

激光与石墨烯相互作用的研究现状及发展趋势

姜娟¹ 黄婷¹ 钟敏霖¹ 叶晓慧¹ 林哲¹ 龙江游¹ 李琳²

(¹清华大学机械工程系先进成型制造教育部重点实验室, 北京 100084
²曼彻斯特大学机械航空航天与土木工程学院激光加工研究中心, 英国, 曼彻斯特 M13, 9PL)

摘要 石墨烯的问世引起了全世界范围的研究热潮, 激光技术是使石墨烯深入走向应用领域的有力的技术手段, 已成为先进制造技术的焦点之一。介绍了不同种类的激光制备石墨烯工艺过程的反应机制, 包括脉冲激光沉积、激光诱导化学气相沉积外延生长、双光束干涉以及激光打开碳纳米管等。阐述了激光对石墨烯薄膜的破坏、切割、减薄、发光等调控石墨烯的质量和光电性能的方法与原理, 并讨论了激光图案化石墨烯在气体传感器, 超级电容器等领域的应用。总结了激光技术在石墨烯的制备与应用领域的发展趋势。

关键词 材料; 激光技术; 石墨烯; 激光破坏

中图分类号 TQ249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.0201002

Research Status and Development Trends of Interaction between Laser and Graphene

Jiang Juan¹ Huang Ting¹ Zhong Minling¹ Ye Xiaohui¹ Lin Zhe¹
Long Jiangyou¹ Li Lin²

¹Key Laboratory of Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
²Laser Processing Research Centre, School of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering, University of Manchester, M13, 9PL, Manchester, UK

Abstract Recently global researches on graphene materials are exploding due to their outstanding properties. Laser technology is one of the most powerful manufacturing approaches, which makes graphene become a promising candidate for next generation electronic materials. In this work, the reaction mechanism of laser technology on preparation of graphene is summarized, including pulsed laser deposition (PLD), laser-induced chemical vapor deposition (LCVD), two-beam-laser interference mediated reduction, laser-induced unzipping of carbon nanotubes, and et al.. In addition, to control the quality and photoelectric properties of graphene, the effect of laser on graphene is discussed, such as thinning, cleaning, cutting, simulated emission, and et al.. Moreover, the applications of micropatterned graphene-based materials on gas sensors, super capacitors are reviewed. At last, the potential use of laser on graphene material in the field of preparation and application is studied.

Key words materials; laser technique; graphene; laser damage

OCIS codes 160.4236; 000.4930; 350.3390

1 引 言

石墨烯是碳原子紧密堆积成的单层蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料, 其厚度仅为 0.335 nm。做

为碳的二维晶体结构, 石墨烯的出现实现了碳的点、线、面、体(从零维到三维)的结合, 即使碳的晶体结构形成了包括富勒烯、碳纳米管、石墨烯、石墨和金

收稿日期: 2012-08-13; 收到修改稿日期: 2012-10-10

基金项目: 国家 973 计划(2011CB013000)和中国博士后科学基金(2012M510426)资助课题。

作者简介: 姜娟(1976—), 女, 博士后, 主要从事电子材料的加工制备等方面的研究。E-mail: jjhyb@hotmail.com

导师简介: 钟敏霖(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光成形制造和激光微纳制造等方面的研究。

E-mail: zhml@mail.Tsinghua.edu.cn(通信联系人, 中国光学学会会员号: z1009195)

刚石在内的完整体系。

2010年 Geim 和 Novoselov 因在二维空间材料石墨烯方面的开创性实验^[1]而获得诺贝尔物理学奖。在短短几年时间里,石墨烯优异的力学性质(杨氏模量高达 $1.0 \text{ TPa}^{[2]}$)、电学性质[电子迁移率高达 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})^{[3]}$]、热学性质(热导系数高达 $5000 \text{ W/mK}^{[4]}$)和光学性质(单层石墨烯的可见光吸收仅 2.3% , 锁模特性优异^[5])被相继发现,同时研究发现石墨烯是目前世界上最薄却也是最坚硬的纳米材料,并且其电阻率只有约 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$, 比铜和银更低,为目前世界上电阻率最小的材料。

石墨烯潜在的应用价值也随着研究的不断进行而逐步得到了体现。由于具有原子尺寸的厚度,优异的电学性质,极其微弱的自旋-轨道耦合,狄拉克-费米子特性、奇异量子霍尔效应、超精细相互作用的缺失以及电学性能对外场敏感等特性,石墨烯可望在纳米电子器件、自旋电子器件等低能源消耗和高电子迁移率等领域得到广泛的应用。事实上,已有许多石墨烯基本器件问世,如太阳能电池、发光器件、触控屏幕及光探测器等。

激光器的发明^[6]是 20 世纪的重大科技成就之一,作为高能束处理的手段之一,激光具有单色性、高方向性以及能量分布集中等特点,使其在材料加工领域得到广泛应用。激光制造在能量密度(约为 10^{22} W/cm^2)、作用空间(约为 10^{-10} m)、时间尺度(约为 10^{-15} s)和被加工材料吸收能量的可控尺度(约为电子层面)等方面都可趋于工艺极限。紫外光、可见光、红外及可调频率激光器的商业化及其结构的简单化,极大地扩展了激光加工方法对气体、液体和固体物的选择范围,降低了激光加工方法的成本、提高了生产效率,使其在材料加工领域表现出很高的性能价格比,市场地位日显重要。

不同形态和结构的新型纳米碳材料在纳米科技领域具有举足轻重的地位,利用廉价易得的碳原料(石墨、炭黑)制备新型纳米碳材料是人们不停追逐的目标。1983年 Fedoseev 等^[7]首次报道了在气态环境下用激光烧蚀炭黑合成金刚石,产物中也发现了石墨等其他碳的同素异形体。此后,使用激光技术制备不同形态的碳材料如碳纳米管^[8]、碳纳米洋葱^[9]、碳纳米颗粒^[10]、碳膜^[11]等得到了广泛的开展。实验证实了利用激光辐照碳材料能够使其发生不同相结构的互相转变。此外,用激光对碳纳米管去除非晶碳^[12]、催化剂颗粒^[13]等杂质的清洁作用,碳管的宏观连接^[14]、激光图案化碳膜^[15]等作用也不断得

以发现。随着计算技术的发展,Miyamoto 等^[16]采用数值模拟方法对碳材料激光烧蚀产物、激光能量阈值、等离子体的光化学过程等作了预测和估计。目前已经成功开发出制备碳材料薄膜、晶体、表面清洗、微电子^[1]器件的激光工艺。

2004年 Geim 等^[1]利用微机械剥离法成功地从高定向裂解石墨(HOPG)上剥离并观测到单层石墨烯,但是最早关于激光与石墨烯相互作用的报道是 2009年 Krauss 等^[17]利用拉曼激光辐照石墨烯薄膜实现了清洁及分解的作用。自此,探索激光技术辅助石墨烯的制备及加工工艺的研究得到重视。因为在石墨烯的制备工艺和后续加工处理上引入激光技术,利用其相互作用机理、物理效应与传统制造的不同,获得了前所未有的制造效果,因此运用激光加工手段探索石墨烯形成机制以及工业化生产具有重要的意义。

根据激光技术对石墨烯作用的特点,阐述了激光在石墨烯制备、加工及功能化上的应用,其中石墨烯的合成制备工艺过程主要包括脉冲激光沉积(PLD)、激光诱导化学气相沉积(LCVD)、激光辅助还原及激光打开碳纳米管等。同时列举分析了激光辐照对石墨烯材料的破坏、减薄、切割、发光等不同加工作用。此外还介绍了基于激光直写技术的石墨烯图案化电极的制备及其在传感器及超级电容器方面的应用。最后依据激光加工特点,对石墨烯在电子领域的应用和发展趋势做了讨论。

2 激光技术制备石墨烯

为更好研究及应用石墨烯材料,研究人员不断探索其合成、制备方法。获得高质量石墨烯主要有三种方法,物理剥落片层的石墨(撕胶带法);化学合成石墨烯[化学气相沉积(CVD)法, SiC 加热法等];氧化石墨还原法等。这些方法都面临着设备相对昂贵,退火温度较高,或者在最终产物中存在含氧官能团等各种掺杂的问题,限制了其实际应用范围。在石墨烯制备的工艺中引入激光技术,使得石墨烯的制备技术取得进一步的拓展,并在应用领域获得深入研究,对纳米技术的发展起到了促进作用。

2.1 脉冲激光沉积制备石墨烯薄膜

脉冲激光沉积从 20 世纪 60 年代诞生至今已经成为薄膜材料制备的一种重要技术手段。目前不同波长的激光已经被应用于激光烧蚀石墨的研究中,研究结果表明,波长短的激光可以产生高电离的碳离子,而波长较长的激光则可以产生大的碳团簇。

Claeyssens 等^[18]使用 248 nm 波长的激光研究了利用不同激光脉宽(纳秒、皮秒和飞秒量级)的激光烧蚀石墨对等离子体的影响,结果发现短脉宽激光产生的等离子体中可以产生高电离的碳离子,而长脉宽激光则会和等离子体产生较强的作用。正是因为激光烧蚀石墨具有良好的应用背景和理论研究价值,目前对于脉冲激光制备石墨烯薄膜的研究工作已经得到广泛的开展。

2.1.1 激光剥蚀 HOPG

激光能将碳材料转变为碳等离子体,激光作用时通过改变碳等离子体冷却时的周围环境,实现碳原子的平面沉积从而制备出石墨烯。Qian 等^[19]研究了利用 Nd:YAG 脉冲激光剥蚀 HOPG 靶材,制备独立二维石墨烯薄膜,如图 1(a)所示。在不同激

光强度下,沉积在衬底上的生成物分别是非晶碳、石墨烯和石墨烯薄膜。激光剥蚀过程一般用光热和光化学过程来解释。HOPG 电子基态的碳碳键能为 3.7 eV,大于 532 nm 波长光子能量(2.3 eV),不能导致光化学键能的破坏,因此主要发生光热作用。在能量低于 1.0 J/cm^2 时,HOPG 热解成单体和小团簇在衬底上沉积生成非晶碳。在 $1.0 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 的能量范围内剥蚀 HOPG 靶材,大量的大分子或者大团簇沉积在衬底上生成多层石墨烯,如图 1(b)所示。当激光能量大于 20 J/cm^2 时产物是 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 厚的石墨烯薄膜。HOPG 靶材是制备石墨烯的关键,在该实验参数范围内,如改用石墨做靶材只能得到非晶碳而得不到石墨烯。

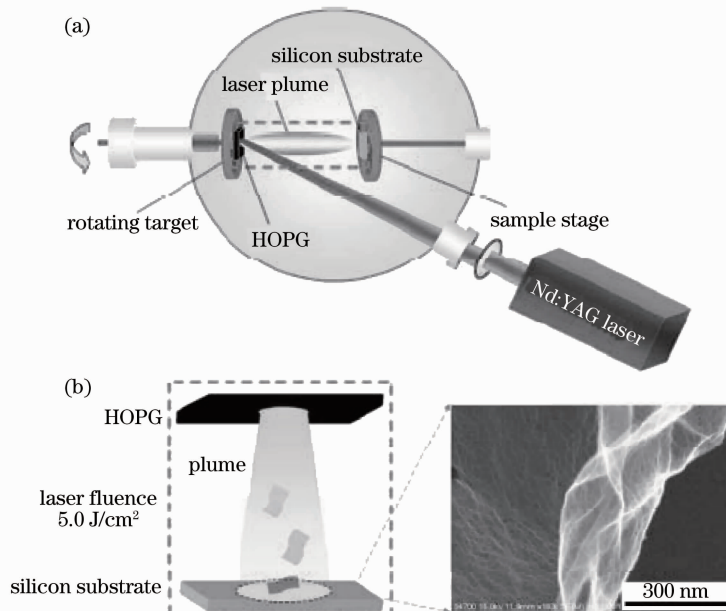


图 1 (a)实验装置原理图;(b)激光剥蚀 HOPG 生成多层石墨烯示意图

Fig. 1 (a) Schematic of experimental setup; (b) illustration of formation of few-layer graphene through laser exfoliation of HOPG

Sokolov 等^[20]分别用低功率的连续激光和两种不同波长的脉冲激光直接烧蚀氧化石墨靶材,也得到了石墨烯特征的薄膜。拉曼光谱可以用于鉴别单、双层石墨烯与石墨烯薄层、块体石墨之间的区别。其中, 1582 cm^{-1} 附近的 G 峰是碳 sp^2 结构的特征峰,反映其对称性和结晶程度;而 2700 cm^{-1} 附近的 2D 峰源于两个双声子非弹性散射。图 2(a)、(b)分别为利用连续激光(20 mW)烧蚀氧化石墨后所形成的凹坑的扫描电子显微镜(SEM)图片和拉曼空间扫描结果,表明在凹坑中心位置具有石墨烯的

2D 特征峰。虽然在石墨材料中电子-晶格温度平衡时间是在皮秒尺度,但氧化石墨中的氧原子产生的应力可导致激子自俘获、空穴局域化以及材料的去除。氧化石墨在光子和低能($5 \sim 50 \text{ eV}$)电子激发下脱附释放高质量的碳簇离子,而羽辉中的这些碳簇离子发生集群反应生成更高质量的 sp^2 轨道杂化的碳产物,沉积在表面作为石墨烯微粒或薄片生长的晶种。同时氧化石墨材料中强烈的光子-声子相互作用,使得局域温度迅速升高超过了氧化石墨晶格破坏的温度进而放出 CO 和 CO_2 等气体,并且加热层间

内禀水分引起准相爆炸。以上共同作用形成了膨胀等离子体羽辉,实现纳米石墨烯片在蚀坑底表面的形

核和生长。

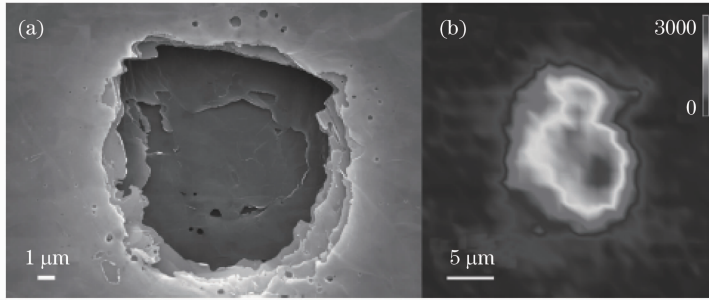


图2 532 nm 连续激光辐照氧化石墨后所形成的凹坑的(a) SEM 图片和(b)拉曼 2D 峰
Fig.2 (a) SEM image and (b) Raman 2D peak mapping of depression produced by 532 nm continuous-wave laser irradiation of graphite oxide

2.1.2 激光沉积石墨烯

Koh 等^[21]使用脉冲激光轰击碳靶,衬底为溅射了 600nm 厚金属镍的硅片,沉积温度为 750 °C,研究冷却速度与激光能量对石墨烯质量的影响。实验中,等离子体羽辉中的碳原子首先在高温条件下与镍形成固溶体,冷却时过饱和的碳在镍表面析出,形成石墨烯。渗碳浓度和冷却速率对石墨烯厚度至关重要。因为脉冲激光作为能量源,碳植入镍中促进了固溶体的形成从而缩短了碳被镍吸收的时间,提高了生产效率。图 3(a)所示为不同冷却速率的影响,冷却时碳在镍中的溶解度迅速降低,而适当的冷却速率

(50 °C/min)有利于镍表层的碳析出,同时抑制碳原子向基体的扩散。随着温度的继续降低,碳原子继续析出,碳原子有足够的能量重新排列,形成更有序晶体 sp² 杂化结构。图 3(b)为 50 °C/min 的冷却速率下激光能量对石墨烯的影响图,结果表明当激光能量大于 100 mJ 时,拉曼 2D 峰消失。这主要是由于在脉冲激光工艺中,激光能量高能产生更高能量的碳原子,使得碳原子在溶解度极限内植入镍层的深度增加,而低能量时植入较浅的金属表面,容易析出生成石墨烯。

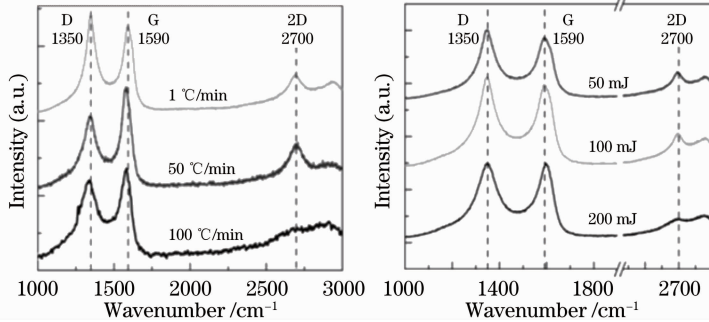


图3 (a)激光单脉冲能量为 50 mJ 时,不同冷却速率下试样的拉曼光谱;(b)不同激光单脉冲能量下试样的拉曼光谱
Fig.3 (a) Raman spectra of samples cooled at different cooling rates when laser energy of per pulse is 50 mJ;
(b)Raman spectra of samples at different pulsed laser energy are used

2.1.3 激光外延生长

在碳化硅表面外延生长石墨烯有许多优势,其中作为衬底的碳化硅是一个宽禁带半导体,相对其他制备石墨烯方法,碳化硅无需进行衬底的转移,可直接应用在微电子、微电子机械系统(MEMS)等电子器件上。Berger 等^[22]研究了生长在碳化硅表面石墨烯的电学性质,指出在碳化硅表面生长石墨烯具有很高的质量。但是 SiC 高于 1250 °C 的分解温度限制了这种工艺的发展。

Lee 等^[23]报道了用脉冲激光热解脱除 4H-SiC (0001)基板表面的 Si 生成外延石墨烯的方法。先将 SiC 晶片进行预处理,去除表面污染及有机残留等,改善表面晶格缺陷,采用 308、532 nm 的激光器对 SiC 进行辐照,单脉冲能量密度为 1.0~1.33 J/cm²,在表面几纳米的深度内获得石墨烯层。由于在一个激光脉冲内 SiC 的热扩散长度(约为 4.1 μm)远远大于光吸收长度(约为 76 nm),激光可看做对 SiC 表面加热的热源。因此,除了 SiC 表面层吸收激光能

量,引起 Si 的挥发和石墨烯的析出外,整个衬底都在室温环境中,无需高温加热及超高真空环境。通过调节激光强度可以控制石墨烯生长的层数,并具有蜂窝对称的单层石墨烯特征,其连续单层石墨烯尺寸可达 $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$ 。经辐照后的样品表面电阻由兆欧姆级下降到欧姆级,导电性能提高了近 6 个数量级。此外,激光合成外延石墨烯不显示由传统的热解法在 SiC(0001)表面外延生长的石墨烯的结构特性,例如 Bernal 堆垛和底层 SiC 的表面重构。与其他制备石墨烯的方法相比,激光辐照 SiC 直接制备石墨烯具有制备工艺简单、易操作、可以通过膜或激光扫描路径设计获得面积可控的图形化的石墨烯层等特点,更有望直接制成电子器件,进行批量生产。

2.2 激光诱导化学气相沉积

LCVD 工艺是用激光束作用气相反应物,诱导气相反应物的分解合成纳米材料。石墨烯的 CVD

制备工艺是以甲烷、乙烯等为碳源气体,以 H_2 为运载气体,利用金属-碳固溶体或碳化物中的过饱和和碳沿晶体台阶析出在特定晶面上。但此种方法最大的缺点是需要 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的高温生长条件及后续热处理。Park 等^[24]使用连续激光作为热源,室温下诱导碳源气体(CH_4)直接沉积在镍箔上,可获得宽度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的石墨烯带,因为节省了预热及后续热处理消耗的时间,其生长速率($200\text{ }\mu\text{m/s}$)是普通 CVD 方法的几千倍以上。图 4 所示为 LCVD 制备石墨烯的原理模型。首先是碳源气体和运载气体的导入,然后由于非弹性电子-声子耦合作用(约为 1 ps)^[25],聚焦激光局域加热镍箔衬底。快速加热的镍箔使局域内先驱体气体迅速分解,同时碳原子与镍箔之间发生溶解与解析过程,激光移除后由于衬底的快速导热实现快速冷却,过饱和的碳在镍表面析出,形成石墨烯^[26]。这一工艺简单快速地实现了高质量石墨烯带的制备和性能可调。

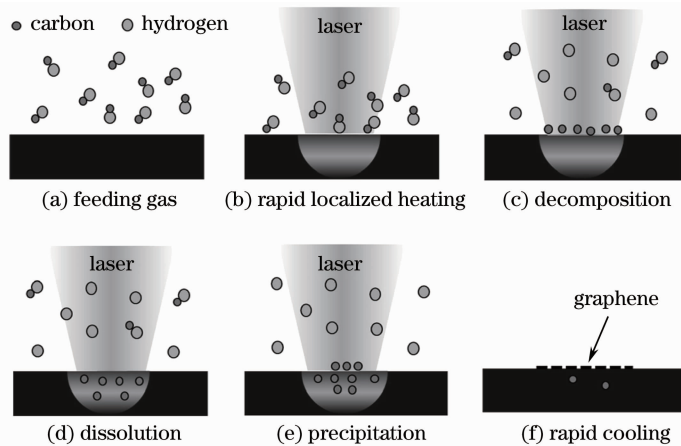


图 4 激光诱导化学气相沉积石墨烯原理快速生长

Fig. 4 Illustration of rapid graphene growth through laser-induced vapor-liquid-solid model

2.3 激光光热脱氧化

氧化石墨烯(GO)是一种具有准二维层状结构的纳米材料,表面带有羟基等官能团,通过自组装技术可与有机物、半导体纳米粒子等复合,制备具有特殊性质的功能材料。由于传统的化学方法还原氧化石墨烯(RGO)的过程不易控制,还原剂残留物难以去除,阻碍了石墨烯材料在电子材料上的应用。虽然有文献报道用相机闪光灯光热法还原 GO^[27],可是闪光灯较低的能量给予以及掩模板较低的分辨率限制了石墨烯氧化物的还原程度和图案的尺寸分辨率。

Huang 等^[28]研究了用脉冲激光辅助还原 GO。在均匀的 GO 悬浮液(0.1 mg/mL)中通入氨气使 $\text{pH}=9$,由于氨气的引入 GO 在研究的光谱范围内

的吸收都有所增加,如图 5 所示,说明 GO 溶液由于氨气的引入而被部分还原,这与 Li 等^[29]研究的结果相同。此外,图 5(a)、(b)分别为通入和未通入氨气后经激光辐照的石墨烯溶液,可见氨气的加入抑制了 RGO 在激光辐照后的聚合。RGO 在水中的弥散是由于带负电的含氧官能团的不完全移除,而在碱性条件下强的静电稳定性,使得带负电 RGO 间的排斥力增加。

Abdelsayed 等^[30]报道了一种更为简单的不使用化学药剂或者高温的激光转换工艺来制备石墨烯的方法。分别用波长为 355 、 532 、 1064 nm 的脉冲激光辐照片状氧化石墨的悬浮水溶液,结果表明在 355 nm 和 532 nm 激光的辐照下颜色由氧化石墨的金黄色最终转变成黑色。图 6 中 X 射线衍射

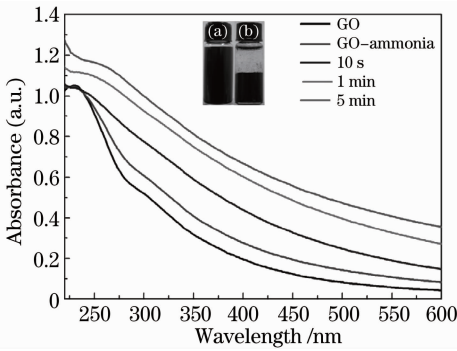


图 5 GO 水分散液的紫外-可见吸收光谱与激光辐照时间的关系

Fig. 5 Relationship between ultraviolet-visible absorption spectra of GO aqueous dispersions and laser irradiation time

(XRD)的结果证实了 GO 片的脱氧化反应的发生及碳原子中 sp^2 键的恢复,照片显示了在 0, 1, 5, 10 min 照射后,原始 GO 的颜色变化。而 1064 nm 波长的激光辐照后的悬浮液没有发现上述现象。由于碳氧双键的电子到 π^* 键的跃迁引起 GO 对 400 nm 波长剧烈的吸收,因此促进了 355 nm 波长激光的吸收;在纳秒范围内激发态非线性光学和光限幅特性加强了 GO 在 532 nm 的非线性吸收^[31];而 GO 在 1064 nm 没有非线性光学响应,所以还原反应未进行。这种激光转变石墨烯的制备工艺简单,耗时少,对环境无污染;石墨烯产品还原程度高,设备简单,适于工业化规模生产。同时将激光辐照转变的热量,可用于潜热、热化学、热机械等方面。

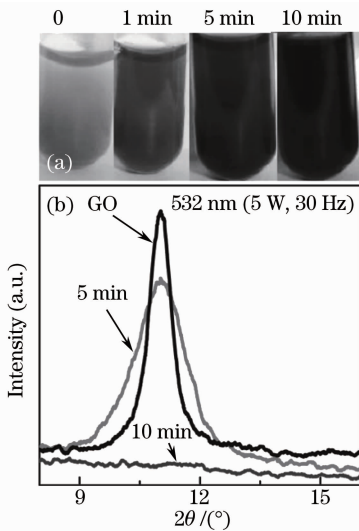


图 6 不同辐照时间下的 GO 的(a)颜色变化和 (b) XRD 结果(5 W, 30 Hz)

Fig. 6 (a) Color variations and (b) XRD of GO at different laser irradiation time (5W, 30 Hz)

2.4 双光束干涉还原氧化石墨

与单层石墨烯结构的传感器相比,多层 RGO 的表面积较小从而使其传感性能降低。因此要使内层的 RGO 接触到传感气体,就要求 RGO 组装成纳米层状结构。激光具有极好的相干性,当同一光束分出的两束或者多束相干叠加时会形成强度周期性调制的电磁场,与材料作用时能产生响应的周期性微结构。因此,Guo 等^[32]利用双激光光束干涉(TBLI)还原氧化石墨烯,获得了层状石墨烯纳米结构。实验中,用分束镜将飞秒激光一分为二并聚焦到样品上,通过调节平台和延时线观测空气中激发出来的三次谐波信号以保证两束光在时间和空间上严格相干,如图 7 所示。在激光相干区域,激光强度沿 Y 轴分布是常数,沿 X 轴是正弦分布。在能量高的区域含氧官能团被去除,而能量低的区域未被还原,而在过渡区域,GO 部分发生了还原和碳原子烧蚀的反应。层状纳米结构就在切口两侧形成。用此结构在柔性衬底上制备的湿度传感器不仅在室温时灵敏度高,而且响应/恢复时间快速可调。

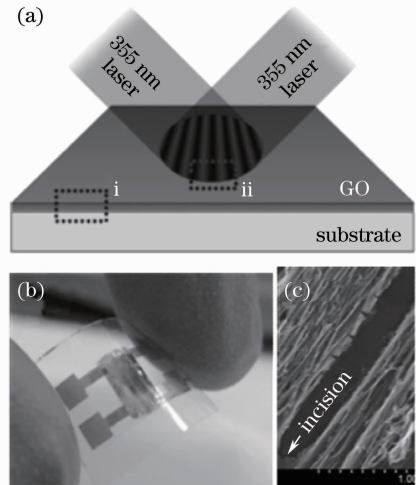


图 7 (a) 双激光束干涉还原氧化石墨烯的示意图;(b) RGO 湿度传感器;(c) 层状纳米结构 RGO 的高分辨率 SEM

Fig. 7 (a) Illustration reduction of GO by TBLI; (b) RGO humidity sensor; (c) high-resolution SEM image of RGO with hierarchical nanostructures

2.5 激光打开碳纳米管

石墨烯本身是零带隙材料,如果直接用于场效应晶体管器件,门控效果极其有限,难以实现开关特性。目前可以把石墨烯裁剪成在横向方向为几十纳米宽度的条带,成为典型的准一维系统,其电子在横向上受限,石墨烯的能隙被打开。目前,石墨烯表现出来的特性只有某些碳纳米管才能与之媲美,因此

轴向打开碳纳米管的方法成为制备石墨烯纳米带的高效手段之一。Kosynkin 等^[33]用强氧化的高锰酸钾和硫酸的混合溶液,沿轴向打开纳米管。Jiao 等^[34]用氩等离子体沿轴向切割的方法制备石墨烯。而这些方法由于强酸或强氧化剂的添加引入含氧官能团而降低了石墨烯纳米带的性能。Kumar 等^[35]用脉冲激光(能量为 200~350 mJ)辐照多壁碳纳米管的方法制备轴向打开的石墨烯纳米带,而无需添加任何化学试剂。利用 CVD 法制备的多壁碳纳米管(CVD-MWNT)直径约为 25 nm,如图 8 所示,经激光辐照打开后形成的石墨烯纳米带(GNRs)的宽度约为 60 nm,图 8(b)为 GNRs 的原子力显微镜(AFM)形貌,图 8(c)为 GNRs 的投射电子显微镜(TEM)形貌;拉曼光谱证明其具有典型的石墨烯特征。这是因为激光辐照时在缺陷位置获得较高温度,引起局部加热并触发轴向打开碳管,其产率大约为 60%。

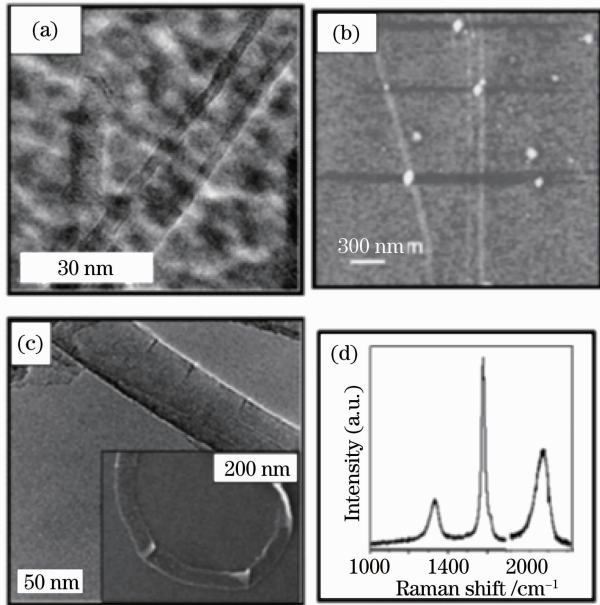


图 8 (a) CVD-MWNT 的 TEM 形貌;激光辐照 CVD-MCNT 后形成的 GNRs 的 (b) AFM 和 (c) TEM, (d) 拉曼光谱

Fig. 8 (a) TEM images of CVD-MWNT; (b) AFM, (c) TEM and (d) Raman spectra of GNRs obtained by laser irradiation of CVD-MWNT

3 激光对石墨烯的加工

强激光能量脉冲产生的非平衡等离子体能够产生伴有光子(从可见到 X 射线范围)的高能电子、高度电离的离子、中性粒子和团簇的发射,这些产物在石墨烯的激光加工领域都有应用。通过适当调节

的激光能量密度等激光参数,根据激光与物质相互作用的机制,使激光辐照后的石墨烯发生结构和性质上的变化,从而实现各种加工目的,例如激光减薄、清洁、分解与切割等,进而完成石墨烯质量与性能的控制。

3.1 激光减薄

石墨烯的电子结构强烈依赖于层数,因此在石墨烯的制备或是后续处理工艺过程中精确地控制层数就显得非常重要。Huang 等^[36]报道了在 TEM 的工作腔中通过高温和电子束辐照原位的逐层减薄和纯化悬挂的石墨烯。虽然此方法实现了对碳原子局域内的精确控制,但是因为条件苛刻而在实际应用中受到限制。此外,使用氧化法、等离子处理和原子蚀刻等技术实现石墨烯层数的可控操作性成为可能,但是激光减薄方法因不需要后续处理及工艺简单的特点,有利于石墨烯器件的制备而受到了广泛的重视。

空间厚度可控的实现使石墨烯或者其他层状材料功能化集成在单个芯片成为可能。Dhar 等^[37]研究表明在 248 nm 单脉冲激光辐照下,烧蚀石墨烯的能量密度阈值随其层数(N)的降低而剧烈增加,如图 9 所示。其中单层石墨烯的烧蚀能量密度阈值为 0.85 J/cm^2 ,而三维石墨($N > 7$)的阈值降约为 0.25 J/cm^2 ,此时仅用光吸收系数 α 以及弯曲声子贡献的比热来计算的阈值能量密度曲线已不能完全与实验数据相匹配,这是因为在石墨中法线声学模态比热(C_a)取代弯曲声子比热(C_f)占主导地位。由此可见,烧蚀阈值能隙的存在是二维石墨烯材料的特性,而能隙随层数的增加而降低表明二维石墨烯向三维石墨烯的转变。这与 Ghosh 等^[38]关于热导率的维度交叉的研究结果相一致,发现石墨烯层数与热导率的关系是声子从二维到三维本质的改变。

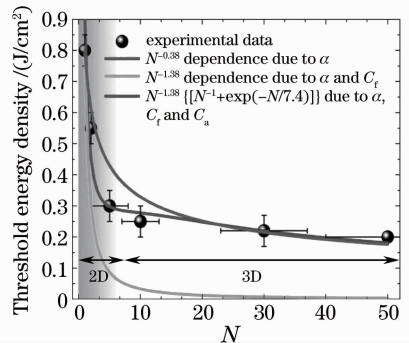


图 9 激光烧蚀阈值与石墨烯层数的关系曲线
Fig. 9 Relationship between ablation threshold energy density and graphene layers number N

Han 等^[39]研究了使用 532 nm 波长的聚焦拉曼激光获得单层石墨烯的方法,发现单层石墨烯的获得与原始试样的层数无关。上层的石墨烯积累了吸收入射光以及 SiO₂/Si 界面反射光的热量,如图 10 所示,由于石墨烯层间的热散远远小于层内的热散,同时石墨烯/SiO₂ 界面上声子的泄漏以及声子散射作用限制了平面内石墨烯的热传导^[40],使得上层石墨达到燃烧温度而在空气中氧化燃烧。而最底层石墨烯仍能保持完整是因为衬底作为散热器传导了热

量。对于单层石墨烯在相同能量的激光辐照后基本保持完整的单层结构。且经过激光辐照后无论是多层还是单层石墨烯均未引入缺陷,使单层石墨烯在未来高速电子设备上的应用成为可能。图 10 中 θ 、 I_i 、 I_r 和 I_a 分别为激光入射角、入射光强、反射光强和吸收光强; Q_a 和 Q_d 分别为被剥蚀的石墨烯层内的吸热和散热; Q'_a 、 Q'_d 和 Q''_d 分别为最底层未被剥蚀石墨烯层内的吸热、散热和通过衬底的散热。

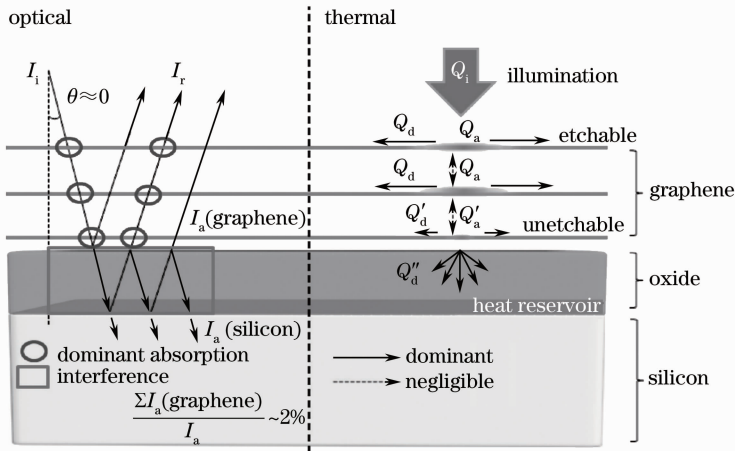


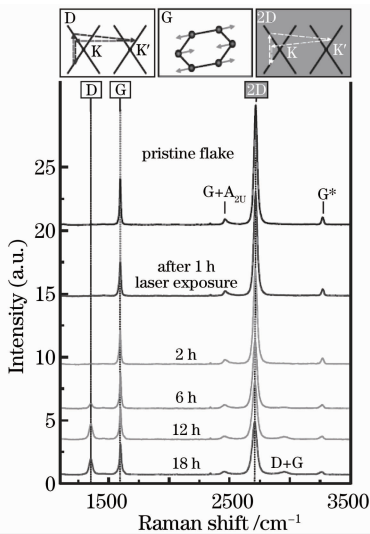
图 10 多层石墨烯在激光辐照下的蓄热示意图

Fig. 10 Schematic of heat accumulation in multilayer graphene by laser irradiation

3.2 激光清洁与分解

Krauss 等^[17]研究了波长为 488 nm, 功率为 1 mW 的连续激光对石墨烯进行长时间辐照时的结构变化。图 11 所示为不同激光辐照时间下的石墨烯的拉曼谱线分析,在 2 h 内由于激光光热作用,石

墨烯中的表面掺杂得到了去除。而随着辐照时间的延长,石墨烯缺陷增多,引起少量 sp² 键的断裂,逐渐分解为纳米晶互联网状结构。因为光子能量小于 sp² 杂化的键能,双光子吸收大概是键发生断裂的主要原因。但是激光辐照时间超过 10 h 以后,缺陷峰(D 峰)强度区域饱和,说明碳碳键断裂的情况基本终止,同时,声子受限效应使 G 峰产生红移,使石墨烯纳米晶特征长度降到平均为 10 nm 左右。此外,碳碳键的断开提供了更多分子吸附的对接位置,这种可控的结构改变,能增强其局域活性,完成对石墨烯基的气体传感器的精确修整,并实现对石墨烯掺杂空间变化的控制。



3.3 飞秒激光对石墨烯的烧蚀及切割

在 Currie 等^[41]的研究中,飞秒激光对 CVD 法制备的单层石墨烯的破坏阈值为 16 kW/cm², 远远小于先前报道的 663 nm 连续激光还原石墨烯的功率密度 (340 kW/cm²)^[42]。连续激光与石墨烯的相互作用依赖于平均辐照度和曝光时间。而石墨烯在光脉冲吸收过程中和之后的动力学特征包括脉宽、激光能量密度、辐照度、频率及波长。根据热导率和电导率推算,石墨材料的理论破坏阈值为 185 mJ/cm²。当考虑非热过程时,存在两个假设烧蚀机制:低能量时发生单

图 11 激光辐照导致的石墨烯拉曼谱线的变化
Fig. 11 Laser-induced change in Raman spectrum of graphene

层石墨烯的烧蚀；高能量时发生非平衡熔融或者气化现象。此外，基于非线性光学测量，Xing 等^[43]估计石墨烯的烧蚀阈值大于 300 GW/cm^2 。在飞秒激光对石墨材料的烧蚀破坏的研究中，Lenner 等^[44]使用波长为 800 nm 的 100 fs 激光在能量密度为 160 mJ/cm^2 时实现石墨材料的烧蚀去除。Jeschke 等^[45]通过微观电子理论模拟计算了激光诱导结构不稳定的两种情况，在高吸收能量值(大于 3.3 eV/atom)，非平衡熔融后快速气化；在高于破坏阈值的低强度范围内(大于 2.0 eV/atom)时石墨薄片被整个移除。

Roberts 等^[46]利用光斑直径为 $20 \mu\text{m}$ 的飞秒激光对 CVD 法制备的单层石墨烯进行照射，当激光能量达到 $3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时，单脉冲激光会对石墨烯产生烧蚀去除作用，而这一阈值远远大于连续激光改变石墨烯晶格结构的阈值(10^6 W/cm^2)^[17]。如图 12 所示在烧蚀区域外侧是典型的单层石墨烯的拉曼特征峰，而在中心处，由于烧蚀边界的缺陷使 D 峰强度增加。并且烧蚀边界微观清洁，显示了飞秒激光在石墨烯图案化制备上的优势。当能量低于这个阈值时，随着曝光时间的增加，多光子激发引起碳碳键断裂增加石墨烯缺陷，形成越来越小的纳米晶结构。键的断裂打开 sp^2 碳环减少了与 D 声子散射有关双声子共振现象，使得缺陷达到饱和极限，最后纳米晶的平均大小为 2 nm 。

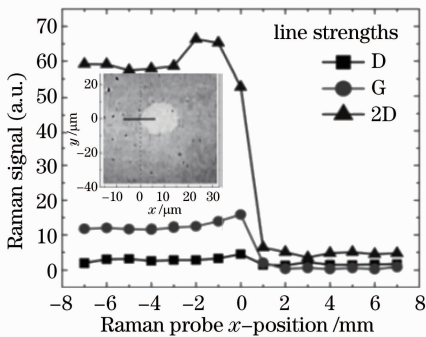


图 12 激光烧蚀点附近不同位置的拉曼光谱

Fig. 12 Raman spectra at different locations at edge of laser damage spot

Zhang 等^[47,48]利用以上研究结果分别使用飞秒激光把 CVD 法合成的大面积的石墨烯切割成微米级可控宽度的石墨烯带，如图 13 所示。

3.4 激光致石墨烯发光

Li 等^[49]发现以飞秒脉冲激光激发石墨烯可使其发出红外光，再次证明石墨烯适合用于光电器件上。实验结果表明，石墨烯具有两项重要性质：电子

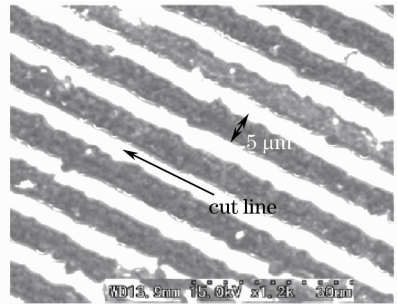


图 13 清晰完整的石墨烯激光切割线及图案化石墨烯宽度($5 \mu\text{m}$)

Fig. 13 Clear cut line of the graphene without destruction and width of the patterned graphene ($5 \mu\text{m}$)

的居量反转与光增益。此发现证明不具能隙的石墨烯仍适合用来制作各种光电器件，包括宽带光放大器、高速调制器，以及光通讯和超快激光所需的吸收器。实验中利用能量约 1.55 eV 的飞秒激光激发外延生长的高质量石墨烯，接着测量样本的反射光，由光吸收量信息推测出石墨烯的光导率。结果表明，当脉冲激光的强度逐渐增加时，石墨烯的光导率会由正转负。这说明石墨烯所发出的光超过吸收的光，意味着光增益的产生。目前的光增益数量级约在 1% ，已经远高于一般半导体光学放大器，这对厚度为单原子尺寸的材料而言是相当惊人的结果。

4 激光直写图案化石墨烯

近年来，伴随人们对微电子器件小型化和集成化要求的逐步提高，薄膜状的石墨烯已不能满足需求，只有图案化的导电薄膜才可以直接应用于包括晶体管、发光二极管和太阳能电池等在内的光电器件。目前已经有很多微加工技术，如光刻胶一湿化学刻蚀法、聚焦离子束刻蚀法、纳米压印法和 Sol-gel 直接感光法等，可使微器件的尺寸达到微米数量级，但是无法实现各种复杂微结构的自由加工，更无法满足高度集成、柔性集成的发展需求。

在石墨烯图案化制备的研究报道中主要包括两种基于模板的传统工艺，即光刻掩模法和基底预先图案化法。Berger 等^[50]应用标准纳米光刻法在单晶 4H-SiC 衬底表面外延生长出了图案化的石墨烯。Pang 等^[51]报道了利用铜网掩模，结合金属沉积和等离子体处理获得矩形石墨烯微纳结构电极。Wei 等^[52]采用硫化锌纳米带作为模板，通过 CVD 法成功制备了形状可控的石墨烯带，并制备了石墨烯带的纳米机电原型器件。但是，以上研究因为需要高温高真空等苛刻条件，技术含量高，发展空间有

限。此外,中国科学院化学研究所探索出了一种通过在基底上预先沉积图案化的金属层作为催化剂实现石墨烯图案化生长的方法,并成功地将其应用于有机场效应晶体管电极^[53]。但这种工艺中基底预图案化增加了图案化的难度和复杂性。

上述这些方法都是先选择合适的方法还原石墨烯氧化物,在接着对其进行微结构加工的,而激光直写技术可直接将石墨烯氧化物还原并同步完成微结构图案化。正是这种“一步完成”的优势,使得激光直写在石墨烯图案化加工技术上发挥着不可替代的作用。石墨烯在逻辑电路,尤其是柔性像素驱动电路中得到应用。

文献[42]和文献[54]分别报道了使用连续激光

和飞秒激光直写石墨烯氧化物薄膜,一步实现了绝缘石墨烯氧化物薄膜还原成导电石墨烯和对其进行任意微结构化两个关键步骤,在衬底上实现微电路的印刷。其工艺过程如图 14 所示,首先采用 Hummers 法制备石墨烯氧化物,分散在水中,在玻璃衬底上旋涂成膜,薄膜厚度大约为 55 nm。然后利用飞秒激光脉冲对石墨烯氧化物薄膜进行图案化直写还原,得到导电微结构,加工区域图形发生凹陷且形貌完好,加工分辨率可达 500 nm。加工后还原区域含氧基团被除去,并且片层尺寸减小,且各种复杂图案都可以很容易地通过激光直写还原出来,实现了石墨烯图案化并和器件制备集成工艺相兼容。

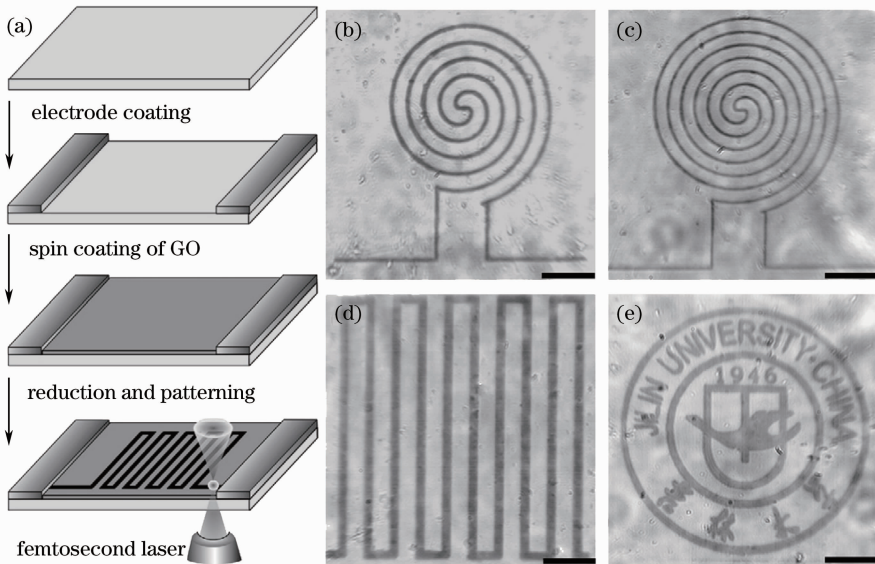


图 14 (a)氧化石墨烯微电路制备工艺流程图,(b)~(e)曲线微型电路的光学显微图

Fig. 14 (a) Illustration of preparative procedure of GO microcircuit; (b)~(e) optical microscopy images of curvilinear microcircuit

石墨烯是在石墨烯晶片内的每一个碳原子处吸附一个氢原子所构成,是绝缘体,但仍保持有较高的强度,并可作为优异的储氢材料。类似的石墨烯化学衍生物,按照实际的需要,可使它们分别成为导体、半导体或绝缘体,这对电子工业来说具有很大的实用价值。而石墨烷作为一种石墨烯化学衍生物,其优点是具有可逆性,只要对材料加热就能让吸附在碳原子上的其他原子脱离而重新转变为石墨烯。Wang 等^[55]用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)的方法制备了大面积高质量的类石墨烷材料后,激光原位脱氢化生成石墨烯带,如图 15 所示。经过拉曼连续激光处理后,由氢引起的缺陷大大减弱或消除了,说明类石墨烷材料已经直接脱氢化生成石墨烯。同时石墨烯高的电子迁移率和量子

霍尔效应进一步证明了即使在坚固的石墨烯表面激光脱氢化过程也是可逆的,即可实现其金属-半导体特性可逆调控,使得全碳材料整合电路成为可能。

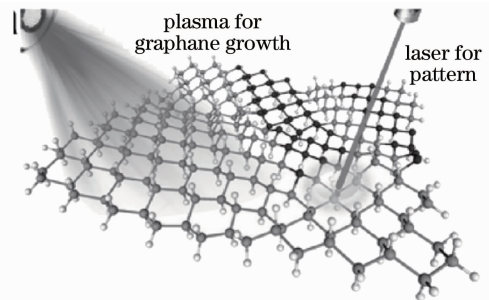


图 15 无蒙版的激光直写技术实现原位图案化
Fig. 15 Amaskless laser writing process for the *in situ* "grow and pattern" process

近日,El-Kady 等^[56,57]实现了一个新突破:用 20 美元左右的低价 CD/DVD 光驱设备制造出了 NO₂ 气体传感器(如图 16 所示)和超强功能的石墨烯电容器。具体的制造方法如图 17 所示:将石墨粉末氧化,变成金黄色氧化石墨粉混入水溶液中,均匀涂在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等薄膜衬底上。将其烘干后贴在 CD/DVD 光盘上,并放入刻录机中,用刻录 CD 时使用的波长为 788 nm 的激光对 GO 进行照射还原,变成多层石墨烯片重叠的激光刻录石墨烯 LSG 状态,最后将附有石墨烯的薄膜衬底从光盘上剥离下来,其导电性能很强(为 1738 S/m),单位重量表面积很大(为 1520 m²/g),并且强度高、柔韧性好。特别是用这种方法制备的柔性电化学电容器,性能远远超过目前任何电化学电容器。此干

法制备工艺实现了充分的还原和剥离,同时还解决了凝聚问题,能以更低的成本量产,石墨烯电容器和充电电池具有一定的应用前景。

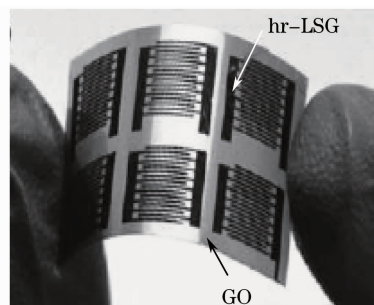


图 16 激光光刻石墨烯制成的全有机柔性电路电极
Fig. 16 All-organic flexible set of interdigitated electrodes generated from highly reduced laser scribed graphene

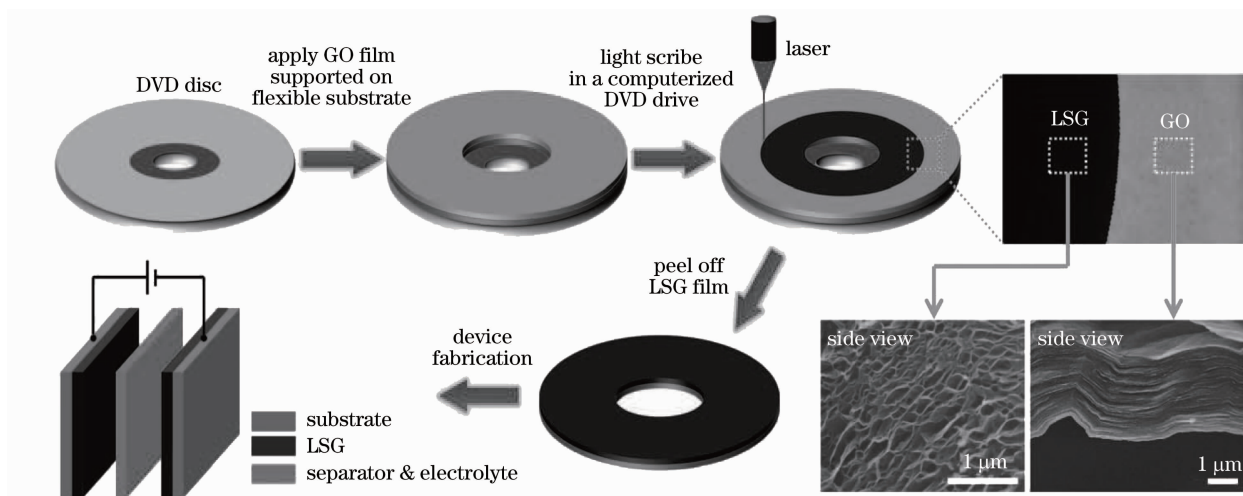


图 17 激光光刻石墨烯超级电容器工艺流程图

Fig. 17 Schematic illustration of fabrication of laser-scribed graphene-based electrochemical capacitors

5 结 论

由机械剥离法制石墨烯得至今仅有短短的几年时间,但已成为备受瞩目的研究热点。介绍了激光技术在石墨烯材料的制备和加工以及实现电极图案化等方面的应用,主要包括石墨烯薄膜的沉积;石墨烯带和薄片的制备;精确减薄、切割、原位图案化,以及石墨烷的可逆脱氢过程。同时探讨了相关器件在微电子和微机电等前沿研究领域中的应用前景。

表 1 中总结了不同类型的激光对石墨烯作用的一些主要报道和研究,由此可见激光技术在石墨烯材料领域已经崭露头角。但是目前各类激光与石墨烯相关材料之间的相互作用机制并未完全清楚,特别是飞秒激光与碳材料的作用过程中的解释并未得到普遍的认同。

根据目前的发展趋势,虽然石墨烯和碳纳米管已经在电子信息技术和光伏应用领域崭露头角,但今后十年内硅仍将在半导体产业中占主导地位。阻碍碳材料走向产业化的一个主要原因是目前的制备技术仍无法实现对其晶体结构的精确控制。如果要通过激光技术实现石墨烯质量的可调性,需要开展大量的基础探索和研究。此外,如果激光直写技术能替代传统的光刻技术,实现石墨烯图案化电极制备的产业化,那么,全碳电子电路的制备和研发将得到进一步的发展,使石墨烯替代硅材料在电子和能源领域的应用成为可能。

研究表明基于石墨烯基板的晶体管其开关速度比硅快十倍,而这项技术得以应用的瓶颈在于石墨烯的尺寸有限,目前最大的石墨烯基板仅有几平方

毫米,而现今的处理器都需要几百平方毫米。因此在激光辅助下实现石墨烯大面积单晶生长的课题,将是近期需要挑战的研究方向。

石墨烯的电子性质与其几何构型有关,通过控制几何构型,可将其调制成导体或不同带隙的半导体。另外,石墨烯条带的半金属行为可以只让单一自旋的电子在结构中传输,这个特性使得石墨烯可以应用在自旋组件电路中,用来生产或是探测电子的自旋。如果激光切割石墨烯实现精确控制条带宽度和边缘形状,就会促进石墨烯在自旋电子领域的应用。

纳电子机械系统(NEMS)在未来的前沿计算和传感器领域将起到重要作用。而石墨烯因其完全满

足密度小且杨氏模量高的要求可替代 Si 和 GaAs 等传统材料。要实现基于石墨烯的 NEMS 器件,制备大面积超薄石墨烯薄膜是关键问题之一。如果能通过激光还原氧化石墨烯的工艺实现大面积高强度石墨烯的制备,将大大加快石墨烯纳米电子器件的工业进程。

毫无疑问,在对石墨烯的研究过程中将会不断发现关于材料纳米尺度的许多新的物理认识,这也使激光技术在石墨烯材料的制备和加工处理等方面的研究,成为激光加工领域中最为重要和前沿的研究方向之一,进而能拓宽石墨烯在纳米技术、信息技术、生物技术等领域的应用空间。

表 1 激光对石墨烯作用一览表

Table 1 Summary of interaction between laser and graphene

	Lasers type/ pulse width	[Power density / (W/cm ²)]/ [laser power / W]	Characteristics	Reference
Pulse laser	Nd:YAG/7 ns	7.1×10 ⁸ /—	laser exfoliation of HOPG	[19]
	Nd:YAG/9 ns	—/5.6×10 ⁵	reduction of GO	[20]
	KrF/25 ns	—/2×10 ⁶	deposition	[21]
	KrF/25 ns	4.8×10 ⁷ /—	epitaxial growth	[23]
	Nd:YAG/7 ns	1.4×10 ⁷ /—	direct reduction in solutions	[30]
	KrF/20 ns	—/10 ⁷	assistant reduction in solutions	[28]
	KrF/10 ns	—/0.2	two-beam-laser interference reduction	[32]
Ultrashort pulse laser	KrF/30 ns	—/1.2×10 ⁷	laser-induced unzipping	[35]
	Nd:YAG /50 fs	1.6×10 ⁴ /—	Laser induced damage	[41]
	— /100 fs	1.6×10 ⁹ /—	Laser ablation	[44]
	Ti:Sa /50 fs	2.7×10 ¹² /—	laser-induced defect	[46]
	Ti:Sa /120 fs	—/167	direct imprinting of microcircuits	[54]
Continuous wave laser	Ti:Sa /100 fs	4.8×10 ⁹ /—	micro-cutting	[47,48]
	Solid state laser	—/5	LCVD	[24,26]
	Diode laser	—/0.33	hydrogenated graphane	[55]
	Raman laser	8×10 ⁷ /—	controllable thinning	[39]
	He-Ne laser	10 ⁷ /—	disassembly	[17]
Others	Diode laser	10 ⁵ /—	patterning and reduction	[42]
	DVD optic drive	—/0.035	laser scribed graphene	[56,57]

参 考 文 献

1 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666~669

2 C. G. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar *et al.*. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 385~388

3 S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson *et al.*. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(1): 016602

4 A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao *et al.*. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**(3): 902~907

5 R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko *et al.*. Fine structure

constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, **320**(5881): 1308~1308

6 T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby[J]. *Nature*, 1960, **187**(4736): 493~494

7 D. V. Fedoseev, V. L. Bukhovets, I. G. Varshavskaya *et al.*. Transition of graphite into diamond in a solid phase under the atmospheric pressure[J]. *Carbon*, 1983, **21**(3): 237~241

8 Z. Chen. Laser direct writing carbon nanotube arrays on transparent substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(13): 133108

9 N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla *et al.*. Nanotechnology: synthesis of carbon 'ions' in water [J]. *Nature*, 2001, **414**(6863): 506~507

10 Y. P. Sun, B. Zhou, Y. Lin *et al.*. Quantum-sized carbon dots

- for bright and colorful photoluminescence[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(24): 7756~7757
- 11 E. Cappelli, C. Scilletta, M. Servidori *et al.*. Morphology, structure and density evolution of carbon nano-structures deposited by N-IR pulsed laser ablation of graphite[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, **17**(7-10): 1476~1481
 - 12 X. D. Bai, D. Li, D. Du *et al.*. Laser irradiation for purification of aligned carbon nanotube films[J]. *Carbon*, 2004, **42**(10): 2125~2127
 - 13 J. S. Kim, K. S. Ahn, C. O. Kim *et al.*. Ultraviolet laser treatment of multiwall carbon nanotubes grown at low temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(10): 1607~1609
 - 14 T. Gong, Y. Zhang, W. J. Liu *et al.*. Connection of macro-sized double-walled carbon nanotube strands by bandaging with double-walled carbon nanotube films [J]. *Carbon*, 2007, **45**(11): 2235~2240
 - 15 D. Zbaida, R. Popovitz-Biro, A. Lachish-Zalait *et al.*. Laser-induced direct lithography for patterning of carbon with sp^3 and sp^2 hybridization [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**(5): 412~417
 - 16 Y. Miyamoto, H. Zhang, D. Tománek. Photoexfoliation of graphene from graphite: an Ab initio study[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**(20): 208302
 - 17 B. Krauss, T. Lohmann, D. H. Chae *et al.*. Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network[J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(16): 165428
 - 18 F. Claeysens, M. N. R. Ashfold, E. Sofoulakis *et al.*. Plume emissions accompanying 248 nm laser ablation of graphite in vacuum; effects of pulse duration[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(9): 6162~6172
 - 19 M. Qian, Y. S. Zhou, Y. Gao *et al.*. Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(17): 173108
 - 20 D. A. Sokolov, K. R. Shepperd, T. M. Orlando. Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(18): 2633~2636
 - 21 A. T. T. Koh, Y. M. Foong, D. H. C. Chua. Cooling rate and energy dependence of pulsed laser fabricated graphene on nickel at reduced temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(11): 114102
 - 22 C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li *et al.*. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(52): 19912~19916
 - 23 S. Lee, M. F. Toney, W. Ko *et al.*. Laser-synthesized epitaxial graphene[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(12): 7524~7530
 - 24 J. B. Park, W. Xiong, Y. Gao *et al.*. Fast growth of graphene patterns by laser direct writing[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(12): 123109
 - 25 K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang *et al.*. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, **457**(7230): 706~710
 - 26 J. B. Park, W. Xiong, Z. Q. Xie *et al.*. Transparent interconnections formed by rapid single-step fabrication of graphene patterns[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(5): 053103
 - 27 L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. X. Huang. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(31): 11027~11032
 - 28 L. Huang, Y. Liu, L. C. Ji *et al.*. Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2011, **49**(7): 2431~2436
 - 29 D. Li, M. B. Muller, S. Gilje *et al.*. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nat. Nano*, 2008, **3**(2): 101~105
 - 30 V. Abdelsayed, S. Moussa, H. M. Hassan *et al.*. Photothermal deoxygenation of graphite oxide with laser excitation in solution and graphene-aided increase in water temperature[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(19): 2804~2809
 - 31 Z. B. Liu, Y. Wang, X. L. Zhang *et al.*. Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(2): 021902
 - 32 Li Guo, H. B. Jiang, R. Q. Shao *et al.*. Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device[J]. *Carbon*, 2012, **50**(4): 1667~1673
 - 33 D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii *et al.*. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2009, **458**(7240): 872~876
 - 34 L. Y. Jiao, L. Zhang, X. R. Wang *et al.*. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes [J]. *Nature*, 2009, **458**(7240): 877~880
 - 35 P. Kumar, L. S. Panchakarla, C. N. Rao. Laser-induced unzipping of carbon nanotubes to yield graphene nanoribbons[J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(5): 2127~2129
 - 36 J. Huang, L. Qi, J. Li. In situ imaging of layer-by-layer sublimation of suspended graphene[J]. *Nano Research*, 2010, **3**(1): 43~50
 - 37 S. Dhar, A. Roy Barman, G. X. Ni *et al.*. A new route to graphene layers by selective laser ablation[J]. *AIP Advances*, 2011, **1**(2): 022109
 - 38 S. Ghosh, W. Z. Bao, D. L. Nika *et al.*. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. *Nat. Mater.*, 2010, **9**(7): 555~558
 - 39 G. H. Han, S. J. Chae, E. S. Kim *et al.*. Laser thinning for monolayer graphene formation: heat sink and interference effect [J]. *ACS Nano*, 2010, **5**(1): 263~268
 - 40 W. Y. Jang, Z. Chen, W. Z. Bao *et al.*. Thickness-dependent thermal conductivity of encased graphene and ultrathin graphite [J]. *Nano Lett.*, 2010, **10**(10): 3909~3913
 - 41 M. Currie, J. D. Caldwell, F. J. Bezares *et al.*. Quantifying pulsed laser induced damage to graphene[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(21): 211909
 - 42 Y. Zhou, Q. L. Bao, B. N. Varghese *et al.*. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing[J]. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(1): 67~71
 - 43 G. Xing, H. Guo, X. Zhang *et al.*. The physics of ultrafast saturable absorption in graphene [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(5): 4564~4573
 - 44 M. Lenner, A. Kaplan, C. Huchon *et al.*. Ultrafast laser ablation of graphite[J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(18): 184105
 - 45 H. O. Jeschke, M. E. Garcia, K. H. Bennemann. Theory for the ultrafast ablation of graphite films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**(1): 015003
 - 46 A. Roberts, D. Cormode, C. Reynolds *et al.*. Response of graphene to femtosecond high-intensity laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(5): 051912
 - 47 W. Zhang, L. Li, Z. Wang *et al.*. Ti:sapphire femtosecond laser direct micro-cutting and profiling of graphene[J]. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, 2012, **109**(2): 291~297
 - 48 G. Kalita, L. T. Qi, Y. Namba *et al.*. Femtosecond laser induced micropatterning of graphene film [J]. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(11): 1569~1572
 - 49 T. Li, L. Luo, M. Hupalo *et al.*. Femtosecond population inversion and stimulated emission of dense dirac fermions in graphene[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**(16): 167401
 - 50 C. Berger, Z. M. Song, X. B. Li *et al.*. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, **312**(5777): 1191~1196
 - 51 S. P. Pang, H. Nok Tsao, X. L. Feng *et al.*. Patterned

- graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(34): 3488~3491
- 52 D. C. Wei, Y. Q. Liu, H. L. Zhang *et al.*. Scalable synthesis of few-layer graphene ribbons with controlled morphologies by a template method and their applications in nanoelectromechanical switches [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131** (31): 11147~11154
- 53 C. A. Di, D. C. Wei, G. Yu *et al.*. Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors[J]. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(17): 3289~3293
- 54 Y. L. Zhang, L. Guo, S. Wei *et al.*. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, **5**(1): 15~20
- 55 Y. Wang, X. F. Xu, J. Lu *et al.*. Toward high throughput interconvertible graphane-to-graphene growth and patterning[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(10): 6146~6152
- 56 V. Strong, S. Dubin, M. F. El-Kady *et al.*. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1395~403
- 57 M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin *et al.*. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, **335**(6074): 1326~1330

栏目编辑:宋梅梅