常，入射光以一定的角度照射到金纳米光栅表

面时，会在金属/介质的交界面产生衍射波，且不同衍射角会产生不同的衍射阶。若其中某一阶波矢与表面等离子波波矢满足式(1)所示匹配条件，就会产生 SPRs。此时，入射光的能量大部分转移到 SPR 中，导致反射光强度显著降低，反射率出现最小值。

$$\frac{w}{c}\sqrt{\epsilon_2}\sin\theta \pm m\frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{w}{c}\left(\frac{\epsilon_1'\epsilon_2}{\epsilon_1'+\epsilon_2}\right)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 θ 为光在光栅与介质界面处的入射角， ϵ_1' 和 ϵ_2 分别为金属及其相邻介质的介电常数， m 为整数，对应不同的衍射级， Λ 为光栅周期。

为了清楚地知道光栅表面局域电磁场的分布情况，采用 COMSOL 软件对所制备的金纳米光栅进行了模拟。图 5(a)为光入射到光栅结构的反射、透射率与入射角的关系。由于入射光与光栅耦合时高阶波全部转化为倏逝波，图中-1、0 和 1 级衍射光对应的透射曲线值均极低。而相应的反射率 R_{-1} 、 R_0 和 R_{+1} 均有极小值出现，对应的共振角分别 11°、26°、38°、62° 和 71.5°，且在共振角为 26°处反射率 R_{-1} 和 R_{+1} 均为 0，即总吸收达到 1，表明制备的光栅结构在与入射光进行强烈耦合时，能量被金属完全吸收。图 5(b)为共振角为 26°时的近场电场分布，此时入射光与光栅结构产生了明显的 SP 效果，其结构表面上电场均匀分布且达到最强。该增强的局域电场有利于改善 SP 和待测物之间相互作用的强度^[21]。

3.2 荧光测量及分析

为了研究所制备的光栅结构对 CdSe 量子点荧光的增强效应，分别采集了有无光栅结构衬底在不同激发功率下 CdSe 量子点的荧光谱图。如图 6 中 a~g 和

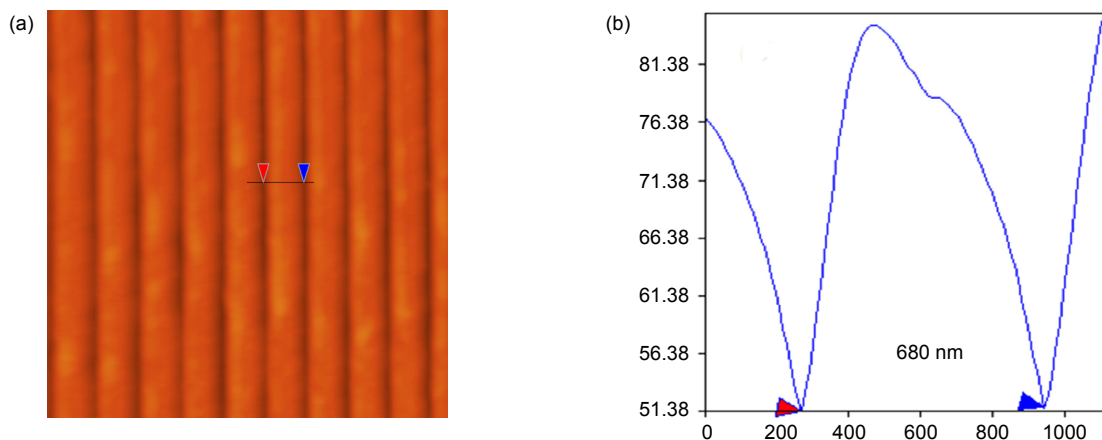


图 4 光栅结构的 AFM 形貌图及其周期尺寸。(a) 表面形貌；(b) 周期尺寸

Fig. 4 AFM topography of the grating structure and its periodic dimensions. (a) Surface topography; (b) Period size

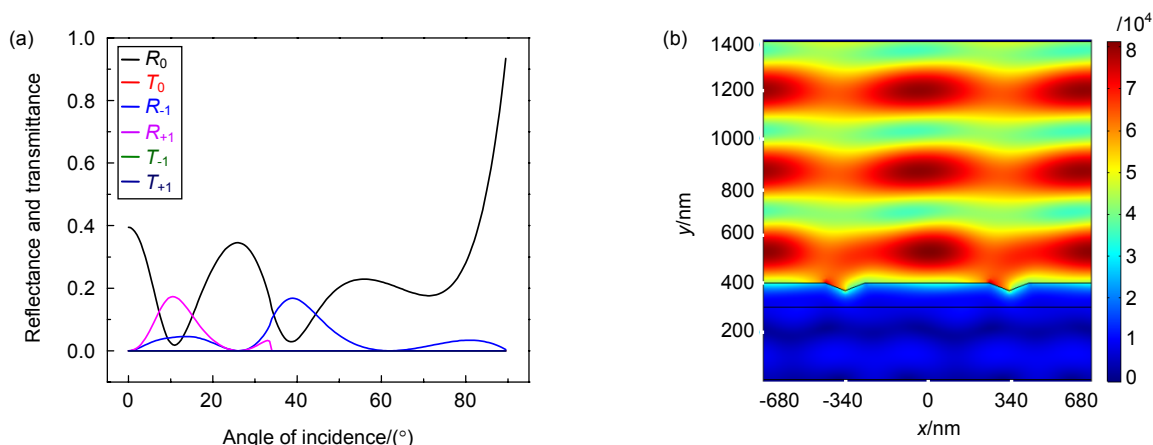


图 5 光栅耦合 SPPs 时入射光的反、透射关系及其近场电场分布。(a) 入射光反射率及透射率; (b) 近场电场分布

Fig. 5 The reflection and transmission of incident light of grating-coupled SPPs and its near field electric field distributions. (a) Reflectance and transmittance of incident light; (b) Distribution of near field electric field

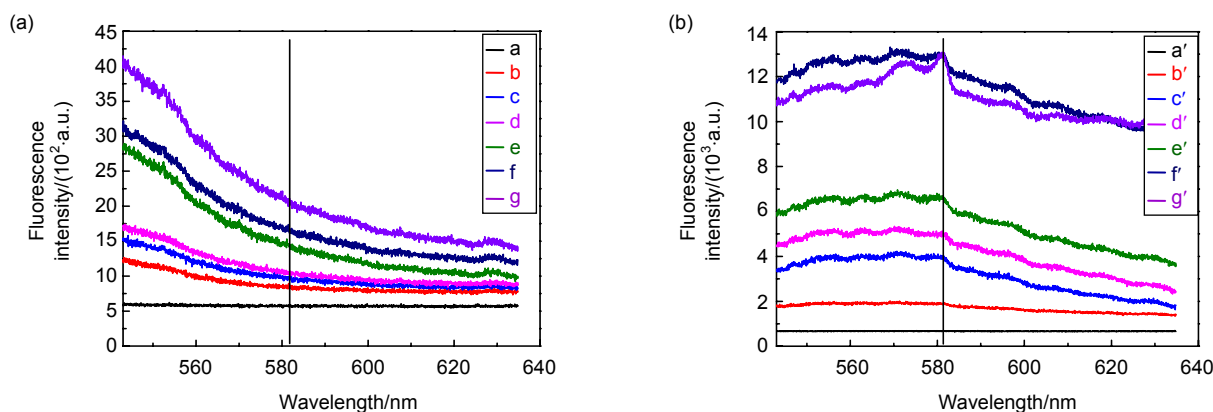


图 6 不同衬底上 CdSe 随激发功率变化的荧光光谱。(a) 无光栅结构; (b) 光栅结构

Fig. 6 Fluorescence spectra of CdSe with different excitation power on different substrates. (a) Without grating structure; (b) With grating structure

$a' \sim g'$ 分别为无光栅结构衬底和有光栅结构 CdSe 的荧光强度。从图中可以看到，随着激发功率的增加，无光栅结构表面上的 CdSe 量子点的荧光强度线性增加，其图谱较为平滑。而在光栅结构上的 CdSe 量子点，其荧光强度呈现非线性增长，且其图谱也只是在高激发功率下出现明显峰位，在较低的激发光时，曲线并不明显。这是由于衬底表面上量子点数量太少，且背景噪声湮没了荧光信号。故此，为了明显地看出量子点的荧光，我们将 a, a' 扣除背景，得到增强荧光如图 7(b) 中曲线(2)和(3)，与量子点荧光光谱曲线(1)对比(注：图 7(a)为 CdSe 量子点常规测量的荧光光谱)，三条曲线线型基本一致，再考虑溶液失水后荧光蓝移，增强荧光光谱与量子点光谱基本重合。图 6(b) 中，由于

光栅结构对入射光具有很大的选择性，结构上量子点的增强荧光光谱在 582 nm 处出现了最强峰位(饱和功率时)，此实验结果与我们模拟得出的该光栅结构在 580 nm 处能够获得最佳激发效果刚好吻合。我们将 582 nm 波长处作为参考位置，并分别统计了不同衬底上随激发功率变化的荧光数值(表 1)。

由表 1 可见，同等激发功率下，CdSe 量子点荧光强度在有光栅结构的 Au 膜上均较无结构的高，且最高的增强倍数达 7.80。很明显，Au 光栅结构的引入，对 CdSe 量子点的荧光辐射强度有显著的增强效应。根据局域场增强理论，分析金纳米光栅对 CdSe 量子点的荧光辐射增强作用机理：CdSe 的荧光辐射来源于自由态的荧光辐射，即光子辐射来源于激发态和基态

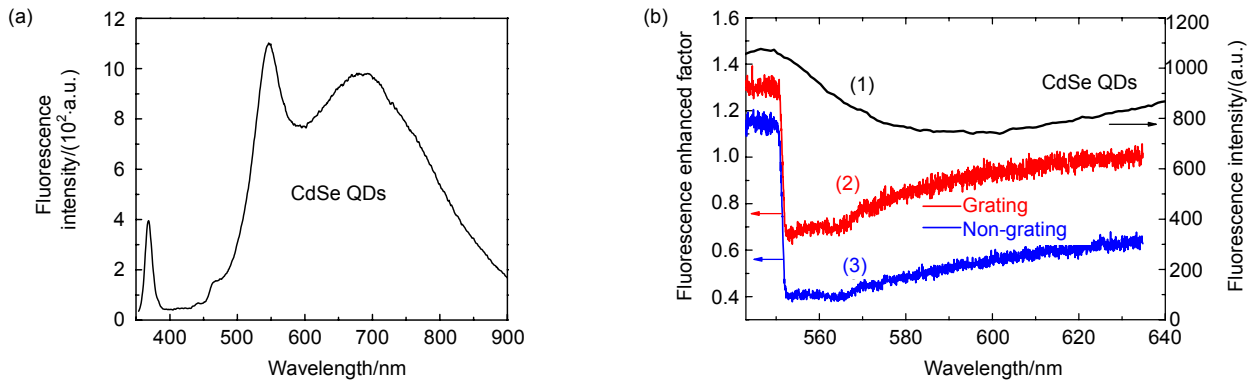


图 7 CdSe 量子点荧光光谱及其不同衬底上的增强荧光光谱。(a) CdSe 量子点荧光光谱; (b) 543 nm~640 nm 波段 CdSe 量子点荧光光谱(1), 光栅结构 CdSe 量子点增强荧光光谱(2), 无光栅结构 CdSe 量子点增强荧光光谱(3)

Fig. 7 CdSe QDs fluorescence spectra and it's enhanced fluorescence spectra on different substrates. (a) Fluorescence spectrum of CdSe QDs; (b) Fluorescence spectrum of CdSe QDs (543 nm~640 nm) (1), grating structure CdSe QDs enhanced fluorescence spectrum (2), non-grating CdSe QDs enhanced fluorescence spectrum (3)

表 1 有无光栅衬底上 CdSe 的荧光数值及其强度关系

Table 1 Relationship between fluorescence values and intensity of CdSe on a different substrate

Excitation intensity/mW	738	750	762	774	786	798	810
Grating structure	676.21	1887.11	3947.21	4969.40	6589.16	12973.88	12973.88
Without grating structure	570.06	849.20	978.94	1053.64	1450.72	1663.02	2087.62
Enhancement factor	1.19	2.22	4.03	4.72	4.54	7.80	6.21

间的电子跃迁。当 CdSe 置于金光栅表面，其结构在外光场激发下，表面将会产生表面等离子共振，从而形成强局域电磁场^[22]。因此，基于金光栅表面附近 CdSe 量子点的电子跃迁将会受到调制，即金光栅与 CdSe 量子点可以与所形成的表面等离子共振发射，能够更有效地激活荧光分子，提高激发效率，从而增强荧光发射强度^[23]。

为了进一步探索光栅结构表面量子点荧光强度对激发光功率的依赖性，将表 1 中光栅结构上量子点的荧光数值进行拟合如图 8。当激发功率低于 786 mW 时，荧光强度随着激发光功率增加而线性增加。然而，当激发功率高于 786 mW 时，随着激发光功率的增加，荧光强度迅速增加，呈现雪崩现象。此处所说的雪崩荧光，指的是当激发功率超过阈值时，荧光强度突然迅速增加的现象。这可能是由于激发光与金光栅上的自由电子震荡之间的强烈 SPPs 耦合造成的。然而，这种现象的物理机制仍需进一步研究。

同时也发现，当产生雪崩现象后，结构表面上 CdSe 的荧光不再随功率强度的增加而增强，反而还出现下降的趋势，展现出明显的饱和和非线性光学

性质。此时，荧光强度 I 随激子变化^[24]：

$$I = \frac{n}{1 + n/n_s} \quad (2)$$

其中： n 为激子数， n_s 是饱和所需的激子密度。出现的饱和和吸收现象表明，CdSe 量子点可以作为研制光开关和光限制器件的理想候选材料。

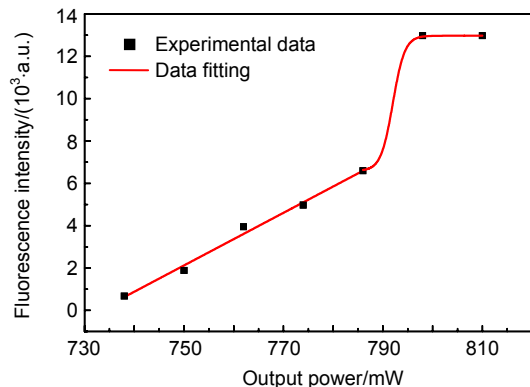


图 8 光栅结构表面 CdSe 荧光饱和曲线
Fig. 8 CdSe fluorescence saturation curve of grating structure surface

4 结 论

利用 AFM 力刻蚀技术, 制备出形貌可控的金纳米光栅结构荧光增强衬底, 研究了在 532 nm 皮秒脉冲激光激发下衬底对沉积于其表面的量子点的荧光增强效应。结果表明, 制备的金纳米光栅对 CdSe 量子点的荧光辐射强度具有明显的增强作用, 其最大荧光强度达 7.80 倍, 并在达到最大强度点时开始迅速饱和。根据局域场增强机理, 金纳米光栅表面的强电磁场分布是获得荧光增强效应的关键因素。本文采用的增强表面荧光的方法结构简单, 易于实现, 结构上可增强荧光信号, 这对研制高增强效应的光谱传感器衬底具有实际参考意义。

参考文献

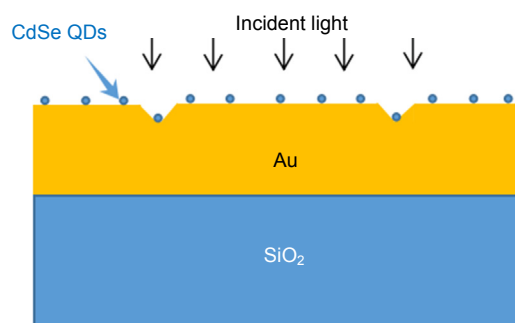
- [1] Liu N, Hong Z L. Design of CMOS process compatible photo-detectors for fluorescence detecting application[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2008, **35**(7): 140–144.
刘楠, 洪志良. 用于生物荧光检测的 CMOS 光电探测器设计[J]. *光电工程*, 2008, **35**(7): 140–144.
- [2] Yang X B, Yan W P. OLED-induced fluorescence detection system affixed with micro lens array for capillary electrophoresis microchip[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2015, **42**(1): 6–12.
杨晓博, 闫卫平. 表面贴附微透镜阵列的 OLED 诱导荧光检测系统[J]. *光电工程*, 2015, **42**(1): 6–12.
- [3] Fort E, Grésillon S. Surface enhanced fluorescence[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**(1): 013001.
- [4] Drexhage K H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time[J]. *Journal of Luminescence*, 1970, **1–2**: 693–701.
- [5] Turner E H, Lauterbach K, Pugsley H R, et al. Detection of green fluorescent protein in a single bacterium by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(2): 778–781.
- [6] Lakowicz J R, Shen B, Gryczynski Z, et al. Intrinsic fluorescence from DNA can be enhanced by metallic particles[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2001, **286**(5): 875–879.
- [7] Abel B, Coskun S, Mohammed M, et al. Metal-enhanced fluorescence from silver nanowires with high aspect ratio on glass slides for biosensing applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(1): 675–684.
- [8] Aslan K, Lakowicz J R, Szmajcinski H, et al. Enhanced ratiometric pH sensing using SNAFL-2 on silver island films: metal-enhanced fluorescence sensing[J]. *Journal of Fluorescence*, 2005, **15**(1): 37–40.
- [9] Resch-Genger U, Grabolle M, Cavaliere-Jaricot S, et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels[J]. *Nature Methods*, 2008, **5**(9): 763–775.
- [10] Xiong L H, Cui R, Zhang Z L, et al. Uniform fluorescent nanobio-probes for pathogen detection[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(5): 5116–5124.
- [11] Hong Z Y, Lv C, Liu A A, et al. Clicking hydrazine and aldehyde: the way to labeling of viruses with quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(12): 11750–11760.
- [12] Liu F, Zhu J, Wei J F, et al. Quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, **25**(2–3): 409–418.
刘锋, 朱俊, 魏俊峰, 等. 量子点敏化太阳能电池[J]. *化学进展*, 2013, **25**(2–3): 409–418.
- [13] Peng B, Li Z P, Mutlugun E, et al. Quantum dots on vertically aligned gold nanorod monolayer: plasmon enhanced fluorescence[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(11): 5592–5598.
- [14] Kannegulla A, Liu Y, Cheng L J. Surface-plasmon-enhanced photoluminescence of quantum dots based on open-ring nanostructure array[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, **9758**: 97580B.
- [15] Peer A, Hu Z J, Singh A, et al. Photoluminescence enhancement of CuInS_2 quantum dots in solution coupled to plasmonic gold nanocup array[J]. *Small*, 2017, **13**(33): 1700660.
- [16] Hao L C, Bai Z C, Qin S J, et al. The effect of differential temperatures on the latent heat in the nucleation of CdSe quantum dots[J]. *Journal of Semiconductors*, 2017, **38**(4): 042004.
- [17] Bai Z C, Hao L C, Zhang Z P, et al. Measuring photoluminescence spectra of self-assembly array nanowire of colloidal CdSe quantum dots using scanning near-field optics microscopy[J]. *Functional Materials Letters*, 2016, **9**(3): 1650040.
- [18] Deng Z T, Cao L, Tang F Q, et al. A new route to zinc-blende CdSe nanocrystals: mechanism and synthesis[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(35): 16671.
- [19] Lin J, Wang D P, Si G Y. Recent progress on plasmonic metasurfaces[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(3): 289–296.
林俊, 王大鹏, 司光远. 表面等离子激元超构表面的研究进展[J]. *光电工程*, 2017, **44**(3): 289–296.
- [20] Yao M, Zhou F, Shi J P, et al. Nanoparticle coupling effect allows enhanced localized field on Au bowl-like pore arrays[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(36): 29958–29962.
- [21] Dong K X, Ji Y P, Mi J J, et al. High sensitivity SPR sensor for liquid phase sample with Ag/PbS/Graphene hybrid nanostructure[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(2): 198–201.
- [22] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface Plasmon resonance[J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(19): 1685–1706.
- [23] Bauch M, Toma K, Toma M, et al. Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review[J]. *Plasmonics*, 2014, **9**(4): 781–799.
- [24] Dneprovskii V S, Zhukov E A, Lyaskovskii V L, et al. Luminescence of CdSe/ Al_2O_3 quantum wires at high photoexcitation levels[J]. *Physics of the Solid State*, 2004, **46**(9): 1755–1760.

Surface plasma enhanced fluorescence of CdSe quantum dots induced by laser on a grating surface

Li Xianji¹, Bai Zhongchen², Peng Man¹, Shang Ye¹, Qin Shuijie^{2*}

¹College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;

²Guizhou Provincial Key Lab for Photoelectron Technology and Application, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China



Schematic of CdSe quantum dots being excited on the grating surface

Overview: In recent years, the fluorescence technology has been greatly developed, but in practical applications, the sensitivity of the existing fluorescence detection technology is not satisfactory. Semiconductor quantum dots can exhibit higher luminous efficiency and stronger brightness compared to conventional fluorescent dyes, and their emitted light wavelengths can cover almost the entire visible light region, thus, it has been widely used in bio-detection, biomarker and optoelectronic device development. However, the commonly used quantum dots tend to have low fluorescence emission intensity, and the fluorescence stability needs to be further improved, which greatly limits its application. Therefore, the technology based on surface plasmon enhanced quantum dots fluorescence has become a new method for reducing fluorescence noise and improving sensitivity, and it has developed rapidly for this reason.

In the 1970s, Drexhage discovered the phenomenon of surface-enhanced fluorescence, but until the end of the 20th century, Lakowicz and his colleagues experimentally studied the effect of metal nanostructures on enhancing fluorescence, and made great contributions to the mechanism and application of surface-enhanced fluorescence, it began to attract people's attention. And today, surface-enhanced fluorescence technology based on nanostructures has been widely used in the fields of DNA nondestructive testing, biosensing analysis, and single molecule detection. In recent years, research on the use of various metal nanostructures to enhance quantum dot fluorescence has also made a great progress. However, the mechanism of interaction between metal nanostructures and quantum dots is still not unified, and the control of coupling ligands between quantum dots and nanostructures is still one of the hot issues in current scientific research. In this paper, a nanograting structure was prepared on gold film surface of silicon fund by AFM force etching method, and CdSe quantum dots with organic molecular ligands were attached to the surface of nanograting by self-assembly technique. A multilayers film structure of nanograting/CdSe quantum dots were prepared. The fluorescence spectrum of the CdSe quantum dots was measured by adjusting the picosecond laser (with 532 nm excitation wavelengths) power on a micro-Raman measuring platform. The results showed that the structure of the gold nanograting and CdSe QDs could greatly enhance the far-field fluorescence of CdSe QDs, the maximum fluorescence intensity was up to 7.80 times, and it had been saturated rapidly at the point of reaching the maximum intensity. The results of this study could be widely used in fields of the optoelectronic devices, biomedical detection.

Citation: Li X J, Bai Z C, Peng M, *et al.* Surface plasma enhanced fluorescence of CdSe quantum dots induced by laser on a grating surface[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(5): 180464

Supported National Natural Science Foundation of China (61741505), Science and Technology Support Project by Guizhou Province (QKHZ[2017]2887), Central Guidance for Local Science and Technology Development Projects (QKZYD[2017]4004), and Talent Team Project of Guizhou Province ([2018]5616)

* E-mail: shuijie_qin@sina.com