

中国激光

激光加工石墨烯传感器和执行器研究进展

刘雨晴¹, 张嘉芮², 韩冬冬², 孙洪波^{1*}

¹清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084;

²吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 石墨烯由于独特的物理化学性质成为电子器件研发的热点材料。近年来,在石墨烯材料的器件化发展过程中,激光加工技术起到了重要的推动作用。本文综述了激光加工石墨烯在传感器与执行器方面的研究进展,介绍了三种常见的激光加工制备石墨烯材料的方法,包括激光还原石墨烯氧化物、激光诱导石墨烯生成和激光剪裁石墨烯,同时详细阐述了激光加工石墨烯材料在传感器和执行器方面的研究进展,最后对激光加工石墨烯材料在未来的发展与应用进行了总结与展望。

关键词 激光技术; 石墨烯; 石墨烯氧化物; 传感器; 执行器

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1502003

1 引言

石墨烯是一种单原子层的二维碳晶体,最早是在 2004 年由英国曼彻斯特大学物理学家通过撕胶带的方法从定向石墨中机械剥离而制得的^[1]。与其他碳材料相比,石墨烯具有很多优异的物理化学特性,例如:载流子迁移率可高达 $150000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[2];热传导性能优异,是迄今为止导热系数最高的碳材料^[3];光学特性优良,光透射率约为 97.7%^[4];具有良好的柔性、稳定性^[5]和生物相容性^[6]和较大的机械强度等。这些优良的特性使得石墨烯在电子器件、储能器件、光学器件、微机械,以及生物医学等领域具有良好的应用前景^[7-12]。

石墨烯独特的物理化学特性刺激了石墨烯制备技术的快速发展,目前,研究者们已经研究出成熟的石墨烯制备方法,例如机械/化学剥离石墨方法^[13]、碳化硅外延生长法^[14]、化学气相沉积法(CVD)^[15]等。根据石墨烯应用场景的不同,各类制备方法的优势和缺点也不尽相同。机械剥离的石墨烯具有更好的晶体结构,但制备效率较低;CVD 方法是制备高质量石墨烯的有效手段,但应用于电子器件时需

要将石墨烯从金属催化衬底转移到目标衬底;还原氧化方法可以批量制备石墨烯,但制得的石墨烯中存在大量的缺陷。制备方法的差异决定了所得石墨烯物性的不同,因此石墨烯适用的领域也不尽相同。不管用于哪种器件,对石墨烯材料的加工是需要解决的首要技术难题。可以说,石墨烯的器件化加工是其走向实用化所面临的一个重要挑战。

激光加工技术因具有加工速度快、加工程序可控、无需苛刻的反应条件、高精度和高灵活性、环境友好及可大规模制备等优点^[16],成为石墨烯材料制备、改性和器件加工的一种简单有效的方法^[17]。利用激光加工技术不仅可以对石墨烯的杂原子种类、浓度进行调控,还可以直接在聚合物衬底上诱导碳化制备出石墨烯,此外,激光加工无掩模的图案化、结构化能力也为石墨烯的器件化发展助力。激光加工石墨烯已经在光电器件、储能部件、传感器、微机电器件等领域得到了广泛的应用^[18-26]。

近年来,激光加工石墨烯在传感器和执行器的研制中取得了一些重要的进展^[23,25,27-31],作为一种二维材料,石墨烯的每个碳原子都是表面原子,这使其成为一种优秀的敏感材料。激光加工技术不仅可

收稿日期: 2021-03-17; 修回日期: 2021-04-22; 录用日期: 2021-05-24

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)、国家自然科学基金(51575309, 51210009)、清华大学自主科研计划(2018Z05JZY009)

通信作者: *hbsun@tsinghua.edu.cn

以实现石墨烯的图案化加工,还可以对其表面结构和杂原子含量进行有效调控,是制备石墨烯传感器的有效手段;在执行器方面,石墨烯独特的光、电、机械特性使其对环境中的光场、电场和化学场刺激敏感,因此,基于激光加工石墨烯的执行器可实现多种物理、化学场的驱动与操控。

本文综述了激光加工石墨烯在传感器和执行器两方面的研究进展。首先,介绍 3 种常见的激光加工制备石墨烯材料的方法;然后,对激光加工石墨烯材料在传感器和执行器方面的研究进展进行详细阐述,分别介绍 3 种不同类型的传感器和执行器;最后,对激光加工石墨烯材料未来的发展与应用进行总结与展望。

2 激光加工石墨烯材料

2.1 激光还原氧化石墨烯

氧化石墨烯(GO)是通过对石墨进行化学氧化并在水中剥离而得。与石墨烯材料相比,氧化石墨烯的制备方法简单、制备成本低廉、易于成膜并且可进行规模化制备,同时氧化石墨烯也展现出优异且可调谐的物理化学性质,因此被认为是制备石墨烯材料和器件的优选材料^[32-33]。然而,氧化石墨烯表面大量的含氧官能团(例如羟基、羧基、环氧树脂等)使其成为一种绝缘材料,极大地限制了氧化石墨烯的实际应用,因此对氧化石墨烯进行有效还原至关重要。起初,对氧化石墨烯的还原主要有两种

方法:化学还原和热还原,前者是利用化学还原剂,而后者是通过在稀有气体中进行高温退火实现的^[34-35]。尽管上述两种方法均可以有效地去除含氧官能团,然而化学还原剂带来的残余污染物和高温退火导致的高能耗,使得这两种方法的还原效果都不尽如人意。与此同时,这两种方法与器件制备技术的兼容性都很差,这一点在石墨烯基器件的制造和集成中表现得最为明显,因为在这些器件中需要对残余氧含量、电导率甚至微观图案的形成进行精确控制。而激光加工所具备的一系列优点例如加工效率高、加工成本低、还原程度可控、环境友好及在石墨烯基器件制备和集成过程中的高灵活性,使其成为还原氧化石墨烯的一种优选方法。

激光还原氧化石墨烯(LRGO)最早是由 Zhang 课题组发现并合成的^[36]。他们利用 800 nm 的飞秒激光对氧化石墨烯薄膜进行还原及图案化加工,首次通过无掩模的方式完成了 LRGO 微电路和吉林大学校徽的图案化加工,如图 1 所示。通过调整激光加工的参数,可以调控所得到的 LRGO 的性质,例如通过改变不同的激光功率和激光照射次数,可以调控 LRGO 表面的含氧官能团的含量,从而实现对其电导率和带隙的调控。

LRGO 的过程可分为光热还原和光化学还原,根据 Smirnov 等^[37]的研究理论,当激光波长大于 390 nm(光子能量小于 3.2 eV)时为光热过程,而当激光波长小于 390 nm(光子能量大于 3.2 eV)时为

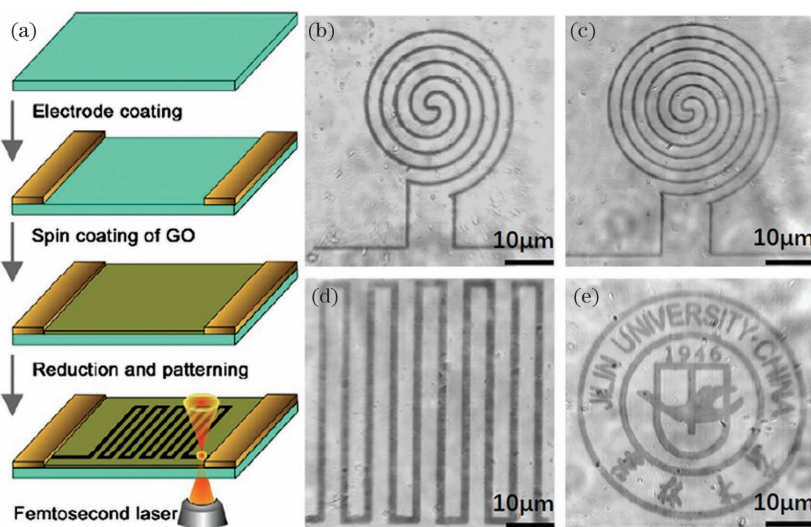


图 1 制备流程和图案化还原的氧化石墨烯薄膜的光学显微镜图像^[36]。(a)LRGO 微电路的制备流程;(b)曲线微电路 1、(c)曲线微电路 2、(d)梳状微电路 3 和(e)吉林大学校徽的光学显微镜图像

Fig. 1 Preparation process and optical microscopy images of patterned reduced GO films^[36]. (a) Illustration of procedure of LRGO microcircuit; optical microscopy images of curvilinear microcircuits (b) MC-1 and (c) MC-2, (d) comb-like microcircuit MC-3, and (e) the badge of Jilin University

光化学过程。光热还原过程是将吸收的大部分光能量转化为热能,通过提高局部温度诱导含氧基团的键断裂来实现对氧化石墨烯的还原;光化学过程的普遍认同机制为光生电子-空穴对能够去除含氧官能团。在飞秒激光加工还原氧化石墨烯时,考虑到双光子/多光子吸收过程,光化学和光热还原效应可能同时存在。已有的研究表明,通过调整激光参数可以调控 LRGO 的物理化学性质。例如,通过调整激光功率、扫描速度和曝光时间等参数,可以调控 LRGO 的还原程度,进而调控导电性能和能带结构,然而激光功率的调控范围也不是没有限制的,过大也会导致 LRGO 的烧蚀。

根据所用的激光光源,氧化石墨烯还原可分为连续波激光还原和脉冲激光还原^[23, 36, 38-45]。通常,

连续波激光器可以连续提供能量,瞬时功率相对较低,如连续波二极管激光器^[39]、半导体激光器^[40]和光刻 DVD 光驱^[41]等。Zhang 课题组在 2019 年利用 780 nm 的聚焦近红外激光通过 DVD 光驱光刻的方法成功地实现了氧化石墨烯的还原和各种图案的加工(如蝴蝶、手等),如图 2(a)、(b)所示^[41]。激光刻划还原的氧化石墨烯(LsrGO)的 X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱均证实了氧化石墨烯被成功还原[图 2(c)、(d)],同时其电流-电压曲线表明 LsrGO 的电阻为 30 k Ω [图 2(e)],证实了 DVD 光驱光刻法是制备导电性还原氧化石墨烯(RGO)的一种有效手段。然而,由于连续波激光器是利用光热效应对氧化石墨烯进行还原,无法控制的热效应问题使得该方法不适用于高分辨率 RGO 图案的制备。

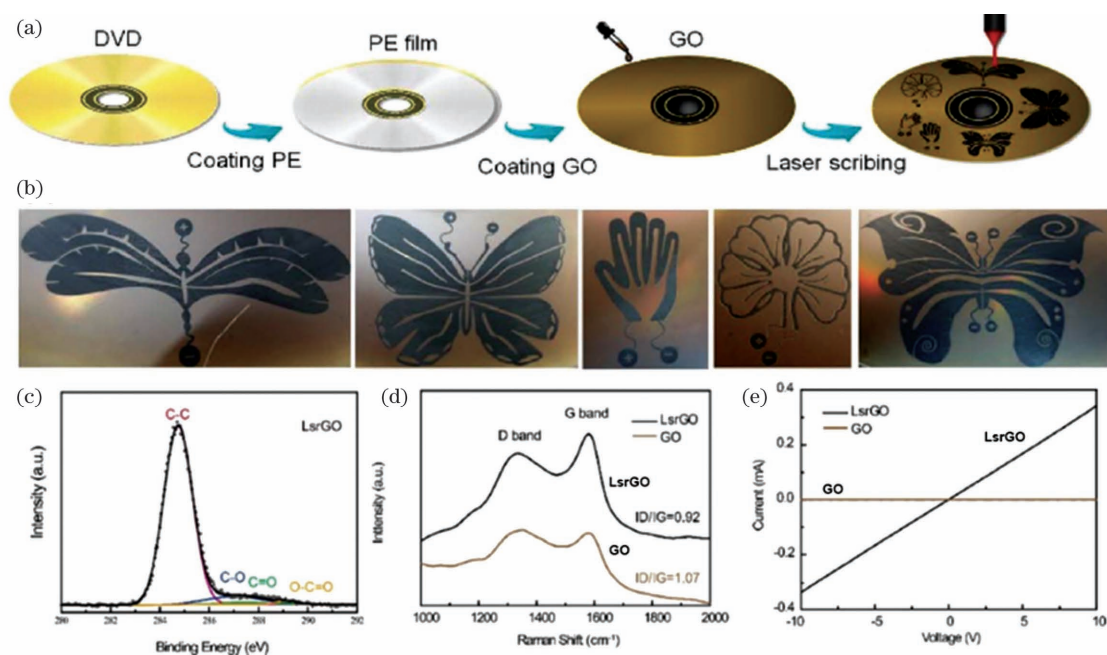


图 2 利用激光划刻技术实现氧化石墨烯的图案化还原^[41]。(a)激光划刻的还原氧化石墨烯(LsrGO)/聚乙烯双层膜的制备流程图;(b)多种可编程的电路图案;(c)LsrGO 的 C1s XPS 能谱;(d)GO 和 LsrGO 的拉曼光谱;(e)GO 和 LsrGO 的电流-电压曲线

Fig. 2 Patterned reduction of graphene oxide by laser-scribed technology^[41]. (a) Illustration of preparative procedure of laser-scribed RGO (LsrGO) /PE bilayer film; (b) various programmable circuit patterns; (c) C1s XPS spectra of LsrGO; (d) Raman spectra of GO and LsrGO; (e) current-voltage relationships of the GO and LsrGO

脉冲激光器通过脉冲工作的模式提供激光输出,而脉冲宽度,即单个脉冲的持续时间,可以固定不同的时间尺度上,例如微秒^[42]、纳秒^[43]、皮秒^[44]和飞秒^[36, 45]等。脉冲激光器通常具有高瞬时输出功率和从深紫外到红外的波长范围。因此,对于不同波长和脉冲宽度的脉冲激光器,光与石墨烯的相互作用机理是不同的,由此产生的 RGO 可能展现出不同的性质。目前,典型的脉冲激光器,特别

是飞秒激光器,已经对石墨烯电子器件的发展作出了重大贡献。然而,面向工业应用,激光加工制备 RGO 还应该重点解决石墨烯样品的一致性差,以及激光加工效率相对较低两大难题。前者主要依赖合成方法和原料的规范化,而后者主要依靠激光加工技术的进步。

2.2 激光诱导石墨烯

LRGO 技术可以实现石墨烯的大规模、图案化和

灵活化制备,但由于该技术是以氧化石墨烯为原材料,因此制备时间较长。除了还原氧化石墨烯得到石墨烯材料外,研究人员发现激光辐照特殊聚合物材料也可以通过碳化过程直接诱导石墨烯形成。2014 年 Lin 课题组首次利用二氧化碳激光器在聚酰亚胺(PI)薄膜表面诱导得到了多孔的石墨烯^[42],如图 3(a)、(b)所示。激光辐照产生的局部热量使得源聚合物碳

化,在碳化过程中,基底上的氧氮基团被分解,同时碳原子由 sp^3 键重组为 sp^2 键,形成石墨烯。从扫描电子显微镜图像(SEM)可观察到,制备得到的 LIG 具有多孔结构[图 3(c)、(d)],孔径大小可以通过控制激光功率来调节。拉曼光谱中 G 峰与 D 峰的高比值(I_G/I_D)[图 3(e)]和 X 射线衍射能谱(XRD)[图 3(f)]中(002)的尖峰表明 LIG 具有高度结晶结构。

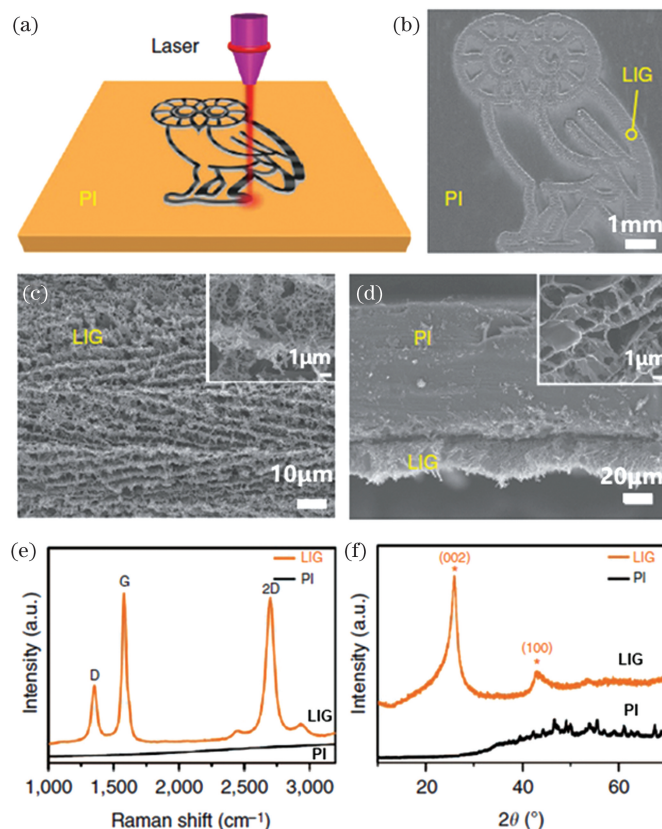


图 3 利用二氧化碳激光器在 PI 薄膜表面制备 LIG^[42]。(a)在 PI 表面制备 LIG 的流程示意图;(b)猫头鹰形状的 LIG 的 SEM 图像;(c)LIG 薄膜在图 3(b)中画圈位置处的 SEM 图像,插图为高倍数的 SEM 图像;(d)在 PI 衬底的 LIG 薄膜的截面 SEM 图像,插图为具有多孔结构的 LIG 的 SEM 图像;(e)LIG 薄膜和 PI 薄膜的拉曼光谱;(f)从 PI 薄膜上刮取的 LIG 粉末的 XRD 谱图

Fig. 3 LIG formed from commercial PI films using a CO_2 laser^[42]. (a) Schematic of the fabrication process of LIG from PI; (b) SEM image of LIG patterned into an owl shape; (c) SEM image of LIG film circled in Fig. 3(b), the inset is the corresponding higher magnification SEM image; (d) cross-sectional SEM image of the LIG film on the PI substrate, the inset is the SEM image showing the porous morphology of LIG; (e) Raman spectra of a LIG film and a PI film; (f) XRD of powdered LIG scraped from the PI film

与传统的石墨烯合成方法相比,LIG 技术具有明显的优势,包括图案可设计、环境友好、成分可调和形貌可控,生成的 LIG 具有高孔隙率、高机械坚固性以及优异的导电性和导热性。与 LRGO 类似,LIG 的物理和化学性质也可以通过调整激光参数进行调控^[42, 46]。通常,增大激光功率可以增加 LIG 的厚度,并增强其导电性能。LIG 在激光功率为 4.8 W 时结晶度最高、缺陷最少、石墨烯区域尺度

最大,源聚合物为 PI 时,LIG 开始形成所需的激光通量为 $5.5 J/cm^2$;LIG 的多孔结构是源聚合物薄膜表面在碳化过程中产生气体所致,增大激光功率会提高气体释放的速率,增加气孔数量,从而使孔径更大,孔隙率更高,然而激光功率超过阈值时,也会导致 LIG 结构被破坏;LIG 的形态也可以由图像密度控制,图像密度由脉冲宽度调制或由每英寸脉冲数量(PPI)和每英寸行数(LPI)决定。在 1000 PPI、

1000 LPI 的图像密度和 $100\ \mu\text{m}$ 的激光光斑尺寸下, LIG 呈现出表面多孔结构;而在 $60\ \mu\text{m}$ 的光斑尺寸下,当图像密度减小到 500 PPI、500 LPI 时, LIG 开始产生平面外光纤,形成垂直排列的森林形貌。此外,激光功率还会影响 LIG 的晶粒大小和薄膜电阻。

除了红外二氧化碳激光器外,可见光激光器^[40, 47]和紫外激光器^[48]也被成功地用于制备激光诱导石墨烯。对于红外激光器,在瞬时的热解下,前驱体中的化学键被破坏,并且随着气体的释放而重新结合形成 LIG。对于紫外激光器,因为其光能量更接近于化学键的能量,因此会直接破坏前驱体中的化学键并产生 LIG。对于可见光激光器,这两种反应同时发生。

除了聚酰亚胺外,其他材料例如酚醛树脂、聚乙烯亚胺、木质纤维素、聚酰亚胺、木材、食物等都被成功转化为 LIG^[47, 49-50]。Wu 课题组首次提出并展示了酚醛树脂可以作为制备 LIG 的前驱体材料^[47],他们利用可见光激光器将酚醛树脂涂层转化

为导电性能优异的三维多孔 LIG。由于酚醛树脂对光具有弱吸收性,通常需要添加各种金属盐或有机染料等光吸收掺杂剂来提高其光吸收能力,从而得到性能良好的 LIG。该方法允许在环境条件下在各种衬底上快速可扩展地构建导电性能优异的三维多孔石墨烯图案,同时得到的 LIG 展现出良好的力学和电化学性能。

Tour 课题组利用二氧化碳激光器在氩气或氢气氛围中成功地将木材转化成石墨烯,如图 4(a)、(b)所示^[49]。在扫描电子显微镜照片中可以观察到松木的原始形貌及激光诱导后得到的石墨烯分级多孔结构,如图 4(c)、(d)所示。高木质素含量的交联杂化木质纤维素结构是形成 LIG 结构的关键。此外,该课题组还利用多脉冲激光划刻的方法在椰子、面包和棉布等表面诱导石墨烯,如图 4(e)所示^[50]。该方法为激光诱导石墨烯提供了多种衬底,在柔性、可生物降解及可食用电子产品等领域中展现出巨大的应用潜力。

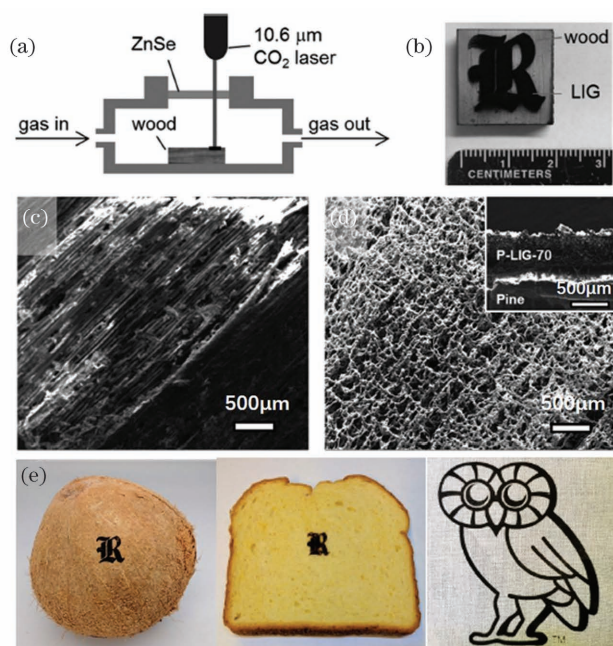


图 4 实验流程图和制得的激光诱导石墨烯^[49-50]。(a)激光诱导木头产生石墨烯的实验示意图;(b)在松木上激光诱导导出字母 R 图案的石墨烯照片;(c)原始木头的 SEM 图像;(d)在松木表面激光诱导石墨烯的 SEM 图像,插图为截面 SEM 图像;(e)椰子、面包、棉布表面激光诱导产生的石墨烯的照片

Fig. 4 Experimental illustration and the obtained laser-induced graphene^[49-50]. (a) Schematic of wood-derived graphene via laser induction; (b) a photo of LIG patterned into a letter R on pine wood; (c) SEM image of pristine wood; (d) SEM image of pine-derived LIG, inset shows the cross-section image; (e) photos of LIG patterned on coconut, bread, and cloth

2.3 激光剪裁 CVD 石墨烯

LRGO 和激光诱导石墨烯虽然可以得到导电的石墨烯材料,但其 sp^2 碳网络中存在的大量缺陷极大地改变了它们的物理性质,在大多数情况下,这

类石墨烯并不等同于真正的石墨烯。化学气相沉积法是一种制备高质量单层或少层石墨烯的实用方法,在刻蚀掉金属基底后,所获得的石墨烯可以很好地转移到所需的目标衬底上,用于各类器件的制造。

在基于 CVD 石墨烯的柔性电子器件的研发中,激光加工在选择性刻蚀、烧蚀和切割等方面也很有价值^[51-54]。

激光烧蚀可以通过无掩模和无化学物质的方式在 CVD 生长的石墨烯上制造精确的图案。Yoo 等^[53]利用飞秒激光烧蚀产生石墨烯褶皱。单次激光脉冲照射石墨烯产生了一个烧蚀点,其特征是邻近圆周的区域出现石墨烯褶皱。激光能量的集中耦合导致衬底快速膨胀,同时,利用激光通量梯度可诱导石墨烯的折叠。这种一步激光辅助石墨烯折叠的方法并不局限于特定的衬底,为探索折叠后的石墨烯特性提供了一种可控的方法。同时,利用预先图

案化的石墨烯还可以创造出多种石墨烯折叠结构,有助于石墨烯折纸的实现。

Kalita 等^[54]利用飞秒激光切割技术对 CVD 合成的大面积石墨烯薄膜进行微图案和微条带制备,如图 5(a)所示。一旦确定了合适的激光束通量,就可以获得锋利的边缘轮廓和干净的刻蚀图案。扫描电镜结果表明,飞秒激光切割技术能够在 CVD 生长的石墨烯薄膜表面制备出宽度为 $5\ \mu\text{m}$ 的微条带,如图 5(b)、(c)所示。通过控制激光能量及对激光烧蚀过程进行预编程,可以控制图案化微条带的宽度。这种在大面积石墨烯薄片上制备图案化微条带的方法在微电子制造方面有着巨大的应用潜力。

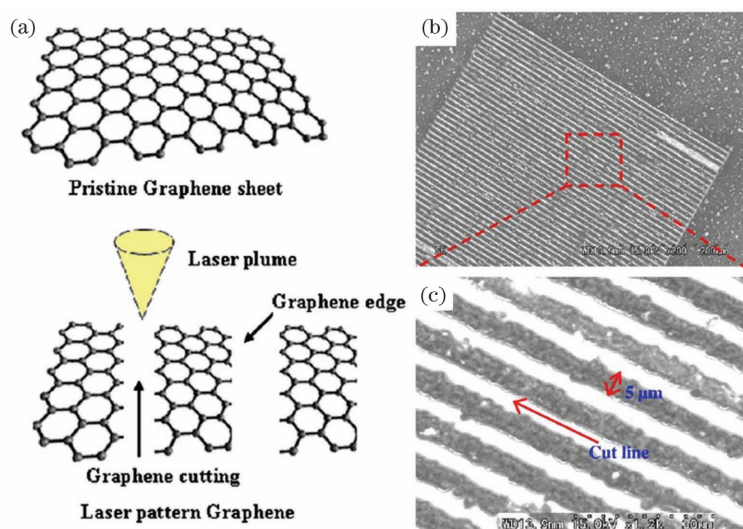


图 5 飞秒激光切割 CVD 生长的石墨烯^[54]。(a)利用飞秒激光切割原始少层石墨烯来制备图案化结构;(b)利用飞秒激光技术制备的大面积图案化石墨烯的 SEM 图像;(c)石墨烯清晰切线的 SEM 图像,石墨烯条带的宽度为 $5\ \mu\text{m}$

Fig. 5 Femtosecond laser cutting of CVD-grown graphene^[54]. (a) Cutting of pristine few layer graphene sheet to fabricate patterned structures by femtosecond laser; (b) SEM image of large area patterned graphene film by femtosecond laser; (c) SEM image of clear cut line of the graphene and width of the graphene microribbon is $5\ \mu\text{m}$

3 激光加工石墨烯传感器

石墨烯是良好的敏感材料,被广泛用于各类传感器的研制。作为化学传感器,石墨烯高的比表面积、丰富的缺陷和杂原子官能团使其与目标分子能够发生特异性相互作用,是制备气体传感器、湿度传感器和电化学传感器的理想材料;作为一种电学性质可调控的电极材料,石墨烯兼具独特的纳米结构和良好的柔性,可用于压力、应力传感器,甚至可穿戴的电子皮肤器件的研制;除此之外,石墨烯的分子结构又使其与很多生物分子之间产生相互作用,因此,石墨烯还可以用于制备生物传感器。从敏感材料制备到传感器成型,激光加工技术为石墨烯传感

器的研制铺平了道路,近年来,以激光加工石墨烯为主体材料的各类传感器相继被报道。本节将按照传感器的不同种类介绍激光加工石墨烯传感器的研究进展。

3.1 化学传感器

化学传感器是对各类化学物质敏感并能够将其浓度转换为电信号进行检测的器件,在控制水质污染、减少有害气体排放等方面有着广泛的应用,本小节重点介绍激光加工石墨烯材料在气体传感器和湿度传感器两类典型化学传感器中的应用进展。

石墨烯对气体的敏感机制通常被认为是作为电子供体或受体的气体分子的吸附/解吸,石墨烯上的电子传递对吸附分子非常敏感^[55]。然而,石墨烯的

规模化制备和其与客体分子之间的弱相互作用限制了它的应用。作为替代, LIG 具有三维多孔结构和较大的比表面积, 膨胀的表面使得气体分子的吸附位点数量急剧增加, 可以对气体分子进行有效检测; LRG 表面气体分子的吸附/脱附会导致其电阻发生变化, 从而也可实现对气体分子的探测。至今, 基于 LIG 和 LRG 的气体传感器已经实现了对多种气体分子的灵敏探测, 如二氧化氮(NO_2)、氨气(NH_3)、一氧化碳(CO)、氢气(H_2)等^[22, 56-58]。Kaner 课题组利用激光划刻技术制备出一种全石墨烯的柔性 NO_2 传感器^[22], 其中高度还原的氧化石墨烯被用作活性电极, 轻微还原的氧化石墨烯用作检测媒介。该柔性 NO_2 传感器具有良好的可逆传感性能, 可检测到体积分数为 20×10^{-6} 的 NO_2 。Lin 课题组利用激光直写技术在聚酰亚胺胶带表面制备出三条平行的三维多孔石墨烯线, 构建了一个氨气传感器^[58]。其中, 中间的一条线作为氨气敏感元件, 其他两条线作为加热器来提高敏感元件对氨气分子的解吸性能。该传感器的传感原理为: 当被吸附到 LIG 表面时, 氨气分子作为供体提供电子与 LIG 导电条带中的空穴结合, 使得传感元件的电阻增大。用激光加工诱导 LIG 来制备气体传感器具有易于图案化加工、结构蓬松多孔和衬底柔软等优点, 但同时存在不适用于高温工作环境、不易于掺杂等局限。

湿度传感器被广泛应用于室内湿度测量、天气观测和工业生产中。Guo 等^[43]通过对氧化石墨烯进行双光束激光干涉处理制备了柔性还原氧化石墨烯湿度传感器。激光还原后, 还原氧化石墨烯的导电性增强, 并且形成了一个多级微纳结构。所制得的器件对环境湿度高度敏感: 当相对湿度从 11% 增加到 97% 时, 其电阻降低了两个数量级, 同时展现出较好的线性度和较小的滞后性(6%)。通过改变激光强度可以调节还原氧化石墨烯的氧含量和电导率以及传感器的响应/恢复时间。An 等^[59]制备了基于全石墨烯的非接触式湿度响应电子皮肤阵列, 其中高度还原的 LRGO 充当电极, 氧化石墨烯充当传感材料。该湿度传感器可以检测人呼吸中的湿度和手指表面的湿度, 并能根据检测到的手指表面湿度估算出手指与传感器之间的距离。LRGO 的还原程度对传感器性能的影响明显, 通过调控激光还原程度, 可以有效控制样品中的氧含量, 进而实现对

导电性、湿度响应恢复时间的有效调控。

3.2 力传感器

力传感器能够感知到外界环境中的各种力学信号, 并将其转化为模拟电子信号, 从而实现对力信号精准有效的测量和监控。Tian 等^[60]制备了一种基于石墨烯的电阻式压力传感器, 该传感器由两个 LRGO 薄膜相互垂直放置组成。当对器件施加压力时, 上、下薄膜接触面积增大, 导电通路增多, 因此在固定电压下电流增大。该传感器可以有效地探测到压力、扭转力, 以及弯曲形变。

Tao 等^[39]利用具有高导热性、低热容量和高导电性的 LIG 制作了一种具有热声声源和探测器功能的人造喉咙。LIG 作为声音探测器的工作原理是基于石墨烯在响应微弱振动时电阻的微小变化。在这个工作中, 一个 LIG 薄片被放置在靠近声源的地方, 如扬声器或喉咙处, 当与声音相互作用时, LIG 薄片以类似的频率振动, 导致电阻同步变化。当测试者连续两次咳嗽、哼哼或尖叫时, LIG 的电阻发生变化。不同声音所引起的电阻变化具有不同的频率和幅度。此外, 吞咽和点头引起的肌肉运动也会产生独特的信号。该人工喉咙还能够区分不同的声音音调和不同的声音强度所引起的电阻响应, 这在身份验证方面有着潜在的应用价值。

Ren 课题组将石墨烯的激光划刻工艺与水中剥离过程相结合, 开发出一种可作为应变传感器的表皮电子皮肤^[23]。首先, 通过激光划刻将 GO 薄膜还原为图案化 LRGO, 通过水中剥离过程, 未还原的 GO 被冲洗掉, 图案化 LRGO 被转移到目标柔性衬底上用于应变传感, 如图 6(a) 所示。该应变传感器的传感机制主要取决于裂纹方向(垂直于或平行于激光传播路径)和电学特性。该图案化表皮电子皮肤可以用来检测手指的弯曲, 贴附在口罩、人中和喉咙处时还可以检测人类呼吸。此外, 将表皮电子皮肤贴附在手腕上还能够探测到脉搏及 3 个典型峰, 如图 6(b) 所示。

如前所述, 不同种类的激光加工石墨烯均可作为电极应用于力传感器。灵活可图案化的激光加工方式简化了器件制备的过程。但无论是 LIG 还是 LRGO, 都面临着电导率相对不高的局限。此外, 由于加工过程中激光对石墨烯薄膜具有烧蚀作用, 如何保证这些石墨烯薄膜的连续性和完整性也是加工过程中需要注意的实际问题。

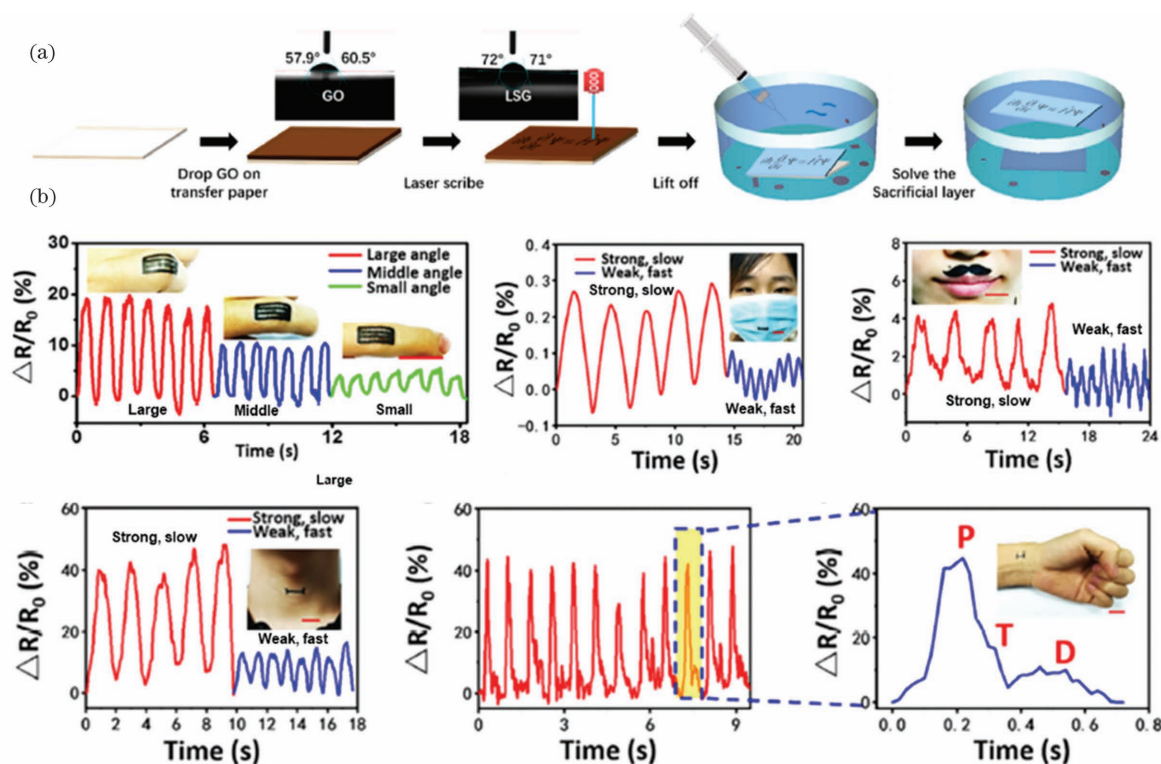


图 6 可作为应变传感器的表皮电子皮肤^[23]。(a)石墨烯应变传感器的制备流程;(b)利用应变传感器来检测手指弯曲、呼吸和脉搏信号

Fig. 6 An epidermal electronic skin that can act as a strain sensor^[23]. (a) Illustration of the fabrication of graphene strain sensor; (b) detection of finger bending, respiration, and pulse by strain sensor

3.3 生物传感器

石墨烯的激光加工也促进了生物传感器的发展。Sun 等^[27]展示了一个多模式皮肤生物传感平台,包括电生理传感器和水合传感器,其中具有网状结构和蛇形图案的 LIG 作为传感元件,多孔的硅弹性体作为柔性衬底。电生理传感器包括参考电极、接地电极和测量电极,可用于检测大脑(脑电图, EEGs)、心脏(心电图, ECGs)和肌肉(肌电图, EMGs)信号。阿尔法节律由贴附在前额的生物传感器记录,频率居中在 10 Hz。高质量的 ECG 和 EMG 信号均可通过贴在身体各处的生物传感器测得,并且其结果与商用的 Ag/AgCl 凝胶电极记录的信号相当。作为水合传感器,该器件可以测量不同水合水平下的皮肤阻抗。

此外,激光加工石墨烯材料还被用于适配体^[61]、氯霉素^[62]和神经递质^[63-64]的传感。许多石墨烯复合材料也已被用于生物传感器的制备中,例如基于聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)修饰的激光划刻石墨烯的多巴胺传感器^[65],基于 DVD 激光划刻石墨烯/铜纳米粒子的葡萄糖传感器^[66],以及基于聚二甲硅氧烷(PDMS)/银纳米线(AgNW)/LIG/铂金纳米粒子(PtAuNP)电极的可拉伸穿戴的葡萄

糖传感器^[67]。

4 激光加工石墨烯执行器

执行器可以将环境刺激转化为机械动作,被广泛应用于智能系统、机器人和微观力学系统。为了生产出不同规模的灵敏、稳健的执行器,研究者们一直致力于寻找合适的功能材料并开发有效的执行器设计方案。石墨烯及其衍生物(氧化石墨烯)具有高杨氏模量、柔性和良好的生物兼容性,可广泛用于微机械部件的研发。其中,氧化石墨烯由于存在大量的含氧官能团,表现出与水分子的强相互作用,容易吸湿膨胀;作为光敏感材料,石墨烯具有光热特性和高的热导率,同时具有较低的热膨胀系数,可用于光热响应的双层执行器;此外,石墨烯的优异导电性使其可以作为电致执行器的电极。上述材料特性使石墨烯成为研制刺激响应执行器的理想材料。然而,要想将石墨烯材料真正用于执行器的研制,还需要合适的微纳成型与物性调控技术。激光加工的独特技术优势为实现上述目标提供了支撑,得益于激光还原、改性、掺杂、图案化和剪切技术,各种刺激响应型石墨烯执行器被成功研制,本节将按照不同的刺激响应方式,着重介绍激光加工石墨烯执行器方面的研究进展。

4.1 湿度执行器

GO 表面具有丰富的亲水性含氧官能团 (OCG), 它们与水分子之间会形成氢键, 使得 GO 与水分子之间具有很强的相互作用, 根据 Geim 团队的报告结果^[68], 水分子在 GO 薄膜之间的传输速度非常快, 在湿度条件下, GO 薄膜会吸收大量水分子, 导致其面积和厚度迅速增大; 相反, 由于大部分 OCG 已经被去除, 还原氧化石墨烯与水分子之间的范德瓦耳斯力要弱得多, 因此 RGO 薄膜在湿度条件下是惰性的。利用激光加工技术可以选择性地去除 GO 的含氧官能团, 形成 GO/RGO 双层膜, GO 与 RGO 对水分子的不同吸附能力会导致双层膜界面处的应变失配, 使其发生形变, 从而实现湿度驱动。

Qu 课题组通过合理设计对 GO 纤维纺丝进行激光还原加工, 构建了单根 GO 纤维的非对称结构, 实现了一种新型的湿度执行器^[69]。将石墨烯/GO 纤维暴露在相对湿度为 80% 的潮湿空气中时, 可以观察到纤维朝石墨烯一侧迅速弯曲, 而在去除湿度后, 纤维恢复到初始状态。当相对湿度由 25% 增加到 80% 时, 纤维弯曲曲率会由 0° 增大到 140°, 而当湿度在 10% 到 80% 之间反复变化时, 制备的纤维也表现出稳定的信号。此外, 将该高湿敏纤维进一步组装到三线湿度触须中, 可以通过其在环境中的弯

曲行为来检测晴天和雨天。

Jiang 等^[70]受仿生结构表面的启发, 利用激光双光束干涉技术对 GO 纸进行还原处理, 制备出基于湿度响应的 GO/RGO 双层湿度执行器。经激光双光束干涉处理后, GO 薄膜上及薄膜之间的大部分含氧官能团被去除, 同时形成了丰富的还原氧化石墨烯微结构, 包括周期性的微光栅和纳米片, 增强了 RGO 一侧的疏水特性。由于 GO 的透光率有限, 热弛豫不能实现 GO 膜的完全还原, 沿 GO 膜的剖面方向会发生梯度还原, 形成各向异性的 GO/RGO 双层结构, 利用双层结构两侧不同的吸水能力可以实现对湿度的灵敏响应。研究人员进一步利用该湿度执行器模拟了花朵的开启和关闭行为。Ma 等^[29]报道了一种激光诱导的 RGO/GO 双层膜湿度执行器。他们利用阈值控制的激光直写技术调节激光还原程度, 在不使用任何掩模板或化学试剂的情况下, 形成了具有特定 OCG 梯度的 RGO/GO 双层图案化薄膜, 如图 7(a) 所示。实验结果表明, 通过调节激光强度可以很好地调控 RGO/GO 双层膜的 OCG 梯度, 所制备的执行器对湿度有着快速稳定的响应, 如图 7(b) 所示。同时, 研究人员将该双层膜与聚合物胶带结合, 成功地制得对湿度、光和电响应的多重响应执行器, 并将其应用到双向机器人起重

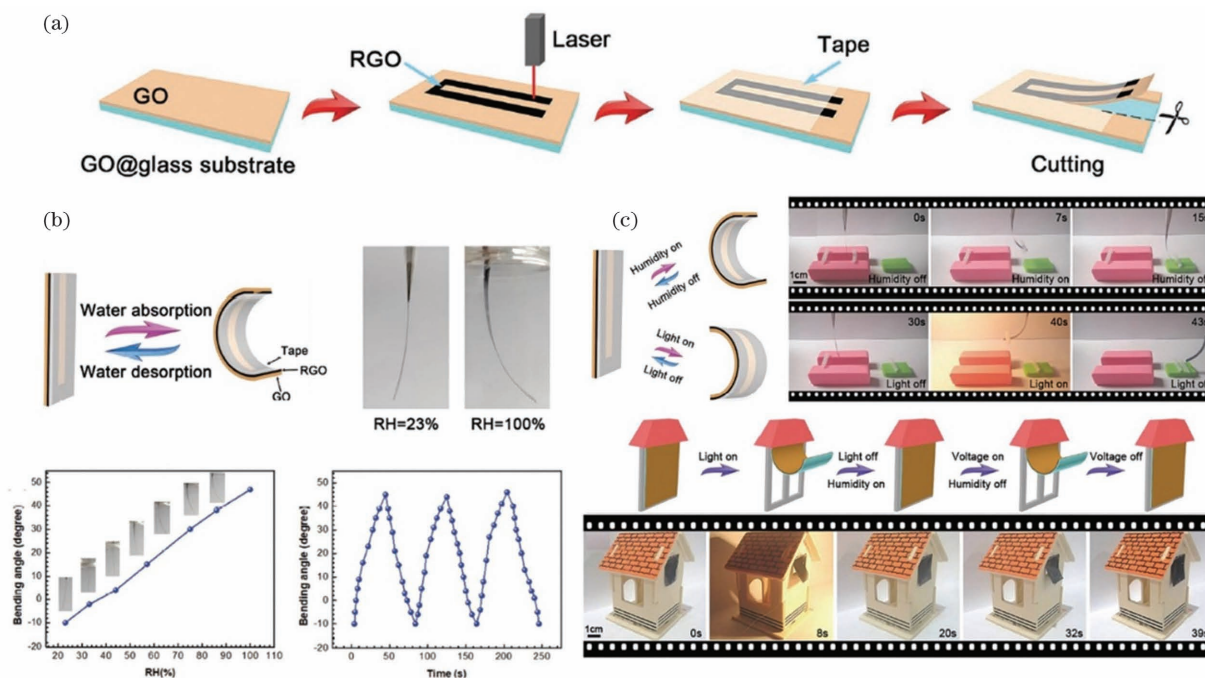


图 7 激光还原的 RGO/GO 湿度响应双层膜^[29]。(a)RGO/GO 执行器的制备流程图;(b)RGO/GO 执行器对湿度的响应性能;(c)RGO/GO 多重响应执行器及其应用

Fig. 7 Laser-reduced RGO/GO Janus membrane for humidity sensing^[29]. (a) Schematic of the fabrication process of RGO/GO actuator; (b) the RGO/GO actuator responds to humidity; (c) the RGO/GO multiresponsive actuator and its applications

机和智能窗帘中[图 7(c)]。如上所述,湿度响应石墨烯执行器大多依靠 GO 对水分子的强烈相互作用,因此,RGO 在执行器中通常扮演惰性层的角色。利用激光加工技术可以实现 RGO 的图案化和还原程度的调控,在湿度响应执行器的制备中优势明显,是实现复杂形变、可控形变和调控响应恢复时间的关键。

4.2 光热执行器

石墨烯及其衍生物在光热执行器的设计方面有着很多优势,包括较高的光吸收能力、优异的机械强度、高导热系数、较小的热膨胀系数和超轻的质量^[71]。当石墨烯与热膨胀系数相差较大的其他材料(如 PDMS、PI、PMMA 等)组合成一个复合膜时,光照所产生的热量使两种材料产生不同程度的膨胀,复合膜在界面处会出现应力失配从而向石墨烯

一侧弯曲,构成了光热响应执行器。

Wang 等^[30]报道了利用激光诱导石墨烯胶带的基于马兰戈尼效应的光热执行器。光热马兰戈尼效应是指在光照射下液体的表面张力随局部温度的升高而减小,激光诱导石墨烯的光热效应会引起液体表面温度升高,从而产生表面张力梯度,驱动执行器向低表面张力方向移动或旋转。在激光直写技术的帮助下,研究人员在 PI 薄膜上成功制备出具有优异光热性能的石墨烯图案。该图案化的 LIG 胶带可以被粘贴到任何需要的物体上,并在光照射下产生不对称的温度梯度场,形成光热马兰戈尼执行器。基于这一基本设计原理,研究人员制作了一种可实现定向运动和旋转运动的 LIG 光热标签集成的叶片执行器,如图 8 所示。此外,有着 LIG 图案的 PI 胶带可以折叠成三维折纸执行器,该执行器能够在

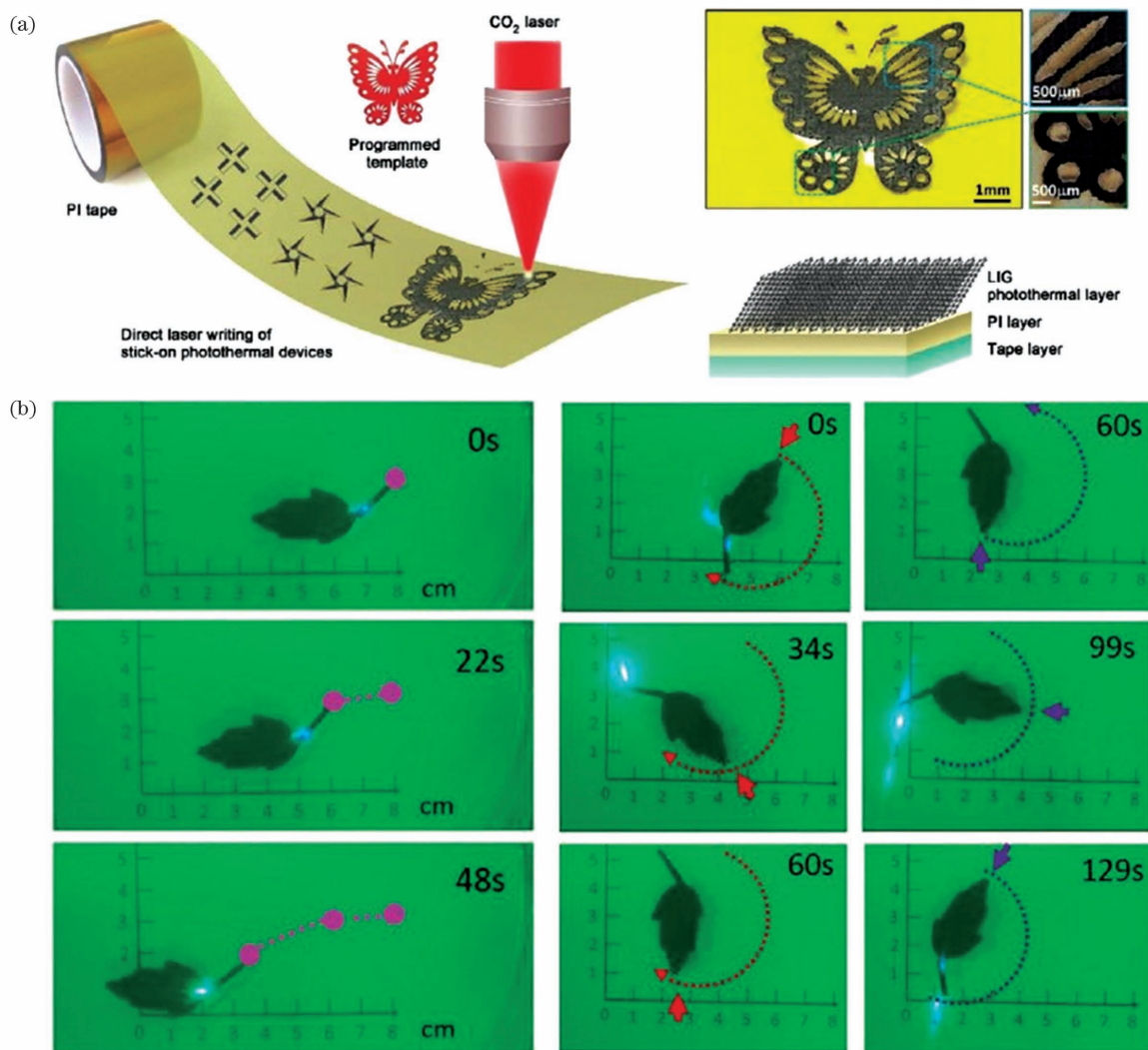


图 8 基于马兰戈尼效应的光热执行器^[30]。(a)用于制备马兰戈尼光热执行器的图案化 LIG 光热标签的制备示意图;
(b)LIG 标记的叶片执行器的定向和旋转运动

Fig. 8 Photothermal actuators based on Marangoni effect^[30]. (a) Schematic of patterned LIG tape as photothermal label for fabricating Marangoni actuator; (b) directional and rotation motion of the LIG labeled leaf actuator

光热驱动下实现平移和旋转运动,为开发光驱动微型机器人提供了借鉴。

Han 等^[28]利用激光划刻方法制备出一种基于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和石墨烯与金纳米棒复合材料的双层膜结构的光热执行器。通过调整激光参数可对氧化石墨烯与金纳米棒复合材料进行改性,从而调控材料的光吸收性能和导热性能,金纳米棒的引入具有表面等离子体增强的作用,会显著提升光热转换效率,并赋予器件波长选择性。通过合理化设计,研究人员成功展示了利用该光热执行器制备的仿生小手、仿生捕蝇草机器人及仿生蜘蛛机器人。对于光热执行器而言,LRGO 和 LIG 均可以作为光热敏感材料用于器件制备。相比之下,LIG 的光热效应更明显,但不易于引入其他组分;而在 LRGO 中引入其他客体组分则变得容易很多。

4.3 电致执行器

激光加工可实现石墨烯的柔性图形化和石墨烯

性能的调谐,有利于石墨烯基电致执行器的制备。例如, Kim 课题组展示了具有夹层结构的离子聚合物执行器,其中夹层结构由不对称的激光划刻的 RGO 电极和它们之间的离子交换聚合物膜组成^[72]。该离子执行器的机理主要是基于固体聚电解质基体中的离子迁移。通过在 GO 纸的一侧进行激光划刻处理可以制备出具有粗糙内表面和光滑外表面的不对称 RGO 电极。激光划刻的 RGO 具有较低的电阻,可以减小其对执行器中电场梯度的影响。激光划刻的 RGO 电极的电导率在弯曲 2000 次后变化不大,表明与离子聚合物金属复合执行器相比,离子聚合物石墨烯复合执行器具有更好的长期耐久性。

此外,利用激光加工石墨烯的电热特性,研究人员成功研制出电热执行器。Zheng 课题组报道了一种基于 LIG 的软体电热执行器的设计、制造和建模工作^[73]。该执行器由聚酰亚胺、LIG 和 PDMS 三层组成,如图9(a)所示。LIG作为柔性加热器,通过焦

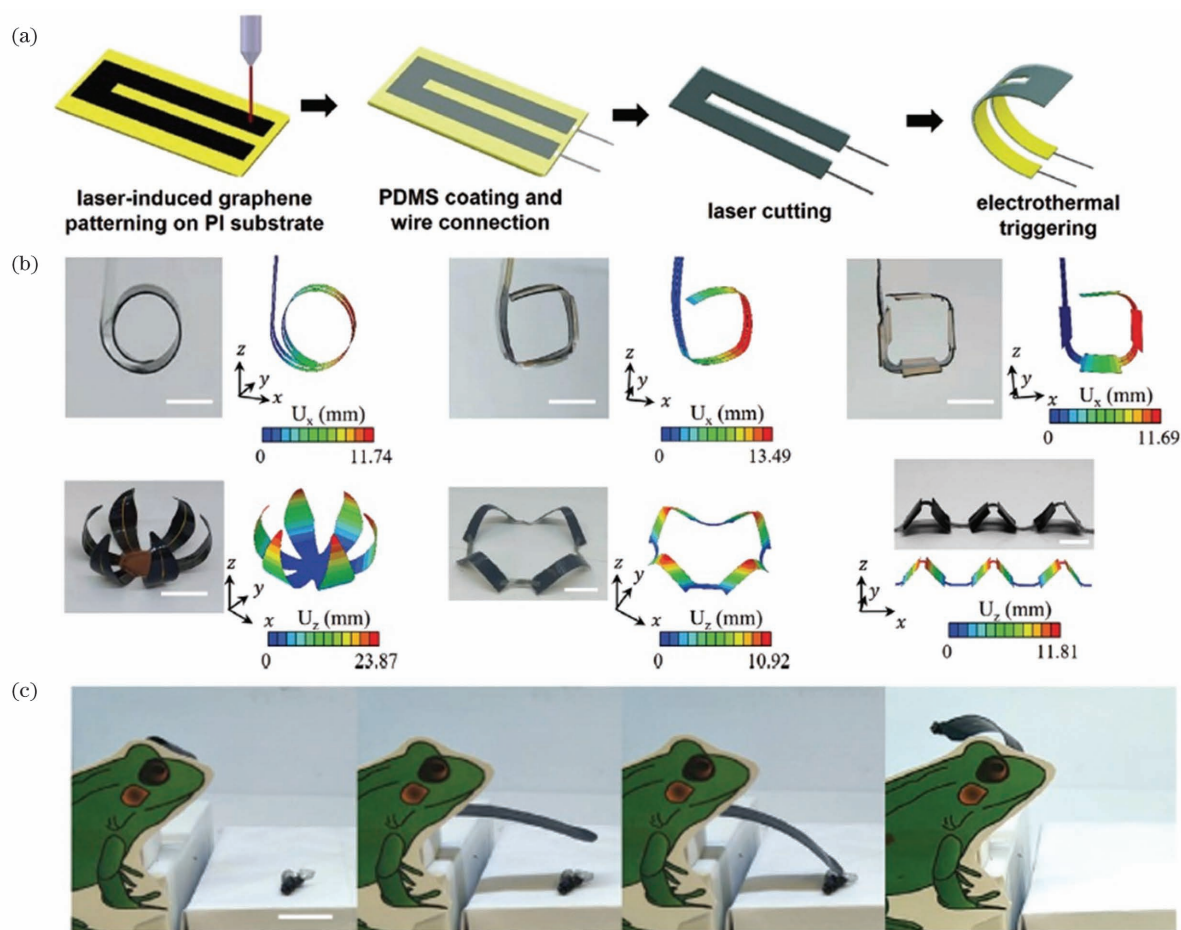


图 9 基于 LIG 的软体电热执行器^[73]。(a)基于 LIG 的电热执行器的制备示意图;(b)多种电热执行器模型的照片;(c)可以捕捉昆虫的仿生青蛙舌头

Fig. 9 LIG-based soft electrothermal actuators^[73]. (a) Schematic of the fabrication of the LIG-based electrothermal actuator; (b) optical images of various electrothermal actuator models; (c) a biomimetic frog tongue which can prey insects

耳加热引入温度差异,PI 与 PDMS 之间显著的热膨胀系数差异导致界面处应力失配,因此在施加电压时,该执行器向 PI 一侧弯曲。结合折纸和剪纸的灵感,研究人员构建了多种电热执行器模型,如图 9(b)所示。此外,研究人员还利用基于 LIG 的电热执行器制备出一种仿生的青蛙舌头,可以对昆虫进行捕捉[图 9(c)]。Zhu 等^[41]通过一种简单的激光刻划方法制备出基于 RGO 和聚乙烯双压电晶片的电热执行器。由于激光刻划技术能够进行灵活的图案化加工,因此可以很容易地在热活性 PE 薄膜上还原出具有复杂电路图案的导电 RGO 电极,制备能够快速且可逆变形的电热执行器。此外,该执行器具有定向弯曲的性能,能够实现更复杂的变形控制。对于电致执行器而言,激光加工石墨烯的导电性对制备器件的性能起到关键作用,因此,在调控激光加工参数时,应该优先考虑其对器件导电性能的影响。此外,激光加工条件如扫描轨迹,可能对石墨烯电致执行器的形变方向产生影响,也应格外注意。

5 总结与展望

本文综述了利用激光加工技术制备石墨烯材料方面的研究进展,并介绍了激光加工石墨烯在传感器和执行器中的应用。在石墨烯材料的制备方面,激光加工技术可以通过不同的方式实现对石墨烯及其衍生物的精细加工,具体包括激光还原石墨烯氧化物、激光诱导石墨烯和激光对 CVD 生长石墨烯的剪裁等。石墨烯激光加工技术的发展推动了石墨烯传感器与执行器的进步。在传感器领域,激光还原石墨烯、激光诱导石墨烯等石墨烯材料不仅可以作为传感器电极与其他半导体材料协同使用,在经过激光辅助改性后,还可以用作敏感材料。因此,基于激光加工石墨烯的压力/应力、化学、生物传感器被广泛报道。此外,利用石墨烯对湿度、光、电等环境(或外场)信号的敏感特性,激光加工石墨烯也被用于刺激响应型执行器的研制。对于执行器的制备,激光加工技术不仅简化了制备程序,同时也方便了执行器与其他器件的耦合与集成。传感器与执行器是微电子机械系统(MEMS)的典型器件,不同于传统的硅基 MEMS,石墨烯传感器和执行器对非硅基柔性 MEMS 的探索具有重要意义,而激光加工技术则有望成为研制石墨烯 MEMS 传感器与执行器的专用技术。

目前,尽管激光加工石墨烯已经在一系列的传

感器和执行器的研发中显示出独特的优势,但面向工业生产还存在诸多难题亟待解决。首先石墨烯材料的一致性难以得到保障,例如,以氧化石墨烯为原料,其片层尺寸、氧原子含量与分布、缺陷数量与石墨烯原材料、氧化程度和制备方法等因素有关,这个问题从某种程度上依赖于氧化石墨烯的合成与制备技术的发展,相信随着氧化石墨烯工业化应用需求的日渐迫切,其标准化的量产制备方法会解决原料均一性的问题。此外,另一个限制激光加工石墨烯应用的因素是激光加工效率相对较低。不过随着激光光源质量的提高、激光加工系统的进步以及激光加工方法的发展,激光加工效率在未来将会大幅提高。例如,多束激光的并行加工可以显著提高制备效率;再如,利用空间光调制器对激光振幅、相位和偏振态进行调制,不仅可以实现石墨烯电极图案的制备,还可以显著提高激光加工效率;另外,未来走向工业生产,宏微纳跨尺度、高精度的激光加工系统也会对加工效率、精度和制备尺度起到关键的推动作用,届时,激光加工石墨烯可能会迎来其工业应用的爆发。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Hwang E H, Adam S, Sarma S D. Carrier transport in two-dimensional graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(18): 186806.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4359-4363.
- [5] Girit C O, Meyer J C, Erni R, et al. Graphene at the edge: stability and dynamics [J]. *Science*, 2009, 323(5922): 1705-1708.
- [6] Duch M C, Budinger G R S, Liang Y T, et al. Minimizing oxidation and stable nanoscale dispersion improves the biocompatibility of graphene in the lung [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5201-5207.
- [7] Sudibya H G, He Q Y, Zhang H, et al. Electrical detection of metal ions using field-effect transistors based on micropatterned reduced graphene oxide films [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 1990-1994.
- [8] Chang H X, Wang G F, Yang A, et al. A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode [J].

- Advanced Functional Materials, 2010, 20(17): 2893-2902.
- [9] Cao X H, Zeng Z Y, Shi W H, et al. Three-dimensional graphene network composites for detection of hydrogen peroxide [J]. Small, 2013, 9 (9/10): 1703-1707.
- [10] Chen S, Zhu J W, Wu X D, et al. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors [J]. ACS Nano, 2010, 4(5): 2822-2830.
- [11] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, et al. A graphene-based broadband optical modulator [J]. Nature, 2011, 474(7349): 64-67.
- [12] Akhavan O, Ghaderi E, Akhavan A. Size-dependent genotoxicity of graphene nanoplatelets in human stem cells [J]. Biomaterials, 2012, 33(32): 8017-8025.
- [13] Pang S P, Englert J M, Tsao H N, et al. Extrinsic corrugation-assisted mechanical exfoliation of monolayer graphene [J]. Advanced Materials, 2010, 22(47): 5374-5377.
- [14] Varchon F, Feng R, Hass J, et al. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate [J]. Physical Review Letters, 2007, 99 (12): 126805.
- [15] Chen Z P, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition [J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424-428.
- [16] Shi Y, Xu B, Wu D, et al. Research progress on fabrication of functional microfluidic chips using femtosecond laser direct writing technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 100001. 史杨, 许兵, 吴东, 等. 飞秒激光直写技术制备功能化微流控芯片研究进展 [J]. 中国激光, 2019, 46 (10): 100001.
- [17] Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, et al. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing [J]. Nano Today, 2010, 5(5): 435-448.
- [18] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics [J]. Advanced Materials, 2010, 22 (22): 2392-2415.
- [19] Liu Z Y, Cao H Q, Xu F, et al. Graphene nanoelectromechanical system and its integration with optical fiber [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(11): 110006. 刘增勇, 曹鸿谦, 徐飞, 等. 石墨烯纳机电系统及其与光纤的集成研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(11): 110006.
- [20] Sun Y Q, Wu Q, Shi G Q. Graphene based new energy materials [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(4): 1113-1132.
- [21] Zhang Q F, Uchaker E, Cao G Z, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 3127-3171.
- [22] Strong V, Dubin S, El-Kady M F, et al. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices [J]. ACS Nano, 2012, 6 (2): 1395-1403.
- [23] Qiao Y C, Wang Y F, Tian H, et al. Multilayer graphene epidermal electronic skin [J]. ACS Nano, 2018, 12(9): 8839-8846.
- [24] Yuan Y J, Li X. Femtosecond laser processing of graphene and its application [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111414. 原永玖, 李欣. 飞秒激光加工石墨烯材料及其应用 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111414.
- [25] Guo C Y, Wang D D, Mu C L. Progress on optical fiber sensors based on graphene/graphene oxide [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57 (15): 150003. 郭晨瑜, 王豆豆, 穆长龙. 基于石墨烯/氧化石墨烯的光纤传感器研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(15): 150003.
- [26] Chen Z D, Li J C, Xiao S L, et al. Laser reduced graphene oxide for thin film flexible electronic devices [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57 (11): 111428. 陈招弟, 李纪超, 萧善霖, 等. 激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111428.
- [27] Sun B, McCay R N, Goswami S, et al. Gas-permeable, multifunctional on-skin electronics based on laser-induced porous graphene and sugar-templated elastomer sponges [J]. Advanced Materials, 2018, 30 (50): e1804327.
- [28] Han B, Zhang Y L, Zhu L, et al. Plasmonic-assisted graphene oxide artificial muscles [J]. Advanced Materials, 2019, 31(5): e1806386.
- [29] Ma J N, Mao J W, Han D D, et al. Laser programmable patterning of RGO/GO janus paper for multiresponsive actuators [J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(11): 1900554.
- [30] Wang W, Han B, Zhang Y, et al. Laser-induced graphene tapes as origami and stick-on labels for photothermal manipulation via marangoni effect [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31 (1): 2006179.
- [31] Zhang H Q, Sun L X, Yang Y Z, et al. Graphene-based optical biosensor using functionalized magnetic nanoparticles [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(11): 1117001.

- 张慧琴, 孙立勋, 杨艺哲, 等. 一种基于功能化修饰磁性纳米颗粒的石墨烯基光学生物传感器[J]. 光学学报, 2020, 40(11): 1117001.
- [32] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(5): 270-274.
- [33] Huang X, Li S Z, Wu S X, et al. Graphene oxide-templated synthesis of ultrathin or tadpole-shaped Au nanowires with alternating *hcp* and *fcc* domains[J]. Advanced Materials, 2012, 24(7): 979-983.
- [34] Gao X F, Jang J, Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(2): 832-842.
- [35] Moon I K, Lee J, Lee H. Highly qualified reduced graphene oxides: the best chemical reduction [J]. Chemical Communications, 2011, 47 (34): 9681-9683.
- [36] Zhang Y L, Guo L, Wei S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. Nano Today, 2010, 5(1): 15-20.
- [37] Smirnov V A, Arbuzov A A, Shul'ga Y M, et al. Photoreduction of graphite oxide [J]. High Energy Chemistry, 2011, 45(1): 57-61.
- [38] Tian H, Li C, Mohammad M A, et al. Graphene earphones: entertainment for both humans and animals[J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 5883-5890.
- [39] Tao L Q, Tian H, Liu Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14579.
- [40] Cai J G, Lü C, Watanabe A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(5): 1671-1679.
- [41] Zhu L, Gao Y Y, Han B, et al. Laser fabrication of graphene-based electrothermal actuators enabling predictable deformation[J]. Optics Letters, 2019, 44 (6): 1363-1366.
- [42] Lin J, Peng Z W, Liu Y Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5714.
- [43] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, 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.
- [44] Huang Y H, Zeng L, Liu C G, et al. Laser direct writing of heteroatom (N and S)-doped graphene from a polybenzimidazole ink donor on polyethylene terephthalate polymer and glass substrates [J]. Small, 2018, 14(44): e1803143.
- [45] Guo L, Zhang Y L, Han D D, et al. Laser-mediated programmable N doping and simultaneous reduction of graphene oxides[J]. Advanced Optical Materials, 2014, 2(2): 120-125.
- [46] Duy L X, Peng Z W, Li Y L, et al. Laser-induced graphene fibers[J]. Carbon, 2018, 126: 472-479.
- [47] Zhang Z C, Song M M, Hao J X, et al. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: a new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates [J]. Carbon, 2018, 127: 287-296.
- [48] Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitão C, et al. Laser-induced graphene strain sensors produced by ultraviolet irradiation of polyimide [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(52): 1805271.
- [49] Ye R Q, Chyan Y, Zhang J B, et al. Laser-induced graphene formation on wood [J]. Advanced Materials, 2017, 29(37): 1702211.
- [50] Chyan Y, Ye R Q, Li Y L, et al. Laser-induced graphene by multiple lasing: toward electronics on cloth, paper, and food[J]. ACS Nano, 2018, 12(3): 2176-2183.
- [51] Gil-Villalba A, Meyer R, Giust R, et al. Single shot femtosecond laser nano-ablation of CVD monolayer graphene[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 14601.
- [52] Mortazavi S, Mollabashi M, Shah S I. Micropatterning of CVD single layer graphene using KrF laser irradiation [J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 94-97.
- [53] Yoo J H, In J B, Park J B, et al. Graphene folds by femtosecond laser ablation [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(23): 233124.
- [54] Kalita G, Qi L T, Namba Y, et al. Femtosecond laser induced micropatterning of graphene film [J]. Materials Letters, 2011, 65(11): 1569-1572.
- [55] Jung I, Dikin D, Park S, et al. Effect of water vapor on electrical properties of individual reduced graphene oxide sheets [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20264-20268.
- [56] Stanford M G, Yang K, Chyan Y, et al. Laser-induced graphene for flexible and embeddable gas sensors[J]. ACS Nano, 2019, 13(3): 3474-3482.
- [57] Zhu J X, Cho M, Li Y T, et al. Biomimetic turbinate-like artificial nose for hydrogen detection based on 3D porous laser-induced graphene [J]. ACS

- Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (27): 24386-24394.
- [58] Wu D Z, Peng Q Q, Wu S, et al. A simple graphene NH_3 gas sensor via laser direct writing [J]. Sensors, 2018, 18(12): 4405.
- [59] An J N, Le T S D, Huang Y, et al. All-graphene-based highly flexible noncontact electronic skin [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(51): 44593-44601.
- [60] Tian H, Shu Y, Wang X F, et al. A graphene-based resistive pressure sensor with record-high sensitivity in a wide pressure range [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8603.
- [61] Fenzl C, Nayak P, Hirsch T, et al. Laser-scribed graphene electrodes for aptamer-based biosensing [J]. ACS Sensors, 2017, 2(5): 616-620.
- [62] Cardoso A R, Marques A C, Santos L, et al. Molecularly-imprinted chloramphenicol sensor with laser-induced graphene electrodes [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 124/125: 167-175.
- [63] Hong Q, Yang L M, Ge L, et al. Direct-laser-writing of three-dimensional porous graphene frameworks on indium-tin oxide for sensitive electrochemical biosensing [J]. Analyst, 2018, 143 (14): 3327-3334.
- [64] Xu G Y, Jarjes Z A, Wang H W, et al. Detection of neurotransmitters by three-dimensional laser-scribed graphene grass electrodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 42136-42145.
- [65] Xu G Y, Jarjes Z A, Desprez V, et al. Sensitive, selective, disposable electrochemical dopamine sensor based on PEDOT-modified laser scribed graphene [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 107: 184-191.
- [66] Lin S Y, Feng W D, Miao X F, et al. A flexible and highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on DVD-laser scribed graphene substrate [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 110: 89-96.
- [67] Xuan X, Kim J Y, Hui X, et al. A highly stretchable and conductive 3D porous graphene metal nanocomposite based electrochemical-physiological hybrid biosensor [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 120: 160-167.
- [68] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes [J]. Science, 2012, 335 (6067): 442-444.
- [69] Cheng H H, Liu J, Zhao Y, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots [J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2013, 52 (40): 10482-10486.
- [70] Jiang H B, Liu Y, Liu J, et al. Moisture-responsive graphene actuators prepared by two-beam laser interference of graphene oxide paper [J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 464.
- [71] Han B, Zhang Y L, Chen Q D, et al. Carbon-based photothermal actuators [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(40): 1802235.
- [72] Kim J, Jeon J H, Kim H J, et al. Durable and water-floatable ionic polymer actuator with hydrophobic and asymmetrically laser-scribed reduced graphene oxide paper electrodes [J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2986-2997.
- [73] Ling Y, Pang W B, Li X P, et al. Laser-induced graphene for electrothermally controlled, mechanically guided, 3D assembly and human-soft actuators interaction [J]. Advanced Materials, 2020, 32(17): 1908475.

Recent Progress in Laser-Processed Graphene for Sensors and Actuators

Liu Yuqing¹, Zhang Jiarui², Han Dongdong², Sun Hongbo^{1*}

¹ State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract

Significance Graphene is a two-dimensional carbon crystal with a single atomic layer, which was first discovered using the “Scotch tape method” in 2004. Compared with other carbon materials, graphene has shown unique physical and chemical properties, such as high carrier mobility ($150000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), high thermal conductivity, high Young's modulus, optical transmittance, flexibility, and biocompatibility. Because of these properties, graphene has

become a common material in electronic, energy storage, optical, micromachining, and biological devices.

The unique physical and chemical properties of graphene have stimulated the rapid development of graphene preparation technology. Researchers have developed a mature system of graphene preparation methods, such as mechanical/chemical exfoliation of graphite, silicon carbide epitaxial growth method, and chemical vapor deposition (CVD). According to the different applications of graphene, there are various advantages and disadvantages of different preparation methods. The mechanically exfoliated graphene has a better crystal structure, but lower preparation efficiency; the CVD method is effective to prepare high-quality graphene, but transferring graphene from metal catalytic substrates to target substrates is necessary for electronic devices; reduced graphene oxide (RGO) can be prepared in batch, but there exist several defects. The different properties of graphene are determined by the different preparation methods so that the application fields are not the same. No matter what device it is applied to, the processing of graphene is the primary technical problem to be solved. Thus, the device-based processing of graphene is a critical challenge for its practical applications.

Laser processing technology has numerous advantages such as fast processing speed, controllable processing procedure, unaffected by harsh reaction conditions, high precision and flexibility, friendly environment, and large-scale preparation. Therefore, it has become a simple and effective method for the preparation, modification, and device processing of graphene materials. Using laser processing technology, we can not only control the heteroatom species and concentration of graphene but can also induce its carbonization on polymeric substrates. In addition, the ability to pattern and structure without a mask also facilitates the development of graphene devices. Laser processing of graphene has been commonly used in optoelectronic devices, energy storage components, sensors, microelectronics, and other fields.

Recently, significant progress has been made in the development of laser-processed graphene-based sensors and actuators. As a two-dimensional material, each carbon atom of graphene is a surface atom, making it a unique sensitive material. Laser processing technology can not only achieve the patterning of graphene but can also effectively control its surface structure and heteroatom content, which is an effective means for preparing graphene-based sensors. In terms of actuators, graphene is sensitive to the stimulation of optical, electrical, and chemical fields because of its unique optical, electrical, and mechanical properties. Therefore, the actuators based on laser-processed graphene have been successfully developed and can be driven and controlled by a variety of physical and chemical fields.

In this paper, we reviewed the recent progress of laser-processed graphene and graphene derivatives, for example, graphene oxide (GO), for developing sensors and actuators. The topic is significant because laser processing of graphene and its derivatives hold great potential for developing carbon-based micro-electromechanical system (MEMS) sensors and actuators that are important for future smart devices.

Progress Recently, laser processing technologies have promoted the rapid progress of graphene-based devices, especially sensors and actuators. First, laser processing enables the preparation, modification, patterning, and structuring of graphene, revealing the great potential for manufacturing graphene-based electronic devices. Subsequently, typical laser processing strategies for graphene preparation, including laser reduction of GOs, laser-induced graphene (LIG), and laser-processed CVD graphene have been reviewed.

Second, using laser-processed graphene, sensors capable of detecting stress, pressure, chemicals, and biomolecules have been successfully developed. When developing graphene-based sensors, laser-processed graphene can act as electrode, semiconductor, dielectric, and host material. Laser processing facilitates device fabrication because it permits flexible and mask-free patterning, hierarchical structuring, and heteroatom doping. As a typical work, Ren's research group developed an epidermal electronic skin based on laser-scribed graphene that can be used as a strain sensor. The patterned epidermal electronic skin can be used to detect the finger bending motion and pulse. In addition, human breath can also be detected when the sensor is attached to masks and throats (Fig. 6).

Third, graphene and its derivatives are sensitive to external stimuli, and thus can be employed to develop actuators. By full utilizing the moisture responsiveness of GO, the photothermal property, and conductivity of graphene, stimuli-responsive actuators that can dynamically deform in response to external stimuli have been reported. Ma *et al.* reported a laser-reduced RGO/GO bilayer humidity actuator that exhibits a fast response to humidity (Fig. 7). Wang *et al.* developed a light-driven actuator based on the Marangoni effect using patterned LIG tape. The actuator can achieve translation and rotation motion under photothermal actuation, providing a broad prospect for the development of light-driven microrobots (Fig. 8).

Conclusions and Prospects Graphene is promising for developing novel electronic devices; however, the lack of graphene-processing technologies compatible with the device manufacturing techniques may limit its progress. Laser processing of graphene has become a solution to address this limitation. Within the past decade, rapid progress has been made in the laser preparation of graphene, and the resultant sensors and actuators have revealed great potential for developing carbon-based MEMS devices. However, challenges in the preparation of high-quality graphene (or GO) and low laser processing efficiency still exist. The situation will soon improve because graphene preparation methods and laser processing systems have developed rapidly in recent years. Laser-processed graphene is expected to find practical applications in the near future, especially for developing smart carbon-based devices and flexible e-skins.

Key words laser technique; graphene; graphene oxide; sensor; actuator

OCIS codes 140.3460; 140.3470; 130.6010; 350.3390