文章编号: 1007 - 4252( 2022) 04 - 0004 - 395 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0041

# 金刚石薄膜三维卷曲微结构的制备及其光学微腔研究

武楷博[1,2],田子傲[3,*],梅永丰[1,2,4,5]

(1. 复旦大学 材料科学系,上海 200433; 2. 复旦大学 智慧纳米机器人与纳米系统国际研究院,上海 200438; 3. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所,信息功能材料国家重点实验室,上海 2000503; 4. 复旦大学 光电研究院,上海 200438; 5. 复旦大学 义乌研究院,浙江 322000)

**摘要:** 特征长度位于纳米至微米级尺度的三维( 3D) 微结构具有丰富而独特的性质与功能,成为了下一代微纳器件的重要组成部分。本文实现了通过应力工程将具有百纳米级厚度的纳米晶金刚石纳米薄膜卷曲构筑成微管、微环、微锯齿条带以及微弹簧等复杂三维微结构,观测到乙醇表面张力诱导金刚石纳米薄膜脱附衬底的现象。并且,本文研究了金刚石自卷曲微管的回音壁模式光谱特性及色心的腔耦合增强特性,通过精细结构设计实现了高阶谐振模式的有效调控。

**关键词:** 金刚石; 自卷曲; 回音壁模式; 光学微腔

**中图分类号:** TB34,TN20 **文献标志码:** A

# Fabrication and Investigation of Nanocrystalline Diamond Nanomembrane 3D Rolling Microstructures as Optical Microcavity

WU Kai-bo[1,2], TIAN Zi-ao[3,*], MEI Yong-feng[1,2,4,5]

(1.Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. International Institute of Intelligent Nanorobots and Nanosystems, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 4. Institute of Optoelectronics, Fudan University, Shanghai 200438, China; 5. Yiwu Research Institute, Fudan University, Zhejiang 322000, China)

**Abstract:** Three-dimensional (3D) microstructures with feature lengths from nanometer to micrometer scale exhibit various and unique properties and functions, and have been becoming key building blocks for the next-generation devices. In this work, nanocrystalline diamond nanomembranes with 100 nanometers were constructed into complex 3D microstructures via stress engineering, including micro-tubes, micro-rings, micro-jagged ribbons and micro-helix. The detachment of diamond nanomembranes from the

**收稿日期:** 2022-06-10; **修订日期:** 2022-06-20

**基金项目:** 国家自然科学基金(61975035,51961145108); 上海科学技术委员会(21142200200,20501130700); 国家重点研发计划(2021YFE191800).

**作者简介:** 武楷博(1997-),男,硕士研究生,主要研究方向为薄膜材料与光学微腔(E-mail: kaibowu19@fudan.edu.cn).

**通信作者:** 田子傲(1986-),男,博士,研究员,主要研究方向为低维材料生长与应用(E-mail: zatian@mail.sim.ac.cn).

substrate induced by surface tension of ethanol is observed. Furthermore, the WGM spectral characteristic and enhanced color center photoluminescence of diamond tubular microcavity was investigated, and the effective regulation of high order resonance mode was realized through fine structure design.

**Key words:** Diamond; Self-rolling; WGM; Optical Microcavity

## 0 引言

随着先进微纳工艺技术的发展,构筑复杂的三维微纳结构与器件并开发全新的功能特性成为克服传统平面器件设计瓶颈、解决前沿微纳米尺度挑战的重要途径[1-3]。各种复杂的 3D 微纳功能系统,为光学、电学、热学、磁学、力学以及生物医药等领域提供了新的研究范式和功能特性。多年来,研究者们致力于发展直接的 3D 微纳加工技术,例如在电子工业,3D NAND 闪存芯片是 3D 集成的代表性成果,并且正在朝着将处理器与内存进行 3D 的存算一体化的方向发展,以克服冯·诺依曼架构瓶颈。而在集成光学领域,同样正经历着 2D 光学器件到 3D 集成光路的变革[4]。

除了直接进行复杂的 3D 堆叠与集成外,还有另外一种重要的技术路线,是基于传统的平面半导体工艺发展材料与器件从 2D 到 3D 的组装[5]。自卷曲(self-rolling)技术作为其中一种代表性的 2D 到 3D 自组装方法,广泛适配于各种无机半导体材料、金属材料以及二维材料等体系,并在先进传感、微电子器件、光学微腔以及微纳机器人等领域得到了丰富的应用研究[6-7]。

金刚石是一种具有很多极端性质的材料,例如有着宽禁带宽度(约 5.5 eV)、高热导率(2 200 W·$m^{-1}$·$K^{-1}$)、高杨氏模量(1 100 GPa)以及化学惰性等[8-9],作为第四代半导体材料,得到了研究及工业界广泛的关注。特别地,金刚石材料具有独特的发光缺陷,称为“色心”(color center),其代表性的负电荷氮空位($NV^-$)色心,是研究单光子源的重要候选者[10]。基于金刚石开发的微纳光学器件,在量子计算[11]、超灵敏生物诊断[12]以及弱场探测[13]等领域有着极大的应用潜力。然而,受制于金刚石目前的材料工艺,金刚石器件的微纳加工还存在着许多挑战。例如,单晶金刚石价格昂贵,作为一种体材料,刻蚀减薄困难,并且目前还缺乏成熟的大面积晶圆级制备条件[14]。另一方面,随着化学沉积技术(CVD)的发展,在非金刚石衬底上生长纳米晶金刚石(nanocrystalline diamond,NCD)薄膜得到了广泛的研究:与单晶金刚石相比,NCD 薄膜具有相对低成本和晶圆级加工能力的优势,并且其他性质可与单晶相比拟;与其他薄膜形态的材料相比,NCD 薄膜具有超高的杨氏模量(950 Gpa),因而其有着高达 18 076 m·$s^{-1}$的声速,高于单晶硅(8 024 m·$s^{-1}$)和碳化硅(11 500 m·$s^{-1}$)。由于机械谐振器的谐振频率与声速成正相关,这意味着 NCD 薄膜可以制作优异的高频谐振器,应用于微机电系统(MEMS)领域。此外,硅在高于 350 ℃高温下,电学和力学性质会快速衰退,而 NCD 薄膜所具有的热稳定性也使其在高温等极端环境下具有应用优势[14-15]。

鉴于此,本文基于 NCD 薄膜,利用自卷曲技术设计并制备了微管、微环、微锯齿条带以及微弹簧等 3D 微结构,探讨了制备过程中通过乙醇的表面张力作用来诱导金刚石薄膜卷曲的物理现象,并以金刚石微管为例,展示了其作为一种可见光波段的 3D 光学谐振腔平台实现金刚石 $NV^-$色心的腔耦合增强能力,且通过精细结构设计实现了不同阶谐振模的调控。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

本文实验所使用的材料是基于美国的 Advanced Diamond Technology 公司(ADT,Inc.)提供的纳米晶金刚石纳米薄膜,结构示意如图 1(a)所示,在 Si 衬底上具有一层厚度约为 1 μm 的热氧化硅($SiO_2$),$SiO_2$上使用 CVD 技术生长 NCD 纳米薄膜,厚度为 100 nm,晶粒尺寸约为 3~5 nm。

NCD 纳米薄膜除了具有金刚石所共有的 $sp^3$晶粒外,还具有一定比例的 $sp^2$石墨晶界,是一种两相共存的材料。图 1(b)展示了 NCD 薄膜的高分辨透射显微(HRTEM)形貌表征,由于分辨率的限制,仅能在取向合适的情况下观察到金刚石{111}晶面[16],晶面间距从图中可测得约为 2.05Å。图 1(c)展示了 NCD 薄膜的选区电子衍射(SAED)花样,由于无定形碳在此不会产生相应的特征,因此这再次

表明了 NCD 薄膜的晶态特征。

此外，在保证了金刚石性质的同时，NCD 纳米薄膜的超薄厚度带来了其抗弯折性能的降低和柔性的增强。

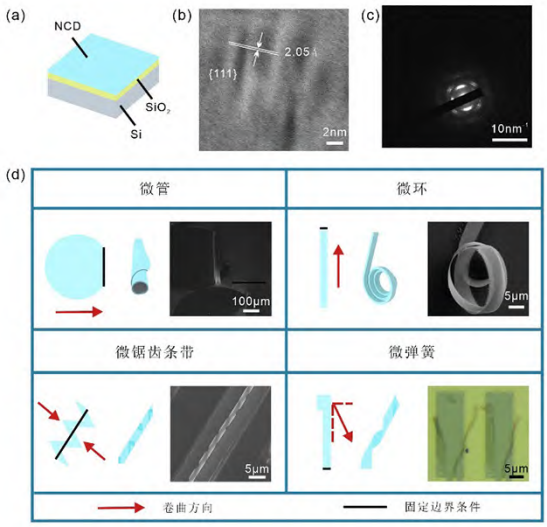


图 1　金刚石薄膜的( a) 示意图; ( b) HRTEM 图; ( c) SAED 图; ( d) 三维微结构设计

Fig. 1( a) Schematic diagram; ( b) HRTEM; ( c) SAED; ( d) 3D microstructures design of NCD nanomembrane

本文实验采取自卷曲技术来制备不同的金刚石薄膜三维微结构，该技术与标准的半导体工艺相兼容。首先在 NCD 薄膜上旋涂一层约 1 μm 厚的光刻胶( AZ-5214) ，并利用紫外光刻完成图形窗口的定义。其次，采用 $O_2$ 等离子体反应离子刻蚀技术将光刻胶的图形转移到下层的金刚石上，腔体直流功率设为 100 W、流速为 50 sccm、气氛压力为 50 mTorr，在这样的气氛环境下，裸露的金刚石部分能以适中的速率被刻蚀完全。随后，配置体积百分比约为 10%的氢氟酸( HF) 溶液对 $SiO_2$ 进行选择性刻蚀，使金刚石薄膜脱离衬底形成自支撑薄膜，并分别用去离子水和乙醇置换使其形成卷曲结构。最后，利用临界点干燥仪对样品进行干燥处理。

通过设计不同的图形，控制纳米薄膜的卷曲路径，可以制备出各种金刚石薄膜三维微结构，图 1( d) 中分别展示了基于圆形图案、条状图案、锯齿图案以及直角图案按不同的卷曲方式形成的微管、微环、微锯齿条带以及微弹簧等三维结构，这些独特的三维微结构可与丰富的智能材料复合，构筑 3D 致动器、MEMS 器件、传感器等[3,17]。此前的研究表明，具有预应力梯度的纳米薄膜，其卷曲是一种历史依赖( history-dependent) 过程，即除了最终态的能量所处的位置外，弯曲的历史过程、控制弯曲的各种力学条件的各向异性动力学差异等也会影响最终的卷曲行为[18]。对于具有高度对称性的圆形图案，在图 1( d) 所示的固定边界条件下，NCD 薄膜可以沿着固定边界的法线方向卷曲成微管; 对于长方形图案而言，依历史依赖过程通常是沿短边卷曲占优，但对于极窄的条状图案，由于腐蚀时间极短，可以打破历史依赖过程，实现沿长边卷曲形成微环[19]; NCD 薄膜还可以被设计成为更复杂的平面图案，例如锯齿图案，也可以沿着固定边界的法线方向卷曲成更为复杂的微锯齿条带; 此外，打破图案的对称性可以制造不均匀的腐蚀速率环境[19]，例如带有直角的条带，直角一侧具有更快的腐蚀速率，综合固定边界的影响，产生了实际沿斜侧的卷曲方向并由此形成微弹簧。

### 1.2　测试方法

NCD 微管的光致发光( PL) 测试是使用激光扫描共聚焦拉曼光谱系统( LabRAM HR Evolution) 完成的，令激光波长为 532 nm，功率为 4 mW，物镜放大倍数为 50 倍，扫描波长范围为 550~700 nm，激光斑点直径约为 5 μm。测试前将激光光斑聚焦在微管中心处的上表面进行。

## 2　结果分析与讨论

### 2.1　表面张力诱导金刚石薄膜脱附衬底探索研究

图 2( a) 给出了圆形直径为 500 μm 的图案定义的 NCD 薄膜经 HF 溶液刻蚀牺牲层后，在去离子水中的状态。由于应力释放后，NCD 薄膜沿厚度方向靠近衬底的部分受到压应力，而靠近表面的部分受到张应力，因此 NCD 薄膜整体在内部应力梯度的作用下，向衬底方向卷曲，并且褶皱的 NCD 薄膜不断自适应变形，褶皱数量逐渐减小，单个褶皱的面积不断增大，如图 2( c) 所示。但是，受到衬底边界条件的限制，这个过程并不能进行完全，如图 2( d) 所示，自支撑的 NCD 薄膜会弯曲至与衬底接触，保持一种亚稳态。

图 2( b) 是自支撑的 NCD 薄膜在乙醇溶液环境所提供的表面张力作用下，脱附衬底并完成剩余部

分的应力释放，基于图形定义和边界条件，最终卷曲形成多圈的微管结构，管径约为 20 μm，其过程机制如图 2( e) 所示。

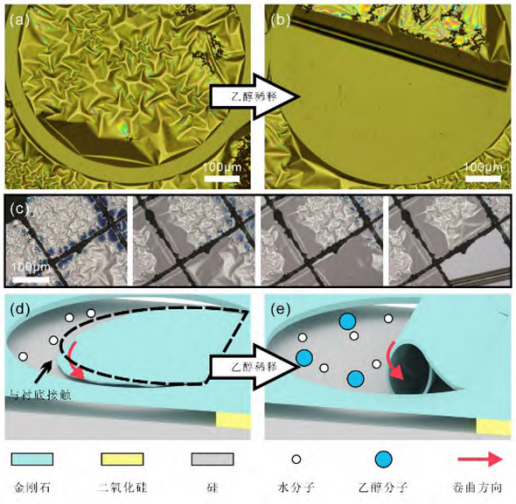


**图 2** ( a) 与衬底接触的自支撑金刚石薄膜; ( b) 加入乙醇后的卷曲完全的金刚石薄膜; ( c) 褶皱金刚石薄膜的自适应变形; ( d，e) 加入乙醇前后的过程示意图

Fig. 2 ( a) The freestanding NCD nanomembrane contacted with the substrate; ( b) The NCD microtube in ethanol solution; ( c) Adaptive deformation of the wrinkled NCD nanomembrane; The schematic process before and after adding ethanol ( d，e)

## 2.2 金刚石微管谐振腔的回音壁模式谐振特性

图 3( a) 为 NCD 微管作为光学谐振腔形成回音壁模式( whispering gallery mode，WGM) 的示意图，在微管满足天然形成的封闭周期路径下，其中心横截面具有的典型谐振模场空间分布基于时域有限差分计算结果如图中所示，具有清晰的 WGM 电场周期性振荡图样。

图 3( b) 为管径 D 约为 20 μm 的 NCD 微管的 PL 测试结果。其中，背景峰的宽谱，源于纳米晶金刚石内部的晶态缺陷所带来的光发射。在 571.9 nm 和 579.9 nm 附近具有两个发射峰包络，这分别对应 NCD 微管 $sp^3$ 和一阶拉曼特征峰和石墨晶界中 $sp^2$ 的 G 峰[20]。在 637 nm 附近具有金刚石的 $NV^-$ 色心发射峰。

PL 谱线呈现典型的等间距峰型，符合 WGM 的谐振特征，经测算，平均自由光谱范围( FSR) 约为 3.1～3.3 nm，并可以由此求得对于角模式数 $m$ 为 200 的谐振峰 $\lambda$ 所对应的有效折射率 $n_{\text{eff}}=\lambda^2/FSR\pi D \approx 2$[21]。另外，通过 Lorentzian 拟合针对不同谐振峰的平均测算，可以得到最大品质因子 $Q$，可达 1 000。品质因子 $Q$ 主要受到谐振腔介质材料的吸收及瑞利散射的影响，而由于 NCD 薄膜中存在一定比例的 $sp^2$ 晶界，这也会带来一定的光吸收，造成品质因子的降低。并且，光波长越长，品质因子也会越低，从图 3( b) 中可以看到，在 660～700 nm 的长波段，WGM 谐振峰展宽变大，并且强度较低。

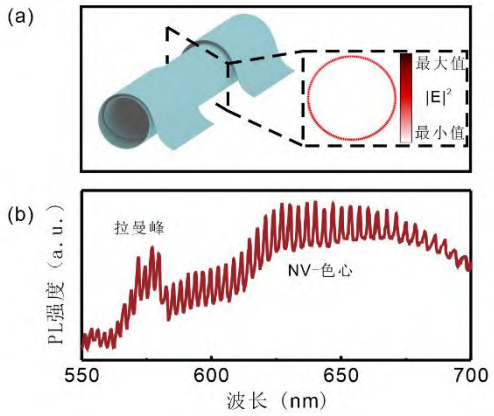


**图 3** 金刚石微管谐振腔的( a) 电场模式分布; ( b) PL 光谱

Fig. 3 NCD tubular microcavity. ( a) Electric field profile; ( b) PL spectrum

## 2.3 金刚石微管谐振腔的精细结构设计与模式调控

图 4 的三列分别展示了三种金刚石微管谐振腔的精细结构设计、卷曲后的三维结构以及其在相同的激发光功率下的 PL 光谱特征。管状谐振腔作为一种三维微腔，电磁波在微管中除了受到截面的周期性边界条件限制外，由于有限轴向长度和轴向的薄膜厚度调制，还会受到轴向的限制，也就是会形成三维光学限制效应。在过去的研究报道中，研究者通过设计不同的“lope”结构，在轴向上形成一个一维光子准势垒，进而可以产生独特的轴向谐振模式[22]。通过绝热近似，轴向电场波函数满足的标量 Helmholtz 方程可以写作如下形式[23]：

$$-\frac{1}{n^2}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi(z)+k_{r,\varphi}^2\Psi(z)=k_z^2\Psi(z)$$

其中，$k_{r,\varphi}$ 对应轴向的一维光子准势垒，$k_z$ 对应轴向的特征波矢，$\Psi(z)$ 对应轴向电场的波函数，n 代表谐振腔的折射率。

对于图 4( a，d，g) ，在圆形的图形窗口中心增加

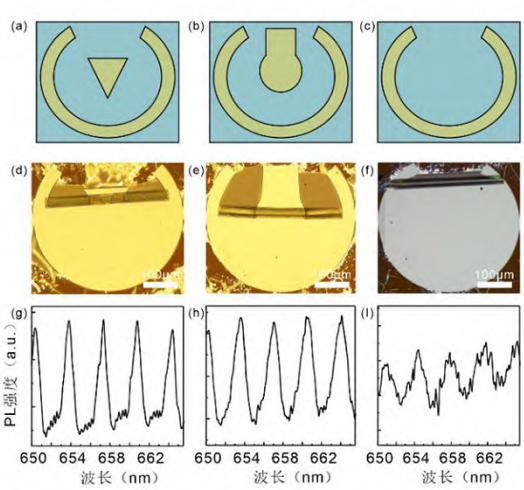


**图 4　不同金刚石微管的精细结构与谐振模式调控: ( a，b，c) 分别为三角形、圆形和无精细结构; ( d，e，f) 分别为对应卷曲的微管光镜照片; ( g，h，i) 分别为对应的 PL 光谱**

Fig. 4 Different fine structures and resonant mode regulation of NCD microtubes: ( a，b，c) represent triangular，circular and non-fine structures respectively; ( d，e，f) represent the optical microscopy image of corresponding microtube respectively; ( g，h，i) represent the corresponding PL spectrum

了一个三角形的精细结构，对于卷曲的微管，其在轴向上会形成一个卷曲圈数以及有效壁厚，变化梯度从中心向两边逐渐增加，有效壁厚的增加进而会导致有效折射率的增加，会在中心区域形成一个强烈的轴向光子势垒。因此，在光谱上，每一组回音壁模式谐振峰在短波方向会伴随一系列尖锐的高阶模式。例如，主模位于 653.81 nm 的谐振峰，其在短波处的高阶模依次位于 652.58 nm、652.3 nm、651.98 nm 以及 651.69 nm，高阶模的平均自由光谱范围为 0.297 nm。在图 4( b，e，h) 中，改变中心的图形为圆形，使得卷曲圈数及有效壁厚从中心向两边的变化梯度减弱，因此形成的势垒变低，三维陷光能力减弱。从光谱中体现的变化，一方面主模展宽增加，品质因子降低，另一方面，每一组主模伴随的高阶模之间形成一定程度的简并，无法被清晰地区分，这意味着轴向的限制变弱。而当取消了精细结构的设计后，仅仅依靠圆形窗口进行轴向的厚度调制，则如图 4( c，f，i) 所示，陷光能力较差。并且由于向衬底方向卷曲没有自支撑的结构设计，使得部分光经由衬底产生较大损耗，从而导致谐振峰的品质因子较低。此外，这种条件下，无法清楚地观测到高阶模的特征，光谱呈现出较为混乱的杂峰。

综上可知，通过设计不同的精细结构，可以对卷曲后微管谐振腔的轴向电磁波限制进行模式的调控，实现不同阶数的谐振模式，这一新奇物理现象也有望结合金刚石本身的色心性质实现更为丰富的腔耦合调控。

## 3　结论

本文基于兼容 CMOS 工艺的自卷曲技术，通过不同的卷曲路径控制将金刚石纳米薄膜制备成了不同的复杂三维微结构，包括微管、微环、微锯齿条带以及微弹簧等，为 3D 集成的 MEMS 器件提供了广泛的功能结构基础。制备过程中观测到应力释放工艺过程中乙醇提供的表面张力诱导金刚石纳米薄膜从衬底脱附的现象; 进一步，观测到金刚石微管支持品质因子可达 1 000 的 WGM 光学谐振，有效增强了 $NV^-$ 色心的发射强度，并且，基于精细结构设计，实现了对于三维光学限制效应及相应的谐振高阶模式的有效调控，在片上 3D 光学集成、光路多模复用等领域具有应用价值，为新型金刚石片上器件提供了有潜力的平台。

**参考文献:**

[1] Karnaushenko D，Kang T，Bandari V K，et al. 3D Self-Assembled Microelectronic Devices: Concepts，Materials，Applications [J]. Advanced Materials，2020，32 ( 15) : 1902994.

[2] Zhao H B，Lee Y J，Han M D，et al. Nanofabrication approaches for functional three-dimensional architectures [J]. Nano Today，2020，30: 100825.

[3] Chen S，Chen J，Zhang X，et al. Kirigami/origami: unfolding the new regime of advanced 3D microfabrication/nanofabrication with "folding" [J]. Light: Science & Applications，2020，9( 1) : 75.

[4] Zhang Y，Ling Y C，Zhang Y，et al. High-Density Wafer-Scale 3-D Silicon-Photonic Integrated Circuits [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics，2018，24( 6) : 8200510.

[5] Cheng X，Zhang Y. Micro/Nanoscale 3D Assembly by Rolling，Folding，Curving，and Buckling Approaches [J]. Advanced Materials，2019，31( 36) : 1901895.

[6] Xu C，Wu X，Huang G，et al. Rolled-up Nanotechnology: Materials Issue and Geometry Capability [J]. Advanced

Materials Technologies, 2018, 4(1): 1800486.

[7] Xu B, Lin X, Mei Y. Versatile Rolling Origami to Fabricate Functional and Smart Materials [J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(11): 100244.

[8] Aharonovich I, Greentree A D, Prawer S. Diamond photonics [J]. Nature Photonics, 2011, 5(7): 397-405.

[9] Gracio J J, Fan Q H, Madaleno J C. Diamond growth by chemical vapour deposition [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(37): 374017.

[10] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, et al. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2014, 65(1): 83-105.

[11] Pezzagna S, Meijer J. Quantum computer based on color centers in diamond [J]. Applied Physics Reviews, 2021, 8(1): 011308.

[12] Miller B S, Bezinge L, Gliddon H D, et al. Spin-enhanced nanodiamond biosensing for ultrasensitive diagnostics [J]. Nature, 2020, 587(7835): 588-593.

[13] Casola F, van der Sar T, Yacoby A. Probing condensed matter physics with magnetometry based on nitrogen-vacancy centres in diamond [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(1): 17088.

[14] Auciello O, Aslam D M. Review on advances in microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond films-based micro/nano-electromechanical systems technologies [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(12): 7171-7230.

[15] Handschuh-Wang S, Wang T, Tang Y. Ultrathin Diamond Nanofilms - Development, Challenges, and Applications [J]. Small, 2021, 17(30): 2007529.

[16] Williams O A. Nanocrystalline diamond [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(5-6): 621-640.

[17] Huang G, Mei Y. Assembly and Self - Assembly of Nanomembrane Materials - From 2D to 3D [J]. Small, 2018, 14(14): 1703665.

[18] Chun I S, Challa A, Derickson B, et al. Geometry Effect on the Strain-Induced Self-Rolling of Semiconductor Membranes [J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 3927-3932.

[19] Tian Z, Huang W, Xu B, et al. Anisotropic Rolling and Controlled Chirality of Nanocrystalline DiamondNanomembranes toward Biomimetic Helical Frameworks [J]. Nano Letters, 2018, 18(6): 3688-3694.

[20] Nikhar T, Rechenberg R, Becker M F, et al. Dynamic graphitization of ultra-nano-crystalline diamond and its effects on material resistivity [J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(23): 235305.

[21] Wang J, Zhan T, Huang G, et al. Optical microcavities with tubular geometry: properties and applications [J]. Laser & Photonics Reviews, 2014, 8(4): 521-547.

[22] Yin Y, Li S, Böttner S, et al. Localized Surface Plasmons Selectively Coupled to Resonant Light in Tubular Microcavities [J]. Physical Review Letters, 2016, 116(25): 253904.

[23] Strelow C, Schultz C M, Rehberg H, et al. Light confinement and mode splitting in rolled-up semiconductor microtube bottle resonators [J]. Physical Review B, 2012, 85(15): 155329.