

清华大学优秀博士学位论文丛书



Tsinghua
theses

多尺度级联场增强金属 纳米结构的构筑和性能研究

朱振东 著 Zhu Zhendong

Construction and Properties of
Multiscale Metallic Nanostructures with
Cascaded Field Enhancement

清华大学出版社
TSINGHUA UNIVERSITY PRESS

清华大学优秀博士学位论文丛书

多尺度级联场增强金属 纳米结构的构筑和性能研究

朱振东 著 Zhu Zhendong

Construction and Properties of
Multiscale Metallic Nanostructures with
Cascaded Field Enhancement

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本文针对两种典型的多尺度体系开展研究,以多尺度结构的低成本、大面积制备为研究重点,以室温纳米压印和多参数刻蚀为主导,研究多尺度结构制备中的若干共性工艺难题,实现了最小关键尺寸的三维金属纳米结构的高质量、稳定可控的制备。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

多尺度级联场增强金属纳米结构的构筑和性能研究/朱振东著. —北京:清华大学出版社,2018

(清华大学优秀博士学位论文丛书)

ISBN 978-7-302-51505-0

I. ①多… II. ①朱… III. ①级联—增强材料—金属材料—纳米技术—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 250574 号

责任编辑:陈朝晖

封面设计:傅瑞学

责任校对:王淑云

责任印制:宋 林

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

社 总 机:010-62770175

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市铭诚印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:155mm×235mm

印 张:8

字 数:134 千字

版 次:2018 年 12 月第 1 版

印 次:2018 年 12 月第 1 次印刷

定 价:69.00 元

产品编号:073239-01



一流博士生教育 体现一流大学人才培养的高度(代丛书序)^①

人才培养是大学的根本任务。只有培养出一流人才的高校,才能够成为世界一流大学。本科教育是培养一流人才最重要的基础,是一流大学的底色,体现了学校的传统和特色。博士生教育是学历教育的最高层次,体现出一所大学人才培养的高度,代表着一个国家的人才培养水平。清华大学正在全面推进综合改革,深化教育教学改革,探索建立完善的博士生选拔培养机制,不断提升博士生培养质量。

学术精神的培养是博士生教育的根本

学术精神是大学精神的重要组成部分,是学者与学术群体在学术活动中坚守的价值准则。大学对学术精神的追求,反映了一所大学对学术的重视、对真理的热爱和对功利性目标的摒弃。博士生教育要培养有志于追求学术的人,其根本在于学术精神的培养。

无论古今中外,博士这一称号都是和学问、学术紧密联系在一起,和知识探索密切相关。我国的博士一词起源于2000多年前的战国时期,是一种学官名。博士任职者负责保管文献档案、编撰著述,须知识渊博并负有传授学问的职责。东汉学者应劭在《汉官仪》中写道:“博者,通博古今;士者,辩于然否。”后来,人们逐渐把精通某种职业的专门人才称为博士。博士作为一种学位,最早产生于12世纪,最初它是加入教师行会的一种资格证书。19世纪初,德国柏林大学成立,其哲学院取代了以往神学院在大学中的地位,在大学发展的历史上首次产生了由哲学院授予的哲学博士学位,并赋予了哲学博士深层次的教育内涵,即推崇学术自由、创造新知识。哲学博士的设立标志着现代博士生教育的开端,博士则被定义为独立从事学术研究、具备创造新知识能力的人,是学术精神的传承者和光大者。

^① 本文首发于《光明日报》,2017年12月5日。

博士生学习期间是培养学术精神最重要的阶段。博士生需要接受严谨的学术训练,开展深入的学术研究,并通过发表学术论文、参与学术活动及博士论文答辩等环节,证明自身的学术能力。更重要的是,博士生要培养学术志趣,把对学术的热爱融入生命之中,把捍卫真理作为毕生的追求。博士生更要学会如何面对干扰和诱惑,远离功利,保持安静、从容的心态。学术精神特别是其中所蕴含的科学理性精神、学术奉献精神不仅对博士生未来的学术事业至关重要,对博士生一生的发展都大有裨益。

独创性和批判性思维是博士生最重要的素质

博士生需要具备很多素质,包括逻辑推理、言语表达、沟通协作等,但是最重要的素质是独创性和批判性思维。

学术重视传承,但更看重突破和创新。博士生作为学术事业的后备力量,要立志于追求独创性。独创意味着独立和创造,没有独立精神,往往很难产生创造性的成果。1929年6月3日,在清华大学国学院导师王国维逝世二周年之际,国学院师生为纪念这位杰出的学者,募款修造“海宁王静安先生纪念碑”,同为国学院导师的陈寅恪先生撰写了碑铭,其中写道:“先生之著述,或有时而不章;先生之学说,或有时而可商;惟此独立之精神,自由之思想,历千万祀,与天壤而同久,共三光而永光。”这是对于一位学者的极高评价。中国著名的史学家、文学家司马迁所讲的“究天人之际、通古今之变,成一家之言”也是强调要在古今贯通中形成自己独立的见解,并努力达到新的高度。博士生应该以“独立之精神、自由之思想”来要求自己,不断创造新的学术成果。

诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生曾在20世纪80年代初对到访纽约州立大学石溪分校的90多名中国学生、学者提出:“独创性是科学工作者最重要的素质。”杨先生主张做研究的人一定要有独创的精神、独到的见解和独立研究的能力。在科技如此发达的今天,学术上的独创性变得越来越难,也愈加珍贵和重要。博士生要树立敢为天下先的志向,在独创性上下功夫,勇于挑战最前沿的科学问题。

批判性思维是一种遵循逻辑规则、不断质疑和反省的思维方式,具有批判性思维的人勇于挑战自己、敢于挑战权威。批判性思维的缺乏往往被认为是中国学生特有的弱项,也是我们在博士生培养方面存在的一个普遍问题。2001年,美国卡内基基金会开展了一项“卡内基博士生教育创新计划”,针对博士生教育进行调研,并发布了研究报告。该报告指出:在美国和

欧洲,培养学生保持批判而质疑的眼光看待自己、同行和导师的观点同样非常不容易,批判性思维的培养必须要成为博士生培养项目的组成部分。

对于博士生而言,批判性思维的养成要从如何面对权威开始。为了鼓励学生质疑学术权威、挑战现有学术范式,培养学生的挑战精神和创新能力,清华大学在2013年发起“巅峰对话”,由学生自主邀请各学科领域具有国际影响力的学术大师与清华学生同台对话。该活动迄今已经举办了21期,先后邀请17位诺贝尔奖、3位图灵奖、1位菲尔兹奖获得者参与对话。诺贝尔化学奖得主巴里·夏普莱斯(Barry Sharpless)在2013年11月来清华参加“巅峰对话”时,对于清华学生的质疑精神印象深刻。他在接受媒体采访时谈道:“清华的学生无所畏惧,请原谅我的措辞,但他们真的很有胆量。”这是我听到的对清华学生的最高评价,博士生就应该具备这样的勇气和能力。培养批判性思维更难的一层是要有勇气不断否定自己,有一种不断超越自己的精神。爱因斯坦说:“在真理的认识方面,任何以权威自居的人,必将在上帝的嬉笑中垮台。”这句名言应该成为每一位从事学术研究的博士生的箴言。

提高博士生培养质量有赖于构建全方位的博士生教育体系

一流的博士生教育要有一流的教育理念,需要构建全方位的教育体系,把教育理念落实到博士生培养的各个环节中。

在博士生选拔方面,不能简单按考分录取,而是要侧重评价学术志趣和创新潜力。知识结构固然重要,但学术志趣和创新潜力更关键,考分不能完全反映学生的学术潜质。清华大学在经过多年试点探索的基础上,于2016年开始全面实行博士生招生“申请-审核”制,从原来的按照考试分数招收博士生转变为按科研创新能力、专业学术潜质招收,并给予院系、学科、导师更大的自主权。《清华大学“申请-审核”制实施办法》明晰了导师和院系在考核、遴选和推荐上的权利和职责,同时确定了规范的流程及监管要求。

在博士生导师资格确认方面,不能论资排辈,要更看重教师的学术活力及研究工作的前沿性。博士生教育质量的提升关键在于教师,要让更多、更优秀的教师参与到博士生教育中来。清华大学从2009年开始探索将博士生导师评定权下放到各学位评定分委员会,允许评聘一部分优秀副教授担任博士生导师。近年来学校在推进教师人事制度改革过程中,明确教研系列助理教授可以独立指导博士生,让富有创造活力的青年教师指导优秀的青年学生,师生相互促进、共同成长。

在促进博士生交流方面,要努力突破学科领域的界限,注重搭建跨学科的平台。跨学科交流是激发博士生学术创造力的重要途径,博士生要努力提升在交叉学科领域开展科研工作的能力。清华大学于2014年创办了“微沙龙”平台,同学们可以通过微信平台随时发布学术话题、寻觅学术伙伴。3年来,博士生参与和发起“微沙龙”12000多场,参与博士生达38000多人次。“微沙龙”促进了不同学科学生之间的思想碰撞,激发了同学们的学术志趣。清华于2002年创办了博士生论坛,论坛由同学自己组织,师生共同参与。博士生论坛持续举办了500期,开展了18000多场学术报告,切实起到了师生互动、教学相长、学科交融、促进交流的作用。学校积极资助博士生到世界一流大学开展交流与合作研究,超过60%的博士生有海外访学经历。清华于2011年设立了发展中国家博士生项目,鼓励学生到发展中国家亲身体验和调研,在全球化背景下研究发展中国家的各类问题。

在博士学位评定方面,权力要进一步下放,学术判断应该由各领域的学者来负责。院系二级学术单位应该在评定博士论文水平上拥有更多的权力,也应担负更多的责任。清华大学从2015年开始把学位论文的评审职责授权给各学位评定分委员会,学位论文质量和学位评审过程主要由各学位分委员会进行把关,校学位委员会负责学位管理整体工作,负责制度建设和争议事项处理。

全面提高人才培养能力是建设世界一流大学的核心。博士生培养质量的提升是大学办学质量提升的重要标志。我们要高度重视、充分发挥博士生教育的战略性、引领性作用,面向世界、勇于进取,树立自信、保持特色,不断推动一流大学的人才培养迈向新的高度。



清华大学校长
2017年12月

丛书序二

以学术型人才培养为主的博士生教育,肩负着培养具有国际竞争力的高层次学术创新人才的重任,是国家发展战略的重要组成部分,是清华大学人才培养的重中之重。

作为首批设立研究生院的高校,清华大学自20世纪80年代初开始,立足国家和社会需要,结合校内实际情况,不断推动博士生教育改革。为了提供适宜博士生成长的学术环境,我校一方面不断地营造浓厚的学术氛围,一方面大力推动培养模式创新探索。我校已多年运行一系列博士生培养专项基金和特色项目,激励博士生潜心学术、锐意创新,提升博士生的国际视野,倡导跨学科研究与交流,不断提升博士生培养质量。

博士生是最具创造力的学术研究新生力量,思维活跃,求真求实。他们在导师的指导下进入本领域研究前沿,吸取本领域最新的研究成果,拓宽人类的认知边界,不断取得创新性成果。这套优秀博士学位论文丛书,不仅是我校博士生研究工作前沿成果的体现,也是我校博士生学术精神传承和光大的体现。

这套丛书的每一篇论文均来自学校新近每年评选的校级优秀博士学位论文。为了鼓励创新,激励优秀的博士生脱颖而出,同时激励导师悉心指导,我校评选校级优秀博士学位论文已有20多年。评选出的优秀博士学位论文代表了我校各学科最优秀的博士学位论文的水平。为了传播优秀的博士学位论文成果,更好地推动学术交流与学科建设,促进博士生未来发展和成长,清华大学研究生院与清华大学出版社合作出版这些优秀的博士学位论文。

感谢清华大学出版社,悉心地为每位作者提供专业、细致的写作和出版指导,使这些博士论文以专著方式呈现在读者面前,促进了这些最新的优秀研究成果的快速广泛传播。相信本套丛书的出版可以为国内外各相关领域或交叉领域的在读研究生和科研人员提供有益的参考,为相关学科领域的发展和优秀科研成果的转化起到积极的推动作用。

感谢丛书作者的导师们。这些优秀的博士学位论文,从选题、研究到成文,离不开导师的精心指导。我校优秀的师生导学传统,成就了一项项优秀的研究成果,成就了一大批青年学者,也成就了清华的学术研究。感谢导师们为每篇论文精心撰写序言,帮助读者更好地理解论文。

感谢丛书的作者们。他们优秀的学术成果,连同鲜活的思想、创新的精神、严谨的学风,都为致力于学术研究的后来者树立了榜样。他们本着精益求精的精神,对论文进行了细致的修改完善,使之在具备科学性、前沿性的同时,更具系统性和可读性。

这套丛书涵盖清华众多学科,从论文的选题能够感受到作者们积极参与国家重大战略、社会发展问题、新兴产业创新等的研究热情,能够感受到作者们的国际视野和人文情怀。相信这些年轻作者们勇于承担学术创新重任的社会责任感能够感染和带动越来越多的博士生们,将论文书写在祖国的大地上。

祝愿丛书的作者们、读者们和所有从事学术研究的同行们在未来的道路上坚持梦想,百折不挠!在服务国家、奉献社会和造福人类的事业中不断创新,做新时代的引领者。

相信每一位读者在阅读这一本本学术著作的时候,在吸取学术创新成果、享受学术之美的同时,能够将其中所蕴含的科学理性精神和学术奉献精神传播和发扬出去。



清华大学研究生院院长

2018年1月

摘 要

金属纳米结构中的局域表面等离子激元共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)可使入射光场被耦合并局域到纳米空间内,产生显著的局域电磁场增强(即“场热点”),从而增强纳米结构表面的光与物质相互作用。通过对纳米结构的设计,可以对其近场热点和远场光谱特性进行调控,这在生化传感、发光和光伏器件、超分辨成像等众多领域有重要的理论和应用意义。然而,简单几何构型的金属纳米结构对近远场光学性质的调控能力是有限的。本文以表面等离子激元模式杂化原理和级联场增强原理为理论指导,设计构筑可对近远场特性进行深度调控的多尺度金属纳米结构,通过控制 LSPR 模式之间或 LSPR 模式与其他共振模式间的耦合杂化以及多尺度结构中场热点的级联会聚,在给定的激发波长下产生强烈的共振,同时在期望的空间位置获得高增强因子的场热点。

论文针对两种典型的多尺度体系开展研究。一是以 M 光栅为例,通过调控双 V 型槽构成的不同 LSPR 模式间的强耦合,实现共振模式的杂化以及场热点的级联会聚;二是以“金碗-金豆”纳米天线阵列为例,通过调控 LSPR 暗模与腔模式亮模间的耦合杂化,在设计波长处产生强烈的法诺共振,并通过级联场增强产生极强的场热点。论文对其中的模式杂化和级联场增强物理机制进行了深入分析,研究了结构几何构型对其光学特性的影响和调控关系,并基于纳米加工工艺的研究成功制备了两种多尺度结构,对其近远场特性进行了测量表征和验证。

多尺度金属纳米结构的制备面临着极限尺寸难于控制、结构的大面积和均匀性难于保证、制备成本高昂、不易复制等关键难题和挑战,严重阻碍了其光学特性实现和实用化。因此,本文以多尺度结构的低成本、大面积制备为研究重点,以室温纳米压印和多参数刻蚀为主导,研究多尺度结构制备中的若干共性工艺难题,实现了最小关键尺寸的三维金属纳米结构的高质量、稳定可控的制备。

最后,面向实际应用,本文将制备的两种多尺度金属纳米结构用作表面

增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)衬底,在 SERS 实验中获得了 $10^7 \sim 10^8$ 以上的高增强因子和 $0.02 \mu\text{M/L}$ 超低浓度检测下限,验证了其显著增强的光与物质相互作用,且这种衬底具有低成本、大面积、易复制、可重复使用等优点,展示了其优异的性能和应用潜力。

关键词: 表面等离激元;级联场增强;金属纳米结构;表面增强拉曼散射;纳米压印

Abstract

Metallic nanostructures sustaining localized surface plasmon resonance (LSPR) can squeeze the incident light field into nanoscale volumes and generate extremely enhanced localized electromagnetic fields (namely, the field “hot spots”), by which the light-matter interaction on the surfaces of nanostructures can be greatly enhanced. By design the nanostructures, both the near-field hot spots and the far-field resonance spectra can be manipulated, which form the bases for many applications such as biosensing, photoluminescent and photovoltaic devices, and super-resolution imaging. However, the tunability of the optical properties of metallic nanostructures with simple geometries is quite limited. In this dissertation, we focus on the topic of constructing multiscale metallic nanostructures with large tunability of their near-field and far-field properties, by employing the principles of Plasmonic Mode Hybridization (PMH) and the Cascaded Field Enhancement (CFE). By controlling the coupling and hybridization of LSPR modes or LSPR modes with other resonance modes and utilizing the CFE of field hot spots in multiscale nanostructures, strong resonance can be generated at the target wavelength and extremely strong field hot spots can be generated at expected spatial positions.

In this dissertation, two typical multiscale systems are studied. One system, by taking an M-shaped nanograting as example, realizes strong PMH and CFE by controlling the coupling between different LSPR modes supported in two V-shaped nanogrooves with different sizes. The other system, by taking a nanoparticle-in-cavity (PIC) nanoantenna array as example, generates strong Fano resonance at a target wavelength and sustains strong hot spots via CFE, by controlling the coupling between a

LSPR dark mode and a cavity bright mode. Detailed studies are conducted on the parameter design and optimization of the two structures, the analyses of the underlying physical mechanisms of PMH and CFE, and the dependence of the optical properties on the geometrical features. Furthermore, by utilizing the developed fabrication method in this work, the two proposed multiscale nanostructures are successfully fabricated. Their near-field and far-field properties are also characterized and verified.

There are some key challenges in the fabrication of the above mentioned multiscale metallic nanostructures, such as the precise control of the critical dimensions, the quality control of the large-area uniformity of the structures, the high cost and low throughput, and the poor replicability. These challenges have severely blocked the realization of these high-performance multiscale structures as well as their practical applications. Therefore, it is another important goal of the dissertation to explore the low-cost, large-area, and highly stable fabrication of the multiscale nanostructures. A fabrication method based on room-temperature nanoimprinting lithography and multi-parameter anisotropic reactive ion etching is developed, by solving several key problems in the fabrication of the multiscale structures. With this method, high-quality multiscale metallic nanostructures with critical dimensions as small as tens of nanometers can be readily manufactured.

Finally, aiming at practical applications, the two types of multiscale nanostructures are used as active substrates for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). High SERS sensitivity with an enhancement factor larger than $10^7 \sim 10^8$ and very low molecule concentration detection limit of $0.02 \mu\text{M}$ are achieved in the SERS experiments, which verify the remarkably enhanced light-matter interaction. Moreover, since the nanostructures have many advantages such as the low cost, large area, replicability, and reusability, they have great potential in applications.

Key words: surface plasmon; cascaded field enhancement; metallic nanostructure; surface enhanced Raman scattering; nanoimprinting lithography

主要符号对照表

CFE	级联场增强(cascaded field enhancement)
EBL	电子束光刻(electron beam lithography)
FIB	聚焦离子束(focused ion beam)
HSQ	硅水化合物(hydrogen silsesquioxane)
PMH	等离激元模式杂化(plasmon mode hybridization)
LSPR	局域表面等离激元共振(localized surface plasmon resonance)
LSP	局域表面等离激元(localized surface plasmon)
NIL	纳米压印(nanoimprinting lithography)
SNOM	近场扫描光学显微镜(scanning near-field optical microscopy)
SEM	扫描电子显微镜(scanning electron microscope)
PML	完美匹配层(perfect matching layer)
RIE	反应性等离子刻蚀(reactive ion etching)
RT-NIL	室温纳米压印(room-temperature nanoimprinting lithography)
SERS	表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering)
NSL	纳米球刻蚀(nanosphere lithography)
ENC	纳米碗(empty nanocavity)
PIC	纳米碗-纳米豆(particle-in-nanocavity)

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 表面等离激元光学概述	1
1.2 金属纳米结构的近远场特性及其调控	3
1.2.1 金属纳米结构的近远场光学特性	3
1.2.2 表面等离激元模式杂化原理	6
1.2.3 表面等离激元纳米结构中的法诺共振	10
1.2.4 多尺度金属纳米结构中的级联场增强	11
1.2.5 本节小结	13
1.3 金属纳米结构的加工技术	15
1.4 研究问题和研究方案	19
1.5 本文的主要研究内容	20
第 2 章 M 面型光栅中 LSPR 模式杂化构筑级联场增强	23
2.1 多尺度 M 面型光栅的理论建模和设计	24
2.1.1 单个 V 型槽中的 LSPR 场增强	26
2.1.2 M 型多尺度结构中的 LSPR 场增强	26
2.1.3 M 光栅的几何面型变化对场局域的影响	27
2.2 M 面型光栅的制备	29
2.2.1 M 面型光栅的制备工艺流程	30
2.2.2 多尺度结构的各向异性刻蚀过程和机理	34
2.2.3 M 面型光栅的制备质量保障	37
2.3 M 面型光栅场热点局域的实验表征	40
2.4 M 面型光栅用作 SERS 衬底的实验研究	42
2.4.1 SERS 检测样品的准备	42
2.4.2 SERS 信号的探测	43

2.4.3	SERS 增强因子估算	44
2.4.4	对 SERS 检测浓度下限的实验分析	45
2.5	本章小结	46

第 3 章 金碗-金豆纳米天线阵列中 LSPR 与腔模式杂化构筑级联场增强

		47
3.1	研究背景	48
3.2	多尺度 PIC 纳米天线阵列的理论建模和设计	49
3.3	PIC 纳米天线阵列中的法诺共振和级联场增强	51
3.3.1	PIC 阵列中的模式杂化和法诺共振	51
3.3.2	PIC 纳米结构中的级联场增强	53
3.3.3	关键几何参数的变化对级联场增强效果的影响	54
3.4	PIC 纳米天线阵列的加工制备	57
3.4.1	构型分析	57
3.4.2	PIC 阵列制备的工艺流程	59
3.4.3	多尺度纳米结构加工中的关键工艺问题	61
3.5	PIC 阵列远场光谱特性的测量表征	65
3.6	PIC 阵列用作 SERS 衬底的实验研究	66
3.6.1	待测样品制备和 SERS 信号探测	66
3.6.2	SERS 增强因子估算	67
3.7	本章小结	69

第 4 章 多尺度金属纳米结构制备中的关键工艺问题

4.1	室温纳米压印中的关键工艺问题	72
4.1.1	压印模板的制备	72
4.1.2	室温压印光刻胶材料的选择	74
4.1.3	室温纳米压印图形转移	75
4.1.4	前烘温度对图形转移的影响	76
4.1.5	保真性刻蚀技术	78
4.2	多尺度纳米结构各向异性刻蚀中的关键工艺问题	79
4.2.1	反应离子刻蚀的机理	79
4.2.2	通过多参数可控各向异性刻蚀实现多尺度结构	81
4.3	本章小结	88

第 5 章 总结与展望	89
5.1 论文工作总结	89
5.2 创新性成果	90
5.3 研究展望	91
参考文献	93
在学期间发表的学术论文与科研成果	105
致谢	109