

文章编号 1004-924X(2023)01-0109-10

## 宽束离子束刻蚀快速加工金属纳米间隙结构

曾 沛<sup>1,2</sup>, 舒志文<sup>2</sup>, 陈艺勤<sup>2</sup>, 段辉高<sup>2</sup>, 郑梦洁<sup>1\*</sup>

(1. 季华实验室, 广东 佛山 528000;

2. 湖南大学 机械与运载工程学院 国家高效磨削工程技术研究中心, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**提出并演示了利用宽束离子束刻蚀方法一次性对多个杠铃形金属纳米结构进行“横向抽减”,形成极小纳米间隙,从而实现多个金属纳米间隙结构的快速加工。利用电子束曝光定义图形化抗蚀剂结构,通过传统的金属沉积和湿法剥离将抗蚀剂图案转移至杠铃形金属纳米结构,最后使用宽束离子束刻蚀进行修剪。实验表明,精确控制刻蚀时间可以使杠铃形结构的两个纳米天线间的间隙距离达到 10 nm 以下,通过结合基于 HSQ 负性抗蚀剂的图案化工艺,可在 HSQ 纳米模板上制得悬空金属纳米间隙结构。利用表面结构形貌表征获得刻蚀过程中纳米结构的形态演变规律,并通过系统的实验和模拟验证了悬空金属间隙结构用于表面增强拉曼散射的优势。该方案为多个极小金属纳米间隙结构的一次成型提供了新的思路,在大面积拉曼传感衬底的低成本高效制备方面具有可观的应用前景。

**关键词:**离子束刻蚀;电子束曝光;金属纳米间隙;亚 10 nm;拉曼检测

**中图分类号:** TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20233101.0109

## Rapid fabrication of metallic nanogap structures by shower ion beam etching

ZENG Pei<sup>1,2</sup>, SHU Zhiwen<sup>2</sup>, CHEN Yiqin<sup>2</sup>, DUAN Huigao<sup>2</sup>, ZHENG Mengjie<sup>1\*</sup>

(1. Jihua Laboratory, Foshan 528000, China;

2. National Engineering Research Centre for High Efficiency Grinding, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

\* Corresponding author, E-mail: zhengmj@jihualab.ac.cn

**Abstract:** The use of shower ion beam etching for the "lateral extraction" of multiple diabolo-shaped metallic nanopatterns was proposed, enabling the direct and rapid fabrication of multiple metallic nanogap structures. In a typical process, after the nanostructured resist patterns were defined by electron beam lithography, traditional metal deposition and wet lift-off were performed to transfer the resist pattern to a diabolo-shaped metallic nanostructure. The metallic patterns were then immediately trimmed using shower ion beam etching. The gap distance between two isolated nano-antennas could be narrowed to less than 10 nm by precisely controlling the etching time. In addition, combined with the hydrogen silsesquioxane (HSQ)-based negative-resist patterning process, free-standing metallic nanogaps atop HSQ nano-templates were obtained. The morphological evolution of nanostructures during the etching process was characterized.

收稿日期:2022-07-29;修订日期:2022-08-22.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 12104182);季华实验室青年创新基金资助项目(No. X201321XQ200)

Systematic experiments and numerical simulations were conducted to verify the advantages of suspended metallic nanogap structures for surface-enhanced Raman scattering. The proposed process provides a new means for the one-time formation of multiple ultra-small metallic nanogap structures. It has promising application prospects in the low-cost and high-efficiency preparation of large-area Raman sensing substrates.

**Key words:** ion beam etching; electron beam lithography; metallic nanogaps; sub-10 nm; Raman detection

## 1 引言

具有极小纳米间隙的贵金属纳米结构可以引发局域表面等离子体的近场耦合作用,使得间隙附近的电磁场得到显著增强,而且金属纳米间隙的场增强效应会随着间隙尺寸的减小而急剧增强。基于该效应的功能性光电器件在表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)、荧光增强、非线性光学、量子隧穿和纳米激光等领域<sup>[1-7]</sup>具有广泛的应用前景。

近年来,随着纳米光学/电子学蓬勃发展,科研人员对金属纳米间隙光电器件的性能提出了更高的要求。其中,金属纳米间隙的可靠制作是金属纳米间隙器件实现功能提升的基本前提和关键基础。于是,越来越多的科研人员聚焦于开发新型极小金属纳米间隙的制作方法。目前,金属纳米间隙制作方法包括边缘光刻<sup>[8]</sup>、斜角沉积<sup>[9]</sup>、纳米颗粒组装<sup>[10]</sup>、电迁移<sup>[11]</sup>、电化学沉积<sup>[12]</sup>、线上刻蚀<sup>[13]</sup>、机械断裂<sup>[14]</sup>、聚焦离子束刻蚀<sup>[15]</sup>和电子束曝光<sup>[16]</sup>。然而,除了电子束曝光和聚焦离子束刻蚀外,其余方法通常涉及一系列复杂的流程,难以对结构尺寸和形貌进行精确控制。在上述制备方法中,电子束曝光结合金属沉积/剥离工艺是最为直接的极小金属纳米间隙制作方法,一般可以获得 20~50 nm 的间隙,最好的结果可以达到亚 10 nm。Duan 等<sup>[17]</sup>利用高加速电压(100 kV)电子束曝光,结合负性抗蚀剂氢倍半硅氧烷(Hydrogen Silsequioxane, HSQ)的湿法剥离工艺制备了亚 10 nm 的金属间隙。但是,由于沉积厚金属层会导致严重的侧壁金属沉积进而阻碍湿法剥离,该方法获得的金属结构厚度有

限,可能会导致金属结构开裂变形。而且由于需要使用氢氟酸溶液去除 HSQ,这种方法与某些衬底(如光学透明的石英衬底)不兼容。采用电子束曝光结合聚焦离子束刻蚀也可以获得亚 10 nm 的金属间隙,Wang 等<sup>[18]</sup>首先利用高分辨电子束曝光工艺加工出初始桥状金属结构,随后使用聚焦离子束在各个桥状结构上逐个刻蚀出纳米间隙。但是对于大面积多个金属间隙结构的加工,该方案效率极低,严重受制于昂贵的设备和机时等问题。因此,开发多个极小金属间隙结构的可靠快速加工工艺,对纳米光子学/电子学的研究具有重要意义。

本文通过宽束离子束刻蚀一次性对杠铃形金属纳米图案进行“横向抽减”,可获得平均间隙为 21 nm 的银二聚体结构阵列,其中包括小至亚 10 nm 的金属间隙;将该工艺进一步应用于 HSQ 模板顶部金属结构的修剪,可以获得 10 nm 尺度的悬空金属间隙,这种悬空结构具有更好的表面增强拉曼散射检测能力。

## 2 原理

如图 1 所示,该加工工艺主要分为两部分,首先利用电子束曝光制作出初始金属图案结构<sup>[19]</sup>,然后利用宽束离子束刻蚀<sup>[20]</sup>对结构进行修剪。具体来说,首先将电子束抗蚀剂旋涂到衬底上(步骤 a),随后利用电子束进行图案模板曝光及显影(步骤 b),接着进行金属蒸发沉积(步骤 c)和湿法剥离(步骤 d),便可得到初始金属图案,再将样品转移至宽束离子束刻蚀系统中进行加工(步骤 e),最终所制作的结果如图 1(f)所示。需要说明的是,由于宽束离子束刻蚀是面加工,会对整个结构进行“抽减”,因此利用电子束曝光制作的

两边宽、中间窄的杠铃形金属纳米结构是获得极

小纳米间隙的基本前提。

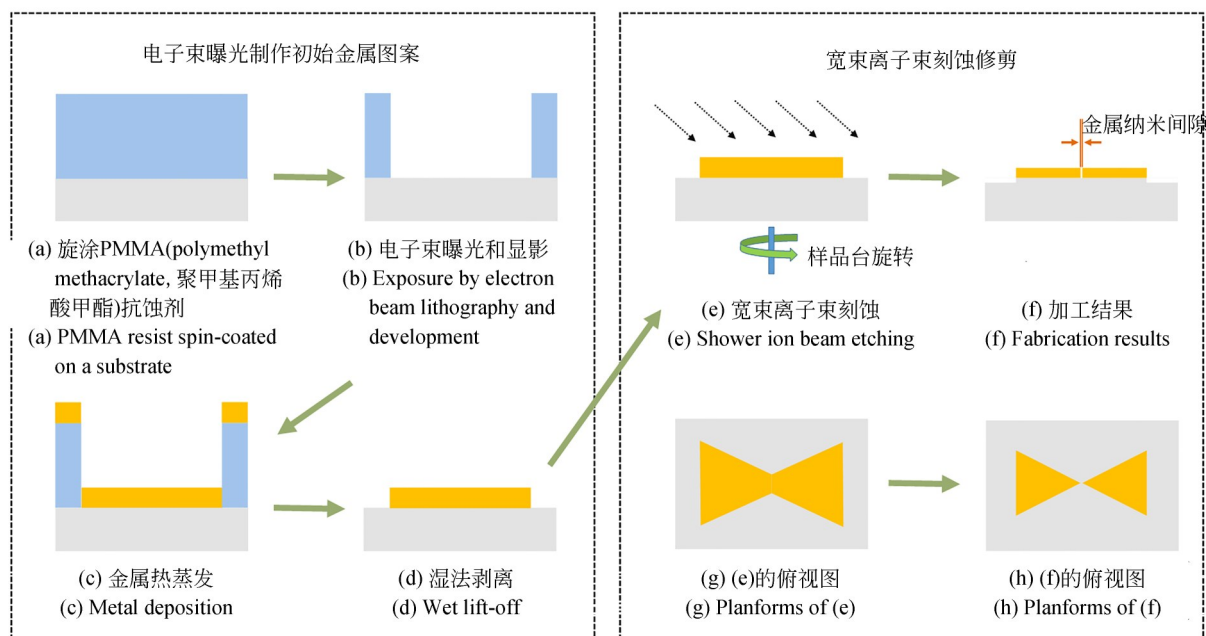


图 1 宽束离子束刻蚀制作金属纳米间隙流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication process of metallic nanogaps by shower beam ion etching

### 3 实 验

#### 3.1 电子束曝光实验

对于 PMMA 的电子束曝光,首先在硅衬底上利用匀胶机旋涂 150 nm 厚的 PMMA 抗蚀剂;随后通过 Raith-150<sup>TWO</sup> 电子束曝光系统进行曝光,加速电压为 30 kV,束流为 1 150 pA,曝光剂量为 300  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;接着,使用 3:1 的 IPA:MIBK 溶液作为显影液对曝光的 PMMA 层显影 1 min,再将样品置于 IPA 中定影 1 min,最后用氮气枪吹干。

对于 HSQ 模板的制作,首先将 HSQ 抗蚀剂旋涂在硅衬底上形成 150 nm 厚的薄膜;随后进行电子束曝光,加速电压为 30 kV,束流为 1 150 pA,曝光剂量为 3 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;接着对曝光的 HSQ 显影 1 min,显影液为含有 1% NaOH 和 4% NaCl 的水溶液,显影后,使用去离子水冲洗样品 1 min,再将样品置于 IPA 中浸润 30 s 以减弱毛细力,最后用轻微的氮气流吹干。

#### 3.2 金属沉积和湿法剥离

利用电子束曝光制备好图案模板后,使用热蒸发设备(JSD300,安徽嘉硕真空科技有限公司)沉积金属银。为了保障沉积金属结构的质量,蒸发工作压力保持在  $4 \times 10^{-4}$  Pa 以下,蒸发速率控制在  $3.5 \times 10^{-10}$  /s 左右。通过具有  $10^{-10}$  级别灵敏度的石英晶体微天平进行蒸发膜厚监测,所沉积的银薄膜的厚度为 40 nm。对于 PMMA 衬底,湿法剥离是将样品放入 80  $^{\circ}\text{C}$  的 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP) 溶液中。对于 HSQ 衬底,则无需进行金属剥离。

#### 3.3 宽束离子束刻蚀

利用氩离子束刻蚀系统(LJK-106,极智芯公司)进行刻蚀,弧极电压为 50 V,屏栅电压为 450 V,加速电压为 300 V,阴极电流为 5.8 A,束流为 90 mA,刻蚀角度与样品法线方向成  $80^{\circ}$ 。为了保证刻蚀的均匀性,在整个刻蚀过程中,样品台均处于旋转状态。

#### 3.4 结构形貌表征

通过原子力显微镜设备(Dimension Icon,

Bruker)进行高度表征,所使用的模式为敲击模式,扫描分辨率为 $256 \times 256$  dpi,扫描测量范围为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。结构电镜图是利用场发射扫描电子显微镜(Carl Zeiss, Sigma HD)拍摄的,加速电压为10 kV,工作距离为6 mm。

### 3.5 拉曼信号测量

为了制备用于SERS分析的样品,在室温下将所有样品置于溶解于水中的结晶紫溶液( $10^{-4}$  mol/L浓度)中24 h,取出后利用氮气流吹干以获得均匀的单分子层。通过配备有532 nm线偏振激光器和50倍(N. A. =0.75)物镜的WITec alpha 300R共焦拉曼显微镜系统获得SERS信号。激光功率为6 mW,光斑直径为 $2 \mu\text{m}$ ,积分时间为0.5 s,积分次数为20。通过旋转样品获得平行偏振和垂直偏振方向下的拉曼光谱。

### 3.6 光学模拟仿真

通过三维时域有限差分求解软件(FDTD Lumerical solutions, 8.15版本)对所制作的结构进行数值模拟分析。光源为全场散射场源,银和硅的色散数据模型均来源于Palik数据库,HSQ的折射率为1.4,三个维度均采用2 nm的网格尺

寸和完美匹配层的边界条件。

## 4 实验结果分析

### 4.1 单个亚10 nm金属间隙制作

图2展示了该工艺流程中单个结构的形貌变化监测电镜图。图2(a)展示了由PMMA抗蚀剂图案模板(由于PMMA抗蚀剂图案在电子束的辐照下容易变形,因此并未进行电镜表征)制作的初始杠铃形金属图案的电镜图像。图2(b)~2(e)展示了初始杠铃形金属图案经过不同刻蚀时间后获得的形貌。可以看到,随着刻蚀时间的增加,结构整体的尺寸不断减少,中间桥连接的长度也在不断缩小,最终断开形成了微小的纳米间隙。因此,利用电子束曝光制作适当尺寸的初始杠铃形图案对结构最终尺寸有着重要影响。此外,也可以通过调整离子束刻蚀过程中的电压、束流和角度等参数调节刻蚀速率,进而对间隙尺寸进行控制。图2(f)展示了图2(e)中纳米间隙的放大图,其间隙尺寸约为8 nm,说明该工艺是一种可以制作亚10 nm金属间隙的有效手段。

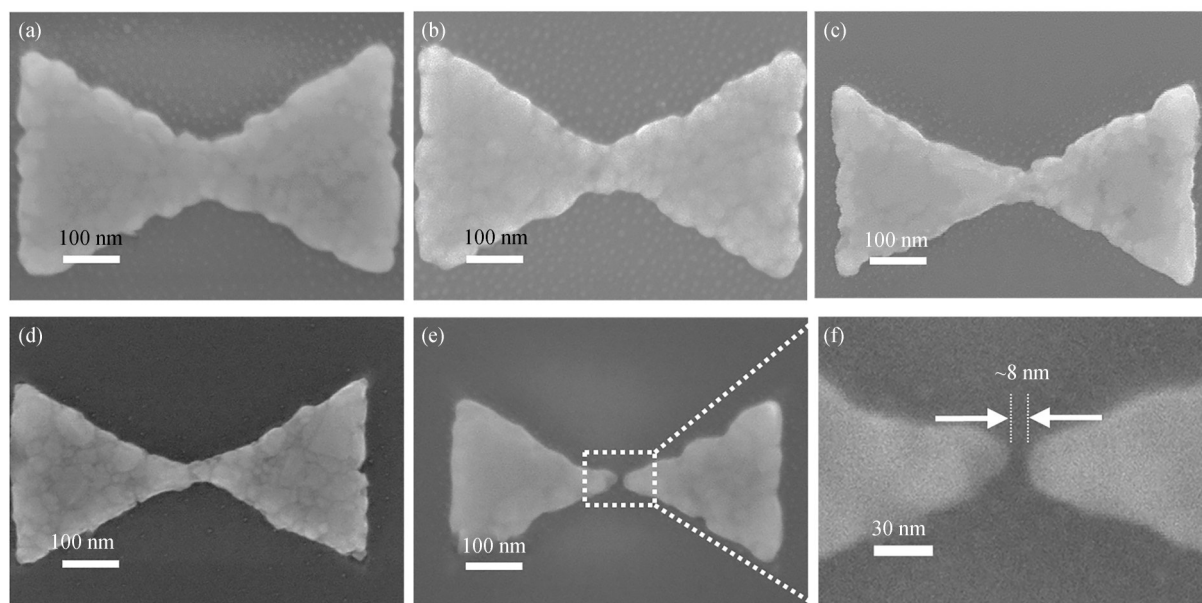


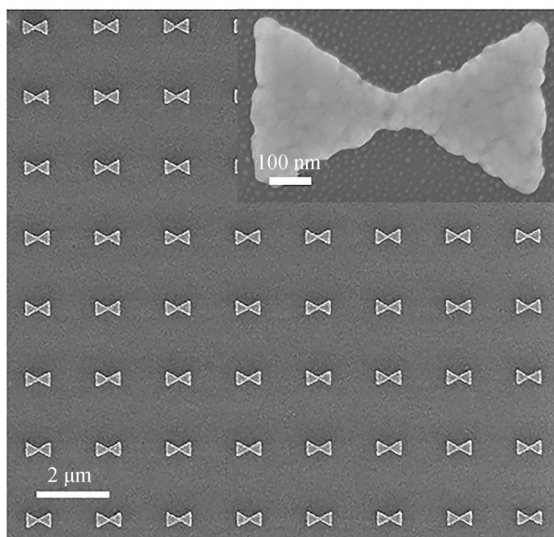
图2 单个金属间隙结构加工过程监控。(a)由电子束曝光制作的初始杠铃形金属图案;(b~e)分别为(a)经过50,100,150和200 s刻蚀后的样品形貌;(f)为(e)中间隙的放大图

Fig. 2 Process monitoring of individual metallic nanogap structure. (a) The initial diaboloid-shaped metallic pattern fabricated by electron beam lithography; (b-e) The morphologies of (a) after shower ion beam etching for 50, 100, 150 and 200 s, respectively; (f) An enlarged view of the nanogap in (e)

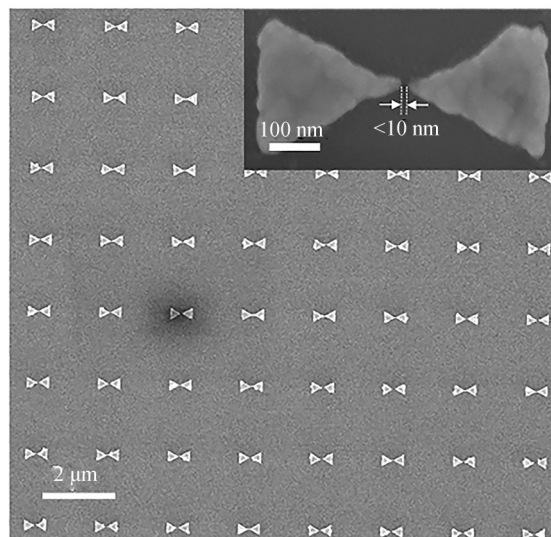
### 4.2 金属纳米间隙结构阵列制作

为了展示所提出工艺制作多个金属纳米间隙结构的优势,一次性加工了包含 $8\times 8$ 个金属结构的阵列,并进行了统计分析和拉曼成像表征。

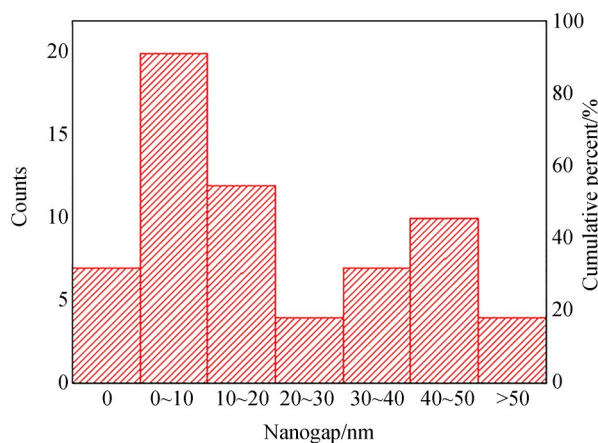
图 3(a)展示了通过电子束曝光制作的初始金属结构阵列的电镜图。由于拉曼激光光斑直径为 $2\ \mu\text{m}$ ,为了避免相邻结构之间的影响,因此该阵列周期设置为 $2\ \mu\text{m}$ 。图 3(b)展示了该阵列经过



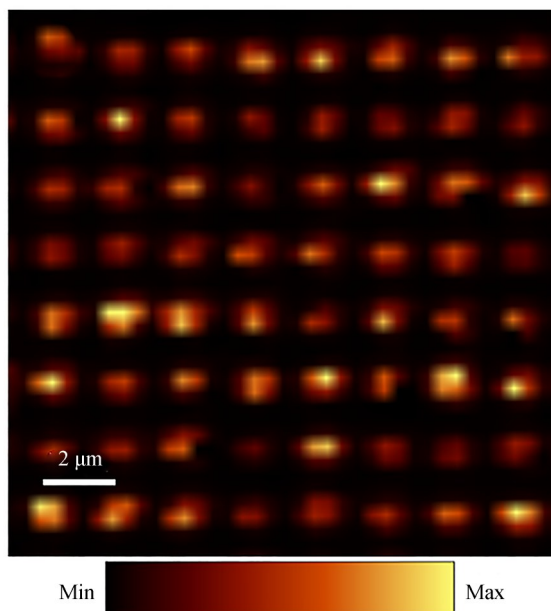
(a) 由电子束曝光制作的初始金属结构阵列, 插图为单个结构的放大电镜图  
 (a) Initial metallic nanostructures array obtained by electron beam lithography, the inset is a magnified electron microscope image of a single metallic nanostructure



(b) 经过宽束离子束刻蚀后的样品形貌, 插图展示了所制备的 $10\ \text{nm}$ 尺度间隙  
 (b) Morphology of the sample after ion beam etching, the inset shows an as-prepared metallic  $10\ \text{nm}$ -scale gap



(c) 图(b)中纳米间隙尺寸分布的统计结果  
 (c) Statistical results of nanogap size distribution in Fig.(b)



(d)  $532\ \text{nm}$ 激光激发下的结晶紫分子在 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰处的拉曼成像图  
 (d) Spatial mapping with a  $532\ \text{nm}$  laser exciting the  $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$  crystal violet Raman peak across the array in Fig.(b)

图 3 宽束离子束刻蚀一次性加工多个金属纳米间隙结构

Fig. 3 Fabrication of multiple metallic nanogap structures using shower ion beam etching

200 s 宽束离子束刻蚀后的电镜图。图 3(c) 展示了纳米间隙分布的统计结果,其中,0,0~10,10~20,20~30,30~40,40~50 和 50 nm 以上间隙的个数分别为 7,20,12,4,7,10 和 4。平均纳米间隙为 21.17 nm,标准偏差为 19.78 nm。图 3(d) 展示了在 532 nm 波长激光激发下该微小金属纳米间隙结构阵列在  $1\ 618\ \text{cm}^{-1}$  结晶紫分子特征峰处的拉曼成像。电子束曝光后,由于 PMMA 抗蚀剂图案在电子束的辐照下容易变形,因此并未对其进行电镜拍摄和尺寸误差分布分析。对经过金属沉积剥离后的初始杠铃形金属结构阵列的桥连接长度进行误差分析,其平均长度为 75.25 nm,标准偏差为 7.90 nm,而经过离子束刻蚀后的微小金属纳米间隙结构阵列的平均纳米间隙为 21.17 nm,标准偏差达到了 19.78 nm,其标准偏差远高于经过金属沉积剥离后的标准偏差。因此,虽然纳米间隙尺寸误差分布是电子束曝光、金属沉积与离子束刻蚀数个过程累加的结果,但离子束刻蚀过程对该结果起着主要作用。通过调节电子束光阑、提升蒸发质量、优化刻蚀参数等方法,可以进一步减小纳米间隙的偏差,提高所制作结构的均匀性。这些微小纳米间隙可证明,宽束离子束刻蚀方案能够一次性制作多个金属纳米间隙结构,其中包含亚 10 nm 的金属间隙。

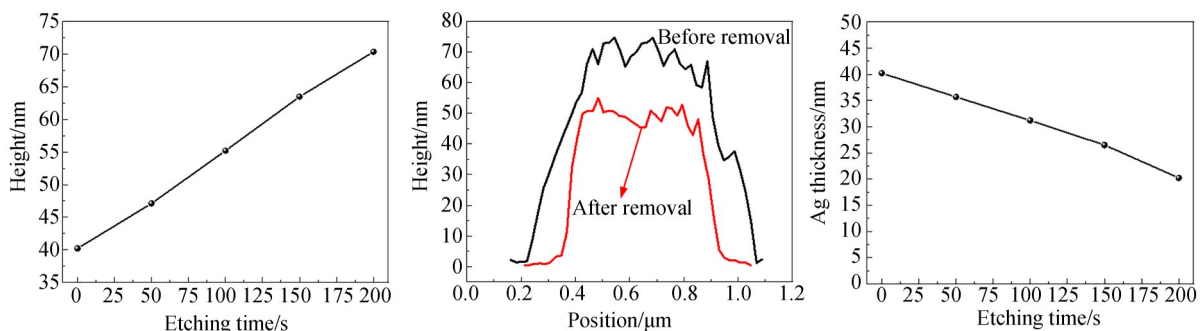
### 4.3 结构高度形貌演化

由于宽束离子束刻蚀是面刻蚀,衬底也会受到一定程度的刻蚀。为了说明结构在刻蚀过程中的高度变化情况,对不同刻蚀时间下的高度进行了统计分析,如图 4(a) 所示。随着刻蚀时间的

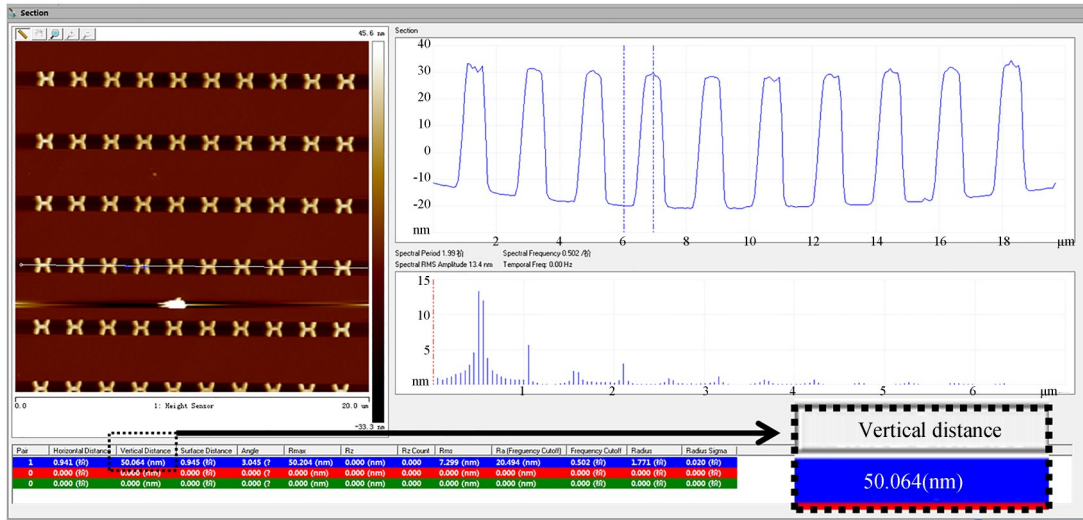
增加,结构的高度随之增大,这表明硅衬底的刻蚀速率大于银薄膜的刻蚀速率。经过 200 s 的刻蚀后,结构高度达到 70 nm,远大于所蒸发的金属厚度(40 nm)。为了探索底部硅衬底的刻蚀情况,使用硝酸法去除结构顶部剩余的银结构,并利用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)进行了高度表征。AFM 测试结果如图 4(b) 所示,利用硝酸腐蚀前,结构高度约为 70 nm,对银结构进行腐蚀后,结构高度为 50 nm(阵列测量结果见图 4(c)),这说明经过离子束刻蚀后剩余的银结构厚度约为 20 nm。为了验证这一说法,对硅衬底上单纯的 40 nm 厚银薄膜进行刻蚀速率测试,其厚度数据由椭圆仪测得,测试结果如图 4(d) 所示。可以看到,银薄膜厚度随着刻蚀时间的增加而线性减少,经过 200 s 刻蚀后,剩余厚度约为 20 nm,这与 AFM 分析结果较为一致。

### 4.4 悬空纳米间隙制作

为了进一步证明所提出工艺的优势,对负性 HSQ 抗蚀剂图案模板顶部的杠铃形金属纳米结构进行修剪,以制得悬空的金属纳米间隙。HSQ 图案模板如图 5(a) 所示,经过 40 nm 金属沉积后,由于沉积过程中金属颗粒的侧向生长,HSQ 模板之间的间隙被填充,所获得的结构如图 5(b) 所示。之后利用离子束刻蚀对结构进行 50 s 的刻蚀处理,中间部分在离子束刻蚀的作用下被去除,形成了微小的金属纳米间隙,如图 5(c) 所示。其倾斜视图如图 5(d) 所示,清楚可见悬空的微小间隙。在这种方法中,衬底上覆盖一层金属薄膜,可以在离子束刻蚀过程中对衬底起到一定的保护作用。



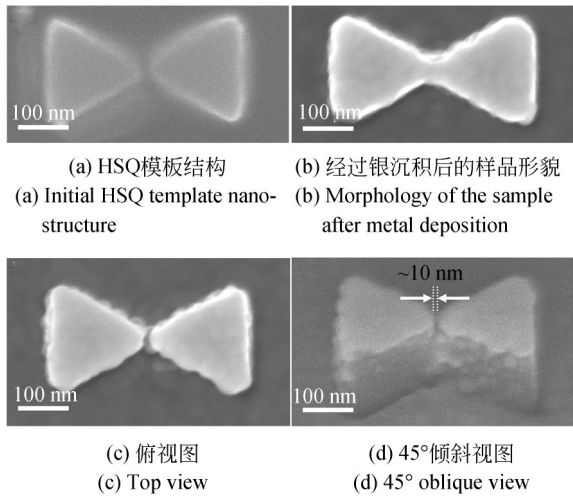
(a) 结构高度随刻蚀时间的变化情况 (b) 经过硝酸去除银结构前后的高度测量 (c) 硅衬底上单纯银薄膜的刻蚀速率测试  
(a) Structure height as a function of the etching time (b) Height measurement before and after the removal of top silver structures by nitric acid (c) Etching rate test of pure silver thin film on the silicon substrate



(d) 结构阵列的AFM测量结果  
(d) Atomic force microscope measurement result of the array structure

图 4 结构高度变化分析

Fig. 4 Height variation analysis of nanostructures

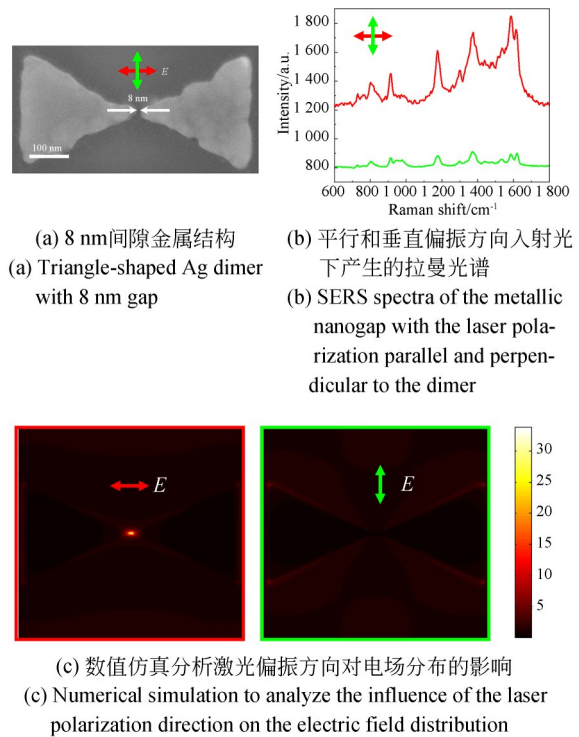


(a) HSQ模板结构 (a) Initial HSQ template nano-structure  
(b) 经过银沉积后的样品形貌 (b) Morphology of the sample after metal deposition  
(c) 俯视图 (c) Top view  
(d) 45°倾斜视图 (d) 45° oblique view

图 5 悬空金属间隙加工过程  
Fig. 5 Fabrication of suspended metallic nanogap

4.5 金属纳米间隙结构拉曼信号分析

利用结晶紫分子作为被测物质来研究所制作的银纳米间隙结构的 SERS 性能。图 6(a)展示了所选取的直接黏附于硅衬底上的金属间隙结构的电镜图,图 6(b)展示了该 8 nm 银间隙结构在横向和纵向偏振方向入射光下产生的结晶紫分子的拉曼光谱(彩图见期刊电子版),横向激发下(红色光谱)所获得的 SERS 信号强度远高于纵向激发(绿色光谱)。这表明只有平行于该纳米间隙方向的偏振激发才能得到较好的 SERS



(a) 8 nm间隙金属结构 (a) Triangle-shaped Ag dimer with 8 nm gap  
(b) 平行和垂直偏振方向入射光下产生的拉曼光谱 (b) SERS spectra of the metallic nanogap with the laser polarization parallel and perpendicular to the dimer  
(c) 数值仿真分析激光偏振方向对电场分布的影响 (c) Numerical simulation to analyze the influence of the laser polarization direction on the electric field distribution

图 6 纳米间隙结构 SERS 效应的偏振依赖  
Fig. 6 Polarization dependence of SERS effect in metallic nanogap structures

效应,可见由该结构产生的 SERS 信号对入射光偏振方向的依赖性很强,同时也说明纳米间隙对 SERS 信号的重要作用。

通过数值模拟分析,研究入射光偏振方向对其电场分布的作用。图 6(c)展示了该银纳米间隙在平行于纳米间隙方向(红色标记)偏振光和垂直于纳米间隙方向(绿色标记)偏振光激发下的电场增强(激发波长为 532 nm)。可以看出,在平行方向偏振光激发时,其纳米间隙处的电场获

得了极大的增强,而在垂直方向偏振光激发时,其间隙处的电场几乎没有增强,由此说明入射光偏振方向对金属纳米间隙结构电场的重要作用。由于 SERS 增强效果与电场增强的四次方正相关<sup>[21]</sup>,该结果也可以解释两种不同的激发极化方向下获得的拉曼光谱的巨大差异。

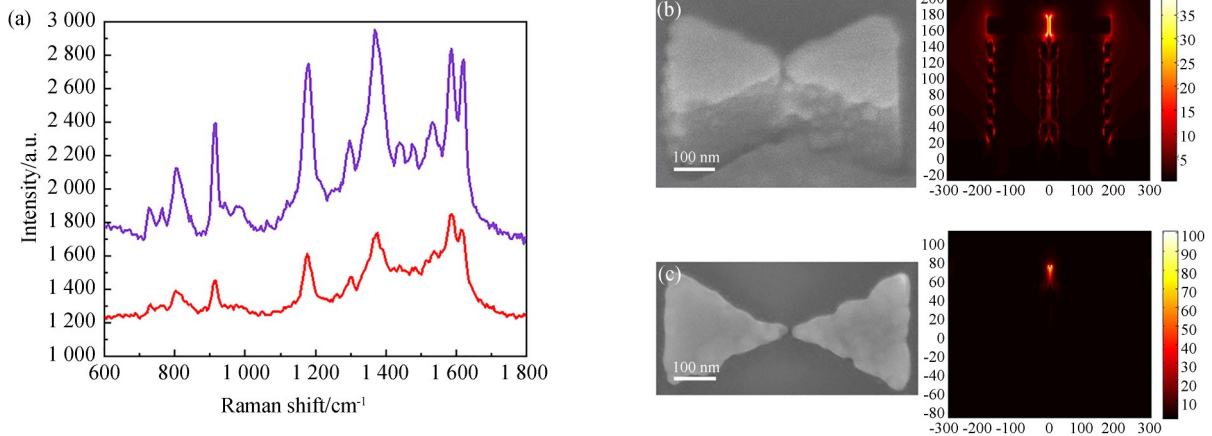


图 7 (a)直接黏附在衬底上(红色)和悬空在 HSQ 顶部(紫色)的金属纳米间隙结构的拉曼光谱;(b~c)532 nm 波长激光激发的两类金属间隙结构的电场分布

Fig. 7 (a) Raman spectra of Ag nanogap structure directly attached to Si substrate (red curve) and the Ag nanogap structure on the top of triangle-shaped HSQ pillars (purple curve); (b-c) Electric field distribution in the  $xz$ -planes of above two metallic nanogap structures at 532 nm

进一步对直接黏附在衬底上和悬空在 HSQ 模板顶部的两类金属纳米间隙结构的拉曼效果进行了对比,如图 7(a)所示。悬空间隙结构的 SERS 信号强度远高出直接黏附在衬底上的间隙结构的 SERS 信号强度,考虑到直接黏附在衬底上的金属间隙和悬空的金属间隙尺寸十分接近,这两个拉曼光谱的差异主要来源于底部材料不同和结构电场分布的共同作用。

经过电子束曝光的 HSQ 材料本质上是类二氧化硅材料,它比硅衬底具有更好的介电性能和更小的等离激元阻尼<sup>[22]</sup>。为了说明结构电场分布的作用,对两类金属纳米间隙结构的电场分布进行了数值模拟分析。模拟的电场分布如图 7(b)~7(c)所示,对于悬空间隙结构,在 HSQ 模板顶部侧壁上的金属颗粒可以提供多个热点并且可以大大增强近场<sup>[23]</sup>,且该高度的悬空间隙与衬底完全解耦。相比之下,尽管直接黏附在衬底上的金属间隙结构最大电场强度比悬空间隙结构要大,但仅仅展示出在纳米间隙处的热点,而

且此热点会部分耦合到衬底中,并不会对拉曼分子检测产生作用。因此,HSQ 模板顶部悬空间隙结构的拉曼信号增强效果要优于平铺黏附在硅衬底上的平面结构。

## 5 结 论

本文提出并演示了利用宽束离子束刻蚀一次性对电子束曝光制作的多个杠铃形金属纳米图案进行“横向抽减”,通过刻蚀参数的调控,可获得平均间隙为 21 nm 的银二聚体结构阵列,其中包含小至亚 10 nm 的金属间隙,并对所制作结构的 SERS 性能进行研究。与现有的结合电子束曝光和聚焦离子束刻蚀的金属纳米间隙制作工艺相比,该方案可一次性制作多个金属纳米间隙结构,扩展了宽束离子束的应用范畴。而且,该工艺可应用于 HSQ 模板顶部悬空金属间隙的制作,实验和模拟结果均显示,该类悬空金属间隙结构具有更好的 SERS 检测能力。

## 参考文献:

- [1] CHEN Y Q, SHU Z W, ZHANG S, *et al.* Sub-10 nm fabrication: methods and applications[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2021 (3): 17-47.
- [2] ZENG P, SHU Z W, ZHANG S, *et al.* Fabrication of single-nanometer metallic gaps via spontaneous nanoscale dewetting [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(20): 205302.
- [3] BAI S, SUGIOKA K. Recent advances in the fabrication of highly sensitive surface-enhanced raman scattering substrates: nanomolar to attomolar level sensing [J]. *Light: Advanced Manufacturing*, 2021, 2:13.
- [4] 赵进辉,袁海超,洪茜,等. 基于纳米银粒子增强荧光测定鸭肉中土霉素残留量[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(11): 2902-2907.
- ZHAO J H, YUAN H CH, HONG Q, *et al.* Determination of oxytetracycline content in duck meat using silver nanoparticle enhanced fluorescence [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(11): 2902-2907. (in Chinese)
- [5] 陈广甸,翟雨生,李裕培,等. 基于等离激元热电子效应的光电晶体管制备及其特性[J]. *光学精密工程*, 2018, 26(3): 517-522.
- CHEN G D, ZHAI Y SH, LI Y P, *et al.* Fabrication and properties of plasmonic hot-electron phototransistor [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(3): 517-522. (in Chinese)
- [6] FATHI-HAFSHEJANI P, AZAM N, WANG L, *et al.* Two-dimensional-material-based field-effect transistor biosensor for detecting COVID-19 virus (SARS-CoV-2) [J]. *ACS Nano*, 2021, 15 (7) : 11461-11469.
- [7] ZENG P, LIU Q, ZHENG M J, *et al.* Ion-beam-etching based lift-off for reliable patterning of dense and inverse metallic nanostructures towards 10-nm scale[J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 232: 111406.
- [8] IM H, BANTZ K C, LINDQUIST N C, *et al.* Vertically oriented sub-10-nm plasmonic nanogap arrays[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(6): 2231-2236.
- [9] THEISS J, PAVASKAR P, ECHTERNACH P M, *et al.* Plasmonic nanoparticle arrays with nanometer separation for high-performance SERS substrates[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2749-2754.
- [10] FAN J A, WU C, BAO K, *et al.* Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters[C]. *Conference on Lasers and Electro-Optics 2010, OSA Technical Digest (CD) (Optica Publishing Group, 2010)*, 2010: QFC3.
- [11] PARK H, LIM A K L, ALIVISATOS A P, *et al.* Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(2): 301-303.
- [12] MORPURGO A F, MARCUS C M, ROBINSON D B. Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(14): 2084-2086.
- [13] QIN L D, PARK S, HUANG L, *et al.* On-wire lithography [J]. *Science*, 2005, 309 (5731) : 113-115.
- [14] ZHITENEV N B, MENG H, BAO Z. Conductance of small molecular junctions[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(22): 226801.
- [15] CHEN Y Q, HU Y Q, ZHAO J Y, *et al.* Topology optimization-based inverse design of plasmonic nanodimer with maximum near-field enhancement [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (23): 2000642.
- [16] ZHENG M J, YANG Y, ZHU D, *et al.* Enhancing plasmonic spectral tunability with anomalous material dispersion [J]. *Nano Letters*, 2021, 21 (1): 91-98.
- [17] DUAN H G, HU H L, KUMAR K, *et al.* Direct and reliable patterning of plasmonic nanostructures with sub-10-nm gaps [J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (9): 7593-7600.
- [18] WANG Y D, ABB M, BODEN S A, *et al.* Ultrafast nonlinear control of progressively loaded, single plasmonic nanoantennas fabricated using helium ion milling[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5647-5653.
- [19] 段辉高,戴彭,张轶,等. 复杂图案轮廓曝光版图的生成及工艺实现[J]. *光学精密工程*, 2019, 27 (3): 584-593.
- DUAN H G, DAI P, ZHANG SH, *et al.* Realization of complex patterns via “sketch and peel” lithography [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2019, 27 (3): 584-593. (in Chinese)
- [20] 任延同. 离子刻蚀技术现状与未来发展[J]. *光学精密工程*, 1998, 6(2): 7-14.
- REN Y T. Presence and future developing tenden-

- cy of ion etching technology[J]. *Optics and Precision Engineering*, 1998, 6(2): 7-14. (in Chinese)
- [21] DING S Y, YOU E M, TIAN Z Q, *et al.* Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 4042-4076.
- [22] YANG C, LIANG P, TANG L S, *et al.* Synergistic effects of semiconductor substrate and noble metal nano-particles on SERS effect both theoretical and experimental aspects[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 367-372.
- [23] ZHENG M J, ZHU X P, CHEN Y Q, *et al.* Three-dimensional donut-like gold nanorings with multiple hot spots for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(4): 045303.

**作者简介:**

曾 沛(1995—),男,湖南衡阳人,博士,2017年于广西大学获得学士学位,2022年于湖南大学获得博士学位,目前为清华大学博士后,主要从事极小尺度微纳制造和表面增强拉曼散射方面的研究。E-mail: zengpei@hnu.edu.cn

**通讯作者:**

郑梦洁(1991—),女,江西赣州人,博士,助理研究员,2014年、2019年于兰州大学、湖南大学分别获得学士和博士学位,主要从事微纳加工制造及应用的研究。E-mail: zhengmj@jihual-ab.ac.cn