

飞秒激光加工低维纳米材料及应用

田梦瑶¹, 左佩¹, 梁密生¹, 许晨阳¹, 原永玖¹, 张学强¹, 闫剑锋^{2,3}, 李欣^{1*}

¹北京理工大学机械与车辆学院激光微纳制造实验室, 北京 100081;

²清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084;

³清华大学先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084

摘要 飞秒激光具有脉宽超短、瞬时功率密度超高、非线性加工的特点,对低维纳米材料的制备和加工有着独特的优势,且具有广泛的材料适应性,能够方便快捷地针对需要精确靶向定位和图案化加工的纳米材料做出加工策略。本文综述了飞秒激光对低维纳米材料的制备加工和改性的研究现状,介绍了时空整形飞秒脉冲激光方法下制备的功能量子点、纳米线、二维薄膜材料,和这些材料在化学催化、生物化学检测、生物相容性及电子器件等领域的应用,分析讨论了激光液相烧蚀制备纳米材料和集成化器件加工当前所面临的挑战和今后的研究重点。

关键词 激光技术; 飞秒激光; 纳米材料; 低维; 液相烧蚀; 微纳制造

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0202004

1 引言

随着纳米制造的高速发展和其表征手段的不断进步,超薄的二维纳米材料因具有特殊的尺寸效应和原子结构而引起了人们的广泛关注^[1]。低维纳米材料的量子限域效应、多样化的结构和结晶态,使其有较大的发展潜力。2004年石墨烯的成功剥离标志着新型纳米材料的诞生^[2-3],同时也开启了石墨烯和类石墨烯二维层状纳米材料^[4]的研究高潮,这是材料领域新型化发展的一个重要里程碑。过渡族金属卤化物就是其中非常有名的一种类石墨烯纳米材料,不同于石墨烯禁带宽度为零,过渡族金属卤化物是一种由一层过渡金属原子和两层卤族原子组成的三明治结构,是禁带可调的半导体材料,同时拥有半导体态和半金属态,且其物理化学性质有着很强的厚度依赖性^[5]。比如,二硫化钼(MoS₂)材料的二维单层和体相的禁带结构和带隙宽度不同,因为不同态下的化学活性或荧光特性有着较大的区别,应用领域较宽,且其矿石原料辉钼矿储量丰富、成本低廉,可有效缓解能源紧缺的全球化问题。这样的纳米材料独特的晶格结构和电子分布赋予了它良好的

机械性能、丰富的活性边缘、较好的性质稳定能力,近些年广泛应用于机械摩擦、化学催化^[6]、生物传感^[7]、能源转换^[8]等领域。并且随着微电子器件制造的发展和摩尔定律瓶颈的出现,石墨烯及 MoS₂在微电子器件^[9]领域也逐渐表现出优异的性能,被视作一种可以替代半导体硅的新型材料。

除了石墨烯和类石墨烯二维材料外,二氧化钛(TiO₂)也是一种广为研究的过渡族金属氧化物纳米材料,它无毒,拥有较好的不透明度和耐受性,经常用于涂层、着色或是一些光电化学领域。而1972年发表在*Nature*上的一篇文章为这种材料揭开了一个新的领域——催化,Fujishima等^[10]首次报道了TiO₂作为电极可以实现光电催化分解水产氢的内容,于是TiO₂逐渐成为了半导体光催化领域的一大热点材料。并且由于其矿石资源储量丰富且成本低,TiO₂在水裂解产氢、污染物降解清洁、太阳能电池等领域得到广泛关注,以期能够在能源和环境问题紧张的时代挖掘出潜力和应用价值^[11-14]。其中尺寸、形貌、晶型都会对TiO₂纳米材料的光电催化性能产生明显的影响,因此一些零维纳米粒子、一维纳米条带或纳米棒、二维纳米片、三维多孔结构等多

收稿日期: 2020-09-02; 修回日期: 2020-10-21; 录用日期: 2020-11-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)、优秀青年科学基金(51922005)、国家自然科学基金(51775047)

*E-mail: lixin02@bit.edu.cn

尺度结构^[14-16]都在被不断地研究和突破。

一维纳米材料包括纳米线、纳米管、纳米棒等在一个维度上处于纳米尺度的材料。超小的结构尺寸和随之产生的量子限域效应等使其在光学、电子学、等离子体、磁学及热力学等领域拥有独特的性质^[17],因而在纳米电子、纳米光学、生物化学传感、能源器件等领域有着广阔的应用前景^[18]。目前针对一维纳米线,主流的制备方法可以分为两大类,气相合成法和液相合成法。气相合成法是一种气化反应物通过磁控溅射、激光烧蚀、化学反应等物理化学过程沉积到基底上的方法,并且可以通过控制基底温度、加热温度、反应物含量、气体流速等参数来调控纳米线的尺寸形貌。液相合成法则包括了模板法、溶剂热法、种子介导法及多元醇法,通过控制模板种类、反应温度、反应时间、还原剂种类等因素来调控其尺寸形貌^[19-22]。气相合成法耗材少、成本低、纳米线结晶度高,但通常需要较高的生长温度和较长的生长时间,并且伴随着易燃、易爆或有毒的反应尾气;液相合成法的制备条件相对温和,对设备要求较低,但合成步骤较多,并且会产生大量的化学废液。这两大类方法均存在着制备工艺复杂、形貌控制不易、不具备位点特异性、废物量大的不足。

零维纳米材料包括原子簇、纳米粒子等在一个维度均处于纳米尺度的材料。随着尺寸的减小,纳米材料会产生表面效应、量子限域效应及介边效应等^[23],随之带来的巨大比表面积会使其拥有更高的表面活性,在化学催化、能源、生物医药等领域都有着巨大的潜力。目前的制备方法有水热法、等离子体前体分解法、电化学刻蚀法及液相剥离法等^[24-26]。这些方法各有利弊,如水热法容易合成先进纳米材料的复合异质结构却需要高温环境,液相剥离法具有较高的纳米粒子产率却需要较长的剥离时间并引入了有毒的试剂,这些方法或是需要苛刻的实验条件或是会涉及较为复杂的化学反应过程。

二维纳米材料包括纳米片等在一个维度处于纳米尺度的层状材料,其主流制备方法可以分为两大类:化学方法,包括化学热法诱导^[27]、电化学还原^[28]、化学气相沉积^[29]、光化学还原^[30]等;物理方法,包括等离子体处理^[31]、物理气相沉积、电子束光刻及激光加工^[32]等。化学方法的合成效率普遍较高,但容易引进其他化学物质,不环保;而物理方法则普遍存在加工条件/工艺复杂、设计成本高的问题。

激光加工方法是一种灵活可控、加工环境相对宽松不需要高温高压、材料普适性好、不需要引入多

步骤化学反应过程和有毒有害试剂、环境友好且可满足柔性化制造要求的方法,和上述的纳米材料合成方法相比,还具有位点差异性可控、图案可设计、三维可加工能力,因而常被用来制备多样化、多尺度、高精度的功能性纳米材料。

相对于传统连续激光,飞秒激光具有脉宽超短(10^{-15} s)、瞬时功率密度极高(10^{22} W/cm²)、加工热效应小^[33-35]、可以精确靶向辐照定位^[36]等特点,既可以解决化学物质的引入问题又可避免热弛豫影响,能够加工更精细的结构并进行更精确灵活的调控,可以原位观测加工过程中物质在原子和电子尺度上的超快运动过程^[37-39],因此被认为是微纳制造领域强有力的制造新方法^[40]。由于激光脉宽超短(10^{-15} s),远小于被加工材料电子-声子弛豫时间($10^{-10} \sim 10^{-12}$ s),即电子吸收光子能量的过程在晶格升温之前就已完成,并且在加工过程中电子和晶格的非平衡态会抑制热扩散,因而可以实现“非热加工”,极小化传统加工过程中热效应引发的重铸、热损伤等问题。极高的峰值功率密度会诱发光子能量的非线性吸收,产生明显的阈值效应,并赋予几乎所有材料(金属、半导体、电介质等)的加工能力及透明材料内部的加工能力,并且为加工超越衍射极限尺寸结构提供了可能。因而相比皮秒(10^{-12} s)和纳秒(10^{-9} s)激光,飞秒激光的加工精度更高、热影响区更小、结构边缘更清晰^[41],可以用来加工能源存储的微型超级电容器^[42]、制备材料光学微透镜^[43]等。由于对加工材料的普适性,飞秒激光在生物医疗^[44]、微电子器件加工^[45]、传感检测^[46]、化学催化^[47]等多个发展迅猛的领域得到关注并应用,使其成为低维纳米材料的量子点制备和性质调控的理想工具之一。

过去十几年,激光调控低维纳米材料的机制主要还是被解释为热活化过程^[48],而飞秒激光的非热和非线性效应对材料的影响也仍在探索和挖掘。本文综述了该方法对多种形式低维纳米材料的加工调控的研究进展及广泛的应用领域,从不同方法和调控机理的总结中解读其尚存的挑战并进行相应的展望。

2 飞秒激光加工低维纳米材料

2.1 飞秒激光加工零维量子点

由于衍射极限,激光加工材料时的精度往往会受到一些限制,为了突破光学衍射极限,研究人员们采取了很多方法,从材料、光场到多工艺配合加工,

开拓出双光子聚合、近场加工、激光辅助化学刻蚀、紫外光刻等方法^[49]。工艺复合带来更为复杂的操作步骤和对加工材料的双重甚至多重要求,加工普适性会有所降低^[50],因而简单普适的方法仍是低维纳米材料加工制备的挑战之一。随着 Patil 等^[51]用纳秒激光在液体环境中烧蚀铁的块体靶材的工作被报道,纳米材料制备新方法——激光液相烧蚀(LAL)应运而生。飞秒激光在液相环境中对纳米材料的局域热力学限制比在真空或高压环境下更为极端^[52],加工便捷且无其他有机/无机物引入,飞秒激光液相烧蚀制备纳米材料的方法被广泛研究。

激光液相烧蚀具有绿色清洁^[53]、材料普适^[54]、环境温和^[55]、灵活可调^[56]的特点,能够加工制备出特征尺寸远小于激光波长的零维量子点。利用飞秒激光聚焦产生的等离子体羽流在液相环境中扩展受限的特点,飞秒激光液相烧蚀可以诱导材料局域热力学特性发生变化,形成局部高温高压的极端环境,促使具有极限尺寸的量子点形成并分散^[52]。通过调节激光的能量密度、聚焦位置、脉冲整形参数,可以进一步细化控制加工过程。时域整形的飞秒激光脉冲的各个子脉冲间延迟小于电子-晶格能量耦合的特征时间,因而有助于控制光子-电子-声子间的相互作用^[57],从而调控动态电子影响材料后续的相变过程,提高加工效率、可控性并改善质量。目前激光液相烧蚀的主要途径是液相加工块体靶材、材料前驱液或纳米片分散液,可以制备出多种类、多维度,甚至是多形貌复合的功能性量子点^[58]。

激光烧蚀块体靶材是一个等离子体产生、扩散和冷凝的热力学过程,其中激光的能量密度和聚焦位置等都会对这一过程产生影响。Sylvestre 等^[59]介绍了一种用飞秒激光在去离子水中烧蚀 Au 固体靶材以制备 Au 纳米颗粒的方法。研究发现影响 Au 纳米粒子的粒径分布的一个重要因素就是激光辐照焦点的位置,在目标位置稍微偏后一点进行辐照聚焦可以获得最强烈的等离子体。高能量密度的情况下,等离子体产生并吸收激光能量,诱导空化气泡的破裂,进而促使靶材发生烧蚀,得到 3~60 nm 的 Au 纳米颗粒的粒径分布范围。低能量密度的情况下进行离焦加工时,可以避免等离子体烧蚀的发生,使激光能够直接辐照 Au 靶材表面,得到粒径为 5~20 nm 的 Au 量子点。由此可见,调控飞秒激光的能量密度和聚焦位置等参数会对零维量子点的粒径和分布产生明显的影响。

Tan 等^[60]通过改变液相烧蚀的液体环境,在不

同的溶液中用飞秒激光烧蚀锆块体靶材,得到了不同晶向的氧化锆纳米晶。发现在氨水中加工可得非稳态的立方氧化锆纳米晶体,而在水中加工则可得四方(非稳态)和单斜纳米晶氧化锆,并且由于热效应小,飞秒激光制备的氧化锆纳米颗粒平均尺寸比纳秒激光制备的更小。分析称非稳态氧化锆的生成源于脉冲激光液相烧蚀(FLAL)是一个高度非平衡态的过程,飞秒激光辐照靶材诱导产生等离子体羽流,等离子体羽流快速绝热膨胀,受液相环境的限制,内部形成高温、高压和超高冷却速率的极端热力学状态。在这些极端环境中,等离子体羽流碎片与液相溶液发生碰撞和反应,并在液体的快速冷却下发生淬灭,使非稳态相的氧化锆得以生成并保存。不同晶向则是因为在酸碱度不同的液相环境中飞秒激光烧蚀提供的氧空位浓度不同,pH 越高,氧空位浓度越高,则氧化锆立方纳米晶越能够稳定存在。

除了金属和金属氧化物纳米颗粒外,飞秒激光液相烧蚀二维材料制备小尺寸功能性零维量子点也备受关注,本课题组 Li 等^[61]利用时域整形的飞秒激光液相烧蚀 MoS₂ 靶材,成功制备出高纯度、均匀分散、结晶度高,粒径为 1~5 nm,平均粒径为 2.6 nm 的单层 MoS₂ 量子点。如图 1 所示,将传统单脉冲转换成双子脉冲序列,有效调控被烧蚀材料的瞬时自由电子密度和瞬时物理化学特性,使加工机制由热相变熔化和蒸发转变为非热相变库伦排斥。在第一个子脉冲作用下体相 MoS₂ 发生一级光剥离,被电离的电子和空穴复合过程会从 2 ps 持续到 100 ps,两个子脉冲作用的时间间隔(10 ps)小于 MoS₂ 表面被电离的电子和空穴复合时间,因而会产生二级光剥离,电离增强,进而正电荷积聚增强了库伦排斥,制得尺寸更小更均匀的量子点。离心前 MoS₂ 量子点的平均横向尺寸可达 21.7 nm,粒径为 1~10 nm 的比例超过了 50%,产率(质量分数)为 36.73%,加工效率为 6.92 μg/min,是飞秒激光单脉冲制备 MoS₂ 纳米材料加工效率的 2.1 倍。因此可以通过改变脉冲能量和子脉冲间延时来有效调控飞秒激光液相烧蚀制备的量子点粒径、分布及产率。

激光液相烧蚀材料前驱液是一种灵活调控前驱液化学反应生成不同产物并观察化学反应中间产物状态的理想方法。2001 年,Levis^[62]利用闭环最优控制整形后的飞秒激光强场脉冲辐照有机物分子,动态地将许多激发态 Stark 转变为共振,选择性地诱导化学键的断裂和重新排布,实现化学反应解离和反应通道按照指定方向发生,实现了强场激光脉

冲激发下随时间变化的电场和有机物前驱分子动力学之间的协作,可控地改变了化学反应产物的合成与排布,如图 2 所示。由于激光的相干性好、能量密

度高,可以为化学反应提供强场环境甚至可以定点辐照,因此激光液相烧蚀成为诱导和调控光化学反应和制备纳米材料的一大研究方法。

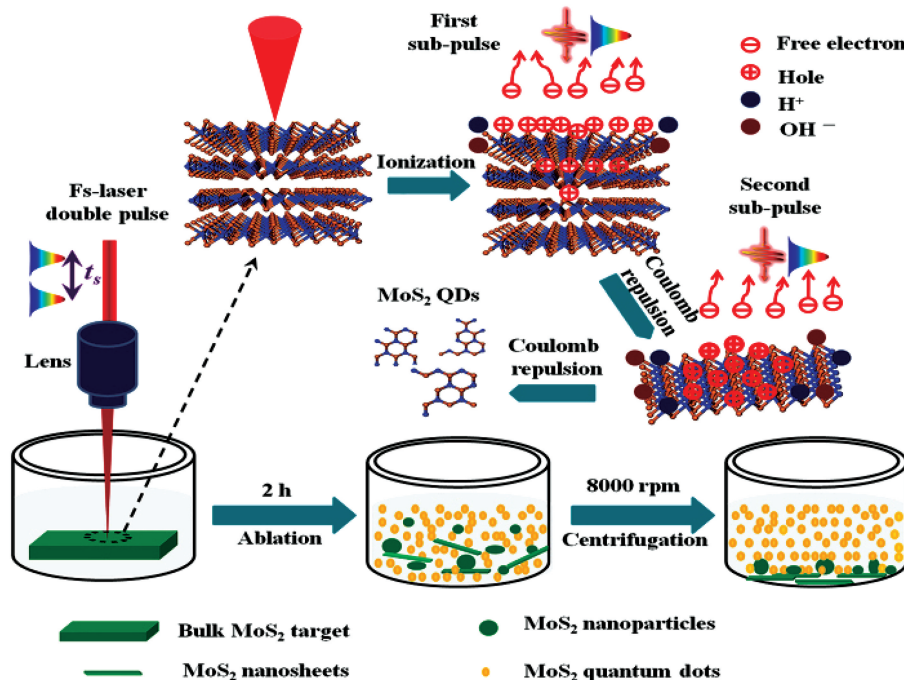


图 1 时域整形飞秒激光双子脉冲烧蚀水环境中块体 MoS₂ 靶材的过程示意图^[61]

Fig. 1 Schematic of temporally shaped femtosecond laser two sub-pulses ablating bulk MoS₂ targets in water^[61]

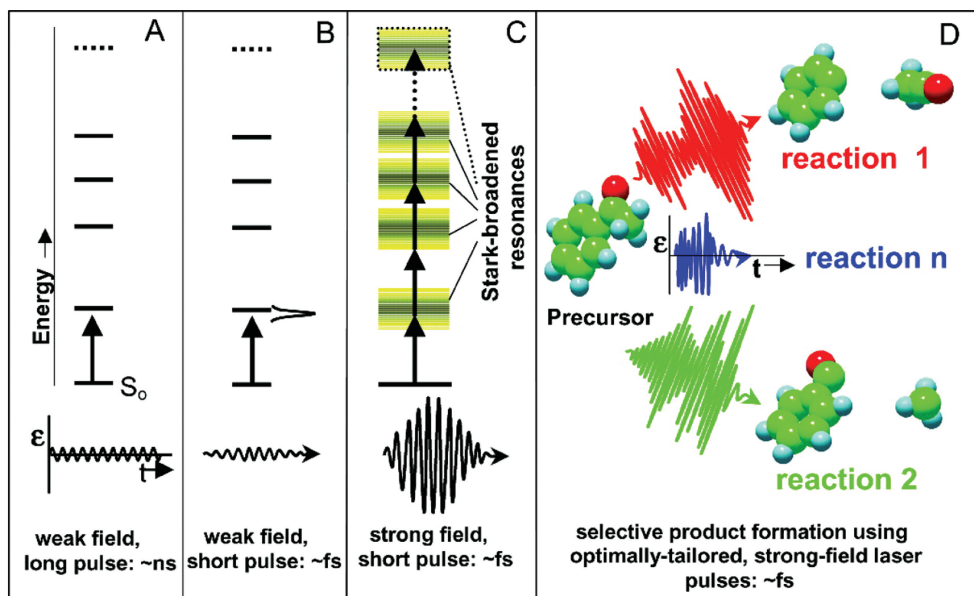
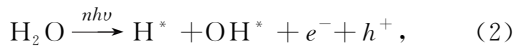


图 2 前驱体材料作用的不同机制和选择性诱导化学反应路径示意图^[62]。(a)辐射与相关分子能级发生共振时,分子才会对激光有响应;(b)弱场、短脉冲持续时间有助于克服共振约束;(c)分子振动能级和多光子激发产生足够的动态功率展宽;(d)最佳剪裁可以用来引导分子动力学选择反应通道

Fig. 2 Diagram of different mechanisms of precursor materials and selective induced chemical reaction paths^[62]. (a) When the resonance occurs between the radiation and the related molecular level, molecular can response to laser; (b) constraints of resonance can be overcome in weak field and short pulse duration; (c) molecular vibrational energy level and multiphoton excitation produce enough dynamic power broadening; (d) best clipping can be used to guide the molecular dynamics to choose reaction channels

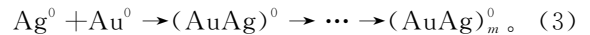
Nakamura 等^[63]用飞秒激光脉冲聚焦烧蚀六氯铂酸六水合物溶液,相互作用产生的超高压环境和高密度直接诱导六氯铂酸分子发生非平衡反应进行解离,成功制备了大量高分散性的铂纳米粒子,平均粒径可达 3 nm。不仅适用于单一的水溶液,这种方法也适用于混合溶液,可以诱导生成混合元素纳米粒子。调整溶液的浓度,纳米粒子的产率会随之变化,经实验探索,产率高的小纳米颗粒溶液的最佳合成条件是质量分数 0.1%。这再次验证了飞秒激光对前驱体溶液进行高强度辐照合成纳米粒子是一种操作简便、重现性良好的合成方法,可以直接制备指定尺寸的半导体和合金混合晶体产物。

而后 Herhani 等^[64]介绍了一种飞秒激光辐照复合金属离子溶液制备合金纳米粒子的方法,并说明超快脉冲激光光化学还原是合成的内在机制,高强度的超快激光通过多光子电离水和双光子电离己烷分子得到电子和氢自由基,化学式为



式中: R 为 $CH_3(CH_2)_4-$, RCH_3 为己烷分子, RCH_3^* 为己烷最低激发态, RCH_3^+ 为自由基阳离子; RCH_2^{\cdot} 和 H^{\cdot} 为自由基; n 为多光子电离系数; h 为普朗克常量; ν 为光子频率; h^{+} 为空穴。电子 e^{-}

或氢自由基 H^{\cdot} 被还原为金属原子 Ag^0 和 Au^0 , 在飞秒激光诱导下发生碰撞和合金化,产生 Ag-Au 合金纳米粒子。



激光强场辐照诱导光化学反应制备纳米粒子的诱导机制可大致分为光热分解和光致还原两种。上述过程即为光热分解过程,前驱体溶液中的有效分子在激光辐照产生的瞬态高温高压环境下分解并产生原子,原子聚集成团簇,成核生长为纳米粒子。而光致还原则多发生于短波长、超宽脉宽或低通量激光烧蚀过程中,用激光电离溶液产生的自由电子或活性分子进一步还原或氧化前驱体有效分子,进而产生原子或团簇。Li 等^[47]提出一种基于飞秒激光脉冲时域整形烧蚀前驱溶液四硫代钼酸铵制备无定型 MoS_2 纳米粒子的加工新方法。该方法通过调控脉冲序列延时控制化学反应路径,调整光热诱导和光诱导在反应中的占比,进而控制生成物的成分和比例。利用飞秒激光超快高强场的特点加工无定型二硫化钼($a-MoS_2$)的过程如图 3 所示,利用时域整形脉冲序列,能有效调控生成的纳米粒子的形貌、粒径尺寸和分散性,并影响其反应过程中的电子转移,调控催化活性结构的比例;通过调控能量密度,控制光化学反应中的主导机制,进而控制生成物成分和元素比,制得了功能性的粒径为 5~20 nm 的无定型硫化钼。

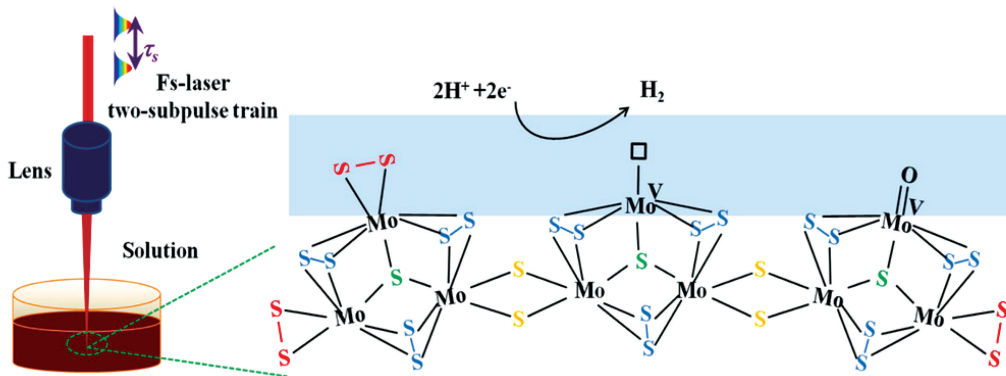


图 3 $a-MoS_x$ 的合成方法、结构和催化活性位点原理图^[47]

Fig. 3 Schematic of preparation process, structure of $a-MoS_x$, and catalytic active sites^[47]

2.2 飞秒激光加工一维纳米结构

随着器件发展的小型化、功能化及集成化,结构纳米化、图案微细化成为功能性器件的优化必需手段,而目前器件加工商业化使用的主要方法是真空金属沉积法和光刻工艺。虽然这些方法满足了器件的高分辨率和图案化的需求,但加工环境要求高且昂贵,工艺步骤复杂且有引入有毒化学品的可能,掩

模板的使用也使设计成本加倍,一旦被制造出来就难以再改变设计方式。因而研究人员近年也一直在探索其可能的替代方法,溶液沉积金属纳米粒子(NPs)就是其中较有希望的方法之一。该方法通过喷墨打印等办法先将纳米粒子打印出设计的图案,继而通过低温烧结工艺将溶液沉积得到金属纳米粒子,并将其转化为连续的金属膜或目标纳米结构。

受限于喷嘴尺寸,喷墨打印的分辨率限制在几十微米内,作为替代的选择性连续激光烧结方法产生的热扩散区域和光衍射极限影响又比较大,加工分辨率也基本限制在几微米,突破不了亚微米尺度^[65]。飞秒激光具有加工分辨率高、精度高、热影响区小的特点,在和材料相互作用的过程中具有显著的非线性效应,当被加工材料的禁带宽度大于光子能量时,光吸收过程以非线性吸收的双光子或多光子电离过程为主,因而加工结果能够突破光学衍射极限,获得尺寸小于激光波长的功能性纳米结构或微细图案。

Son 等^[65]由此提出了一种数字化、适应低温环

境、高分辨率的飞秒激光原位烧结直接制版制备纳米级电子器件的方法,该方法无需真空条件或掩模的制造工艺,如图 4 所示。该方法直接将飞秒激光作为局部热源,原位选择性熔化金属纳米粒子,再通过有机溶剂将剩下未熔化和未经过激光处理的 Ag NPs 冲洗掉,制得具有高电导率的金属纳米线和微尺度图案化的金属电极。这种方法结合了飞秒激光超短脉宽引起的材料强烈吸收、非线性非平衡加工导致的热扩散少的特点和金属纳米粒子熔化温度减小、导热减弱、场效应增强的特点,可以灵活控制地完成金属纳米线的制备。

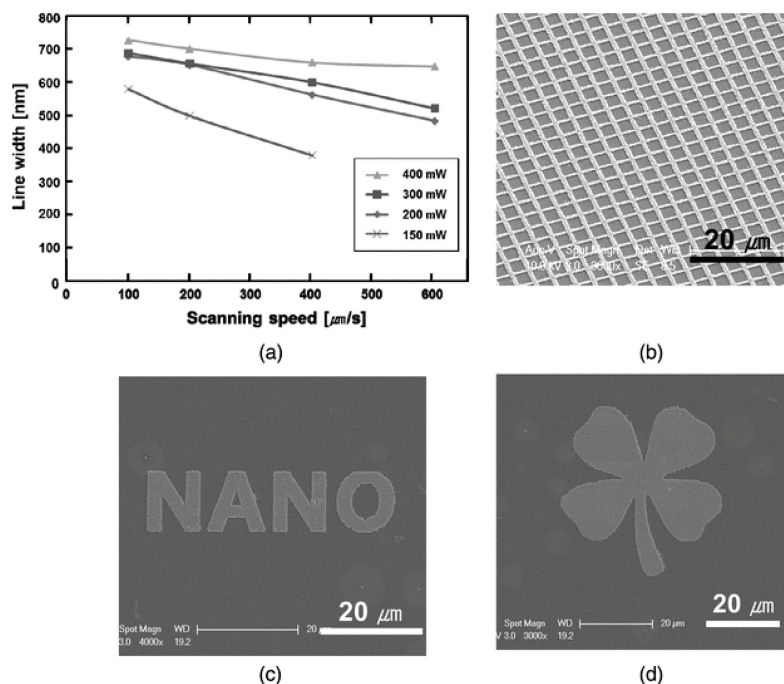


图 4 制备的 Ag 纳米线和多种图案^[65]。(a)不同能量下线宽和扫描速度的关系;(b)网格图案;(c)单词“NANO”;(d)四叶草图案

Fig. 4 Prepared Ag nanowires and varies of patterns^[65]. (a) Relationship between line width and scanning speed at different laser powers; (b) mesh pattern; (c) letter 'NANO'; (d) clover pattern

Zhao 等^[66]则基于增材制造的思想,提出了一种利用飞秒激光直写(FsLDW)银离子溶液柔性制备高电导率透明电极的方法,该方法通过飞秒激光诱导银离子多光子吸收发生光还原反应或诱导银纳米粒子进行光动力学组装,制备出图案化的宽度为 400~900 nm 的银网格结构。与金属蒸镀和光刻相结合的其他替代方法相比,飞秒激光直写诱导合成纳米线的方法在设计的灵活性和基底的适应性等方面都十分具有优势。

然而仅依靠飞秒激光自身的非线性光吸收这一特点来进行超衍射极限的纳米线加工仍然是不够的,主要会受纳米线材料种类的限制,且这些方法多

使用增材制造的方法。因堆积颗粒间的孔隙及杂质等,得到的纳米线的电导率普遍较低,所以研究人员转而探索基于光场整形的方法进行一维纳米线的加工。本课题组 Wang 等^[67]提出了一种基于空间光整形光束的高精度一维纳米线的加工方法。结合了光场整形减材、飞秒激光非线性加工及材料自身的优异传热特性,该方法获得了尺寸远小于激光波长的纳米线结构,并且大幅提高了电导率。如图 5 所示,通过加载阶梯相位 $0 \sim \Phi$ 、调控相对相位的大小来获得相对强度可调的双光点光束,入射的高斯分布的激光逐渐转变为两边强度相等、中间光强几乎为 0 的双光点。扫描加工可以获得任意长度的纳米

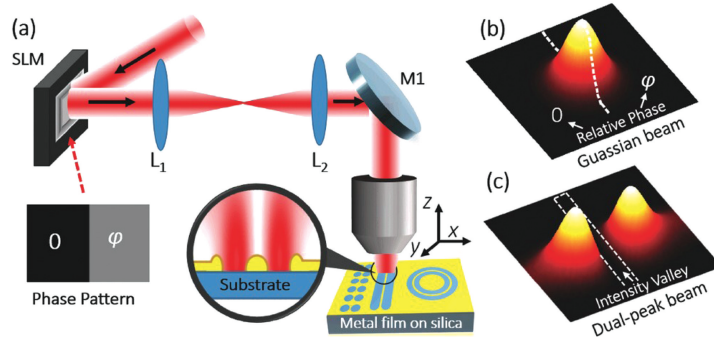


图 5 在金膜表面加工获得的突破加工极限的纳米线结构示意图^[67]。(a)空间光加工装置;(b)原始高斯光场分布;(c)整形后的光场分布

Fig. 5 Schematic of nanowire structure breaking through processing limit on Au film surface^[67]. (a) Spatial optical processing setup; (b) original Gaussian optical field distribution; (c) optical field distribution after shaping

线结构,最小纳米线宽度可达 56 nm(约为激光波长的 1/13)。

一维纳米结构如纳米线/纳米管因在光学、机械、电学等方面具有优越的性能,同样也在功能性二维或三维微纳米器件制造领域得到广泛关注,是一

种很有前途的复合聚合物的填料。然而要在任意三维空间精确装配具有一定浓度并且均匀分散的纳米管并使其适当排列仍具挑战,这对制造方法提出了较为严格的要求。Xiong 等^[68]提出了一种硫醇嫁接的思路,如图 6 所示,开发了一种适用于飞秒激光

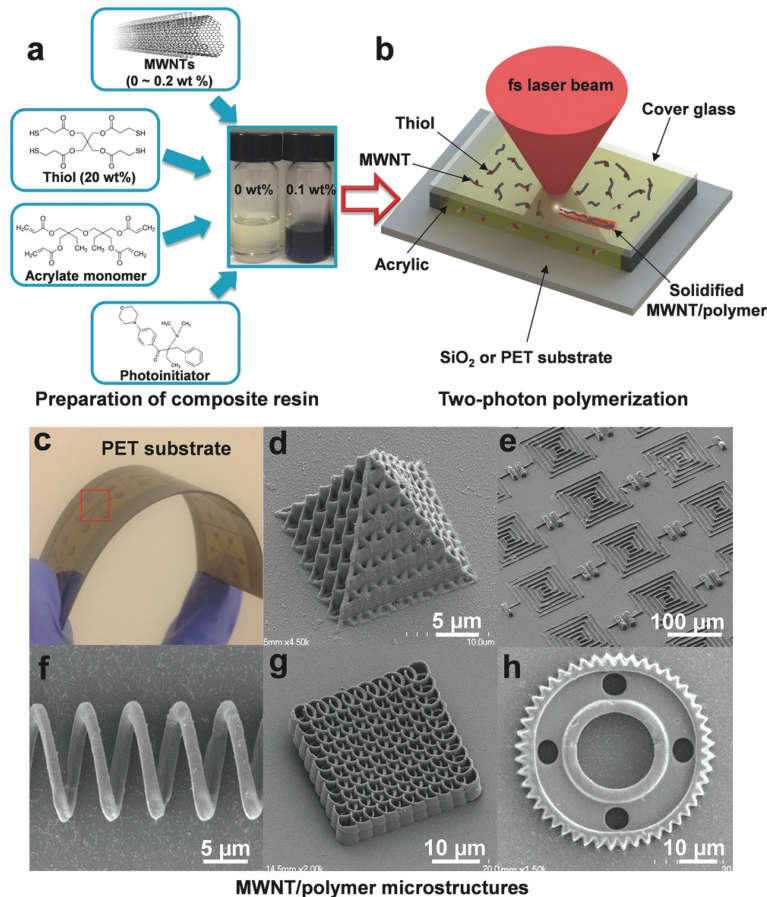


图 6 基于 MTA 复合树脂的双光子聚合三维微纳结构^[68]。(a)MTA 复合树脂的制备示意图;(b)双光子聚合实验装置;(c)用来图案化 Au 电极的 PET 基底;(d)~(h)双光子聚合加工的三维微结构

Fig. 6 3D micro/nano structure based on MTA composite resins obtained by two-photon polymerization (TPP) lithography^[68]. (a) Schematic of preparation of MTA composite resins; (b) TPP experimental setup; (c) PET substrate for patterning Au electrodes; (d)–(h) 3D microstructures processed by TPP

双光子聚合的多壁碳纳米管-巯基-丙烯酸酯 (MTA) 复合树脂, 显著提高了多壁碳纳米管 (MWNTs) 的质量分数 (高达 0.2%) 和分散性, 成功制备了二维电容/电阻和三维可设计的复杂结构, 优化了机械性能和导电性。

2.3 飞秒激光加工二维材料薄膜

二维材料薄膜因具有优异的机械性能、电学性能、光学性能及丰富的活性位点而在微纳加工、能源存储、微电子器件、生物医药等领域备受重视。相较于喷墨打印、电子束刻蚀、等离子体轰击等方法, 激光加工方法具有材料适应性广、无掩模板、工艺过程简单、加工灵活可控的优势; 相较于化学水热法、电化学插层等方法, 激光加工方法具有选区加工和无化学污染的特点; 相较于聚焦离子束刻蚀 (FIB)、光刻等方法, 激光加工具有加工环境条件宽松和设计成本低廉的优点。但传统激光的热扩散较为严重, 对二维薄膜的精细化加工略显吃力, 而飞秒激光脉冲可以有效规避热效应, 精确靶向聚焦定位, 能够较为精细地选择性结构化二维薄膜。

根据阈值效应, 在飞秒激光能量密度低于被加工材料的烧蚀阈值时, 辐照激光可以诱导二维材料表面原子间化学键发生断裂或官能团发生解离, 使得材料表面发生一些物理或化学性质的变化, 即表面改性。当能量密度在损伤阈值附近时, 单一调控飞秒脉冲激光的能量能够改变部分薄膜材料的晶型和晶粒大小^[69], 而要协同调控激光能量和脉冲数, 则可以同时控制材料发生大面积改性和结构性烧蚀。本课题组 Shi 等^[70] 提出了一种大面积快速加工制备功能性仿生石墨烯微结构“石墨烯花”阵列以实现超疏水表面制备的微纳加工方法。控制能量, 对氧化石墨烯滤膜进行飞秒激光辐照, 表面的含氧官能团如羟基、羧基会从 C 骨架解离, C—O 键断裂分离, 从而实现还原氧化石墨烯的制备; 同时控制脉冲数, 可以实现层状堆叠的氧化石墨烯薄膜破裂边缘逐层翻起, 形成直径为 15 μm 左右的月季花状微纳结构。如图 7 所示, 通过激光扫描模式, 可以实现大面积快速加工, 在 1 cm \times 1 cm 的单位方形上加工完“石墨烯花”阵列仅需约 7 min。

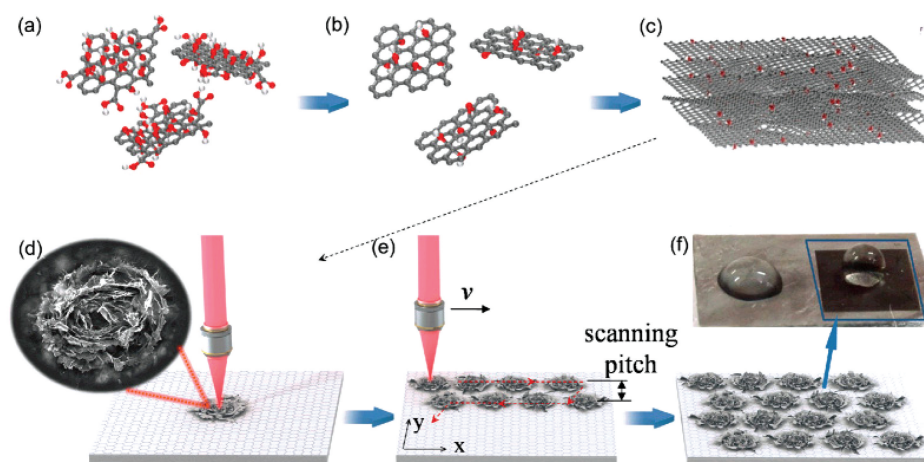


图 7 飞秒激光制备大面积“石墨烯花”微结构阵列并实现超疏水仿生表面的示意图^[70]。(a)原始氧化石墨烯纳米片;(b)还原氧化石墨烯纳米片;(c)还原后的石墨烯纳米片滤膜;(d)在单脉冲、1.1 J/cm² 通量下加工“石墨烯花”;(e)采用飞行打点模式加工“石墨烯花”阵列;(f)大面积均匀“石墨烯花”结构(右)和原始薄膜(左)的润湿性对比

Fig. 7 Schematic of large-area ‘graphene flower’ microarchitecture array obtained by femtosecond laser and realizing superhydrophobic bionic surface^[70]. (a) Original graphene oxide nanosheet; (b) reduced graphene oxide nanosheets; (c) graphene nanoflake filter membrane after reduction; (d) prepared ‘graphene flower’ at a single pulse and fluence of 1.1 J/cm²; (e) ‘graphene flower’ arrays obtained by flight dot pattern; (f) wettability comparison between large area uniform ‘graphene flower’ structure (right) and the original film (left)

二维薄膜的加工不仅体现在平面结构, 一些功能性的三维图案化结构也有利于器件互联, 因石墨烯的延展性和支撑性好, 在一些非平面的结构化基底上也可以沉积成膜。Liu 等^[71] 提出了一种飞秒激光直写加工石墨烯三维微图案的方法, 先在 SU-8

光刻胶上加工出半球或者斜坡三维结构, 如图 8 所示, 将氧化石墨烯 (GO) 旋涂在表面, 然后通过立体扫描辐照还原获得还原氧化石墨烯 (rGO) 三维结构。

二维材料薄膜的性质如表面活性取决于表面缺陷态密度或复合异质结构, 飞秒激光加工二维薄膜

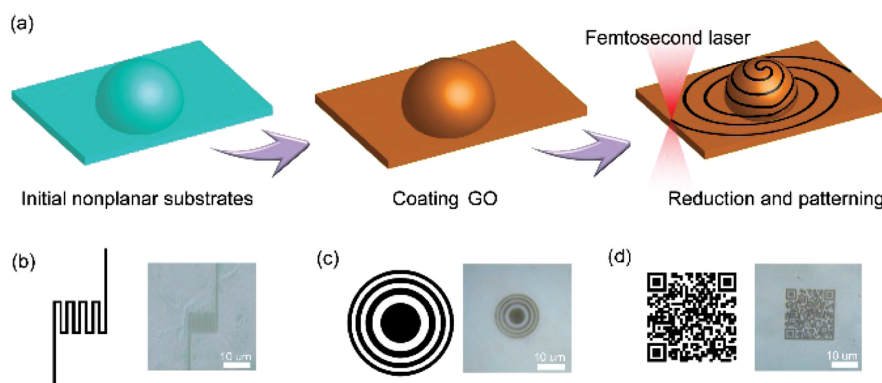


图 8 FsLDW 在非平面基底上还原和图案化 GO 薄膜^[71]。(a)加工过程示意图;(b)弯折型微电路;(c)菲涅耳波带片;(d)二维码

Fig. 8 Reduced and patterned the GO films by FsLDW on nonplanar substrates^[71]. (a) Schematic of processing; (b) bow-like microcircuit; (c) Fresnel zone plate; (d) quick response code

表面微纳结构时,可以在有效规避热氧化的同时诱导材料表面生成缺陷态位点,还可以替代化学合成法诱导金属纳米粒子和二维薄膜复合。本课题组 Zuó 等^[72]介绍了一种利用时域整形飞秒激光双脉冲加工 MoS₂ 膜的技术,该技术选择性地去除 Mo 原子,生成周期性表面微纳结构和断裂表面化学键,促使 MoS₂ 暴露出大量的不饱和 S 悬键和边缘活性位点,实现表面物理结构和化学活性的改变。在无需还原剂的情况下,在 AuCl₃ 溶液中由激光诱导暴

露出的边缘活性位点和表面周期性微纳结构分别驱动金颗粒的还原、诱导金颗粒自由或定向生长,同时通过飞秒激光原位自组装还原生长金颗粒,形成 Au-MoS₂ 复合异质结构,如图 9 所示。Au-MoS₂ 复合结构形状可控,MoS₂ 表面的边缘缺陷活性位点和周期性微纳结构分别驱动金颗粒的还原、辅助金颗粒的自由或定向生长,协同飞秒激光脉冲的加工参数(能量、脉冲延时和扫描速度)控制金颗粒的大小和形状。

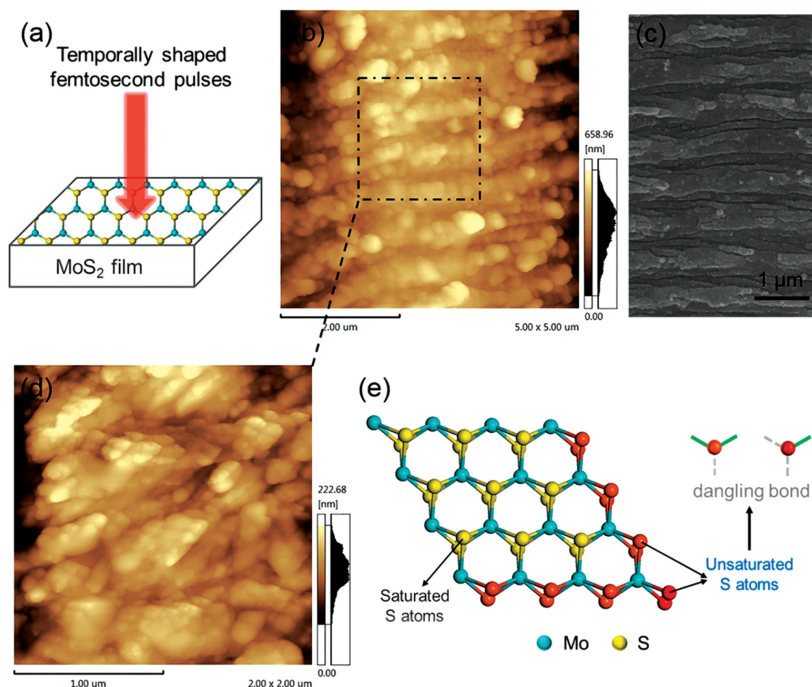


图 9 时域整形飞秒激光诱导 MoS₂ 表面化学还原活性机理示意图^[72]。(a)时域整形飞秒激光加工示意图;(b)~(d)MoS₂ 周期性结构形貌和表面金颗粒形貌;(e)MoS₂ 微/纳米碎片的原子尺度示意图

Fig. 9 Schematic of chemical reduction activity mechanism on MoS₂ surface induced by temporally shaped femtosecond laser^[72]. (a) Schematic of temporally shaped femtosecond laser processing; (b)–(d) MoS₂ periodic structural morphology and surface gold particle morphology; (e) atomic-scale diagram of the MoS₂ micro/nano debris

除此之外,二维材料范德瓦尔斯异质结(vdWHs)制备技术也是二维薄膜材料功能化应用的关键性技术之一。目前制备异质结的主要方法还是步骤繁琐的机械剥离法和分子束外延法,这些方法不利于一些器件薄膜阵列的一致性加工。Li 等^[73]提出了一种合成具有原子级洁净界面且能够高效连接的 vdWHs 的方法。激光辐照单层或两层半导体相过渡金属卤化物(如 WSe_2),诱导二维材料卤族元素蒸发,暴露出过渡金属元素,生成缺陷态阵列,将其作为成核位点进行二次回炉,在其上生长出金属相过渡金属卤化物(如 VSe_2),形成异质结。如图 10 所示,控制激光辐照和光栅扫描的周期可以调整成核位点的位置,控制二次回炉纳米板的生长时间可以调控合成异质结的大小,二者配合进而影响 vdWHs 阵列的间距。

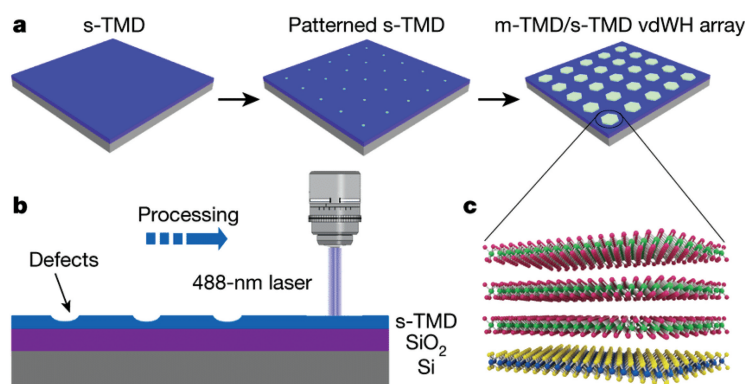


图 10 vdWHs 的生长过程示意图^[73]。(a)在位点处生长的金属相过渡金属硫化物;(b)激光加工示意图;(c)金属相-半导体相过渡金属硫化物异质结的三维原子结构

Fig. 10 Schematic of the vdWHs growth process^[73]. (a) Metal phase transition metal sulfide grown at sites; (b) schematic of laser processing; (c) 3D atomic structure of metal-/semiconductor-TMDs heterojunctions

飞秒激光具有强大的加工能力,可以快速、绿色地制备均匀的单层量子点、高精度的纳米线及功能性二维薄膜,并且具有材料普适性和局域可控性的优点。但其仍然存在一些技术难点:零维纳米粒子的产率较低、容易团聚,无配体单分散的纳米粒子制备仍具挑战;一维纳米线的分辨率有待提高,表面粗糙度需要进一步减小;二维薄膜高质量功能器件的大规模、小型化、集成化制造需进一步探索,在制造同时可控引入官能团仍较困难。因此,飞秒激光高效加工高质量低维纳米材料应以作用机理为指导,通过调控飞秒激光通量、脉冲数、偏振、波长、入射角、扫描速度、扫描次数及加工环境等参数^[74]来对光场进行时域或空域整形,调整脉冲延时、脉冲序列数、空间相位等时空参量展开研究,并探索不同加工环境(液态或气态环境)对飞秒激光与材料加工界面的影响^[57]。

3 飞秒激光加工低维纳米材料的应用

3.1 化学催化领域

低维纳米材料的尺寸、结构和组成成分都对化学活性有着重要的影响,常被用作化学催化领域的半导体催化剂。对光催化,催化剂的光吸收能力、比表面积大小、光生载流子分离与迁移速率是光催化

物(如 WSe_2),诱导二维材料卤族元素蒸发,暴露出过渡金属元素,生成缺陷态阵列,将其作为成核位点进行二次回炉,在其上生长出金属相过渡金属卤化物(如 VSe_2),形成异质结。如图 10 所示,控制激光辐照和光栅扫描的周期可以调整成核位点的位置,控制二次回炉纳米板的生长时间可以调控合成异质结的大小,二者配合进而影响 vdWHs 阵列的间距。

活性的重要评估指标。因此对材料的形貌和成分都提出了相应的要求:较强的吸光能力和较宽的吸收光谱、较小的尺寸和较大的比表面积、较短的载流子迁移距离。因此维度、尺寸都比较符合的 TiO_2 零维纳米粒子能够表现出优异的光催化活性。而对于电催化来说,催化剂表面的催化位点的数量和活性、大比表面积和良好的导电性是影响电催化水分解析氢转换效率的关键,作为 Pt 贵金属催化剂的理想替代, MoS_2 有资源储量丰富、吉布斯自由能小的优势,因而 MoS_2 量子点作为水分解析氢的电催化剂被广泛研究。

本课题组 Ran 等^[75]提出一种“氧化还原梭”机制辅助线聚焦飞秒激光液相烧蚀高效光还原制备可见光敏化的 rGO-TiO_{2-x} 自掺杂复合体系催化剂的加工方法。该方法以线聚焦代替点聚焦,极大地增加了单位时间内的加工面积,将加工效率提高了 100 倍以上。其内在机制如图 11 所示,飞秒激光双光子电离激发 TiO_2 产生光生载流子(电子-空穴对);以飞秒激光还原氧化石墨烯和氧化石墨烯作为载体搬运电子,乙醇作牺牲剂消耗空穴,提高了电子-空穴的分离速率。利用过程中产生的额外电子实现 TiO_2 中 Ti^{4+} 到 Ti^{3+} 的转变,完成自体掺杂,成功将 TiO_2 的光学吸收禁带宽度从 3.04 eV 减小到

1.62 eV, 扩展了 TiO₂ 的光谱响应范围, 使其在可见光范围内的光子吸收效率大幅提高, 实现提高 TiO₂ 光催化活性的目的。

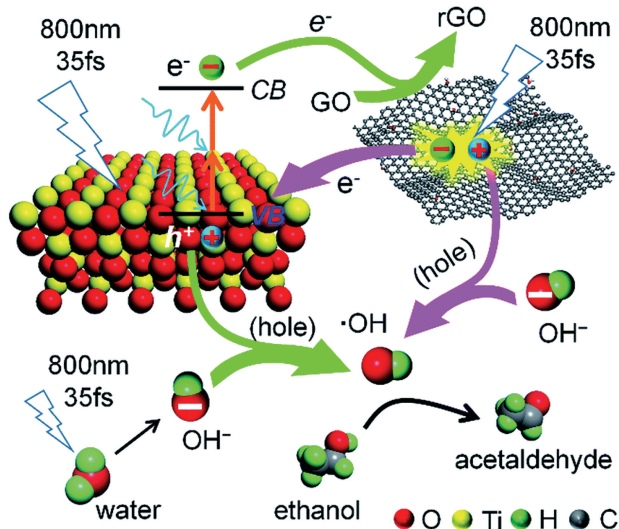


图 11 基于“氧化还原梭”的光合成路径飞秒激光掺杂锐钛矿 TiO₂ 的原理图^[75]

Fig. 11 Schematic of doping of anatase TiO₂ by a femtosecond laser under the photosynthetic routes based on redox shuttle^[75]

Cai 等^[76] 提出了一种简单可控的飞秒激光和热氧化杂化的方法, 在钨板上加工生长出分层三维自支撑 WO₃ 微纳米结构, 如图 12 所示, 通过飞秒激光加工出大面积微米锥, 通过热氧化获取大规模氧化物纳米结构。通过调控飞秒激光加工参数和热氧化温度可以调控微米锥形状、阵列周期及纳米结构的形貌(多孔或纳米线)。分层结构拥有较大的比表面积和高效的界面电荷转移能力, 因而具有优越的光催化性能, 可以被用作光电极。在大气下太阳光谱辐照度 AM 1.5G (Air Mass 1.5G) 的照明下, 当外加偏压为 1.0 V vs Ag/AgCl (相对于 Ag/AgCl 参比电极的电位为 1.0 V), 光电流密度可达 1.2 mA · cm⁻², 并且在长周期光催化分解反应中能够表现出优异的结构稳定性。

Li 等^[61] 用时域整形的飞秒激光液相烧蚀方法加工 MoS₂ 靶材, 实现多级光剥离, 制备出单层小尺寸 MoS₂ 量子点, 并有效控制了量子点的物理尺寸和分散性, 平均粒径为 2.6 nm, 粒径分布为 1 ~ 5 nm。采用时域整形双脉冲策略增强光吸收, 使 MoS₂ 单层量子点的产率提高 2.1 倍。合成的 MoS₂ 纳米材料兼具大量活性催化位点、高比表面

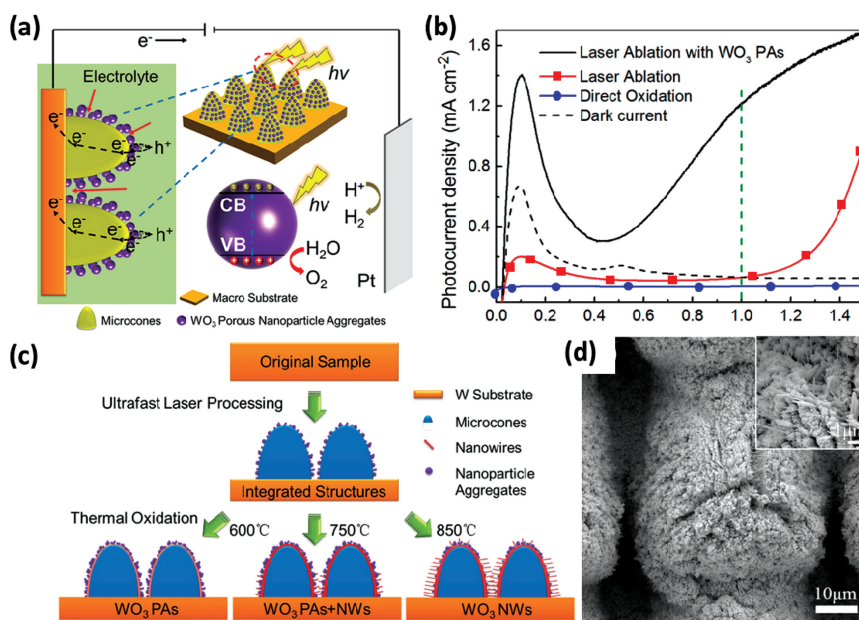


图 12 分层多孔 WO₃ 纳米颗粒聚集物的示意图、形貌和光催化分解水性能^[76]。(a) 多孔 WO₃ 纳米颗粒聚集的分层结构示意图、相应的电荷转移和电解质渗透过程; (b) WO₃ 纳米颗粒多孔团簇的光电化学活性; (c) 形貌调控过程原理图; (d) 多孔纳米颗粒团聚体电镜图(SEM)

Fig. 12 Schematic of the hierarchical porous WO₃ nanoparticle aggregates, its morphology, and photoelectrochemical water splitting performance^[76]. (a) Diagram of layered porous WO₃ nanoparticle aggregation, corresponding charge transfer, and electrolyte permeation processes; (b) photoelectrochemical activity of porous WO₃ nanoparticle aggregates; (c) schematic of morphology regulation process; (d) SEM image of porous nanoparticle aggregates

积、良好导电性的特点,拥有较优越的电催化水分解析氢性能,启动电势为 203 mV, Tafel 斜率为 47 mV/dec, 在 400 mV 处的电流密度高达 410 mA/cm², 可见其具有优越的催化效果和应用前景。随后 Li 等^[47]基于此提出了一种不仅可以调控纳米材料的物理尺寸和分散性,还能通过灵活调整激光参数来控制化学反应路径,进而调控生成物成分、元素比例和各种催化活性位点(配体和空位缺陷)的飞秒激光烧蚀前驱体溶液的制备方法。在激光能量为 250 mW, 双脉冲延时为 10 ps 的最优加工参数下,最优催化活性位点铂空位 Mov 的比例最高,达 28.3%,进一步提升了电催化性能, Tafel 斜率为 40 mV/dec, 在过电位 250 mV vs RHE(相对于可逆氢参比电极的电位为 250 mV)处的电流密度可达 516 mA/cm²。

3.2 表面增强拉曼散射(SERS)生物化学传感检测

SERS 是一种检测有机物或生物分子的微分析手段^[77],其检测基底材料的选择十分重要。贵金属拥有较高的 SERS 增强因子,这是因为金属纳米结构周围会有局部电磁场增强效应^[78]。这种效应会随局域表面等离子体共振波长的变化而变化,因而可以通过改变脉冲激光参数来调控^[79]。不同于贵金属的电磁场增强机制,二维材料如石墨烯、MoS₂ 等由于化学增强机制,在检测过程中和待检测有机物或生物分子作用,会有电荷转移效应或材料界面间偶极子耦合现象,或者两者同时存在,因而也具有较高的增强因子。且由以往的研究可以发现,传统

的金属纳米颗粒和极具潜力的二维材料基底容易复合,故而可将制备的金属粒子-二维材料复合结构作为 SERS 基底,可以同时利用电磁场和化学增强机制耦合增强检测效果。

Zuo 等^[46]报道了单层 MoS₂ 经时域整形飞秒激光加工后形成的破裂结构和被诱导选择性去除掉的 S 原子空位对 SERS 的影响。微纳破裂结构/S 原子空位均可作为活性位点,能够有效帮助异质分子,如 O₂ 或罗丹明 6G(R6G)分子吸附在其表面,增强待检测分子与单层 MoS₂ 之间的电荷转移;实现界面处的电子掺杂,使得加工后的单层 MoS₂ 片对 R6G 分子拉曼检测的信号增强 6.4 倍。可以通过调节飞秒激光加工参数来调控 MoS₂ 荧光光子能量和有机物分子检测信号的增强程度;通过设计飞秒激光直写加工的扫描路径对 MoS₂ 进行任意图案化加工。该研究可实现 MoS₂ 荧光性质的灵活控制、实现表面任意图案化、增强对有机物/生物分子的检测能力,突出了飞秒激光脉冲微纳制造方法简单、无掩模、可控性强、精度高和灵活的加工优势,表现出其在二维材料性质调控和功能增强领域的应用潜力。

Ran 等^[80]提出了一种利用飞秒激光聚焦在固液界面直接制备金属纳米结构的方法,该方法在界面处激发出超快等离子体,增强还原金属阳离子得到纳米结构。图 13 为激光能量对金属纳米结构形貌的影响,调制不同激光能量能够高效可控地制备不同形貌的银纳米片,该方法比光致还原方法效率

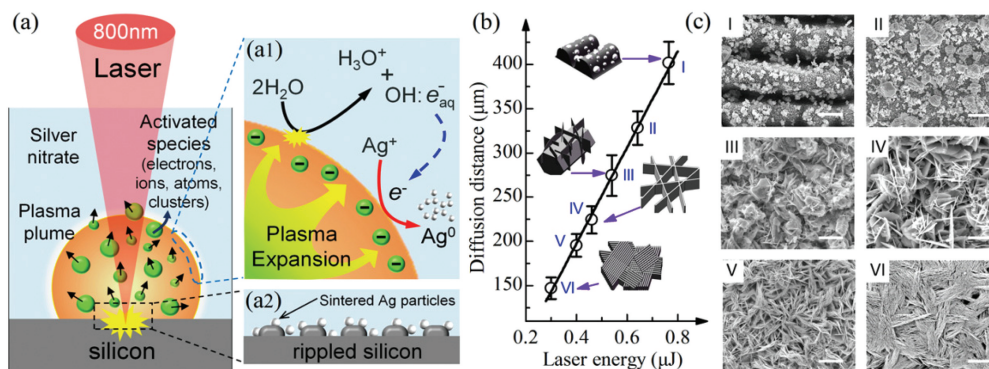


图 13 硅-水界面等离子体增强还原 AgNO₃^[80]。(a)实验机理示意图;a1)通过水分解产生的水合电子和自由基来还原等离子体-液体界面处的 Ag⁺; a2)生长位点的形成;(b)气泡扩散距离和激光能量的关系,插图是硅表面银纳米结构的示意图;(c)不同激光能量下合成 Ag 纳米结构对应的 SEM 图像

Fig. 13 Plasma enhanced reduction of AgNO₃ at silicon-water interface^[80]. (a) Schematic of experimental mechanism; a1) Ag⁺ reduction at plasma-liquid interface during plasma expansion through hydrated electrons and free radicals produced by water decomposition; a2) formation of growth sites; (b) relationship between bubble diffusion distance and laser energy, and inset is the schematic of silver nanostructure on silicon surface; (c) SEM images corresponding to Ag nanostructure synthesized under different laser energy

高了 3 倍。该银纳米片阵列结构展现出优异的 SERS 检测性能,单分子检测的增强因子可达 2.37×10^{10} , 双分子检测 (R6G/4-MBA) 灵敏度范围为 20 : 1 到 1 : 40, 对环境污染 R6G、4-巯基苯甲酸 (4-MBA)、2-巯基-5-硝基苯并咪唑 (MNBI) 分子的浓度极限检测能力可低至 10^{-12} mol/L 量级, 信号强度均匀性测试结果表明相对标准偏差 (RSD) 小于 7%。

3.3 生物相容性领域

二维材料由于一些优秀的特性,被认为是医学领域的潜力材料,其中 MoS_2 更是由于具有润滑性好的优点,被用于医学正畸金属丝的减磨中^[81]。一

些 MoS_2 或 WS_2 纳米颗粒无机类富勒烯 (IF) 结构具有自润滑减磨效果,具有生物医学领域如人工关节润滑的应用潜力,那么生物相容性就成为了化潜在为可能的关键点。Wu 等^[82] 提出了一种基于飞秒激光水相烧蚀 2H 相 MoS_2 的方法,制备了 IF 结构的纳米颗粒,并将制得的 IF- MoS_2 纳米颗粒和不同的人体细胞放在一起进行了如图 14 所示的细胞存活率研究。细胞活力研究表明,在一定浓度下,IF- MoS_2 纳米颗粒对这些细胞无毒,这说明其具有良好的溶解性和生物相容性,因而极有可能应用在未来的摩擦减阻涂层、药物负载给药及癌症治疗等领域。

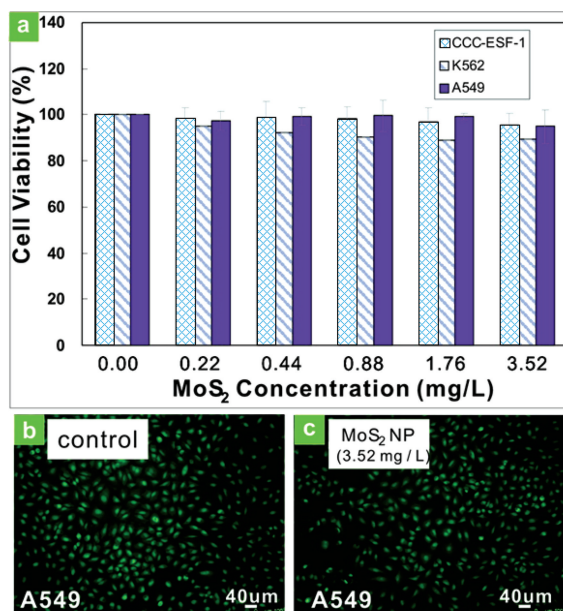


图 14 细胞存活检测法 (MTT 法) 和存活细胞荧光图像的对比^[82]。(a) 不同细胞的存活率与 MoS_2 纳米颗粒浓度的关系; (b) 未处理的 A549 细胞的荧光显微图像; (c) MoS_2 纳米颗粒处理 48 h 后, A549 细胞的荧光显微图像

Fig. 14 The cell viability assay method (MTT method) and the contrast of fluorescent images of living cells^[82]. (a) Relationship between viability of different cells and concentration of MoS_2 nanoparticles; (b) fluorescent microscopy image of untreated A549 cells; (c) fluorescent microscopy image of the A549 cells after MoS_2 nanoparticles treating for 48 h

3.4 能源存储及微电子器件

电子器件的发展离不开性质良好的电极材料,为达到最优异的性能,需要在保证部分材料优越的理化性质不被破坏的前提下加工出高分辨率、高精度的超级电容器,即同时满足材料适应性和精密加工双要求。

2010 年, Zhang 等^[83] 提出一种飞秒激光直接还原氧化石墨烯薄膜并打印石墨烯微电路的方法,如图 15 所示,飞秒激光可以有效去除氧化石墨烯表面的含氧官能团,使材料具有导电性,并根据预先设计的图案化编程灵活加工出任意形状的还原氧化石墨烯微电路,在一定范围内可以通过控制激光的输出

功率来控制还原程度,进而调节电阻率和电导率。除此之外,加工的石墨烯微电路的电流与电压线性相关,说明其电导率稳定。

对于一些对热敏感的材料,遇热改性后会使得原本的电极间距扩大,从而降低有效分辨率,削弱了电容性能。结合飞秒激光本身热扩散弱的特点,对飞秒激光脉冲进行时域整形是加工二维薄膜,抑制热弛豫和调控其性质的一个重要方法。

本课题组 Xu 等^[84] 提出了一种利用飞秒激光时域整形双脉冲的方法,加工出亚微米尺度分辨率的高性能 1T 相 MoS_2 微电极,如图 16 所示,通过直写

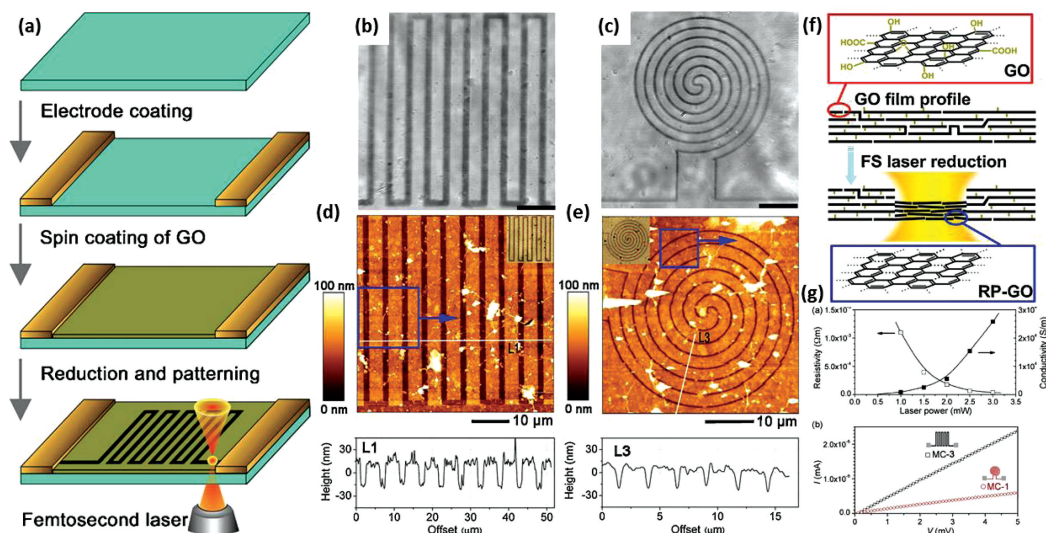


图 15 FsLDW 诱导去氧化还原和图案化 GO 原理图、形貌和电学特性^[83]。(a)GO 微电路的制备过程示意图；(b)(c)梳齿状和曲线状微电路的 SEM 图；(d)(e)梳齿状和曲线状微电路的原子力显微镜(AFM)图；(f)飞秒激光还原前后 GO 薄膜轮廓示意图；(g)电学特性曲线

Fig. 15 Schematic of deoxygenation for reducing induced by FsLDW and patterning GO, morphology, and electrical property^[83]. (a) Schematic of the preparation process of GO microcircuits; (b)(c) SEM images of comb-like and curved microcircuits; (d)(e) AFM images of comb-like and curved microcircuits; (f) schematic of GO thin film profile before and after femtosecond laser reduction; (g) electrical characteristic curve

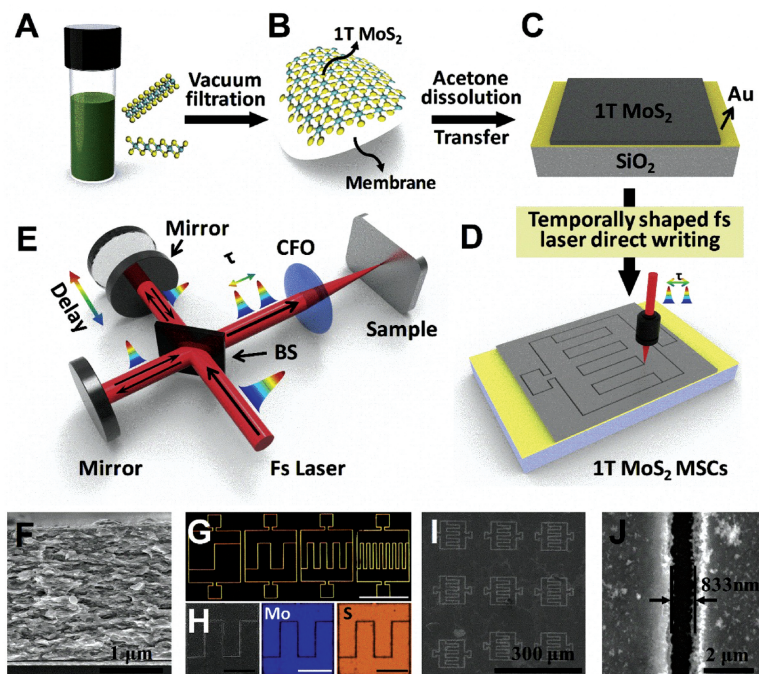


图 16 具有亚微米尺度分辨率的超级电容器结构示意图^[84]。(a)~(e)实验过程示意图；(f)1T 相 MoS₂ 滤膜的侧视 SEM 图；(g)拥有不同叉指的超级电容器的光学显微镜图像；(h)叉指处扫描电子显微镜(SEM)图像和能量色散谱(EDS)分布；(i)微型超级电容器阵列的 SEM 图像；(j)高分辨率叉指的 SEM 图像

Fig. 16 Schematic of supercapacitor structure with submicron scale resolution^[84]. (a)–(e) Schematic of experimental process; (f) cross-section SEM image of 1T MoS₂ filter film; (g) optical microscope images of a supercapacitor with different fingers; (h) SEM images and EDS distribution of fingers; (i) SEM image of miniaturized supercapacitor arrays; (j) SEM image of finger with high resolution

的方式去除电极间材料,调控 1T 相 MoS₂ 边缘的相变区域大小,抑制热破坏区的形成,有效提高了加工分辨率,缩小叉指电极间距至 833 nm,平整化了电极沟槽边缘。通过调控不同的激光参数,在脉冲延时为 5 ps 时获得了性能最优的超级电容器,与传统方法加工相比,其电容面积缩小 1/400,面积电容增加了 3 倍,可达 36 mF/cm²,充放电速率提高了 40 倍,功率密度高达 14 kW/cm³,能量密度高达 15.6 mWh/cm³,甚至能超越商业锂离子薄膜电池。

电子器件柔性化是当今电子制造领域的一大发展趋势,可以使电子器件轻薄抗震,更加灵活。In

等^[85]报道了一种飞秒激光加工诱导聚酰亚胺薄膜碳化,制备出柔性全固态微型超级电容器的方法,如图 17 所示,将聚酰亚胺薄膜作为器件的柔性支撑和碳化前驱体,在超快激光聚焦辐照下,部分抑制氧化石墨烯的生成,更多地生成了高孔隙率的泡沫状碳结构电极,从而增大了电极和电解质离子接触的比表面积。后又将固态电解质聚乙烯醇磷酸凝胶引入到活性电极区域,实现了柔性全固态微型超级电容器的组装。在无需外部多孔碳材料、电极加工掩模板和集流体的条件下,方便快捷地加工出机械弯曲下电容性能保持良好的能源存储器件。

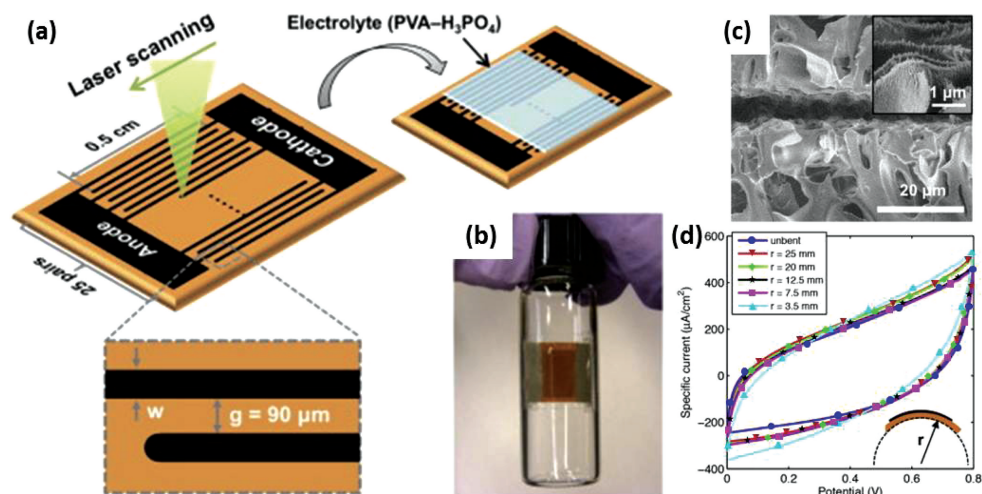


图 17 多孔碳微型超级电容器原理图、形貌和循环伏安(CV)特性响应^[85]。(a)激光碳化法制备微型超级电容器的原理图;(b)贴在小瓶弯曲壁上的微型超级电容器照片;(c)靠近中心缝隙处的多孔碳片的 SEM 图像;(d)微型超级电容器对不同程度机械弯曲的 CV 响应,插图为实验中的弯曲模式

Fig. 17 Schematic of the miniaturized supercapacitor with porous carbon, its morphology, and CV responses^[85]. (a) Schematic of laser carbonization method to fabricate miniaturized supercapacitor; (b) photo of a miniaturized supercapacitor attached to the curved wall of a vial; (c) SEM images of porous carbon sheets near the center crack; (d) CV response of miniaturized supercapacitors to different degrees of mechanical bending, and inset is experimental bending mode

综上,低维纳米材料在 4 个领域极具应用前景。在化学催化领域中,电催化产氢对电催化剂提出了边缘活性位点丰富、材料电导性高、比表面积大、粒径分布均匀等要求^[61],光催化降解对光催化剂提出了光学吸收能力强、比表面积大、载流子迁移距离小、电子空穴复合位点少等要求^[75];在 SERS 生物化学传感检测领域,表面拉曼光谱增强对基底的光吸收率和其上金属纳米结构的边缘曲率、锐利纳米间隙提出了要求,光吸收越强,曲率越大,纳米结构越锐利,间隙越小,增强效果越明显,检测灵敏度越好^[86]。在生物相容性领域,生物医学应用要求纳米粒子无毒、体系纯净无其他化学产物、较高的水溶

性^[81]。在能源存储和微电子器件领域,纳米材料的大面积、高表面质量是器件性能好的关键因素^[87],对超级电容的要求是电导率高、比表面积大^[88],将其应用于可穿戴电子器件领域时,则要求其在电学性能良好的基础之上具有良好的柔性和透明度^[89]。针对以上要求,研究人员可以对飞秒激光进行光场设计和优化,精确调控激光通量、辐照时间、重复频率、扫描速度等参数来优化纳米材料的几何尺寸(如量子点的粒径分布),以改善物理化学性质(如活性位点);还可以结合气氛环境实现高精度加工和可控掺杂,引入强场(如电场、磁场)诱导纳米粒子尺寸形态多元化,或结合电化学沉积等方法进行复合加工,

获得高质量的纳米材料,从而提高低维纳米材料在 4 个领域的应用性能。

4 结束语

纳米材料因其低维度而具有特殊的物理化学属性,在催化等领域有着重要的研究价值,同时也可以多级复合而拥有更多加工制造的可能。本文介绍了飞秒激光加工零维量子点、一维纳米线、二维材料薄膜的能力和对应功能化纳米材料的激光加工方法,展示了飞秒激光非线性、高精度、高效率的加工能力和优越的材料适应性。飞秒激光液相烧蚀方法制备功能型纳米材料时,能够同时满足材料普适性和纳米材料制备所需的瞬态高温高压极端环境的需求,更为绿色、方便、快速。但飞秒激光液相烧蚀制备纳米材料也存在着一些挑战,合成产率仍然有待提高,并且关于激光液相烧蚀过程中瞬态极端条件下的烧蚀行为的物理分析较少,对激光液相烧蚀结果难以进行预判。因此对激光烧蚀过程的观测和物理分析至关重要。飞秒激光直写加工微纳器件方法具有广泛的材料适应性,该方法通过光化学反应来调控低维纳米材料化学键的断裂、表面吸附的官能团或形成纳米结构,从而调控辐照区和非辐照区,实现功能化器件的制备。该方法无需掩模板,工艺流程简单,几乎不需要其他化学试剂的引入,是微电子器件的理想加工手段之一。但高精度器件的大面积一致性快速加工仍然具有挑战性,不过随着新型材料、光学技术及光化学机理的研究不断深入,其加工制作器件的能力也将逐步提高。

飞秒激光制备纳米材料及微纳器件的方法在清洁能源制备、生物化学检测、智能电子器件、电路元件集成等尖端领域有着广泛的应用前景,具有重要的研究意义。

参 考 文 献

- [1] Li Y, Li Z W, Chi C, et al. Plasmonics of 2D nanomaterials: properties and applications [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(8): 1600430.
- [2] 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.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [4] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, et al. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11509-11539.
- [5] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [6] Voiry D, Salehi M, Silva R, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 6222-6227.
- [7] Muehlethaler C, Considine C R, Menon V, et al. Ultrahigh Raman enhancement on monolayer MoS₂ [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(7): 1164-1169.
- [8] Wu W, Wang L, Li Y, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics [J]. *Nature*, 2014, 514(7523): 470-474.
- [9] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S. How good can monolayer MoS₂ transistors be? [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(9): 3768-3773.
- [10] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [11] Chen X, Liu L, Huang F. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1861-1885.
- [12] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [13] Liu L, Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9890-9918.
- [14] Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9487-9558.
- [15] Ge M Z, Cao C Y, Huang J Y, et al. A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(18): 6772-6801.
- [16] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, et al. Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance [J]. *Nature*, 2013, 495(7440): 215-219.
- [17] Yang L, Wei J T, Ma Z, et al. The fabrication of micro/nano structures by laser machining [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(12): 1789.
- [18] Hong S, Lee H, Yeo J, et al. Digital selective laser methods for nanomaterials: from synthesis to processing [J]. *Nano Today*, 2016, 11(5): 547-564.
- [19] Yeon J H, Lee Y J, Yoo D E, et al. High throughput ultralong (20 cm) nanowire fabrication using a wafer-scale nanograting template [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 3978-3984.
- [20] Zhou Z R, Dong P, Li P L, et al. Research progress on the preparation methods of silicon nanowires [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2020(2): 1-3.

- 周忠仁, 董鹏, 李普良, 等. 硅纳米线制备方法研究进展[J]. 有色设备, 2020(2): 1-3.
- [21] Han M, Liu S L, Zhang L Y, et al. Synthesis of octopus-tentacle-like Cu nanowire-Ag nanocrystals heterostructures and their enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6654-6660.
- [22] Xiong W, Zhou Y S, Hou W J, et al. Laser-based micro/nanofabrication in one, two and three dimensions[J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2015, 8(4): 351-378.
- [23] Li B L. Study on the preparation of two- and zero-dimensional MoS₂ nanomaterials and their applications in biosensors[D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
李帮林. 二维与零维二硫化钼纳米材料的制备及生物传感应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- [24] Wang D Z, Pan Z, Wu Z Z, et al. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanoflowers as highly efficient hydrogen evolution reaction catalysts[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264: 229-234.
- [25] Semaltianos N G. Nanoparticles by laser ablation[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, 35(2): 105-124.
- [26] Gopalakrishnan D, Damien D, Li B, et al. Electrochemical synthesis of luminescent MoS₂ quantum dots [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2015, 51(29): 6293-6296.
- [27] Li W H, Shen Y L, Xiao X, et al. Simple Te-thermal converting 2H to 1T @ 2H MoS₂ homojunctions with enhanced supercapacitor performance [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 8337-8344.
- [28] Gan X R, Lee L Y S, Wong K Y, et al. 2H/1T phase transition of multilayer MoS₂ by electrochemical incorporation of S vacancies[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(9): 4754-4765.
- [29] Xu X L, Chen S L, Liu S, et al. Millimeter-scale single-crystalline semiconducting MoTe₂ via solid-to-solid phase transformation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(5): 2128-2134.
- [30] Rezaei S, Li J, Herman P R. Burst train generator of high energy femtosecond laser pulses for driving heat accumulation effect during micromachining[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(9): 2064-2067.
- [31] Zhu J, Wang Z, Yu H, et al. Argon plasma induced phase transition in monolayer MoS₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(30): 10216-10219.
- [32] Cho S, Kim S, Kim J H, et al. Phase patterning for ohmic homojunction contact in Mo Te₂ [J]. *Science*, 2015, 349(6248): 625-628.
- [33] Li X, Jiang L, Wang C, et al. Transient localized material properties changes by ultrafast laser-pulse manipulation of electron dynamics in micro/nano manufacturing[J]. *MRS Proceedings*, 2011, 1365: 3-8.
- [34] Le Harzic R, Huot N, Audouard E, et al. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(21): 3886-3888.
- [35] Nolte S, Momma C, Jacobs H, et al. Ablation of metals by ultrashort laser pulses [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1997, 14(10): 2716-2722.
- [36] Kautek W, Krüger J, Lenzner M, et al. Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(21): 3146-3148.
- [37] Wang H N, Zhang C J, Rana F. Ultrafast dynamics of defect-assisted electron-hole recombination in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 339-345.
- [38] Pogna E A A, Marsili M, de Fazio D, et al. Photo-induced bandgap renormalization governs the ultrafast response of single-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1182-1188.
- [39] Hong X P, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 682-686.
- [40] Zhong M L, Fan P X. Applications of laser nano manufacturing technologies [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(6): 0601001.
钟敏霖, 范培迅. 激光纳米制造技术的应用 [J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 0601001.
- [41] Xia B, Jiang L, Wang S M, et al. Femtosecond laser drilling of micro-holes [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(2): 0201001.
夏博, 姜澜, 王素梅, 等. 飞秒激光微孔加工 [J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0201001.
- [42] Li R Z, Peng R, Kihm K D, et al. High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using *in situ* femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1458-1467.
- [43] Zhao Y Y, Zhang Y L, Zheng M L, et al. Three-dimensional Luneburg lens at optical frequencies [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(4): 665-672.
- [44] Ma Y L, Jiang L, Hu J, et al. Multifunctional 3D

- micro-nanostructures fabricated through temporally shaped femtosecond laser processing for preventing thrombosis and bacterial infection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 17155-17166.
- [45] Zuo P, Jiang L, Li X, et al. Maskless micro/nanopatterning and bipolar electrical rectification of MoS₂ flakes through femtosecond laser direct writing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(42): 39334-39341.
- [46] Zuo P, Jiang L, Li X, et al. Enhancing charge transfer with foreign molecules through femtosecond laser induced MoS₂ defect sites for photoluminescence control and SERS enhancement [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(2): 485-494.
- [47] Li B, Jiang L, Li X, et al. Controllable synthesis of nanosized amorphous MoS_x using temporally shaped femtosecond laser for highly efficient electrochemical hydrogen production [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1): 1806229.
- [48] Chen Y, Lai Z C, Zhang X, et al. Phase engineering of nanomaterials [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(5): 243-256.
- [49] 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.
- [50] Liu X Q, Chen Q D, Guan K M, et al. Dry-etching-assisted femtosecond laser machining [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(3): 1600115.
- [51] Patil P P, Phase D M, Kulkarni S A, et al. Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interface: aqueous oxidation of iron [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(3): 238-241.
- [52] Sakka T, Saito K, Ogata Y H. Confinement effect of laser ablation plume in liquids probed by self-absorption of C₂ Swan band emission [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(1): 014902.
- [53] Barcikowski S, Compagnini G. Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(9): 3022-3026.
- [54] Asahi T, Mafuné F, Rehbock C, et al. Strategies to harvest the unique properties of laser-generated nanomaterials in biomedical and energy applications [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 348: 1-3.
- [55] Eliezer S, Eliaz N, Grossman E, et al. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(14): 144119.
- [56] Wang H Q, Pyatenko A, Kawaguchi K, et al. Selective pulsed heating for the synthesis of semiconductor and metal submicrometer spheres [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(36): 6361-6364.
- [57] Jiang L, Wang A D, Li B, et al. Electrons dynamics control by shaping femtosecond laser pulses in micro/nanofabrication: modeling, method, measurement and application [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(2): 17134.
- [58] Zhang D S, Liu J, Li P F, et al. Recent advances in surfactant-free, surface-charged, and defect-rich catalysts developed by laser ablation and processing in liquids [J]. *ChemNanoMat*, 2017, 3(8): 512-533.
- [59] Sylvestre J P, Kabashin A V, Sacher E, et al. Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution [J]. *Applied Physics A*, 2005, 80(4): 753-758.
- [60] Tan D Z, Lin G, Liu Y, et al. Synthesis of nanocrystalline cubic zirconia using femtosecond laser ablation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(3): 1183-1190.
- [61] Li B, Jiang L, Li X, et al. Preparation of monolayer MoS₂ quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk MoS₂ targets in water [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 11182.
- [62] Levis R J. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses [J]. *Science*, 2001, 292(5517): 709-713.
- [63] Nakamura T, Takasaki K, Ito A, et al. Fabrication of platinum particles by intense, femtosecond laser pulse irradiation of aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(24): 9630-9633.
- [64] Herbani Y, Nakamura T, Sato S. Synthesis of near-monodispersed Au-Ag nanoalloys by high intensity laser irradiation of metal ions in hexane [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(44): 21592-21598.
- [65] Son Y, Yeo J, Moon H, et al. Nanoscale electronics: digital fabrication by direct femtosecond laser processing of metal nanoparticles [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(28): 3176-3181.
- [66] Zhao Y Y, Zheng M L, Dong X Z, et al. Tailored silver grid as transparent electrodes directly written by femtosecond laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(22): 221104.
- [67] Wang A D, Jiang L, Li X W, et al. Mask-free patterning of high-conductivity metal nanowires in open air by spatially modulated femtosecond laser pulses [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(40): 6238-6243.
- [68] Xiong W, Liu Y, Jiang L J, et al. Laser-directed assembly of aligned carbon nanotubes in three dimensions for multifunctional device fabrication [J].

- Advanced Materials, 2016, 28(10): 2002-2009.
- [69] Cui Y, Zhang H Y, Zhao Y A, et al. Microscopic properties changes of Au film under action of femtosecond laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0203001.
崔云, 张晗宇, 赵元安, 等. 飞秒激光作用下金膜的微观特性变化 [J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0203001.
- [70] Shi X, Li X, Jiang L, et al. Femtosecond laser rapid fabrication of large-area rose-like micropatterns on freestanding flexible graphene films [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 17557.
- [71] Liu Y Q, Mao J W, Chen Z D, et al. Three-dimensional micropatterning of graphene by femtosecond laser direct writing technology [J]. Optics Letters, 2019, 45(1): 113-116.
- [72] Zuo P, Jiang L, Li X, et al. Shape-controllable gold nanoparticle-MoS₂ hybrids prepared by tuning edge-active sites and surface structures of MoS₂ via temporally shaped femtosecond pulses [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7447-7455.
- [73] Li J, Yang X D, Liu Y, et al. General synthesis of two-dimensional van der Waals heterostructure arrays [J]. Nature, 2020, 579(7799): 368-374.
- [74] Ahmmed K, Grambow C, Kietzig A M. Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining [J]. Micromachines, 2014, 5(4): 1219-1253.
- [75] Ran P, Jiang L, Li X, et al. Redox shuttle enhances nonthermal femtosecond two-photon self-doping of rGO-TiO_{2-x} photocatalysts under visible light [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16430-16438.
- [76] Cai M, Fan P, Long J, et al. Large-scale tunable 3D self-supporting WO₃ micro-nano architectures as direct photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(21): 17856-17864.
- [77] Jiang J, Ou-Yang L, Zhu L, et al. Novel one-pot fabrication of lab-on-a-bubble@Ag substrate without coupling-agent for surface enhanced Raman scattering [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 3942.
- [78] Ling X, Fang W J, Lee Y H, et al. Raman enhancement effect on two-dimensional layered materials: graphene, h-BN and MoS₂ [J]. Nano Letters, 2014, 14(6): 3033-3040.
- [79] Sun W F, Hong R J, Tao C X, et al. Pulsed-laser-modified plasmon properties of metal nanofilms [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0103001.
- 孙文峰, 洪瑞金, 陶春先, 等. 脉冲激光改性金属纳米薄膜的等离子体特性 [J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0103001.
- [80] Ran P, Jiang L, Li X, et al. Femtosecond photon-mediated plasma enhances photosynthesis of plasmonic nanostructures and their SERS applications [J]. Small, 2019, 15(11): 1804899.
- [81] Katz A, Redlich M, Rapoport L, et al. Self-lubricating coatings containing fullerene-like WS₂ nanoparticles for orthodontic wires and other possible medical applications [J]. Tribology Letters, 2006, 21(2): 135-139.
- [82] Wu H, Yang R, Song B, et al. Biocompatible inorganic fullerene-like molybdenum disulfide nanoparticles produced by pulsed laser ablation in water [J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1276-1281.
- [83] 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.
- [84] Xu C Y, Jiang L, Li X, et al. Miniaturized high-performance metallic 1T-phase MoS₂ micro-supercapacitors fabricated by temporally shaped femtosecond pulses [J]. Nano Energy, 2020, 67: 104260.
- [85] In J B, Hsia B, Yoo J H, et al. Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide [J]. Carbon, 2015, 83: 144-151.
- [86] Ding S Y, Yi J, Li J F, et al. Erratum: nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials [J]. Nature Reviews Materials, 2016: 16036.
- [87] Gao W, Zheng M L, Jin F, et al. Fast fabrication of large-area two-dimensional micro/nanostructure by femtosecond laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111421.
高文, 郑美玲, 金峰, 等. 飞秒激光快速制备大面积二维微纳结构 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111421.
- [88] 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.
- [89] Wu X F, Yin H L, Li Q. Femtosecond laser processing of carbon nanotubes film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0902002.
吴雪峰, 尹海亮, 李强. 飞秒激光加工碳纳米管薄膜试验研究 [J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0902002.

Femtosecond Laser Processing of Low-Dimensional Nanomaterials and Its Application

Tian Mengyao¹, Zuo Pei¹, Liang Misheng¹, Xu Chenyang¹, Yuan Yongjiu¹,
Zhang Xueqiang¹, Yan Jianfeng^{2,3}, Li Xin^{1*}

¹*Laser Micro/Nano Fabrication Laboratory, School of Mechanical Engineering,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

²*State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*

³*Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education,
Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract

Significance Low-dimensional nanomaterials exhibit quantum confinement effects because of their unique size and atomic structures, which enable them to have advanced physical and chemical properties. Therefore, they can be widely applied in nanoelectronics, nanooptics, biochemical sensing, energy devices, and many other fields, indicating their great development potential. Low-dimensional nanomaterials can be divided into zero-, one-, and two-dimensional nanomaterials based on their three-dimensional size. They possess many adjustable parameters, including size, distribution, elemental composition, and functional surface. Therefore, the controllable preparation and property modulation of low-dimensional nanomaterials are essential for ensuring their multifield applications.

The current mainstream preparation methods can be categorized as physical and chemical methods depending on the occurrence of chemical reactions. Physical methods primarily include magnetron sputtering, plasma treatment, physical vapor deposition, and electron beam lithography, whereas chemical methods primarily include the hydrothermal method, the template method, electrochemical etching, and liquid phase stripping. Generally, physical methods have complicated processing conditions and high design costs. Through chemical methods, other dangerous chemical reagents can be easily introduced, hindering environmental protection. Therefore, these methods cannot be applied to all materials. Hence, a green, controllable, and material universal method is considerably important for the processing and applications of low-dimensional nanomaterials.

Laser processing is a flexible, controllable, and environmentally friendly manufacturing method, which prefers loose processing conditions (no need for high temperature or pressure). Unlike traditional lasers, femtosecond lasers exhibit ultrashort pulse widths, ultrahigh instantaneous power density, and nonlinear processing, resulting in the reduced heat effect, higher processing precision, and the clearer edge of the nanomaterial. They can process almost all types of materials (metals, semiconductors, dielectrics, etc.) and process transparent materials internally. They have unique advantages with respect to the preparation and precision processing of low-dimensional nanomaterials, which are conveniently aimed at targeted position and patterned nanomaterials. Therefore, they are always used to fabricate or process diversified, multiscale, high-precision functional nanomaterials.

Progress Zero-dimensional nanoparticles are prepared by femtosecond laser processing mainly based on the system of femtosecond laser liquid ablation. The size, distribution, and crystal form of quantum dots can be modulated by controlling the energy, wavelength, pulse number, and other parameters of femtosecond lasers. In addition, the adjustment of the temporally shaped parameters of femtosecond lasers considerably influences the multilevel photoexfoliation of single-layer quantum dots (Fig. 1) and the photochemical reduction of precursors to prepare amorphous quantum dots (Fig. 3). This is conducive for the preparation of quantum dots with small size, uniform distribution, and high surface activity. Femtosecond lasers can also selectively induce the breakage and rearrangement of chemical bonds, realize the dissociation of chemical reactions and the development of reaction channels in the specified direction (Fig. 2). Thus, the target chemical reaction intermediate products are obtained and the specified functional nanoparticles are achieved. The femtosecond laser preparation of one-dimensional nanowires is mainly achieved via sintering or photoreduction. However, this always involves the introduction of other reagents, necessitating material selection. Wang et al. proposed a method of regulating the spatial parameters of femtosecond lasers to process a gold nanowire with minimum line width of 56 nm which breaks the diffraction limit (Fig. 5). Furthermore, the spatial distribution of one-dimensional nanomaterials is meaningful for their functional

applications. Xiong et al. investigated a method for functionalizing the multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) to develop a type of two photon polymerization (TPP)-compatible MWNT-thiol-acrylate (MTA) resin, significantly enhancing the electrical and mechanical properties of the three-dimensional micro/nanostructures (Fig. 6). The femtosecond laser processing of two-dimensional films is mainly divided into two categories: modification and ablation. Modification can induce the dissociation of the functional groups on the film surface (Fig. 15), whereas ablation can induce chemical bond rupture to produce highly active defects (Fig. 9). Therefore, the quantum dots prepared using femtosecond lasers exhibit high catalytic activity and are mostly used for electrocatalysis or photoelectrocatalytic hydrogen production. The fabricated nanowires exhibit high resolution and good conductivity and are mostly used for preparing transparent electrodes. The ultrathin films processed using femtosecond lasers contain several surface defect sites, which lead to applications in functional surface preparation, such as superhydrophobic surface, and surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection.

Conclusion and Prospect In this study, we review the current research status of the preparation and processing of low-dimensional nanomaterials using femtosecond lasers. We introduce the functional quantum dots, nanowires, and two-dimensional thin films prepared using temporally and spatially shaped femtosecond pulsed lasers and their applications in the fields of catalysis, biochemical detection, biocompatibility, and electronic devices. The current technical difficulties associated with the preparation of nanomaterials have been analyzed, and the temporal or spatial parameters of the femtosecond laser affecting the preparation and application performance of nanomaterials have been summarized. Further, the morphological and physical requirements associated with different application fields of nanoparticles have been discussed, and corresponding femtosecond laser processing strategies and future research trends have been proposed.

Key words laser technique; femtosecond laser; nanomaterial; low-dimension; laser ablation in liquid; micro/nano manufacturing

OCIS codes 140.3390; 140.3450; 320.7090; 320.5540