中国科学: 技术科学 2016 年 第 46 卷 第 2 期: 142 ~ 165
SCIENTIA SINICA Technologica tech.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

纳米薄膜及相应三维结构的构建、特性及应用

黄高山, 梅永丰*

复旦大学材料科学系, 上海 200433
* E-mail: yfm@fudan.edu.cn

收稿日期: 2015-08-26; 接受日期: 2015-10-25; 网络出版日期: 2015-12-30
国家自然科学基金(批准号: 51322201, 51475093)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20120071110025)和上海市科学技术委员会“创新行动计划”(编号: 14JC1400200)资助项目

摘要 纳米薄膜是纳米材料家族一个新兴的成员, 由于其特征厚度介于原子以及微米量级之间且具有高比表面积, 纳米薄膜展现出了与宏观材料不同的特殊性质. 纳米薄膜可以进行人为的操控甚至从衬底上脱离成为独立的薄膜. 纳米量级的厚度使得该薄膜容易图形化以及加工成为复杂的二维、三维微纳结构. 本文综述了纳米薄膜研究领域近年来的研究成果, 包括各类性质研究和潜在应用方面的探索. 纳米薄膜及相应三维结构在电学、光学、磁学、微纳机电等领域的广泛应用前景将使其成为纳米材料与器件研究领域一个重要的研究方向.

关键词 纳米薄膜, 低维结构与器件, 柔性电子学, 巨磁阻, 光学谐振腔, 微纳机电

1 引言

1.1 纳米薄膜

固体薄膜通常指材料的一个维度的尺度比其他另外两个维度的尺寸小 1~2 个数量级[1]. 它在多个领域有着广泛的应用, 如平板显示、硅平面技术以及保护镀膜等. 此外, 在基础研究以及应用两个方面, 固体薄膜也被广泛研究. 相关的研究工作对于现代材料科学、微电子学、光学以及生物学等领域产生着重大影响. 固体薄膜的研究为其他领域开辟了新的道路, 尤其是微纳机电系统(Micro-/Nano-Electromechanical System, MEMS/NEMS)以及芯片实验室(lab on a chip)等交叉学科领域.

随着纳米科学的发展, “纳米薄膜”成为纳米材料一个新的研究方向. “纳米薄膜”实际上为固体薄膜中的一类特例, 通常是指厚度在 1~100 nm 的薄膜, 且其两端被周围环境所隔开, 如气体、真空或者其他材料. 纳米薄膜由于其纳米量级的厚度以及二维的宏观特性, 为纳米世界和宏观世界之间架起了桥梁, 甚至可以用肉眼进行观察[2]. 由于其特征厚度介于原子以及微米量级之间且具有高比表面积, 纳米薄膜展现出了与宏观材料不同的特殊性质. 比如, 纳米薄膜比块体材料具有更强的形变能力. 此外, 随着尺度的减小, 电子材料出现显着的量子限域效应. 这些特殊性质常常促成新的纳米技术应用, 使得相关的研究得以蓬勃发展. 在本文中, “纳米薄膜”被定义为厚度为 1~100 nm 的薄膜, 包括单层、双层或多层结构的薄膜[3]. 为了论述的完整性, 必要时我们也将介绍厚

引用格式: 黄高山, 梅永丰. 纳米薄膜及相应三维结构的构建、特性及应用. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 142–165
Huang G S, Mei Y F. Nanomembranes and corresponding three-dimensional structures: Fabrications, properties and applications (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 142–165, doi: 10.1360/N092015-00265

© 2015《中国科学》杂志社

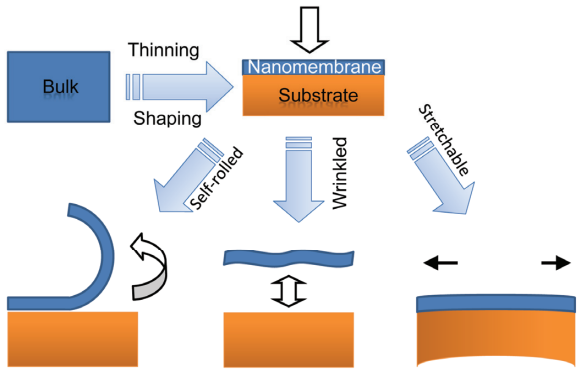

图 1　(网络版彩图)将固体材料减薄并塑造成纳米薄膜[4]
将纳米薄膜从衬底上释放出来并通过卷曲、褶皱、拉伸等方式可获得具有独特性质和新颖应用的各种三维结构

度稍大一些的薄膜. 纳米薄膜可以通过对块体材料的减薄得到, 图 1 为其示意图. 纳米薄膜可以进行人为的操控甚至从衬底上脱离成为独立的薄膜. 纳米量级的厚度使得该薄膜容易图形化以及加工成为复杂的二维、三维微纳结构. 本文主要综述由各种不同的材料(包括半导体、氧化物以及金属等)构成的纳米薄膜在不同的领域具有的独特性质以及应用前景. 未来, 各种纳米薄膜必将展现出更为新奇的结构及应用, 这也是本篇综述的意义所在. 此外, 应当说明, 以石墨烯为代表的二维原子晶体从维度特征上也应属于纳米薄膜的范畴. 该领域作为低维结构研究的一个热门方向, 发展迅速, 但与本文所涉及的其他类别的纳米薄膜相对独立, 且有大量专门的研究综述发表, 因此在本文中不再涉及.

1.2　纳米薄膜的获得与图形化

纳米薄膜的制备方法通常与传统薄膜一致, 在此无需赘述, 但是在制备的过程中必须经过一些特殊的处理, 以得到其纳米量级的厚度.

通常通过各类物理化学方法制得的纳米薄膜是平坦、二维的, 并且附于衬底上, 为了适应进一步的应用, 可以将其图形化成各种形状. 最简单的图形化方法是机械刻划, 即利用金刚刀或者砂纸进行刻划[5]. 这种方法作为一种快速加工测试手段不需要特殊的设备, 可以快速将薄膜图形化为条形、方形以及矩形. 可是, 当需要制备复杂结构时, 则必须采用刻蚀技术. 刻蚀技术给器件的大规模制备提供了可能, 这是该技术最为显着的优点之一.

刻蚀技术, 包括光刻以及电子束刻蚀, 被广泛地应用于微电子工业的图形化处理. 通常来说, 由于光刻可以将光刻模版上的图形快速转移, 因此可以大量地制备精细结构. 而电子束刻蚀散射极限小但比较耗时, 常用于制备更加精细的结构. 刻蚀的第一步, 在需要图形化的纳米薄膜上涂覆一层抗蚀剂(resist, 如光刻胶), 通过曝光来对其进行图形化[1,6]. 然后采用反应离子刻蚀(RIE)或者湿法腐蚀法将图形进一步转移到下面的纳米薄膜上. RIE 利用反应等离子体移除与其接触的物质. 利用高能粒子轰击的物理刻蚀及化学反应均能实现各向异性刻蚀, 并且在垂直刻蚀面的方向形成竖直的边沿[6]. 在一些情况下, 湿化学刻蚀则较为便宜、简便. 然而, 湿化学法可能会对纳米薄膜造成过分腐蚀, 甚至破坏预期图形, 因此也并不总是适用.

实际上, 抗蚀剂层不一定都在纳米薄膜的上面, 也可以在沉积纳米薄膜之前制备. 该技术被称为剥离(lift-off)技术. 首先将衬底上抗蚀剂层图形化, 然后材料可以沉积在没有被抗蚀剂层覆盖的裸露衬底上. 当抗蚀剂层被洗去之后, 沉积在抗蚀剂层上的材料同样被移除, 最后图形化的纳米薄膜仍保留在之前没有被抗蚀剂层覆盖的区域[7,8]. 值得注意的是, 大部分的抗蚀剂不耐高温, 因此在高温沉积薄膜的情况下不能使用.

上述方法制备的纳米薄膜通常生长在衬底上, 这种依附可能会影响薄膜的性质表征. 此外, 为了用纳米薄膜构建三维结构, 也必须将纳米薄膜从衬底脱离. 解决的方法是在纳米薄膜与衬底之间增加一层牺牲层, 或将衬底的上表面作为牺牲层. 选用相应的腐蚀剂侧向腐蚀并去除牺牲层, 从而使纳米薄膜失去支撑, 成为独立结构. 释放过程的关键是腐蚀剂对牺牲层以及纳米薄膜的腐蚀具有高的选择比, 这样就限制了所能采用的材料体系. 在此, 我们总结了几个典型的纳米薄膜材料系统及相应的腐蚀剂. 在该过程中, 温度以及腐蚀剂的浓度对于腐蚀速率甚至选择比有显着的影响, 因此在实验之前需要选择合理的参数.

(1) 基于绝缘层上硅(silicon on insulator, SOI)的结构. 典型的 SOI 衬底为在 SiO_2 绝缘层上有一层 Si 纳米薄膜[9]. 研究人员可以在顶层硅薄膜上沉积其他材料制备多层结构的纳米薄膜. 如在 SOI 上沉积一层金刚石结构碳, 制备 Si/C 双层结构的纳米薄膜[5]. HF

溶液常用来在室温下去除 SiO_2 牺牲层, 将纳米薄膜从 SOI 衬底上释放. 49%的 HF 溶液对 SiO_2 有很好的选择性腐蚀, 并且保持 Si 以及 C 层的完整, 从而形成独立的纳米薄膜[5,10].

(2) 氨水可以有效地去除未掺杂的硅层, 而对于重掺硼的硅片的腐蚀速度很小, 对于硼浓度为 10^{20} cm^{-3} 的硅片腐蚀速率为纯硅片的 1/8000[6]. 对于 SiGe 的腐蚀速度更小[6,11]. 因此, 释放重掺硅或者重掺 Si/SiGe 双层结构纳米薄膜时, 可以选择未掺杂的硅片作为牺牲层[12~16].

(3) 双氧水常用作 IV 族半导体纳米薄膜的腐蚀剂, 它可以在 90℃下去除 Ge 牺牲层从而释放顶层硅或者 SiGe 纳米薄膜[17~19].

(4) 对于 III-V 族半导体材料, 可以在 GaAs 衬底上以 AlAs 作为牺牲层生长 GaAs/$In_xGa_{1-x}As$ 双层结构纳米薄膜. 在室温下, 稀释的 HF 溶液可以有效地去除 AlAs, 释放 GaAs/$In_xGa_{1-x}As$ 纳米薄膜[12,17,19,20].

(5) 其他可以得到独立的纳米薄膜的材料以及相应的腐蚀剂也有所报道. 如, 利用 XeF_2 气体腐蚀剂去除 Ge 牺牲层制备 $Al_xGa_{1-x}As$ 纳米薄膜[21]; 利用 HF 气体腐蚀 SiO_2 牺牲层, 而其上的金属层以及硅层都不受影响[22]; 利用 H_3PO_4 和 HNO_3 的混合液或者基于 KOH 腐蚀液去除 Al 牺牲层制备独立的金属薄膜[23].

高的腐蚀选择比是释放纳米薄膜的一个技术难点. 此外, 为了构建三维结构, 纳米必须在从衬底释放之前进行图形化. 是否存在一种简便的方法, 在对纳米薄膜图形化的同时将其释放呢? 我们提出了一种新的方法(图 2), 通过采用光刻胶作为牺牲层并利用传统光刻技术将光刻胶图形化[24,25]. 在进行电子束蒸发、热蒸发或者溅射等气相沉积方法制备纳米薄膜时, 必须采用倾斜沉积方法. 由于倾斜沉积的阴影效应(shadow effect), 沉积结束后在图形化的光刻胶的远端会留有一个窄缝开口[26~28]. 然后, 利用一种有机溶剂(通常为丙酮)透过窄缝, 去除光刻胶, 释放纳米薄膜[24,25]. 纳米薄膜的图形化以及释放过程是同时进行的, 并且纳米薄膜准确复制了原始光刻胶的图形. 独立的自支撑纳米薄膜仍通过光刻胶图案边缘固定在衬底上(图 2). 这是一种将纳米薄膜固定的简便方法, 并且为将纳米器件集成在芯片上提供很大便利. 该方法的另外一个重要优势在于有机溶剂几乎不腐蚀无机物, 因此, 在材料选择上有很大的便利. 许多无机材料或者其混合物的自支撑纳米薄膜可以通过此方法得到(详见 5.3 节).

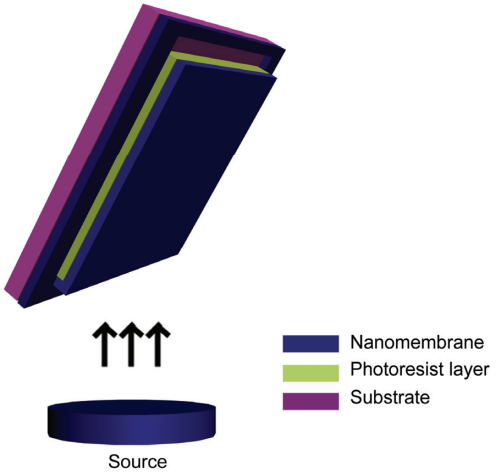

图 2 (网络版彩图)同步实现纳米薄膜释放与图形化[4]

利用图形化的光刻胶层作为牺牲层, 纳米薄膜通过倾斜沉积的方式沉积在牺牲层上, 由于阴影效应会在远端留下开口

2 超薄纳米薄膜

在这部分, 我们介绍纳米薄膜的一个重要组成部分: 超薄纳米薄膜及其性质及潜在应用. 此类薄膜的性质与其厚度密切相关, 因此不能体现在更厚的薄膜或者块体材料中.

2.1 超薄硅纳米薄膜

单晶硅作为具有高技术价值的理想模型系统引起了人们的强烈关注. 硅纳米薄膜在很小的厚度下仍保持初始的晶体结构, 这使其得到了广泛的研究[29]. Wisconsin-Madison 大学 M. G. Lagally 教授的研究小组在超薄硅(尤其是单晶硅)纳米薄膜的研究领域开展了许多先驱性的工作[6,29,30], 并探索了常规硅纳米薄膜的特殊力学、电学性质[31~37]. 他们的工作不仅给硅的研究带来了新的方向, 而且促进了相应电子甚至光电子器件的实际应用.

2.1.1 超薄硅纳米薄膜的电子输运

当纳米薄膜非常薄时, 体系由有限数量的硅原子构成, 因此导致一些新的性质出现[38~40]. 例如, 由于表界面效应, 硅纳米薄膜的导电性能与其块体材料相比有很大的不同[31,41~43]. 对于 SOI 结构的硅纳米薄膜, 在 Si/SiO_2 界面以 Si 悬挂键为主的界面态的浓度为 10^{11} cm^{-2} 量级, 而这些界面态会俘获自由载流子[31,41], 增加平面电阻. 实验结果表明对于氧掺杂浓

度为 10^{15} cm^{-3}、厚度为 150 nm 硅薄膜的电阻比不考虑界面态计算得到的电阻大(图 3(a)). 当厚度继续减小至 20 nm, 电阻接近本征硅[31](图 3(b)). 界面电子俘获和掺杂浓度决定了硅纳米薄膜导电性能[31].

通过对界面电子陷阱的控制可以方便地调节薄膜导电性能. 对于 2×1 重构的 Si(001)面, 表面悬挂键的密度最小. 计算结果表明在倾斜二聚体内部的电荷转移形成了π*和π轨道[31,41,42], 电子容易通过热激发从体价带进入表面π*轨道(0.35~0.6 eV), 从而在价带中产生空穴(图 3(c)). 此时表面电子以及薄膜内部空穴均参与导电. 这种表面掺杂解决了纳米器件中掺杂不均匀的问题[44], 并且通过降低掺杂元素的散射提高载流子迁移率[42].

此外, Lagally 小组的实验表明, 2×1 重构很难获得, 但是通过 HF 腐蚀, 可以比较容易地得到 H 钝化后的硅表面, 并留有痕量的 OH 以及 F[45~48]. 导电性测试表明 HF 溶液处理过的超薄纳米薄膜的方块电阻有很大的下降. 而厚的高掺杂浓度(>10^{15} cm^{-3})纳米薄膜则表现出块体性质. 另外, 霍尔测试表明 HF 处理使得原本为 *p* 型纳米薄膜转变为 *n* 型, 这意味着该 *p* 型掺杂的薄膜表现为电子导电[45,49]. 一般认为导致这种现象的原因与 HF 处理后表面区域的能带弯曲有关[49,50~52]. H 钝化的超薄硅纳米薄膜也可以通过真空氢化得到, 即在掺纯氢气的超高真空中清洗表面[46,53]. 通过该方法得到硅纳米薄膜的导电性能与 HF 处理有很大的不同: HF 处理可以是电阻率下降 3 个数量级, 而真空氢化后下降 2 个数量级[46]. 两者的不同一般被认为是由表面残留物质(如 OH 和 F)以及相关化学反应引起的[46~48]. 两种方法的氢化过程都是可逆的[45,49]. 与真空氢化比, HF 处理硅超薄纳米薄膜的电阻率随时间增加得快, 这说明真空氢化比较容易得到稳定钝化的表面, 而 HF 处理后对于二次氧化更敏感[45]. 超薄硅纳米薄膜有效地将表面效应从块体中分离出来, 改变体系的费米能级, 载流子输运性质主要由表面态决定[45,49].

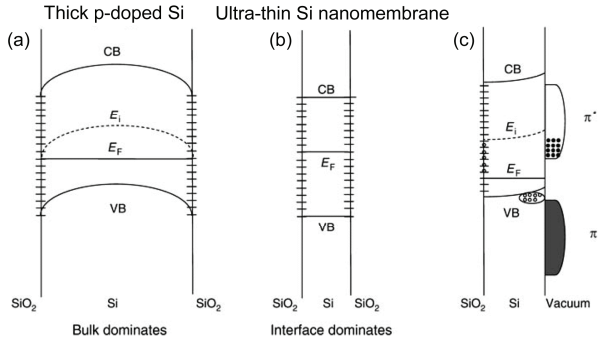

图 3　硅纳米薄膜的能带结构[31]

(a) 较厚的 *p* 型掺杂硅纳米薄膜中, 能带结构接近块体材料; (b) 超薄的硅纳米薄膜中, 表界面态捕获耗尽了载流子, 使其接近本征状态; (c) 表面二聚体重构形成了π*和π轨道, 电子可从体价带(VB)被激发进入表面π*轨道, 增加了导电率

还有其他因素也可以影响载流子输运性质. 有研究显示表面氧或者自由表面可能作为势垒限制超薄硅纳米薄膜中的导带电子, 使其成为量子阱, 影响载流子输运性质[54]. 此外, 薄膜表面的粗糙度也会影响超薄硅纳米薄膜的表面态, 从而影响其导电特性[54].

2.1.2　光电性质

超薄 Si 纳米薄膜的光电性质也表现出独特之处[43]. 最近, 有研究报道了表面粗糙的硅纳米薄膜具有强持续光电导(PPC)效应[55]. 在 27 nm 的超薄硅纳米薄膜上制备 MOSFET, Cr/Au 薄膜作为电极. 利用 Cr 膜作为掩膜, 20wt%的 KOH 溶液对光滑的硅纳米薄膜进行化学腐蚀得到粗糙表面. 图 4(a), (b)分别为粗糙以及光滑硅纳米薄膜在有无光照条件下归一化电流(I_{DS}, 除以沟道宽度)与偏压(V_{DS})曲线. 当 V_{DS}<0

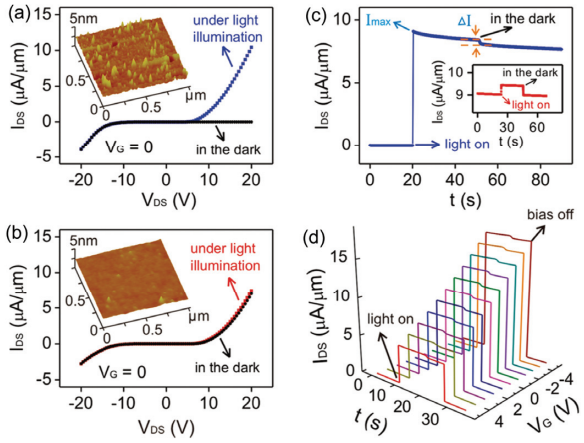

图 4　(网络版彩图)粗糙、光滑硅纳米薄膜的 I_{DS}-V_{DS} 特性及 PPC 效应曲线[55]

(a) 粗糙硅纳米薄膜有无光照情况下的 I_{DS}-V_{DS} 特性. 插图给出粗糙硅纳米薄膜的原子力显微镜照片; (b) 光滑硅纳米薄膜有无光照情况下的 I_{DS}-V_{DS} 特性. 插图给出光滑硅纳米薄膜的原子力显微镜照片; (c) V_{DS}=20 V, V_G=2 V 情况下粗糙硅纳米薄膜的 PPC 效应. 插图给出了光滑硅纳米薄膜的正常光电导效应; (d) V_{DS}=20 V, 不同栅电压下的 PPC 效应. 从左到右, V_G 从 5 到–5 V, 每次改变 1 V

时, 两个样品的 I_{DS}-V_{DS} 曲线基本相似, 当 V_{DS}>0 两者有很大的区别. 对于粗糙表面, 无光照条件下通过沟道的电流低于 0.03 μA/μm, 当有光照时该电流迅速增加到 10.3 μA/μm(V_{DS}=20 V); 对于光滑表面, 该器件对光照表现出正常的光电导现象. 结果表明, 在正偏压下表面粗糙的硅纳米薄膜可以抑制载流子输运, 而这种抑制可以被光照克服. 由图 4(c)可见, 把光源移去以后, 由光照造成的高电导率仍可以持续较长的时间(若干天). 当 V_{DS}=20 V, V_G=2 V, 对器件进行光照, 电流从 0.01 μA/μm 跳跃至 9 μA/μm, 然后逐渐减弱. 电流衰减曲线吻合 $\ln(I/I_0)\propto-(t/\tau)^{\beta}$, 公式中的 t 代表时间, τ 为光电流衰减的时间特征常数, β 为拟合所得衰减指数约为 0.59[56]. 在另一方面, 如图 4(c)的插图所示, 光滑超薄硅纳米薄膜则表现出常规的光响应行为. 粗糙硅纳米薄膜的持续光电流可以通过栅压调节(图 4(d)). 在光照后, 电流随着栅压的增大而减弱表明粗糙硅纳米薄膜为空穴导电[57]. 通常认为 PPC 效应与深缺陷能级密切相关[58,59]. 相比于光滑表面, 粗糙硅薄膜的凹凸不平(图 4(a), (b))形成了空穴势垒从而阻碍其移动. 光照可以有效地激活被限制的载流子, 从而产生显着的 PPC 效应.

2.1.3 热电性质

研究表明纳米材料或者纳米结构可以有效地提高 Seebeck 系数, 抑制热导率[60,61]. 由于块状硅材料高达~150 W m^{-1} K^{-1} 热导率, 一直不被认为是一种热电材料[62~64]. 通过减薄块体硅材料至超薄硅纳米薄膜, 室温下热导率可以显着下降至~50 W m^{-1} K^{-1} [64]. 此外, 可以通过制备高密度纳米孔洞阵列来进一步降低硅纳米薄膜的热导率[62,63]. 比如, 间距为 55 nm 的孔洞阵列可以使热导率降低至~2 W m^{-1} K^{-1}, 并且随着间距的变化, 热导率有明显改变[62]. 在低温区域关于热导率随温度变化的研究表明孔洞阵列的形状对于抑制热导率有重要的作用[62]. 尤其当相邻孔洞之间的距离小于声子自由程(对于热声子>25 nm), 孔洞可作为布拉格散射点[65]. 孔洞的周期结构通过减小布里渊区以及平滑能带从而改变声子的能带结构, 导致声子群速的下降[63], “束缚”声子. 因此, 可实现沿着自由沟道方向的负温度梯度[62]. 而重掺硅的电子的自由程则小的多(约 1~10 nm), 因此不会受到很大的干扰[62]. 据报道, 具有纳米孔洞阵列的硅纳米薄膜在室温下的热电优值(ZT 值)可以达到~0.4, 这与硅纳米线不相上下[62]. 孔洞阵列的优化以及表面的钝化可能进一步提升超薄硅纳米薄膜的热电性能及其在芯片热处理等方面的应用[62].

2.2 复合超薄薄膜

2.2.1 力学性质

对于许多应用来说[66,67], 超薄纳米薄膜必须具备纳米尺度的厚度以及整体的宏观尺度这两个特征, 缺一不可. 为达到这一要求, 薄膜必须均匀、强韧、柔软. 一些高分子材料具有上述性质, 如利用旋涂法制备的20 nm厚度的环氧树脂纳米薄膜[68]. 超薄薄膜内部的高密度交联是其高强度的关键因素[68,69]. 一般来说, 大部分高分子由于其过软, 不能形成大的超薄纳米薄膜, 而无机材料相对较脆. 为了得到具备一定强度与韧性的薄膜, 可以通过物理混合[70,71]以及化学混合[72~75]的方法, 综合有机、无机材料两者各自的优点. 有文献报道了由高分子材料与二氧化硅、氧化锆或者二氧化钛穿插形成的超薄有机-无机复合纳米薄膜[74,75]. 薄膜具有好的均匀性, 表面的粗糙度小于 2.5 nm[75]. 该薄膜十分柔软, 可以折叠成原始大小的数万分之一. 该复合薄膜的极限拉伸强度 σ=105 MPa, 极限拉伸应变 ε =2.6, 具备很好的强度以及延展性[75].

柔软的超薄纳米薄膜最近也被用于表面修饰[76]. 通常此类超薄纳米薄膜具备以下一些特征: (1) 纳米薄膜良好的柔韧性可以使其转移至不同表面; (2) 超薄纳米薄膜具备大的接触面积, 这为薄膜与接触表面提供很大的吸附力; (3) 随着厚度的减小, 材料本身的物理性质变弱, 超薄纳米薄膜展现出更多的表面特性[76].

2.2.2 纳米复合物超薄纳米薄膜及其光学性质

超薄纳米薄膜可以通过引进具有特殊功能的组分进行改性. 有一种典型的例子, 即制备一种金属纳米颗粒层夹在高分子层中间的多层结构的复合纳米薄膜, 它们的厚度为 25~70 nm[77]. 另外一种典型的例子, 9 层双层膜结构的聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)/聚苯乙烯磺酸钠(PSS)中间包覆一层直径约为 12.6 nm 的金颗粒层, 该纳米薄膜的总厚度约为 55 nm(图 5(a)). 研究人员通过测试外力作用下的薄膜形变研究了其力学性能. 图 5(b)和(c)表明, 形变和外力不是

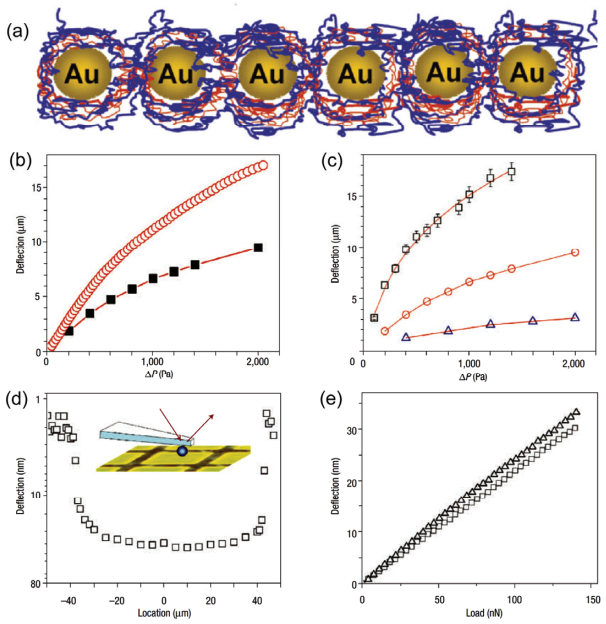

图 5　(网络版彩图)三明治结构的超薄纳米薄膜的结构示意图及薄膜的力学性能[77]

(a) 聚合物层/金纳米颗粒三明治结构的超薄纳米薄膜的结构示意图. (b)~(e) 超薄纳米薄膜的力学性质测试; (b) 有金颗粒(实心方形)和没有金颗粒(空心圆圈)的纳米薄膜在外力下的形变(直径 400 μm); (c) 不同直径的复合纳米薄膜在外力下的形变: 600 μm(方形)、400 μm(圆形)、150 μm(三角形). 实线为理论拟合结果; (d) 利用原子力显微镜得到的整块复合纳米薄膜的形变. 插图为实验装置示意图; (e) 复合纳米薄膜两个不同部位的形变

线性关系, 这与相应的理论模拟吻合[77]. 复合纳米薄膜的平均弹性模量为 5.7±3.0 GPa, 极限强度为 40~100 MPa[77]. 金纳米颗粒层的存在显着地改善其力学性能: 图 5(b)表明金颗粒含量减少导致弹性模量的下降, 这与镶嵌金颗粒的增强机制有关[77,78]. 直径为 600 μm 纳米薄膜在 150 nN 下出现 30 nm 的形变, 而当负载为 4 nN 时出现最小可探测形变~2 nm(图 5(d)和(e)), 这使得该薄膜有望在应用在传感领域[77]. 图 5(e)同时还证明薄膜具有很好的均匀性.

表面增强拉曼光谱(SERS)中贵金属颗粒可以使拉曼散射有若干个数量级的增加[79]. 在有纳米金颗粒存在的 PSS 薄膜中可观察到与 CH_2 的弯曲和摆动相关的模式以及侧苯环的平面内拉伸相关的模式, 而这在纯的高分子薄膜中并没有出现[80]. 计算可得金纳米颗粒在该薄膜中的增强系数为 10^5, 这是由于金纳米颗粒独特的窄链状排列(2~8 nm), 导致近表面电磁场的增强, 即表面等离子的激发, 从而形成 SERS[80]. 颗粒间耦合导致的等离子体共振也在光吸收谱上被发现及证明[81].

除了金纳米颗粒, 为了适应不同的应用, 也可以将其他无机材料与有机材料结合得到复合超薄纳米薄膜. 据报道, CdSe/ZnS 量子点和 $NaYF_4$: 17% Yb, 3% Er 纳米颗粒都可以镶嵌到超薄纳米薄膜中使其具有优良的发旋光性质[82,83].

3　可弯曲及可拉伸纳米薄膜

当固体减薄至纳米薄膜时, 它们变得柔软[3,29,84]. 而引入其中的应变可以显着改变其物理性质[85]. 例如最近有研究表明, 拉伸的 Ge 纳米薄膜可转变为直接带隙材料, 具有较强的发光效率[86]. 此外, UIUC 的 John A. Rogers 教授的课题组通过传统的芯片技术, 利用无机半导体薄膜制备了很多柔性器件以及集成系统. 这些柔性器件以及系统可以拉伸、压缩、扭曲[87~91]. 他们的工作将可弯曲、拉伸的纳米薄膜应用于与日常生活相关领域的柔性器件[90~93]. 他们甚至通过一种柔软的、物理上“隐形”的接触, 将利用纳米薄膜制备的电子器件、传感器、电源以及通讯器件等柔性器件贴在皮肤上. 这方面的应用可延伸至佩戴式计算机、健康监视系统以及医疗诊断技术等一系列先进医疗诊断技术[90,93].

3.1　柔性、可拉伸电子及光电子技术

当前微电子工业均基于刚性、脆性的平面半导体衬底制备器件. 近年来, 柔性电子学成为新兴的发展方向. 柔性电子学的第一步是需要寻找新的电子材料, 高分子以及有机材料是早期常用的柔性材料. 该方法依靠材料本身的柔性, 并且取得了很大的进展[94~96]. 但是相关材料通常有毒, 材料的晶体质量差以及载流子迁移率低, 这些缺点使得它们常用于低速电子器件.

人们希望器件及衬底可以经历较大的形变并保持其电学性能稳定性[90,93]. 由于应变与厚度成正比, 因此减薄常用于提升器件的弯曲以及拉伸性能. 传统的无机半导体材料成为纳米薄膜状态时表现出柔性[3,29,84,97]. 比如, 100 nm 厚的 Si 薄膜弯曲至曲率半径为 1 cm 时, 其应变峰值仅为 0.0005%. 当将 20 nm 厚的硅薄膜安置在塑料衬底上并达到同样的曲率半径时, 其应变为 0.1%, 仍然小于 Si 的断裂极限

(~1%)[90,92,98]. 当把硅薄膜移入塑料衬底内部时, 应变还可减小[88,98]. 通过上述方式, 研究者已在塑料衬底上制备了柔性电子及光学器件[99~101]. 需要说明, 拉伸性能比弯曲性能具备更好地普适性, 可拉伸的电子或者光电子系统可以在保持完整及本身性能的条件下, 发生很大的形变[92,102~104]. 此时, 仅仅对材料进行减薄是不够的, 还需要将薄膜加工成三维结构, 如褶皱(褶皱会在第 4 节详细讨论)[105~108]. 值得注意的是当前大部分制备柔性电子及光电子器件的薄膜的厚度比其他纳米薄膜更大, 即使如此, 由于相关研究的材料与实验手段与纳米薄膜十分接近, 该领域仍引起了纳米薄膜研究人员极大的兴趣. 未来随着薄膜厚度进一步降低以提高柔性和拉伸性能, 柔性电子学可能成为真正基于纳米薄膜的研究.

3.2 磁性可拉伸纳米薄膜

众所周知, 拉伸应变或者压缩应变可以显着地影响磁性薄膜或者磁性纳米薄膜的磁性以及传输性质[109,110]. 磁性可拉伸纳米薄膜可以连续改变薄膜应变, 从而提供了一种研究磁学性质与应变之间关系的新途径.

单层磁性纳米薄膜的制备采用溅射法在塑料衬底上制备 100 nm 厚的 Cr 纳米薄膜来获得, 其后可以通过塑料的应变使之变形. 横向的磁学各向异性随着长轴方向的应变增加而增强, 这是由于负的磁收缩引起的[111]. 由于磁弹效应, 纳米薄膜的磁滞回线、矫顽力、磁畴结构以及磁阻等特性也随着应变发生改变[111].

应变还可以对多层磁性纳米薄膜的巨磁阻(GMR)效应产生影响. 然而, 在可拉伸衬底上的的磁性薄膜由于粗糙界面使得 GMR 效应变弱, 影响了其实际应用[112,113]. 引入光刻胶作为缓冲层可以有效解决这一弊端(图 6(a)). 由于这层缓冲层, 沉积在聚酯纤维衬底上的$(Co/Cu)_{20}$ 多层纳米薄膜具有优异的弯曲性能(图 6(b))以及显着的 GMR 效应(图 6(c)). 光刻胶的引进提高了界面质量、增强了 Co/Cu 纳米薄膜的反铁磁耦合部分, 从而使得 GMR 效应有显着的提升[114]. 弯曲试验证明该多层磁性薄膜同时也具备了良好的柔韧性以及稳定性. 由于交换耦合强度的 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 的振荡特征, 对于$(Co/Cu)_N$ 多层结构, 可以通过改变 Cu 隔层的厚度改变 GMR 值: GMR 值最大可以达到第一反铁磁耦合极大值($t_{Cu}=t_{AFM}$)[115,116].

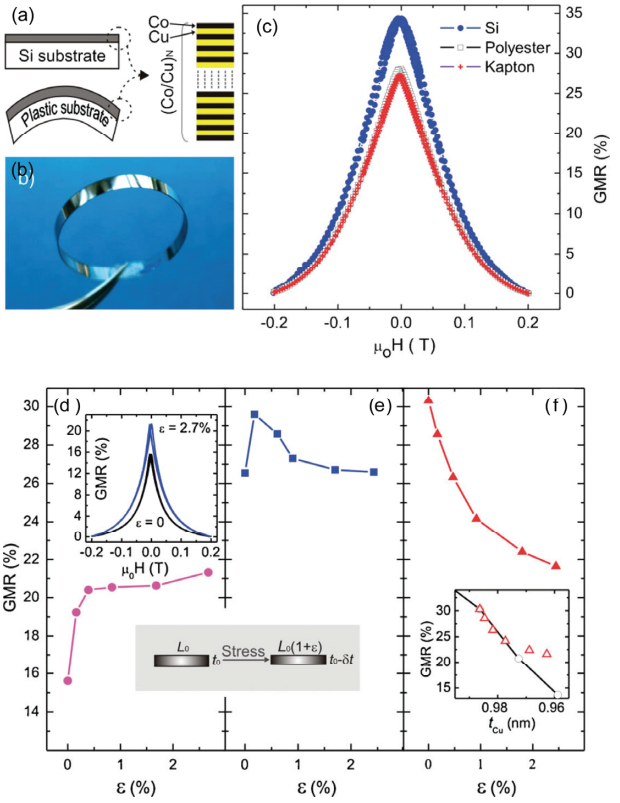

图 6 (网络版彩图)不同衬底上的$(Co/Cu)_N$ 多层纳米薄膜结构示意图及相应性能示意图[114]

(a) Si 衬底及柔性衬底上的$(Co/Cu)_N$ 多层纳米薄膜结构示意图; (b) 聚酯纤维衬底上的$(Co/Cu)_{20}$ 纳米薄膜弯曲后的照片; (c) 聚酯纤维、Kapton、热氧化硅片衬底上的$(Co/Cu)_{20}$ 多层纳米薄膜的 GMR 特性曲线. (d)~(f) 聚酯纤维衬底上的$(Co_1\ nm/Cu_1\ nm)_{30}$ 多层纳米薄膜 GMR 值的应变依赖关系. 磁场强度 0.2 T. 初始 Cu 隔层的厚度为: (d) t_{Cu}=1.027 nm, (e) t_{Cu}=1.014 nm, (f) t_{Cu}=0.986 nm; (d) 上插图给出了施加应变前后的 GMR 曲线; (d)和(e) 下插图给出了外加张应变后 Cu 隔层厚度变小的示意图

如图 6(d), (e)的插图所示, 施加张应变可以在长度方向产生剩余应变, 从而导致 Cu 隔层的厚度 t_{Cu} 的改变[114], GMR 值发生相应的改变(图 6(d)~(f)). 当 Cu 隔层初始厚度比 t_{AFM} 大时, 多层纳米薄膜的 GMR 值随着应变增加而增大(图 6(d)), 当 Cu 隔层厚度小于 t_{AFM} 时, GMR 随着应变增加而减小(图 6(f)). 而当 Cu 隔层厚度略小于 t_{AFM} 时, GMR 值随着应变的增加先增大然后减小(图 6(e)). 图 6 清晰地表明可以通过对可拉伸纳米薄膜施加应变, 改变 Cu 隔层的厚度, 进而调节 GMR 效应[114]. 最近, 有研究者在弹性橡胶衬底上制备了 GMR 多层结构纳米薄膜, 热应力导致

的褶皱使得该薄膜具有优异的拉伸性能，可望应用于传感领域[117,118]. 这种技术方便、成本低廉，在未来可拉伸电磁学以及“lab in a tube”等领域有巨大的应用前景.

4　褶皱纳米薄膜

若纳米薄膜倾向于延伸而几何边界限制了其平面尺寸，该薄膜将会沿着垂直方向出现褶皱. 关于褶皱的形成机理方面的实验以及理论的研究工作表明，褶皱可以通过非线性偏微分方程描述(如 Föppl-von Karman 方程)[119,120]. 褶皱的纳米薄膜可以应用于很多领域，如提升可拉伸电子器件的拉伸性能[91]、流体、机械计量以及应力工程等领域[121].

4.1　褶皱纳米薄膜的形成

一般来说，首先在一个拉伸的柔性衬底上沉积纳米薄膜，然后将衬底恢复至初始状态，就可以得到褶皱[120,122,123]，其形状多为正弦波形状[122,124~126]. 实际上，褶皱甚至可以不需要沉积纳米薄膜，直接对柔性衬底进行表面处理就可得到. 例如对聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行氧等离子体表面处理可以引入一层几纳米厚的类二氧化硅纳米薄膜，然后通过冷却等方法使衬底收缩，可得到褶皱结构[127~130].

4.1.1　半导体纳米薄膜中的褶皱

释放具有预应变的半导体纳米薄膜可以形成褶皱，而该预应变可由纳米薄膜与衬底之间的晶格失配导致的[131]. 在此，我们关注两组常用的材料系统: (1) SiO_2上的 SiGe 材料; (2) 在 AlAs 牺牲层上沉积 InGaAs 纳米薄膜. SiO_2与 AlAs 可以用非常稀的 HF 溶液去除，释放其上的功能纳米薄膜[131,132]. 通常，如果薄膜具有大的应变但是纵向的应变梯度较小，就容易形成褶皱，如图 7(a)所示[133]. 值得注意的是，这种纳米薄膜的褶皱结构与之前传统材料制备的正弦波形状的褶皱有略微的差异[123]. 在经过湿法刻蚀之后的干燥过程中液体表面张力使纳米薄膜贴到衬底上(bond-back 效应)，造成这种形貌差异. 这种 bond-back 效应也促使了一些微纳沟道的形成，如图 7(a)所示.

最早使用的腐蚀开口为直线型，因而分支沟道之间互相平行且垂直于腐蚀开口，然而，沟道网络可

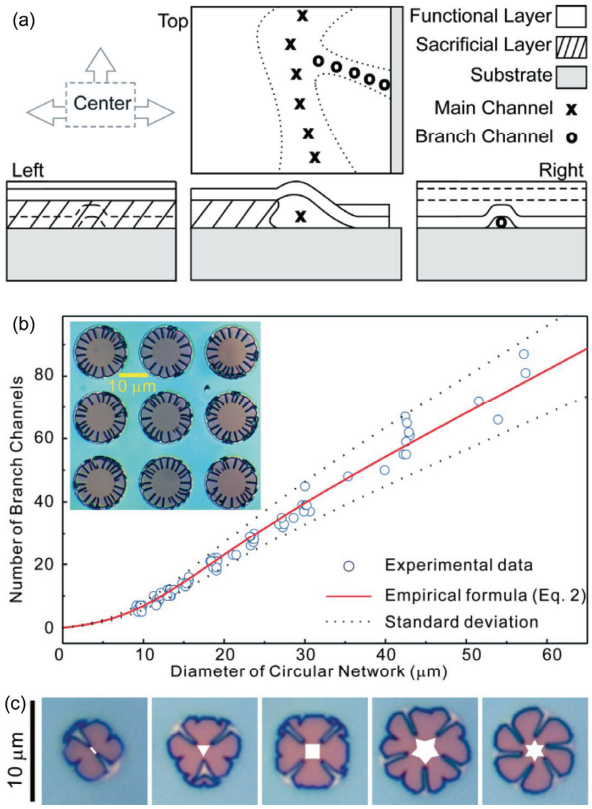

图 7　(网络版彩图)褶皱纳米薄膜的微纳沟道及相关形貌示意图[131]

(a) 褶皱纳米薄膜及微纳沟道形成示意图. 其微纳沟道网络包括一个主沟道和与之垂直的分支沟道. (b)和(c) 沟道网络的尺寸和形状效应; (b) 沟道数量与圆形开口尺寸的关系; (c) 不同数量分支沟道的光学显微镜照片

以更加复杂. 通过定义化学刻蚀的开始窗口，可以得到各种各样的沟道网络. 如，利用圆形开口可以得到圆形褶皱沟道网络(图 7(b)的插图所示). 很明显，沟道的长度与腐蚀时间/腐蚀长度相关，而沟道的数量(M)则由预先图形化的结构所决定[121]. 分支沟道的平均周期(将开口的周长除以沟道数量)可以根据实验结果进行定量的分析. 我们认为当圆形开口的直径 D 趋于无穷大时，周期λ接近常数λ_0. 因此，周期λ可以通过指数衰减函数进行拟合[131]:

$$\lambda=\lambda_0+C\exp(-D/D_c), \tag{1}$$

其中，C 是常数，而 D_c 是临界直径. 而对于圆形结构 $M\lambda=\pi D$, M 满足以下关系式[131]:

$$M=\pi D/(\lambda_0+A\exp(-D/D_c)). \tag{2}$$

图 7(b)给出基于公式(2)的理论拟合和实验结果，两者基本吻合[131].

图 7(c)给出由其他形状的开口(中心白色图案, 如短线形、三角形、正方形、五角星以及六角星)得到的褶皱结构. 可以看到, 在这些结构中, 沟道是从开口的角落开始形成的.

4.1.2 褶皱纳米薄膜构成的二维沟道网络

如果具有预应力的纳米薄膜在两个方向上同时释放, 此时形成的褶皱与沟道与前述的有所不同: 纳米薄膜会随机地释放其应力, 从而相应地形成随机的沟道网络. 可是如果腐蚀开口设计成一系列特殊的图形, 自组织形成的沟道网络就可以得到很好的控制, 甚至可以形成有序排列的沟道网络(图 8)[132]. 这种有序的结构可以应用在集成微/纳流体器件上.

在一维沟道中影响褶皱形貌的因素仍然存在, 但是应该考虑更多的其他影响因素. 以下将讨论腐蚀开口的形状、大小以及之间的距离的影响. 图 8(a)研究由 10 和 20 nm 厚的 InGaAs 薄膜构成的沟道网络的有序性. 腐蚀开口为正方形以及六方形图[132]. 当所有开口都与一个或者多个直沟道相连, 我们认为沟道网络完全有序(completely ordered). 当小于 25%的连接沟道是不完美, 我们认为其基本有序(mostly ordered). 当 50%的沟道是不完整或是缺失, 我们认为其基本无序(poorly ordered). 图表中没有的部分表示完全无序沟道网络或者该图形在几何上是被限制的. 对于大的边长 w 以及相对较小的周期 l, 四方形显示出较好的性质. 而对于六方形, 在中等的 w 以及大的 l 情况下得到最有序结构[121,132]. 图 8(b)为(a)中相应样品的光学显微镜照片. 沿着箭头 A, 固定方形开口 l=5 μm, 20 nm 的薄膜形成的沟道网络在 w 为 1 μm 时完全无序, 当 w 为 4 μm 时转变为基本有序. 更薄的 InGaAs 纳米薄膜则形成更复杂的多褶皱/沟道(图 8(b)的左边部分). 在六方形结构中, 固定 w 为 2 μm, l 为 6 μm 时, 10 nm 以及 20 nm 的薄膜形成最有序的沟道网络[132].

在 4.1.1 节中, 沟道从开口的角落处开始形成, 在四方形开口中也同样如此, 但是在六方形开口中却没有观察到这一现象. 这可能是由于六方形开口角落为角度较大的钝角所致[132]. 此外, 开口尺寸也有一定影响. 开口尺寸较小时, 应变集中在角落处释放, 而当开口尺寸变大, 应变也可沿边沿释放, 不一定再局限在角落处[132].

4.2 褶皱纳米薄膜的应变状态

褶皱薄膜的应变以及力学性质由其形状决定的. 根据弯曲理论, 当纳米薄膜形成稳定的褶皱结构, 此时系统的能量达到最小. 然而要直接在实验上研究褶皱薄膜的应变状态较为困难, 通常可以通过光学方法间接地研究褶皱薄膜的应变情况. 通过对 SiGe 纳米薄膜进行 Raman 测试, 发现在腐蚀前后有 7 cm^{-1} 的 Raman 频移, 计算得到这相应于 1.1%的压应变[131,135]. 由于应变改变材料的能带结构, 荧光光谱也可以用于检测其应变状态. 我们发光 InGaAs 量子阱(QW)镶

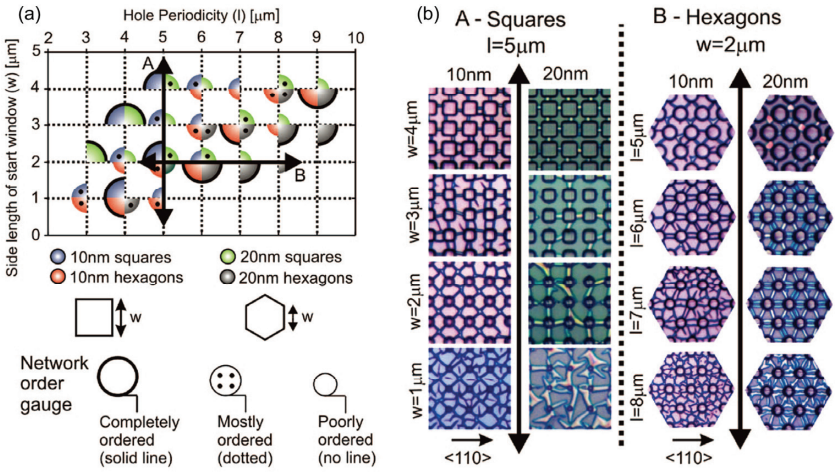

图 8 (网络版彩图)InGaAs 纳米薄膜获得的沟道网络[132]

(a) 利用 10 和 20 nm InGaAs 纳米薄膜得到的沟道网络的有序性示意图. 腐蚀开口为四方形和六方形. 不同图例代表有序程度的不同; (b) 沟道网络的光学显微镜照片. A: 固定 l 不变; B: 固定 w 不变

嵌在 GaAs 纳米薄膜中作为原位应变传感器以及应变源，其发射峰的位移即代应变状态的变化[121,134]. 图 9(a)显示了未腐蚀纳米薄膜以及褶皱纳米薄膜(包括 bond-back 区域以及褶皱区域)的晶格形变以及应变状态[134]. 在腐蚀之前，压应变完全限制在量子阱中(图 9(a)左). 在 bond-back 区域，薄膜从衬底上脱离并释放其部分内应变. 根据应变能最小化原则，由于量子阱应变的释放导致了阻挡层(包覆量子阱层的上下两层)的张应力(图 9(a)中)[136,137]. 由图 9(a)右图看出，纳米薄膜的弯曲产生不均匀的应变分布[134,137]. 假定中性层(虚线，指零应变处)位置[138]，则可以得到如图 9(a)右图的残余应力分布. 图 9(b)为根据应变状态以及线性形变势能理论得到的相应量子阱能带结构[134,139]. 为了更进一步了解纳米薄膜的应变状态，图 9(c)为利用 3 种不同模型计算得到的跃迁能量与曲率的关系图. 第一个模型(Bent QW I)认为在某个曲率下应变能最小，第二个模型(Bent QW II)认为中性面位于量子阱的中心，而第三个模型(Bent QW III)则认为中性面位置是可变的. 图 9(c)中的水平虚线为从实验给出的释放前以及部分释放的量子阱的跃迁能量. 可以看出，实验结果与第一、第二模型不合，表明褶皱是一个十分复杂的应变过程，bond-back 效应等因素导致应变变化更为复杂[121,134].

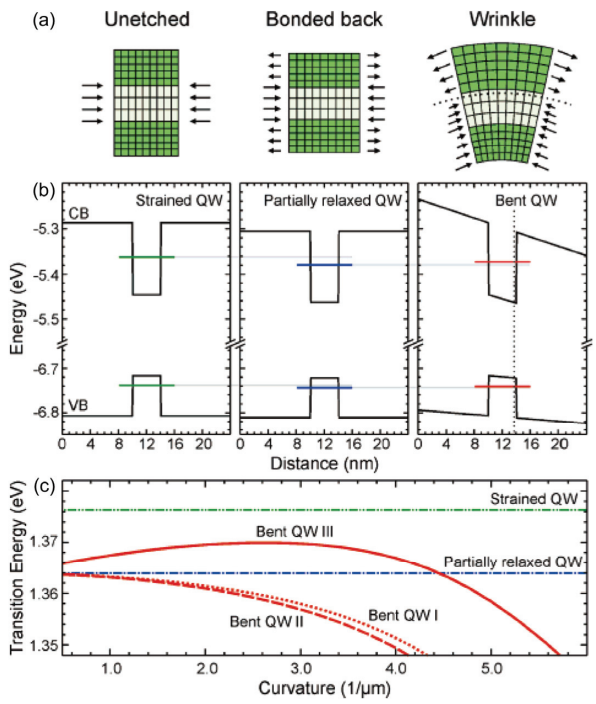

图 9　(网络版彩图) 褶皱结构的应变状态及能带结构示意图
(a) 未腐蚀纳米薄膜以及褶皱纳米薄膜(包括 bond-back 区域以及褶皱区域)的晶格形变以及应变状 态[134] (箭头标出受力情况，点线标出中性面位置); (b) 相应量子阱能带结构. 导带(CB)中电子能级和价带(VB)中重空穴能级也在图中标出; (c) 利用三种不同模型计算得到的跃迁能量与曲率的关系. 水平虚线为从实验给出的释放前以及部分释放的量子阱的跃迁能量

最近，我们用 Raman 进一步研究了 PDMS 衬底上的 Si 褶皱纳米薄膜的应变状态，发现其峰谷处的应变处于一种不对称的状态[140]. 对于悬空的褶皱纳米薄膜，其峰谷处的应变状态应该是对称的，中性面位于薄膜中间，如图 10 上图所示. 然而，实际的 Si 纳米薄膜贴在 PDMS 衬底上，衬底对纳米薄膜的应变状态产生重要的影响. 如图 10 中图所示, PDMS 衬底本身也处于应变状态: 峰处为张应变，谷处为压应变[140]. 在整个 Si 纳米薄膜/PDMS 系统中，两者的相互作用导致中性面移动，不再位于中间，如图 10 下图. 图中我们定性地分别用“*a*”“*b*”表示中性面到上表面的距离. 由于 PDMS 衬底的影响，使得中性面在峰谷处都向上移动，在峰处与上表面的距离 *a* 要大于在谷处与上表面的距离 *b*. 这种应变的不对称分布可以被 Raman 光谱所证实[140].

5　自卷曲纳米薄膜

5.1　从褶皱到卷曲

实际上，预应变纳米薄膜不仅仅可以形成的褶

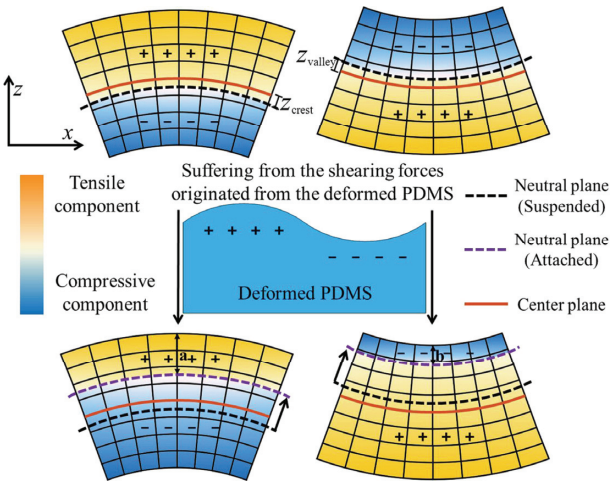

图 10　(网络版彩图)Si 褶皱纳米薄膜应变分布的理论模型[140]

皱这种三维结构, 还可以发生卷曲或者弯曲[3,141]. 一般来说, 如果应变梯度足够大的时候, 纳米薄膜可以弯曲成为卷曲结构, 当应变梯度为零或者较小时则成为褶皱[133].

有研究人员研究了弹性各向同性的纳米薄膜, 以揭示褶皱或者弯曲/卷曲之间的关系. 图 11 为部分释放了的双层预应变纳米薄膜的三维结构示意图. 厚度分别为 d_1 和 d_2 的双层薄膜分别受到双轴应变(ε_1 和 ε_2)的作用. 纳米薄膜有宽度为 h 的部分被释放悬挂在外面, 其长度为 L. 释放的部分可自由弹性驰豫, 仅仅在边界处是被限制的[133]. 双层薄膜的平均应变以及应变梯度的表达式分别为

$$\bar{\varepsilon}=\left(\varepsilon_1 d_1+\varepsilon_2 d_2\right)/\left(d_1+d_2\right),\ \Delta\varepsilon=\varepsilon_1-\varepsilon_2.$$

当 h 很小时, 固定边界(虚线)限制了应变沿 x 方向的释放, 因此通过 y 方向的弯曲来释放(图 11(b)). 随着 h 的增大, 边界的限制效应减弱, 应变可以在 2 个方向同时释放[6]. 但是, 在 x 方向仍存在应变释放的几何限制, 因此薄膜的延展/弯曲演变为褶皱的出现(图 11(c)), 其实际形貌可能是弯曲与褶皱的结合体[6,133,142,143]. 因此, 可以定义一个临界褶皱长度 h_{cw}, 当 h 大于该临界值时, 褶皱才会出现. 理论上, $h_{cw}\approx 2.57d_2\sqrt{-\bar{\varepsilon}}$ [133]. 图 11(d)为褶皱能量和 h 的关系图: 当 $h<h_{cw}$ 时, 仅存在 y 方向的平面应力释放(图 11(d)的虚线); 当 $h>h_{cw}$ 时, 出现褶皱, 褶皱的周期λ以及高度 A 随着 h 的增加而增加, 如图 11(e)所示. 但是, $h>h_{cw}$ 并不保证必然形成褶皱. 实验上发现, 当应变梯度足够大时, h 很大情况下也会发生卷曲. 当 $h>h_{cw}$ 时, 还要满足应变梯度足够小, 才会有褶皱的形成[6]. 纳米薄膜最终的形貌是由弯曲以及褶皱的能量决定的, 能量小者稳定[133], 而该能量与应变梯度、腐蚀长度以及膜厚有关[6]. 对于典型的 10 nm $In_{0.1}Ga_{0.9}As$/10 nm GaAs 双层纳米薄膜, 其杨氏模量 Y=80 GPa, 泊松比 υ=0.31, 计算随着 h 和 $\Delta\varepsilon$ 的变化对应的最终形状的结果如相图 11(f)所示. 当 $\Delta\varepsilon$=0.20%, $\bar{\varepsilon}$=–0.36 %时, 当 h<700 nm 时, 薄膜倾向于弯曲. h 继续增大, 褶皱结构的能量比弯曲结构要低, 为最终结构[133]. 对于更大的 $\bar{\varepsilon}$, 相图分界线向上移(图 11(f)的虚线), 褶皱区域增大[133]. 图 11(f)还表明, 在褶皱区域, λ随着 h 的增大而增大, 而弯曲结构的半径随着 $\Delta\varepsilon$ 的增大而减小.

当纳米薄膜的弹性性质为各向异性时, 情况将变得简单. 为了简化起见, 取与图 11(a)相同的坐标系统. 如果 y 方向为最柔软方向, 纳米薄膜将会沿着该方向弯曲或者卷曲[6]. 相反地, 若 x 方向为最柔软方向, 仍需考虑临界长度 h_{cw}. 当 $h<h_{cw}$ 时, 固定的边界(图 11(a)的虚线)将限制 x 方向的应变释放, 该应变将被保留. 而当 $h>h_{cw}$ 时, 纳米薄膜趋于沿 x 轴弯曲/卷曲, 而限制作用引起褶皱的形成[133].

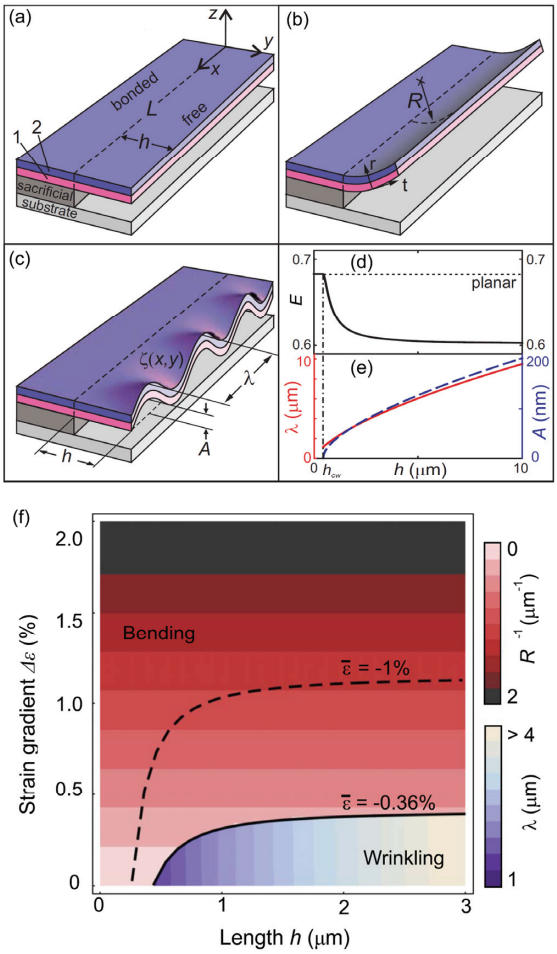

图 11 (网络版彩图)双层纳米薄膜从褶皱到卷曲示意图及相关参数分析[133]

(a) 平面双层纳米薄膜示意图; (b) 半径为 R 弯曲纳米薄膜示意图; (c) 褶皱纳米薄膜示意图. 其高度为 A, 周期(波长)为λ; (d) 随着释放宽度 h 增加, 褶皱能量(实线)和平面驰豫能量(虚线)的变化情况; (e) λ(实线, 左轴)和 A(虚线, 右轴)随 h 的变化情况. 竖直的点虚线标出了 h_{cw}; (f) 根据能量最小计算所得褶皱和卷曲的相图. 卷曲结构给出了 R 值, 褶皱结构给出了λ值

5.2 卷曲管状结构与卷曲螺旋结构

如前文所述, 可以利用光刻等手段将卷曲前的纳米薄膜预先进行图形化, 从而设计各种复杂的三

维结构. 由于弹性能的最小化, 纳米薄膜倾向于沿着最柔软方向卷曲, 从而应变/应力状态的各向异性也可以显着地影响卷曲的结构. 例如, 单晶硅沿着<100>晶向杨氏模量最小, 从能量角度上该方向是单晶硅最易卷曲方向. 当纳米薄膜沿最柔软方向进行释放(如化学腐蚀), 将会形成微/纳管状结构. 当纳米薄膜事先被图形化为条状, 沿着最柔软方向的卷曲将会导致微纳环的形成[6,144]. 可是, 当条状薄膜的取向与最柔软方向不一致时, 沿着最易卷曲方向的卷曲将会形成螺旋结构, 如之前报道的 InGaAs/GaAs, SiGe/Si 以及 SiGe/ Si/Cr 等微纳螺旋结构[145~147]. 由于薄膜力学性质的各项异性使得卷曲沿<100>进行, 因此螺旋结构的几何形貌由薄膜厚度以及其与<100>方向所成的角度决定[145~148]. 此外, 实验结果表明, 纳米条与最近<100>的夹角决定了螺旋的结构, 该现象是由于各向异性的腐蚀导致的[146]. 在单晶硅衬底(同时作为牺牲层)上生长的 SiGe/Si 或者 SiGe/Si/Cr 纳米薄膜, 当条状结构与<100>晶向的夹角越小, 腐蚀速率越快. 在腐蚀的时候, 与<100>方向更接近的条带的(111)晶面(腐蚀速率最小的晶面)很快地暴露出来, 阻止从该晶面进行腐蚀, 从而腐蚀主要从条带的顶端开始. 随着角度的增大, 增加了侧面的腐蚀速率, 从而使得条带的释放更快[145,149]. 对于一个条状纳米薄膜, 其与相邻的两个<100>晶向角度不同, 两侧的腐蚀速率也不同. 大角度一侧的腐蚀速率更快, 因此条状纳米薄膜沿着大角度一侧卷曲, 从而可以得到不同手性的弹簧结构[146]. 根据各向异性的刻蚀行为, 螺旋结构的螺旋角总是要大于 45°, 这样一来限制了其应用. 研究发现可以通过一种所谓的非常窄的条带的“非常规”卷曲来克服该问题[147]. 在该研究中, 边缘效应使得应变沿着条带的侧面释放, 导致了晶格不对称扭曲, 从而产生了沿着条带方向的单轴应变. 在窄条带中, 该效应占据主导地位, 从而可以获得小于45°的螺旋角结构[147,150]. 类似地, 在半导体纳米薄膜上添加一层额外的具有各向同性张应变的 Cr 层也可以部分克服半导体纳米薄膜杨氏模量的各项异性, 从而产生“非常规”卷曲[147].

在实验上也可采用其他一些方式引入各向异性的应变梯度来形成卷曲螺旋结构. 比如, 我们发现, 采用倾斜蒸发方式沉积薄膜时, 薄膜卷曲方向总是跟沉积方向垂直, 表现出明显的各向异性[151,152]. 利用这种方式, 可以控制卷曲方向从而得到卷曲螺旋结构. 更进一步, 我们采用纳米压印的方法在纳米薄膜中引入各向异性[153]. 如图 12(a)所示, 先在衬底上沉积一层 PMMA(Poly(methyl methacrylate))牺牲层, 然后利用 Si 模具对其进行纳米压印, 使得 PMMA 上形成相应的光栅结构(图 12(b)), 然后将金属功能层(此处为 Ti)沉积到经过压印的 PMMA 表面. 最后, 用有机溶剂去除 PMMA 牺牲层, 释放纳米薄膜. 从图 12(c)和(d)可以看出, 光栅结构被转移到形成的卷曲螺旋结构表面[153]. 实验证明, 卷曲方向总是与光栅方向垂直, 利用这种卷曲方向调控的方法, 可以得到具有不同几何结构的卷曲弹簧结构[153].

相反根据经典 Timoshenko 方程, 具有各向同性应变梯度的纳米薄膜将卷曲为管状结构[3,154]. 如果纳米薄膜的卷曲方向的长度(或者是条带的宽度 W)比管状结构的周长 L_0 大, 则可以卷曲多圈, 从而半径相应增加. 理论上, 这种情况下应变梯度可能使窄条带卷曲为螺旋状结构(与条带的长边偏离角度 θ). 该结构中, 增加了少量的剪切能, 但半径减小导致弯曲能量变小(这是因为多层管状结构的半径比最优半径大从而导致了额外的弯曲能), 因此总能量可能比管状结构小而成为稳定结构[3,6,155]. 值得注意的是, 在真

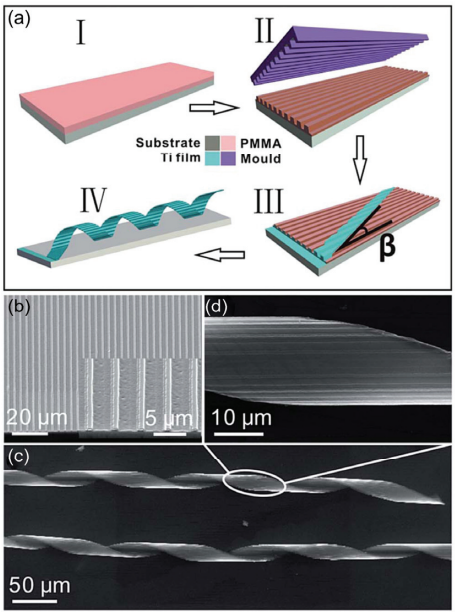

图 12　(网络版彩图)具有光栅结构的卷曲螺旋结构制备及结构图[153]

(a) 具有光栅的卷曲螺旋结构制备方法示意图; (b) PMMA 上的光栅结构的扫描电子显微镜照片; (c) 具有光栅结构的卷曲螺旋结构的扫描电子显微镜照片; (d) 光栅结构的放大照片

实的三维卷曲结构中, 由于卷曲的薄膜很薄, 额外的弯曲能几乎可以忽略. 此外, 对于螺旋结构还存在几何限制: 卷曲角度 θ 必须大于临界值 $\theta_c = \sin^{-1}(W/L_0)$. 如果 $\theta<\theta_c$, 螺旋结构的相邻圈的条带将会重叠(螺间距<0)[3,155].

5.3 卷曲纳米技术

要制备卷曲结构, 必须在纳米薄膜垂直的方向上引入一定的应变梯度. 研究人员已通过多种方法来引入应变梯度. 最早的方式是利用外延生长的双层/多层膜结构中存在的晶格失配现象. 对于 IV 族[10,13,148,155], III-V 族[12,18,148,156,157], 甚至 II-VI 族[158]半导体材料, 人们已经成功地通过控制应变形成了卷曲结构. 这种方法的最大优点在于可控性: 由于晶格常数是已知的数据, 科学家们可以精确地计算出应变, 很好地设计出实验结构[148]. 比如, 在 Si(001)晶面上生长的Ge外延层, 将在界面上产生4%的失配应变[6]. 在复合半导体材料中, 晶格常数是随成分而变的, 因此可以更好地调控应变, 这提高了卷曲微纳米管的可控性. 尽管如此, 如果外延生长的纳米薄膜的厚度超过了临界值, 应变将通过缺陷驰豫, 对于上面只考虑晶格失配的简单计算模型来说是不适用的. 除了昂贵的外延之外, 通过其他非外延的气相沉积方法也能够产生具有内部应变的薄膜[6]. 这些薄膜的应变状态一般与沉积时的实验参数有关, 从而可以调节应变梯度[144]. 引入应变和应变梯度的第三种方法是通过加热或者冷却具有不同热膨胀系数的材料系统[6].

通过综合使用后两种方法, 研究人员已经找到了一种普适的方法, 在聚合物牺牲层上制备出卷曲的无机纳米薄膜. 在图 13 中, 具有应力的无机纳米薄膜沉积到聚合物牺牲层上(如光刻胶), 之后通过丙酮或其他有机溶剂将牺牲层腐蚀掉, 这些薄膜就会被释放卷曲形成微纳米管状结构[24]. 这种方法的优点是丙酮会选择性地完全腐蚀掉光刻胶, 而几乎不会腐蚀无机薄膜. 图 13(b)~(i)显示了一些的卷曲管状结构的形貌: Pt, Pd/Fe/Pd, TiO_2, ZnO, Al_2O_3, Si_xN_y, Si_xN_y/Ag, 类金刚石碳(dimond-like carbon, DLC). 由于光刻胶层可以使用传统的光刻技术图形化, 上述的纳米薄膜在沉积过程中也会自发地产生图案(见 1.2 节). 这对于在器件集成来说是很有好处的, 比如图 13(j)显示的 SiO/SiO_2 管状结构阵列[24]. 我

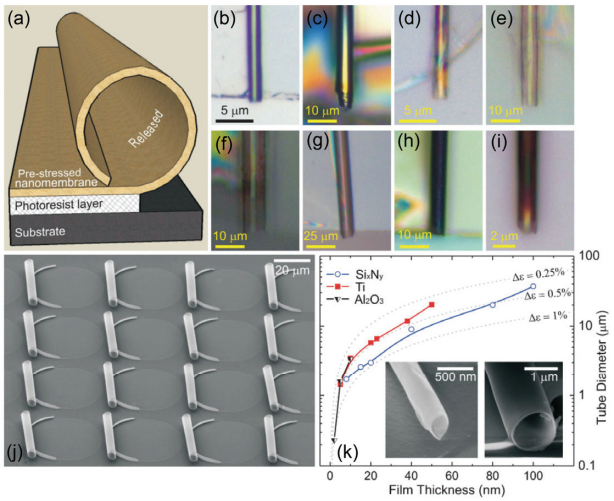

图 13 (网络版彩图)各种纳米薄膜材料的卷曲示意图及形貌[24]

(a) 聚合物牺牲层上沉积的纳米薄膜的卷曲过程; (b) Pt, (c) Pd/Fe/Pd; (d) TiO_2; (e) ZnO; (f) Al_2O_3; (g) Si_xN_y; (h) Si_xN_y/Ag; (i) DLC 纳米薄膜卷曲管状结构的光学显微镜图片; (j) 卷曲 SiO/SiO_x 管状结构阵列的扫描电子显微镜图片; (k) 纳米薄膜厚度和管状结构直径之间的关系: Si_xN_y(蓝色空心圆形), Ti(红色实心方形)和 Al_2O_3(黑色三角形). 插图左边是一个直径为 230 nm 的 Al_2O_3 管状结构的扫描电子显微镜图片, 插图右边是 Si_xN_y 管状结构的扫描电子显微镜图片

们可以看到管状结构具有精确可控的长度, 形状以及朝向并形成了周期性的阵列. 在光刻胶上沉积的纳米薄膜, 他们的应力梯度来自薄膜的内部应变和与光刻胶的热膨胀系数的差别. 特别地, 在薄膜沉积过程中, 有两个因素对管状结构制备来说是需要特别考虑的[24]. 首先是衬底(包括光刻胶层)的温度变化, 然后是沉积速率和沉积时的压力. 第二, 不同的沉积速率也会导致纳米薄膜中晶粒尺寸的不同, 这将产生了不用的应力[159]. 类似于其他卷曲纳米薄膜, 这种方法同样可以通过改变薄膜的应变梯度和厚度, 控制管子的直径(图 13(k)). 不过, 需要指出的是, 与通过外延方法生长的纳米薄膜相比, 这种方法的调控精确度较低.

除了制备纳米薄膜的材料所产生的应变梯度之外, 对纳米薄膜表面结构的改变(比如表面重构)也可能产生一个垂直于薄膜表面的应变梯度. 研究证实干净的 Si(001)表面具有(2×1)的重构引人的应变, 并且在奇数层的纳米薄膜体系中, 在最顶层和最底层之间存在着表面应力的不平衡, 这将产生一个使薄膜弯曲的自驱动的力[160].

当然, 除了无机材料之外, 有机材料也可以卷曲成为管状结构[161,162]. 其应变梯度来自化学组分不同的高分子材料在不同溶剂中的膨胀系数不同. 在双层高分子薄膜中不同层的体积变化存在差别, 产生了使其弯曲的力[161]. 在这种高分子微管中加入一层很薄的无机材料也可以改变管状结构的属性[161,163]. 使用生物兼容的高分子材料对卷曲管状结构在生物技术领域的潜在应用开辟了道路[162].

5.4　自卷曲纳米薄膜的应用

由卷曲纳米薄膜构成的三维结构可以同时发挥出组成材料和特殊形状所具有的性质, 展现出了新颖的机械[15,145]、光学[18,20]、电学[16]和磁学[164]特性, 在很多领域具有潜在的应用价值.

5.4.1　光学谐振和超材料

基于谐振腔的新颖无标签光学传感器吸引了很多研究者的注意. 这些传感器可以过滤光, 或者可以把光约束在很小的体积里[165~167]. 对于卷曲管状结构的光学性质的研究已经证实, 他们可以成为很好的光学谐振腔[168~170], 在发射谱中显示出光学谐振的调制(图 14(a)). 这种调制来源于管状结构环形截面内光的干涉[171,172]. 在这些研究报告中, 典型的用于光学谐振腔的材料包括 III-V 族半导体[168,169]和一些与硅相关的材料[18,171]. 对前者来说, 纳米薄膜是使用 MBE 的方法生长的, 具有很高的质量[168,169]; 而对于后者, 薄膜则可以通过沉积或者蒸发的方式制备[24,171]. 外延薄膜通常在结晶质量和应变梯度的控制上较好, 这使得形成的微管具有完美的几何结构, 谐振腔的品质因子可以高达 3000[20,168]. 而在高分子牺牲层上沉积的 SiO_x, 由于是多晶结构, 有较大的光损耗, 因此品质因子一般低于 1000[25].

由于光学谐振来自于光在管壁内传播时产生的干涉, 卷曲微腔的尺寸外形对谐振特性应该有很大的影响. 理论模拟确实证明谐振波长(模式位置)与谐振腔的外形具有联系: 在平常的圆柱形微腔中简并的模式, 由于卷曲微腔中具有的螺旋形的不对称性的存在, 分裂成为了两个不同的模式[173]. 实验上, 不同外形的谐振腔具有不同的谐振波长[18], 管状光学谐振腔几何结构的变化可以明显改变谐振状态[174], 甚至对同一个管状结构的不同位置, 环形波导(垂直于管轴的截面)存在着轻微的差异也会导致谐振波长的移动[168,171]. 由于管状结构的长度是有限的, 光在沿着管轴的方向上也受到了全反射的限制, 这导致了三维约束的出现[175~177]. 通过特意设计卷曲边界的形状, 科学家们可以有效地控制光在轴向上的约束[178]. 科学家们已经合成了具有抛物线形, 三角形和长方形等特殊形状的卷曲边界, 通过实验观测到了尖锐的小峰(本征模)[178]. 这些观测到的本征能量可以通过一个简洁明了的绝热分离模型来解释. 这个模型考虑了光沿着管壁和管轴两个方向的传播, 考虑了卷曲边界产生的“准势”的影响[178].

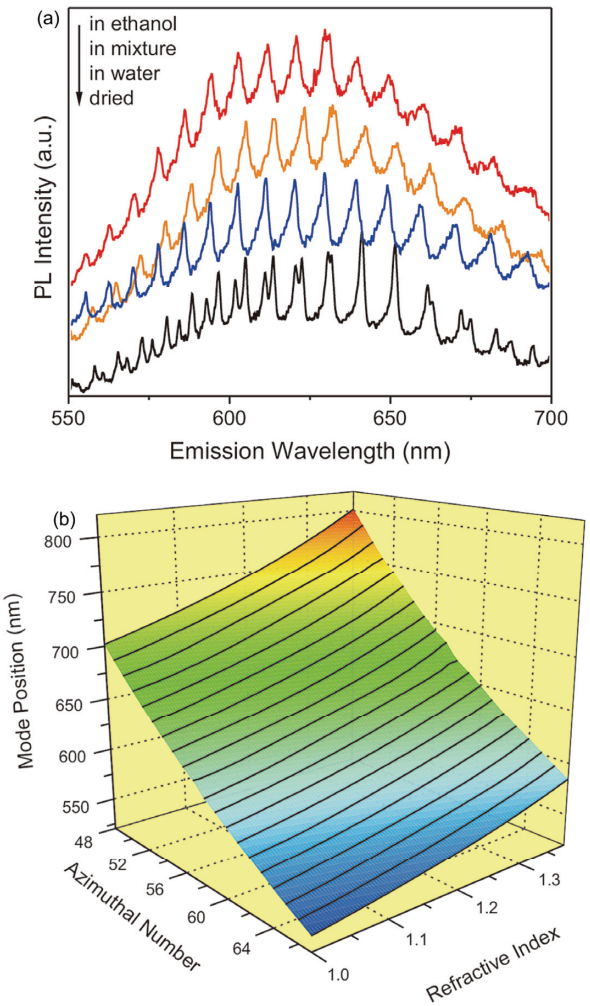

图 14　(网络版彩图)微管腔在不同介质中的发射谱及理论分析[172]

(a) 直径 9 μm 的微管谐振腔在空气、乙醇、水/乙醇混合溶液中的光致发光谱. 每一条谱线的强度都根据最强的模式进行了归一化; (b) 理论计算的模式位置随着角模式数和周围介质折射率的变化. 角模式数是由实线标记的离散整数.

由于管壁厚度一般比光的波长较短, 光的能量不能完全束缚在管壁中. 渐逝场容易进入管壁周围的低折射率介质中与其发生干涉, 导致光学模式的波长产生移动[172,179]. 对一个直径 9 μm 的微管, 当把它浸没在不同液体中时, 谐振模式有着显着的移动(图 14(a)), 并且与理论预测的值吻合得很好(图 14(b))[172]. 这种光学谐振腔可以作为一种高灵敏度的折射率传感器, 其灵敏度可以高达 425 nm/单位折射率[172]. 此外, 如果使用原子层沉积在管壁上沉积上单层的 Al_2O_3, 光学模式将向着能量较低的位置移动. 每一层厚度在 0.9 Å 的 Al_2O_3 导致的平均模式移动在 0.35 meV[180]. 近期的研究表明, 观察加热处理后管状谐振腔谐振模式的移动, 可以有效地分辨管状谐振腔表面物理吸附和化学吸附的水分子或其他分子[181,182]. 更进一步, 如果将管状结构中加入对湿度敏感的高分子材料, 在不同的适度环境中, 高分子材料体积变化引起管状结构的几何尺寸变化, 也可以引起谐振波长移动, 从而可以使管状谐振腔作为一种新型的湿度探测器[183].

卷曲技术提供了一种新颖的用于合成金属/氧化物或者金属/半导体双层超晶格的方法. 这些超晶格的厚度比例和晶格常数都是可调的, 并且存在着沿法向传播的光学谐振模式[184~186]. 理论和实验的结果都显示, 轴向超晶格的等离子体频率可以在很宽的范围内调节, 并且可以用超材料理论来描述[186]. 在这种结构中, 电磁场在轴向形成通道, 表现出亚波长的成像能力, 可以应用到超透镜中[186]. 除此之外, 如果电磁场是沿着超材料微管的轴向传播的话, 理论研究表明在结构中将存在表面等离子体和经典波导两种效果的叠加[185]. 卷曲微管所具有的传感和波导特性, 对其在集成分析系统方面的应用有相当大的价值.

5.4.2 微引擎

以 Pt 和 Ag 为代表的催化剂可以将过氧化氢分解成氧气和水. 通过纳米卷曲技术, 这些催化剂可以非常容易地集成到如图 15(a)插图所示的微管状结构当中. 而图 15(b)给出了 Ti/Fe/Au/Ag 卷曲光状结构的显微镜照片. 该管状结构的内壁可以将过氧化氢分解成氧气, 产生的氧气在管状微腔中集中形成氧气泡. 由于管状结构存在不对称性, 这些气泡会从开口较大的一侧排出, 其反冲力可推动管状结构向前运动, 图 15(a)所示的速度-时间图显示该管状引擎的速率峰值可以达到 720 nm/ms. 图 15(b)显示了气泡排出机制的详细过程. 基于这一实验现象, 我们建立了一个简单模型来描述微引擎的运动机理, 其速率可由如下公式进行估算:

$$v = \frac{9nC_{H_2O_2}R_eL_e}{3R_b^2 + LR_b / \left(\ln\left(\frac{2L_e}{R_e}\right) - 0.72\right)}, \tag{3}$$

式中, R_e 和 L_e 分别代表为引擎的长度和半径, $C_{H_2O_2}$ 是过氧化氢的浓度, n 是氧气产生速率, R_b 是气泡半

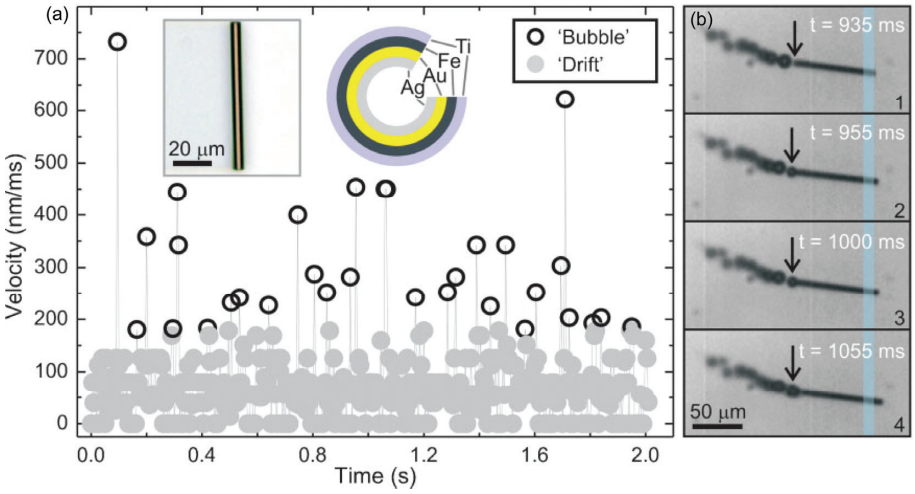

图 15 (网络版彩图)卷曲微引擎运动的速率-时间图[24]

(a) 左插图给出一个卷曲管状结构的光学显微镜照片. 右插图给出其结构示意图; (b) 微引擎运动过程照片

径. 有几个因素会影响该结构的运动速率和轨迹[187]. 首先, 管状结构的不对称性和开口可以影响它与气泡之间的相互作用, 使得微管可以以不同的轨迹行进[188] . 其次, 溶液的成分及浓度也会显着地影响微引擎的速率[187]. 一般来讲, 在相对较低的浓度下, 速度会随过氧化强浓度的增加而增大[187]. 通过在燃料溶液中添加表面活性剂, 也可以显着提高微引擎的速率. 表面活性剂可以有效降低溶液表面张力使得 Pt 表面被更好地润湿进而促进化学反应[187]. 然而, 过高的表面活性剂浓度反而会降低引擎的速率, 这是因为表面活性剂占据了催化剂 Pt 表面太多的化学活性位置[187]. 第三, 燃料溶液的温度对微引擎的速率提高也有影响[189]. 微引擎的改进和可控性也是很多研究的焦点. 一旦磁性材料被引入卷曲结构, 利用磁场调节微引擎的运动将是最简单的方法之一. 在旋转磁场条件下, 微引擎可以沿环状轨迹运动[187,188]. 气液界面(可以通过外部微操作形成)也是控制微引擎的重要方法之一, 利用半月板攀爬效应, 往往可以观察到微引擎被限制在界面处[187]. 不久前, 研究者们证实利用光照可以实现对微引擎的控制[190,191]. 此外, 如果将管状结构的管壁改为多孔结构, 将有效提高溶液交换, 提升微引擎运动速率[192]. 在货物输运这一最重要的应用领域, 卷曲微引擎已被证明可以在溶液中运送聚合物颗粒[187]. 通过利用相似的手段, 动物细胞甚至单个 DNA 分子同样可以被生物功能化的微引擎选择性吸附及运输[193,194].

5.4.3　细胞培养

研究人员已经通过卷曲微管实现了生物细胞生长的引导, 其结果显示出细胞与微管存在机械作用[195]. 这方面最早的尝试是利用附带氧化铝涂层的卷曲硅氧化物管状结构实现对酵母细胞生长的导向. 这些管状结构本身透明, 因此便于使用光学显微镜对内部酵母细胞的生长情况进行实时监控. 细胞培养实验已经证明, 作为培养支架, 这些氧化物卷曲管状结构表现出了良好的生物兼容性[195]. 然而, 被限制在管状结构中, 特别较小的管径会对细胞生长产生影响. 此类细胞体积相对缩小, 表明尽管细胞还存活, 但它们的生命行为受到了抑制, 这是由于缺乏营养物质所致[195]. 进一步的研究被扩展到小鼠运动神经细胞. 结果显示管状结构以及它们的阵列可以充当轴突伸展的导向单元使细胞沿着微管方向延伸并形成复杂的方格状轴突网络结构[196]. 不久前, 在硅/硅锗卷曲管状结构中也观察到了神经细胞的导向生长行为[197]. 这些半导体材料与自然界中的磷脂具有相似的物理及电学特性, 因此可以为轴突细胞膜提供良好的生长环境[197]. 结合管状结构的微流体应用[156], 研究人员已成功构建集成微管实验室系统[198].

5.4.4　电学应用

如 2.1.1 节中所讨论, 卷曲纳米薄膜的电学特性应当与对应的自由的纳米薄膜相似并且其表面态可能发挥重要的作用[199]. 卷曲行为以及伴随的应变可以影响能带结构导致能带弯曲, 但这与表面态相比对电学特性的影响较小[199]. 一般来讲, 卷曲微管电学表现相对较差, 然而, 它们独特的几何结构仍然使其在一些前沿领域具有应用价值.

纳米薄膜的卷曲行为可以在内外层之间产生附加接触[5], 这个接触便可被用来进行电学测量[200]. 由于多数电极沉积手段都会破坏有机物, 因此这在有机材料的表征方面是非常有用的[200]. 此外, 这种制备手段与现行的光刻工艺相兼容, 可用于大规模制备器件.

卷曲纳米微管可以发挥作用的另一个领域是能源存储领域, 因为这种方法可以制备尺寸比对应的平面材料几乎小 2 个数量级的管状结构, 进而可以实现高密度的能量存储[201]. 通过卷曲具有不同功能的材料, 卷曲纳米技术的另一个优势则得以实现: 性能优良的超级电容器, 比如电容可达 200 μF cm^{-2} 并且比能量达到 0.55 W h kg^{-1} 的电容器[201]. 此外, 近期报道卷曲微管可以被用作锂离子电池的电极材料. 相关研究基于二氧化钌/碳双层纳米薄膜, 其中二氧化钌可以充当活性层存储锂离子[202,203], 碳则作为导电材料和支撑材料[204]. 电化学表征证实 15 次充放电循环之后容量仍可以达到 830 mA h g^{-1}, 以及 99%的库伦效率. 这些值都大大好于二氧化钌粉末做成的对照样品. 主要有三点因素对性能增强发挥作用. 首先, 管状结构释放了部分应力, 同时纳米级的厚度也增加了其抗裂能力; 第二, 碳支撑层起到了良好的维持结构完整性的作用; 第三, 整个活性层附着在导电的支撑层上面, 保证了良好的电学接触[202]. 相关研究工作的开展证明卷曲管状结构在能源存储领域有重要的应用前景[205,206].

6 总结与展望

本文总结了纳米薄膜这一快速发展的纳米科学技术前沿领域的最新进展. 随着微纳加工技术及功能化研究的飞速发展, 更多纳米薄膜相关的先进材料正在被研究. 氧化物、金属、甚至有机材料, 通过自下而上技术(例如外延和旋涂)或自上而下技术(如剥离和刻蚀技术)都可以被制成纳米薄膜结构. 同时由单层薄膜发展到双层乃至多层薄膜结构也扩大了纳米薄膜的家族. 纳米薄膜的厚度介于原子量级与宏观尺寸之间, 因此表现出许多与宏观领域截然不同的特性. 例如, 伴随着结构尺寸的大幅度减小, 表面、界面态以及量子限制效应带来物理特性的巨大改变. 通过减薄, 纳米薄膜的弯曲能力和拉伸特性都得到了极大的改善, 因此传统的诸如硅这样的无机材料也能表现出柔性, 这使得他们在柔性电子学领域具有极大应用潜力. 通过仔细的设计我们可以把纳米薄膜卷曲、弯曲或褶皱成各种三维结构, 它们都表现出独特的形貌特征、新颖性质和应用前景.

未来纳米薄膜的研究将集中在基础科学、工程以及应用领域. 依赖于技术创新, 纳米薄膜的制备有望在材料和技术方面同时取得进展. 多层纳米薄膜以及超薄纳米薄膜是最有前途的结构. 目前为止, 制备10 nm 厚度以下的纳米薄膜仍有相当的难度, 同时物理性质变化所蕴含的机理也有待进一步研究. 借助更为先进的应力调控工艺, 有望制备更复杂的三维自组装结构, 并探索更振奋人心的应用. 这些器件将成为 MEMS/NEMS 或微纳机械系统的构筑单元, 在电子、机械、应用流体学、生物及光电子领域发挥重要应用[4].

参考文献

1 Freund L B, Suresh S. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution. New York: Cambridge University Press, 2003

2 Matovic J, Jakšić Z. Nanomembrane: A new MEMS/NEMS building block. In: Takahata K, ed. Micro Electronic and Mechanical Systems. Vienna: In-Tech, 2009

3 Rogers J A, Lagally M G, Nuzzo R G. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. Nature, 2011, 477: 45–53

4 Huang G S, Mei Y F. Thinning and shaping solid films into functional and integrative nanomembranes. Adv Mater, 2012, 24: 2517–2546

5 Huang G S, Mei Y F, Cavallo F, et al. Fabrication and optical properties of C/b-SiC/Si hybrid rolled-up microtubes. J Appl Phys, 2009, 105: 016103

6 Huang M H, Cavallo F, Liu F, et al. Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes. Nanoscale, 2011, 3: 96–120

7 Chen Y J, Hsu J H, Lin H N. Fabrication of metal nanowires by atomic force microscopy nanoscratching and lift-off process. Nanotechnology, 2005, 16: 1112

8 Li J X, Lu B R, Shen Z K, et al. Magnetic and meniscus-effect control of catalytic rolled-up micromotors. Microelec Eng, 2011, 88: 1792–1794

9 Colinge J P. Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1991

10 Cavallo F, Songmuang R, Ulrich C, et al. Rolling up SiGe on insulator. Appl Phys Lett, 2007, 90: 193120

11 Wang F, Shi Y, Liu J, et al. Highly selective chemical etching of Si vs $Si_{1-x}Ge_x$ using NH_4OH solution. J Electrochem Soc, 1997, 144: L37–L39

12 Jin-Phillipp N Y, Thomas J, Kelsch M, et al. Electron microscopy study on structure of rolled-up semiconductor nanotubes. Appl Phys Lett, 2006, 88: 033113

13 Prinz V Y, Seleznev V A, Gutakovsky A K, et al. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays. Phys E, 2000, 6: 828–831

14 Dong L, Zhang L, Bell D J, et al. Nanorobotics for creating NEMS from 3D helical nanostructures. J Phys Conf Ser, 2007, 61: 257

15 Grützmacher D, Zhang L, Dong L, et al. Ultra flexible SiGe/Si/Cr nanosprings. Microelectron J, 2008, 39: 478–481

16 Cavallo F, Somuang R, Schmidt O G. Fabrication and electrical characterization of Si-based rolled-up microtubes. Appl Phys Lett, 2008, 93: 143113

17 Schmidt O G, Schmarje N, Deneke C, et al. Three-dimensional nano-objects evolving from a two-dimensional layer technology. Adv Mater, 2001, 13: 756–759

18 Somuang R, Rastelli A, Mendach S, et al. SiO_x/Si radial superlattices and microtube optical ring resonators. Appl Phys Lett, 2007, 90: 091905

19 Somuang R, Deneke C, Schmidt O G. Rolled-up micro- and nanotubes from single-material thin films. Appl Phys Lett, 2006, 89: 223109

20 Mendach S, Somuang R, Kiravittaya S, et al. Light emission and wave guiding of quantum dots in a tube. Appl Phys Lett, 2006, 88: 111120

21 Cole G D, Bai Y, Aspelmeyer M, et al. Free-standing $Al_xGa_{1-x}As$ heterostructures by gas-phase etching of germanium. Appl Phys Lett, 2010, 96: 261102

22 Kim H, Kim C, Yu M R, et al. Local etch control for fabricating nanomechanical devices. J Appl Phys, 2010, 108: 074307

23 Nastaushev Y V, Prinz V Y, Svitasheva S N. A technique for fabricating Au/Ti micro-and nanotubes. Nanotechnology, 2005, 16: 908

24 Mei Y F, Huang G S, Solovev A A, et al. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers. Adv Mater, 2008, 20: 4085–4090

25 Huang G S, Kiravittaya S, Bolaños Quiñones V A, et al. Optical properties of rolled-up tubular microcavities from shaped nanomembranes. Appl Phys Lett, 2009, 94: 141901

26 Hawkeye M M, Brett M J. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro-and nanostructured thin films. J Vac Sci Technol A, 2007, 25: 1317–1335

27 Zhao Y P, Ye D X, Wang G C, et al. Novel nano-column and nano-flower arrays by glancing angle deposition. Nano Lett, 2002, 1: 351–354

28 Liu F, Umlor M T, Shen L, et al. The growth of nanoscale structured iron films by glancing angle deposition. J Appl Phys, 1999, 85: 5486–5488

29 Cavallo F, Lagally M G. Semiconductors turn soft: Inorganic nanomembranes. Soft Matter, 2010, 6: 439–455

30 Scott S A, Lagally M G. Elastically strain-sharing nanomembranes: Flexible and transferable strained silicon and silicon-germanium alloys. J Phys D: Appl Phys, 2007, 40: R75

31 Lagally M G. Silicon nanomembranes. MRS Bull, 2007, 32: 57–63

32 Harb M, Peng W, Sciaini G. Excitation of longitudinal and transverse coherent acoustic phonons in nanometer free-standing films of (001) Si. Phys Rev B, 2009, 79: 094301

33 Euaruksakul C, Chen F, Tanto B, et al. Relationships between strain and band structure in Si (001) and Si (110) nanomembranes. Phys Rev B, 2009, 80: 115323

34 Seo S, Euaruksakul C, Savage D E, et al. Nanostructure formation in the initial roughening of a thin silicon sheet. Phys Rev B, 2010, 81: 041302

35 Kiefer A M, Paskiewicz D M, Clausen A M, et al. Si/Ge junctions formed by nanomembrane bonding. ACS Nano, 2011, 5: 1179–1189

36 Huang M H, Ritz C S, Novakovic B, et al. Mechano-electronic superlattices in silicon nanoribbons. ACS Nano, 2009, 3: 721–727

37 Roberts M M, Klein L J, Savage D E, et al. Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes. Nat Mater, 2006, 5: 388–393

38 Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M. Quantum confinement and light emission in SiO_2/Si superlattices. Nature, 1995, 378: 258–260

39 Legrand B, Agache V, Nys J P, et al. Formation of silicon islands on a silicon on insulator substrate upon thermal annealing. Appl Phys Lett, 2000, 76: 3271–3273

40 Liu W, Asheghi M. Phonon-boundary scattering in ultrathin single-crystal silicon layers. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3819–3821

41 Zhang P P, Tevaarwerk E, Park B N, et al. Electronic transport in nanometre-scale silicon-on-insulator membranes. Nature, 2006, 439: 703–706

42 Zhang P P, Nordberg E P, Park B N, et al. Electrical conductivity in silicon nanomembranes. New J Phys, 2006, 8: 200

43 Song E M, Si W, Cao R G, et al. Schottky contact on ultra-thin silicon nanomembranes under light illumination. Nanotechnology, 2014, 25: 485201

44 Shinada T, Okamoto S, Kobayashi T, et al. Enhancing semiconductor device performance using ordered dopant arrays. Nature, 2005, 437: 1128–1131

45 Zhao X F, Scott S A, Huang M H, et al. Influence of surface properties on the electrical conductivity of silicon nanomembranes. Nanoscale Res Lett, 2011, 6: 402

46 Takahagi T, Ishitani A, Kuroda H, et al. Fluorine-containing species on the hydrofluoric acid etched silicon single-crystal surface. J Appl Phys, 1991, 69: 803–807

47 Gräf M, Grundner M, Schulz R. Reaction of water with hydrofluoric acid treated silicon (111) and (100) surfaces. J Vac Sci Technol A, 1989, 7: 808–813

48 Ling L, Kuwabara S, Abe T, et al. Multiple internal reflection infrared spectroscopy of silicon surface structure and oxidation process at room temperature. J Appl Phys, 1993, 73: 3018–3022
49 Scott S A, Peng W N, Kiefer A M, et al. Influence of surface chemical modification on charge transport properties in ultrathin silicon membranes. ACS Nano, 2009, 3: 1683–1692
50 Angermann H, Henrion W, Rebien M, et al. Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces. Appl Surf Sci, 2004, 235: 322–339
51 Watanabe D, Nakamura A, Suhara M, et al. Anomalously large band-bending for HF-treated p-Si surfaces. Appl Surf Sci, 2003, 216: 24–29
52 Schlaf R, Hinogami R, Fujitani M, et al. Fermi level pinning on HF etched silicon surfaces investigated by photoelectron spectroscopy. J Vac Sci Technol A, 1999, 17: 164–169
53 Liehr M, Greenlief C M, Offenberg M, et al. Equilibrium surface hydrogen coverage during silicon epitaxy using SiH_4. J Vac Sci Technol A, 1990, 8: 2960–2964
54 Chen F, Ramayya E B, Euaruksakul C, et al. Quantum confinement, surface roughness and the conduction band structure of ultrathin silicon membranes. ACS Nano, 2010, 4: 2466–2474
55 Feng P, Mönch I, Harazim S, et al. Giant persistent photoconductivity in rough silicon nanomembranes. Nano Lett, 2009, 9: 3453–3459
56 Hundhausen M, Ley L. Model for persistent photoconductivity in doping-modulated amorphous silicon superlattices. Phys Rev B, 1985, 32: 6655
57 Sze S M. Miconductor Devices: Physics and Technology. New York: Wiley, 2002
58 Lang D V, Logan R A. Large-lattice-relaxation model for persistent photoconductivity in compound semiconductors. Phys Rev Lett, 1977, 39: 635
59 Queisser H J, Theodorou D E. Hall-effect analysis of persistent photocurrents in *n*-GaAs layers. Phys Rev Lett, 1979, 43: 401
60 Hicks L D, Dresselhaus M S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. Phys Rev B, 1993, 47: 16631
61 Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, et al. Nanoscale thermal transport. J Appl Phys, 2003, 93: 793–818
62 Tang J Y, Wang H T, Lee D H, et al. Holey silicon as an efficient thermoelectric material. Nano Lett, 2010, 10: 4279–4283
63 Yu J K, Mitrovic S, Tham D, et al. Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures. Nat Nanotechnol, 2010, 5: 718–721
64 Aksamija Z, Knezevic I. Anisotropy and boundary scattering in the lattice thermal conductivity of silicon nanomembranes. Phys Rev B, 2010, 82: 045319.1
65 Bera C, Mingo N, Volz S. Marked effects of alloying on the thermal conductivity of nanoporous materials. Phys Rev Lett, 2010, 104: 115502
66 Zhang M, Fang S, Zakhidov A A, et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. Science, 2005, 309: 1215–1219
67 Ikeda A, Tsuchiya Y, Konishi T, et al. Photocurrent-boosting by intramembrane electron mediation between titania nanoparticles dispersed into nafion-porphyrin composites. Chem Mater, 2005, 17: 4018–4022
68 Watanabe H, Kunitake T. A Large, freestanding, 20 nm thick nanomembrane based on an epoxy resin. Adv Mater, 2007, 19: 909–912
69 Lee H, Neville K. Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw-Hill, 1967
70 Park I, Peng H G, Gidley D W, et al. Epoxy-silica mesocomposites with enhanced tensile properties and oxygen permeability. Chem Mater, 2006, 18: 650–656
71 Messersmith P B, Giannelis E P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. Chem Mater, 1994, 6: 1719–1725
72 Amerio E, Sangermano M, Malucelli G, et al. Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol-gel process. Polymer, 2005, 46: 11241
73 Choi J, Kim S G, Laine R M. Organic/inorganic hybrid epoxy nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. Macromolecules, 2004, 37: 99–109
74 Watanabe H, Muto E, Ohzono T, et al. Giant nanomembrane of covalently-hybridized epoxy resin and silica. J Mater Chem, 2009, 19: 2425–2431
75 Vendamme R, Onoue S Y, Nakao A, et al. Robust free-standing nanomembranes of organic/inorganic interpenetrating networks. Nat Mater, 2006, 5: 494–501
76 Watanabe H, Fujimoto A, Takahara A. Manipulation of surface properties: The use of nanomembrane as a nanometre-thick decal. Soft Matter, 2011, 7: 1856–1860
77 Jiang C Y, Markutsya S, Pikus Y, et al. Freely suspended nanocomposite membranes as highly sensitive sensors. Nat Mater, 2004, 3:

721–728
78 Sperling L H. Polymeric Multicomponent Materials 37. New York: Wiley, 1997
79 Rao Y C, Jin R, Mirkin C A. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection. Science, 2002, 297: 1536–1540
80 Jiang C Y, Lio W Y, Tsukruk V V. Surface enhanced Raman scattering monitoring of chain alignment in freely suspended nanomembranes. Phys Rev Lett, 2005, 95: 115503
81 Jiang C Y, Markutsya S, Tsukruk V V. Collective and individual plasmon resonances in nanoparticle films obtained by spin-assisted layer-by-layer assembly. Langmuir, 2004, 20: 882–890
82 Zimnisky D, Jiang C Y, Xu J, et al. Photoluminescence of a freely suspended monolayer of quantum dots encapsulated into layer-by-layer films. Langmuir, 2007, 23: 10176–10183
83 Bao Y, Luu Q, Lin C K, et al. Layer-by-layer assembly of freestanding thin films with homogeneously distributed upconversion nanocrystals. J Mater Chem, 2010, 20: 8356–8361
84 Cavallo F, Grierson D S, Turner K T, et al. “Soft Si”: Effective stiffness of supported crystalline nanomembranes. ACS Nano, 2011, 5: 5400–5407.
85 Ding F, Singh R, Plumhof J D, et al. Tuning the exciton binding energies in single self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots by piezoelectric-induced biaxial stress. Phys Rev Lett, 2010, 104: 067405
86 Sánchez-Pérez J R, Boztug C, Chen F, et al. Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes. Proc Natl Acad Sci USA, 2011, 108: 18893
87 Song J, Jiang H, Huang Y, et al. Mechanics of stretchable inorganic electronic materials. J Vac Sci Technol A, 2009, 27: 1107–1125
88 Sun Y G, Rogers J A. Inorganic semiconductors for flexible electronics. Adv Mater, 2007, 19: 1897
89 Beca A J, Ahn J H, Sun Y G, et al. Semiconductor Wires and Ribbons for High-Performance Flexible Electronics. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 5524–5542
90 Rogers J A, Someya T, Huang Y G. Materials and mechanics for stretchable electronics. Science, 2010, 327: 1603–1607
91 Kim D H, Rogers J A. Stretchable electronics: materials strategies and devices. Adv Mater, 2008, 20: 4887–4892
92 Kim D H, Xiao J L, Song J Z, et al. Stretchable, curvilinear electronics based on inorganic materials. Adv Mater, 2010, 22: 2108–2124
93 Kim D H, Lu N, Ma R, et al. Epidermal electronics. Science, 2011, 333: 838–843
94 Gelinck G H, Huitema H, Veenendaal E, et al. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. Nat Mater, 2004, 3: 106–110
95 Someya T, Kato Y, Sekitani T, et al. Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes. Proc Natl Acad Sci USA, 2005, 102: 12321–12325
96 Baude P F, Ender D A, Haase M A, et al. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. Appl Phys Lett, 2003, 82: 3964–3966
97 Yuan H C, Shin J Y, Qin G X, et al. Flexible photodetectors on plastic substrates by use of printing transferred single-crystal germanium membranes. Appl Phys Lett, 2009, 94: 013102
98 Baca A J, Ahn J H, Sun Y, et al. Semiconductor Wires and Ribbons for High-Performance Flexible Electronics. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 5524–5542
99 Ghaffari A, Hosseini A, Xu X C, et al. Transfer of micro and nano-photonic silicon nanomembrane waveguide devices on flexible substrates. Opt Express, 2010, 18: 20086
100 Qin G X, Yuan H C, Celler G K, et al. Impact of strain on radio frequency characteristics of flexible microwave single-crystalline silicon nanomembrane p-intrinsic-n diodes on plastic substrates. Appl Phys Lett, 2010, 97: 233110
101 Yuan H C, Kelly M M, Savage D E, et al. Thermally processed high-mobility MOS thin-film transistors on transferable single-crystal elastically strain-sharing Si/SiGe/Si nanomembranes. IEEE T Electron Dev, 2008, 55: 810–815
102 Kim R H, Bae M H, Kim D G, et al. Stretchable, transparent graphene interconnects for arrays of microscale inorganic light emitting diodes on rubber substrates. Nano Lett, 2011, 11: 3881–3886
103 Hu X, Krull P, Graff B, et al. Stretchable inorganic-semiconductor electronic systems. Adv Mater, 2011, 23: 2933–2936
104 Yoon J, Li L, Semichaevsky A V, et al. Flexible concentrator photovoltaics based on microscale silicon solar cells embedded in luminescent waveguides. Nat Commun, 2011, 2: 343.
105 Feng X, Yang B D, Liu Y, et al. Stretchable ferroelectric nanoribbons with wavy configurations on elastomeric substrates. ACS Nano, 2011, 5: 3326–3332.
106 Xiao J, Carlson A, Liu Z J, et al. Stretchable and compressible thin films of stiff materials on compliant wavy substrates. Appl Phys Lett,

2008, 93: 013109
107 Wang X L, Hu H, Shen Y D, et al. Stretchable conductors with ultrahigh tensile strain and stable metallic conductance enabled by prestrained polyelectrolyte nanoplatforms. Adv Mater, 2011, 23: 3090–3094
108 Gorrn P, Cao W Z, Wagner S. Isotropically stretchable gold conductors on elastomeric substrates. Soft Matter, 2011, 7: 7177–7180
109 Wang H S, Li Q, Liu K, et al. Low-field magnetoresistance anisotropy in ultrathin $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ films grown on different substrates. Appl Phys Lett, 1999, 74: 2212–2214
110 Choi K K, Taniyama T, Yamazaki Y. Strain-induced anisotropic low-field magnetoresistance of La-Sr-Mn-O thin films. J Appl Phys, 2001, 90: 6145–6150
111 Chen Y F, McCord J, Freudenberger J, et al. Effects of strain on magnetic and transport properties of Co films on plastic substrates. J Appl Phys, 2009, 105: 07C302
112 Parkin S S P. Flexible giant magnetoresistance sensors. Appl Phys Lett, 1996, 69: 3092–3094
113 Yan F, Xue G, Wan F. A flexible giant magnetoresistance sensor prepared completely by electrochemical synthesis. J Mater Chem, 2002, 12: 2606–2608
114 Chen Y F, Mei Y F, Kaltofen R, et al. Towards Flexible Magnetoelectronics: Buffer–Enhanced and Mechanically Tunable GMR of Co/Cu Multilayers on Plastic Substrates. Adv Mater, 2008, 20: 3224–3228
115 Coehoorn R. Period of oscillatory exchange interactions in Co/Cu and Fe/Cu multilayer systems. Phys Rev B, 1991, 44: 9331
116 Mathon J, Umerski A, Villeret M. Oscillations with Co and Cu thickness of the current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance of a Co/Cu/Co (001) trilayer. Phys Rev B, 1997, 55: 14378
117 Melzer M, Makarov D, Calvimontes A, et al. Stretchable magnetoelectronics. Nano Lett, 2011, 11: 2522–2526
118 Mönch I, Makarov D, Koseva R, et al. Rolled-up magnetic sensor: Nanomembrane architecture for in-flow detection of magnetic objects. ACS Nano, 2011, 5: 7436–7442
119 Cerda E, Mahadevan L. Geometry and physics of wrinkling. Phys Rev Lett, 2003, 90: 074302
120 Genzer J, Groenewold J. Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization. Soft Matter, 2006, 2: 310–323
121 Mei Y F, Kiravittaya S, Harazim S, et al. Principles and applications of micro and nanoscale wrinkles. Mat Sci Eng R, 2010, 70: 209–224
122 Bowden N, Brittain S, Evans A G, et al. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. Nature, 1998, 393: 146–149
123 Cross M C, Hohenberg P C. Pattern formation outside of equilibrium. Rev Mod Phys, 1993, 65: 851
124 Lu C H, Möhwald H, Fery A. A lithography-free method for directed colloidal crystal assembly based on wrinkling. Soft Matter, 2007, 3: 1530–1536
125 Stafford C M, Harrison C, Beers K L, et al. A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. Nat Mater, 2004, 3: 545–550
126 Karade Y, Pihan S A, Brünger W H, et al. Determination of cross-link density in ion-irradiated polystyrene surfaces from rippling. Langmuir, 2009, 25: 3108–3114
127 Menko K, Rackaitis M, Manias E, et al. Nested self-similar wrinkling patterns in skins. Nat Mater, 2005, 4: 293–297
128 Sanii B, Smith A M, Butti R, et al. Bending membranes on demand: Fluid phospholipid bilayers on topographically deformable substrates. Nano Lett, 2008, 8: 866–871
129 Bowden N, Huck W, Paul K E, et al. The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. Appl Phys Lett, 1999, 75: 2557–2559
130 Chung S, Lee J H, Moon M W, et al. Non-lithographic wrinkle nanochannels for protein preconcentration. Adv Mater, 2008, 20: 3011–3016
131 Mei Y F, Thurmer D J, Cavallo F, et al. Semiconductor Sub-Micro-/Nanochannel Networks by Deterministic Layer Wrinkling. Adv Mater, 2007, 19: 2124–2128
132 Malachias A, Mei Y F, Annabattula R K, et al. Wrinkled-up nanochannel networks: Long-range ordering, scalability and X-ray investigation. ACS Nano, 2008, 2: 1715–1721
133 Cendula P, Kiravittaya S, Mei Y F, et al. Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films. Phys Rev B, 2009, 79: 085429
134 Mei Y F, Kiravittaya S, Benyoucef M, et al. Optical properties of a wrinkled nanomembrane with embedded quantum well. Nano Lett, 2007, 7: 1676–1679

135 Tsang J C, Mooney P M, Dacol F, et al. Measurements of alloy composition and strain in thin $GexSi_{1-x}$ layers. J Appl Phys, 1994, 75: 8098–8108

136 Pryor C, Pistol M E, Samuelson L. Electronic structure of strained $InP/Ga_{0.51}In_{0.49}P$ quantum dots. Phys Rev B, 1997, 56: 10404

137 Grundmann M. Nanoscroll formation from strained layer heterostructures. Appl Phys Lett, 2003, 83: 2444–2446

138 Landau L D, Lifshitz L. Theory of Elasticity. 3rd ed. New York: Pergamon, 1986

139 Walle C G. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. Phys Rev B, 1989, 39: 1871

140 Guo Q, Zhang M, Xue Z, et al. Three dimensional strain distribution of wrinkled silicon nanomembranes fabricated by rolling-transfer technique. Appl Phys Lett, 2013, 103: 264102

141 Schmidt O G, Eberl K. Nanotechnology: Thin solid films roll up into nanotubes. Nature, 2001, 410: 168

142 Huang W P, Cheng H H, Fedorchenko A I, et al. Strain on wrinkled bilayer thin film. Appl Phys Lett, 2007, 91: 053103

143 Huang R, Suo Z. Wrinkling of a compressed elastic film on a viscous layer. J Appl Phys, 2002, 91: 1135–1142

144 Golod S V, Prinz V Y, Wägli P, et al. Freestanding SiGe/Si/Cr and $SiGe/Si/Si_xN_y/Cr$ microtubes. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3391–3393

145 Bell D J, Dong L X, Nelson B J. Fabrication and characterization of three-dimensional InGaAs/GaAs nanosprings. Nano Lett, 2006, 6: 725–729

146 Zhang L, Deckhardt E, Weber A, et al. Controllable fabrication of SiGe/Si and SiGe/Si/Cr helical nanobelts. Nanotechnology, 2005, 16: 655

147 Zhang L, Ruh E, Grützmacher D. Anomalous coiling of Sige/Si and Sige/Si/Cr helical nanobelts. Nano Lett, 2006, 6: 1311–1317

148 Golod S V, Prinz V, Mashanov V I, et al. Fabrication of conducting GeSi/Si micro-and nanotubes and helical microcoils. Semicond Sci Technol, 2001, 16: 181

149 Seidel H, Csepregi L, Heuberger A, et al. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behavior of passivation layers. J Electrochem Soc, 1990, 137: 3612–3626

150 Shen Y L, Suresh S, Blech I A. Stresses, curvatures, and shape changes arising from patterned lines on silicon wafers. J Appl Phys, 1996, 80: 1388–1398

151 Li W M, Huang G S, Yan H, et al. Fabrication and stimuli-responsive behavior of flexible micro-scrolls. Soft Matter, 2012, 8: 7103–7107

152 Li W M, Huang G S, Wang J, et al. Superelastic metal microsprings as fluidic sensors and actuators. Lab Chip, 2012, 12: 2322–2232.

153 Huang T, Liu Z Q, Huang G S, et al. Grating-structured metallic microsprings. Nanoscale, 2014, 6: 9428–9435

154 Timoshenko S. Analysis of bi-metal thermostats. J Opt Soc Am, 1925, 11: 233–255

155 Huang M H, Boone C, Roberts M, et al. Nanomechanical architecture of strained bilayer thin films: From design principles to experimental fabrication. Adv Mater, 2005, 17: 2860–2864

156 Thurmer D J, Deneke C, Mei Y F, et al. Process integration of microtubes for fluidic applications. Appl Phys Lett, 2006, 89: 223507

157 Vaccaro P O, Kubota K, Aida T. Strain-driven self-positioning of micromachined structures. Appl Phys Lett, 2001, 78: 2852–2854

158 Hu J Q, Bando Y, Zhan J H, et al. Single-crystalline nanotubes of IIB-VI semiconductors. Appl Phys Lett, 2005, 87: 113107

159 Doerner M F, Nix W D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates. Crit Rev Solid State Mater Sci, 1988, 14: 225–268

160 Zang J, Huang M H, Liu F. Mechanism for nanotube formation from self-bending nanofilms driven by atomic-scale surface-stress imbalance. Phys Rev Lett, 2007, 98: 146102

161 Luchnikov V, Sydorenko O, Stamm M. Self-Rolled Polymer and Composite Polymer/Metal Micro-and Nanotubes with Patterned Inner Walls. Adv Mater, 2005, 17: 1177–1182

162 Zakharchenko S, Sperling E, Ionov L. Fully biodegradable self-rolled polymer tubes: A candidate for tissue engineering scaffolds. Biomacromolecules, 2011, 12: 2211–2215

163 Kumar K, Nandan B, Luchnikov V, et al. Fabrication of metallic microtubes using self-rolled polymer tubes as templates. Langmuir, 2009, 25: 7667–7674

164 Müller C, Khatri M S, Deneke C, et al. Tuning magnetic properties by roll-up of Au/Co/Au films into microtubes. Appl Phys Lett, 2009, 94: 102510

165 Zhu H, White I M, Suter J D, et al. Integrated refractive index optical ring resonator detector for capillary electrophoresis. Anal Chem, 2007, 79: 930–937

166 White I M, Oveys H, Fan X, et al. Integrated multiplexed biosensors based on liquid core optical ring resonators and antiresonant reflecting optical waveguides. Appl Phys Lett, 2006, 89: 191106

167 Monat C, Domachuk P, Eggleton B. Integrated optofluidics: A new river of light. Nat Photonics, 2007, 1: 106–114

168 Kipp T, Welsch H, Strelow C, et al. Optical modes in semiconductor microtube ring resonators. Phys Rev Lett, 2006, 96: 077403

169 Li F, Mi Z T, Vicknesh S. Coherent emission from ultrathin-walled spiral InGaAs/GaAs quantum dot microtubes. Opt Lett, 2009, 34: 2915–2917
170 Li F, Mi Z T. Optically pumped rolled-up InGaAs/GaAs quantum dot microtube lasers. Opt Exp, 2009, 17: 19933–19939
171 Huang G S, Kiravittaya S, Quiñones V A, et al. Optical properties of rolled-up tubular microcavities from shaped nanomembranes. Appl Phys Lett, 2009, 94: 141901
172 Huang G S, Quiñones V A, Ding F, et al. Rolled-up optical microcavities with subwavelength wall thicknesses for enhanced liquid sensing applications. ACS Nano, 2010, 4: 3123–3130
173 Hosoda M, Shihaki T. Degeneracy breaking of optical resonance modes in rolled-up spiral microtubes. Appl Phys Lett, 2007, 90: 181107
174 Ma L, Kiravittaya S, Quiñones V, et al. Tuning of optical resonances in asymmetric microtube cavities. Opt Lett, 2011, 36: 3840–3842
175 Wang J, Zhan T R, Huang G S, et al. Optical microcavities with tubular geometry: properties and applications. Laser Photonics Rev, 2014, 8: 521–547
176 Wang J, Zhan T R, Huang G S, et al. Tubular oxide microcavity with high-index-contrast walls: Mie scattering theory and 3D confinement of resonant modes. Opt Exp, 2012, 20: 18555–18567
177 Quiñones V, Ma L, Li S, et al. Enhanced optical axial confinement in asymmetric microtube cavities rolled up from circular-shaped nanomembranes. Opt Lett, 2012, 37: 4284–4286
178 Strelow C, Rehberg H, Schultz C M, et al. Optical microcavities formed by semiconductor microtubes using a bottlelike geometry. Phys Rev Lett, 2008, 101: 127403
179 Harazim S M, Quiñones V, Kiravittaya S, et al. Lab-in-a-tube: On-chip integration of glass optofluidic ring resonators for label-free sensing applications. Lab Chip, 2012, 12: 2649–2655
180 Quiñones V A, Huang G S, Plumhof J D, et al. Optical resonance tuning and polarization of thin-walled tubular microcavities. Opt Lett, 2009, 34: 2345–2347
181 Zhong J, Wang J, Huang G S, et al. Effect of physisorption and chemisorption of water on resonant modes of rolled-up tubular microcavities. Nanoscale Res Lett, 2013, 8: 531
182 Ma L, Li S, Quiñones V, et al. Dynamic molecular processes detected by microtubular opto-chemical sensors self-assembled from prestrained nanomembranes. Adv Mater, 2013, 25: 2357–2361
183 Zhang J, Zhong J, Fang Y F, et al. Roll up polymer/oxide/polymer nanomembranes as a hybrid optical microcavity for humidity sensing. Nanoscale, 2014, 6: 13646–13650
184 Rottler A, Bröll M, Schwaiger S, et al. Tailoring of high-Q-factor surface plasmon modes on silver microtubes. Opt Lett, 2011, 36: 1240–1242
185 Smith E J, Liu Z, Mei Y F, et al. Combined surface plasmon and classical waveguiding through metamaterial fiber design. Nano Lett, 2009, 10: 1–5
186 Schwaiger S, Bröll M, Krohn A, et al. Rolled-up three-dimensional metamaterials with a tunable plasma frequency in the visible regime. Phys Rev Lett, 2009, 102: 163903
187 Mei Y F, Solovev A A, Sanchez S, et al. Rolled-up nanotech on polymers: From basic perception to self-propelled catalytic microengines. Chem Soc Rev, 2011, 40: 2109–2219
188 Solovev A A, Mei Y F, Urena E B, et al. Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles. Small, 2009, 5: 1688–1692
189 Sanchez S, Ananth A N, Fomin V M, et al. Superfast motion of catalytic microjet engines at physiological temperature. J Am Chem Soc, 2011, 133: 14860
190 Solovev A A, Smith E J, Bufon C C, et al. Light-Controlled Propulsion of Catalytic Microengines. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 10875
191 Liu Z Q, Li J X, Wang J, et al. Small-scale heat detection using catalytic microengines irradiated by laser. Nanoscale 2013, 5: 1345–1352
192 Li J X, Liu Z Q, Huang G S, et al. Hierarchical nanoporous microtubes for high-speed catalytic microengines. NPG Asia Mater, 2014 6: e94
193 Kagan D, Campuzano S, Balasubramanian S, et al. Functionalized micromachines for selective and rapid isolation of nucleic acid targets from complex samples. Nano Lett, 2011, 11: 2083–2087
194 Orozco J, Campuzano S, Kagan D, et al. Dynamic isolation and unloading of target proteins by aptamer-modified microtransporters. Anal Chem, 2011, 83: 7962–7969
195 Huang G S, Mei Y F, Thurmer D J, et al. Rolled-up transparent microtubes as two-dimensionally confined culture scaffolds of individual yeast cells. Lab Chip, 2009, 9: 263–268

196 Schulze S, Huang G S, Krause M, et al. Morphological Differentiation of Neurons on Microtopographic Substrates Fabricated by Rolled-Up Nanotechnology. Adv Eng Mater, 2010, 12: B558–B564
197 Yu M R, Huang Y, Ballweg J, et al. Semiconductor nanomembrane tubes: Three-dimensional confinement for controlled neurite outgrowth. ACS Nano, 2011, 5: 2447–2457
198 Smith E J, Schulze S, Kiravittaya S, et al. Lab-in-a-tube: Detection of individual mouse cells for analysis in flexible split-wall microtube resonator sensors. Nano Lett, 2011, 11: 4037–4042
199 Demarina N V, Grützmacher D A. Electrical properties of rolled-up p-type Si/SiGe heterostructures. Appl Phys Lett, 2011, 98: 192109
200 Bufon C C, Espinoza J, Thurmer D J, et al. Hybrid organic/inorganic molecular heterojunctions based on strained nanomembranes. Nano Lett, 2011, 11: 3727–3733
201 Bufon C C, González J D, Thurmer D J, et al. Self-assembled ultra-compact energy storage elements based on hybrid nanomembranes. Nano Lett, 2010, 10: 2506–2510
202 Ji H X, Wu X L, Fan L Z, et al. Self-Wound Composite Nanomembranes as Electrode Materials for Lithium Ion Batteries. Adv Mater, 2010, 22: 4591–4595
203 Delmer O, Balaya P, Kienle L, et al. Enhanced potential of amorphous electrode materials: Case study of RuO_2. Adv Mater, 2008, 20: 501–505
204 Long J W, Dunn B, Rolison D R, et al. Three-dimensional battery architectures. Chem Rev, 2004, 104: 4463–4492
205 Zhang L, Deng J, Liu L, et al. Hierarchically designed SiO_x/SiO_y bilayer nanomembranes as stable anodes for lithium ion batteries. Adv Mater, 2014, 26: 4527–4532
206 Deng J, Ji H, Yan C, et al. Naturally rolled-up C/Si/C trilayer nanomembranes as stable anodes for lithium-ion batteries with remarkable cycling performance. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 2326–2330

Nanomembranes and corresponding three-dimensional structures: Fabrications, properties and applications

HUANG GaoShan & MEI YongFeng

Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China

Nanomembranes as a new type of nanomaterials have high specific surface areas and feature sizes between the atomic scale and macro scale and therefore may have properties different from their macro counterparts. The nanomembranes can be manipulated and even released from the substrates to become freestanding. They can be easily patterned to fabricate two-dimensional or three-dimensional structures due to their nanoscale thicknesses. In this review, newly explored properties and application potentials of shaped nanomembranes, in particular freestanding ones and corresponding three-dimensional structures will be summarized and reviewed. The fascinating applications of nanomembranes and corresponding three-dimensional structures in electronics, optics, magnetics, and micro/nano-electro-mechanical systems give birth to an important research direction in the field of nanomaterials and nanodevices.

nanomembrane, low-dimensional structure and device, flexible electronics, giant magnetoresistance, optical resonator, micro/nano-electro-mechanical system

doi: 10.1360/N092015-00265