

# 中国激光

## 飞秒激光组装一维纳米材料及其应用

龙婧<sup>1</sup>, 焦玢璋<sup>1</sup>, 范旭浩<sup>1</sup>, 刘耘呈<sup>1</sup>, 邓磊敏<sup>1</sup>, 曲良体<sup>2</sup>, 熊伟<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>华中科技大学光学与电子信息学院武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;

<sup>2</sup>清华大学机械工程系, 教育部先进材料加工技术重点实验室, 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

**摘要** 一维纳米材料具有众多优异的特性,是构建微纳米功能性器件的基石。实现一维纳米材料在二维和三维空间的高精度和高定向组装是充分发挥其应用潜力的关键,同时也是制造难点。在众多纳米材料组装技术中,飞秒激光直写诱导组装技术具有独特优势,可实现一维纳米材料在任意三维结构中的可设计、高定向及高精度的组装。首先简要介绍了一维纳米材料组装研究的背景,并总结了非激光直写组装技术的研究现状和存在的挑战,然后较详细介绍了飞秒激光直写技术在一维纳米材料组装研究中的进展,重点回顾了金属(包括 Au 和 Ag 纳米线)、半导体(包括 CNTs 和 ZnO)一维纳米材料的飞秒激光直写组装及微纳光电子功能器件的制造。并讨论了诱导一维纳米材料定向排布的光学力和非光学力(包括剪切力、体积收缩应力和空间限制)的作用机理,理论计算和实验研究结果验证了飞秒激光诱导的非光学力作用是导致一维纳米材料定向排布的主要原因。最后探讨了目前飞秒激光组装技术面临的一些问题和未来在高精度纳米材料组装和三维功能器件集成方面的发展趋势。

**关键词** 光学制造; 飞秒激光直写; 一维纳米材料; 双光子聚合; 三维微纳制造

中图分类号 TN24

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0202017

### 1 引言

一维(1D)纳米材料,包括纳米线、纳米管和纳米带等,是径向方向为纳米尺度(通常小于 100 nm)、轴向方向为微观至宏观尺度的高长径比纳米材料,其含有天然的载流子传输通道,在光学、电学、磁学、热学和机械等方面具有优异的特性,被认为是构建微纳米功能性器件的基石。在纳米光电子领域,一维纳米材料的载流子限域效应使得辐射复合显著增强,并有效降低了激光激射阈值。因此, Yang 等<sup>[1]</sup>通过合成规则排布的氧化锌纳米线(Zinc Oxide Nanowires, ZnO NWs)阵列,制备出了世界上最小的纳米线激光器,其激射阈值仅为  $40 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,明显低于 ZnO 晶体和薄膜材料( $300 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。在电学方面,一维纳米材料优异的电输运和场发射特性使其在场发射平板显示器等场发射器件方面具有巨大的应用潜力<sup>[2]</sup>。在能源领域,一维纳米材料因具

有巨大的比表面积并含有天然的载流子通道,将其作为锂离子电池的电极材料,可以显著提高锂离子在电解质/电极界面中的扩散速率;并且其横向应变小,能够有效缓冲充放电循环过程中电极体积的变化,保持电极材料结构的稳定<sup>[3]</sup>。在热学性质方面,当材料尺寸降到纳米尺度,其熔点大大降低,这在相对温和的环境下进行纳米材料的提纯、切割和焊接提供了可能<sup>[4]</sup>。磁性方面,一维磁性纳米材料的易磁化方向沿着纳米线轴向,具有高度的磁各向异性,是高密度垂直磁记录的理想介质。并且,磁纳米线阵列的热稳定极限远超传统存储介质,在新型存储器方面有着重要的应用<sup>[5]</sup>。机械特性方面,一维纳米材料相比于块体材料,单位长度的缺陷数量显著减小,机械强度明显增大。例如碳化硅纳米棒的弯曲强度达到了  $53.4 \text{ GPa}$ <sup>[6]</sup>,可作为增韧组分来提高塑料、金属以及陶瓷基体的机械强度。

随着纳米科技的飞速发展,人们已经能够制备

收稿日期: 2020-08-31; 修回日期: 2020-09-29; 录用日期: 2020-11-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB1104300)、国家自然科学基金委面上项目(61774067)、中央高校基本科研业务费专项资金(2017KFXKJC001, 2018KFYXKJC027)

\*E-mail: weixiong@hust.edu.cn

出众多具有优异性质的一维纳米材料。然而,在下一代量子器件和纳米结构器件需求的驱动下,纳米科技领域的研究热点逐渐从材料的生长制备转移到实现纳米材料的可控、有序的组装与集成。与杂乱无序的一维纳米材料网络相比,将一维纳米材料组装成高定向排列、规整有序的结构体,不仅能充分利用一维纳米材料优异的本征性能,还能开发出新颖的材料特性,这对于微观至宏观尺度下利用纳米构筑单元进行器件制备来说也是亟需的。目前,国际上针对一维纳米材料的传统组装方法可分为两大类:一类是基于光刻或电子束刻蚀等技术限定一维纳米材料生长位点或生长方向的原位生长组装法;另一类是生长后组装法,即利用外部作用力或外部驱动场,对生长好的一维纳米材料进行组装<sup>[7-13]</sup>。然而,现有的组装方法不论是原位生长组装法还是生长后组装法,都存在组装精度低、过程繁琐及难以实现真三维材料组装等不足。因此,实现一维纳米材料的高效可控的组装,特别是在二维/三维空间的高精度、高定向的组装集成,仍然是纳米功能器件制造领域所面临的挑战之一,也是实现未来应用的关键。

国内外研究学者针对现有一维纳米材料组装技术的不足,尝试采用飞秒激光直写的方法对一维纳米材料进行组装,以提高组装的精度和可控性。基于飞秒激光直写的双光子聚合(Two-Photon Polymerization, TPP)微纳制造技术具有超高的空间分辨率和真三维微纳制造能力,被认为是最有发展前景的微纳加工技术之一,同时也是一种富有应用前景的构建多功能三维微纳器件的激光制造技术<sup>[14-18]</sup>。双光子聚合是一种基于双光子吸收的三阶非线性效应,仅在激光焦点处光强达到聚合阈值的条件下才会引发光敏树脂聚合,因此具有超衍射极限的空间分辨率<sup>[19]</sup>。当飞秒激光作用于掺杂有功能性材料的复合光敏树脂时,纳米材料在飞秒激光强光场光镊力的作用下,移动、聚集且被束缚在激光焦点处,并随着激光的高速扫描,在光敏树脂的聚合作用下被固定在精细微纳结构中,从而实现功能性纳米材料在微纳结构中的定向分布<sup>[20-22]</sup>。进一步,将飞秒激光与二维振镜和三维压电位移平台相结合,根据预先设计的三维模型,可实现功能性纳米材料在任意三维结构中的可设计、高定向、高精度的材料组装。因此,相比于传统的组装方法,飞秒激光直写在一维纳米材料组装方面更具优势,有着广阔的应用前景和发展潜力。

本文首先简要回顾了传统的非激光直写组装一

维纳米材料的方法,然后较详细地介绍了国际上关于飞秒激光直写技术组装一维纳米材料的研究进展,重点探讨了飞秒激光直写组装技术相比于传统的非激光直写组装方法的不同和优势。进一步,本文还讨论了飞秒激光直写组装纳米材料的机理以及器件应用。最后,本文总结了当前一维纳米材料组装领域所面临的挑战并展望了该领域未来的发展趋势和应用前景。

## 2 非激光直写组装一维纳米材料的研究

目前,根据纳米材料的生长和组装的顺序,传统的一维纳米材料的组装方法可分为原位生长组装法和生长后组装法。原位生长组装法有两种方式。一是通过自上而下的减材加工工艺(包括光刻和刻蚀等技术),对块体材料进行选择性的刻蚀,从而形成规整有序的微纳结构。二是通过制备高精度模板,预先在目标衬底上形成材料的生长位点,从而对纳米材料的生长位置和方向进行限制和引导,再通过化学气相沉积(CVD)法、水热法及溶胶凝胶法等自下而上的生长技术制备图案化的一维纳米材料,如图 1(a)所示。生长后组装法则是将生长制备好的纳米材料分散在溶液中,然后借助于外部作用力(如剪切力、张应力和压应力)或外部驱动场(如电场和磁场)等对纳米材料进行排布和组装,组装示意图如图 1(b)所示。

原位生长组装法的优点在于不需要通过后续工艺对纳米材料进行组装,采用成熟的光刻工艺即可实现大面积并行制造。另外,利用电子束光刻技术(Electron Beam Lithography, EBL)可以得到 10 nm 以下的组装精度,如图 2(a)所示。生长后组装法主要包括流体驱动组装法<sup>[7]</sup>、接触印刷法<sup>[8]</sup>、拉伸技术<sup>[23]</sup>、Langmuir-Blodgett(LB)膜法<sup>[9]</sup>、电场驱动法(介电泳法)<sup>[10]</sup>、磁场驱动法<sup>[11]</sup>、生物分子共价键法<sup>[12]</sup>和电流体喷印法<sup>[13]</sup>等,如图 2(b)~(h)所示。然而,原位生长组装法往往依赖于复杂昂贵的光刻设备如 EBL 设备等,制造成本和工艺要求较高,而且该技术仅适用于材料在二维平面上的图案化。生长后组装法是在材料制备好后再进行组装,这类方法的最大优点是能够实现灵活、可设计的一维纳米材料组装且材料适应性广,成本低于原位组装法。但该类方法仍存在一些亟待解决的问题,如 LB 膜技术能够实现大面积平行一维纳米材料的组装,然而纳米材料的组装位置和定向精度难以实现有效控

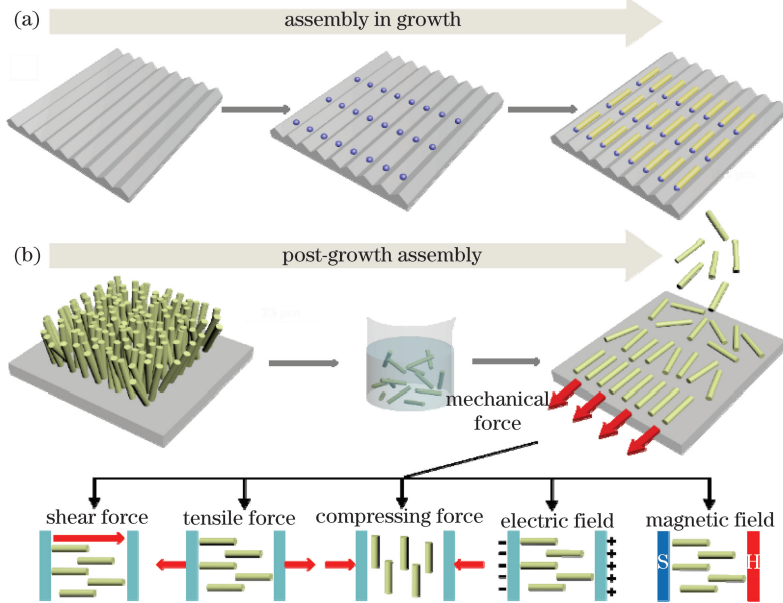


图 1 传统的一维纳米材料的组装方法。(a)原位生长组合法;(b)生长后组合法

Fig. 1 Traditional assembly methods of 1D nanomaterials. (a) *In-situ* assembly method; (b) post-growth assembly method

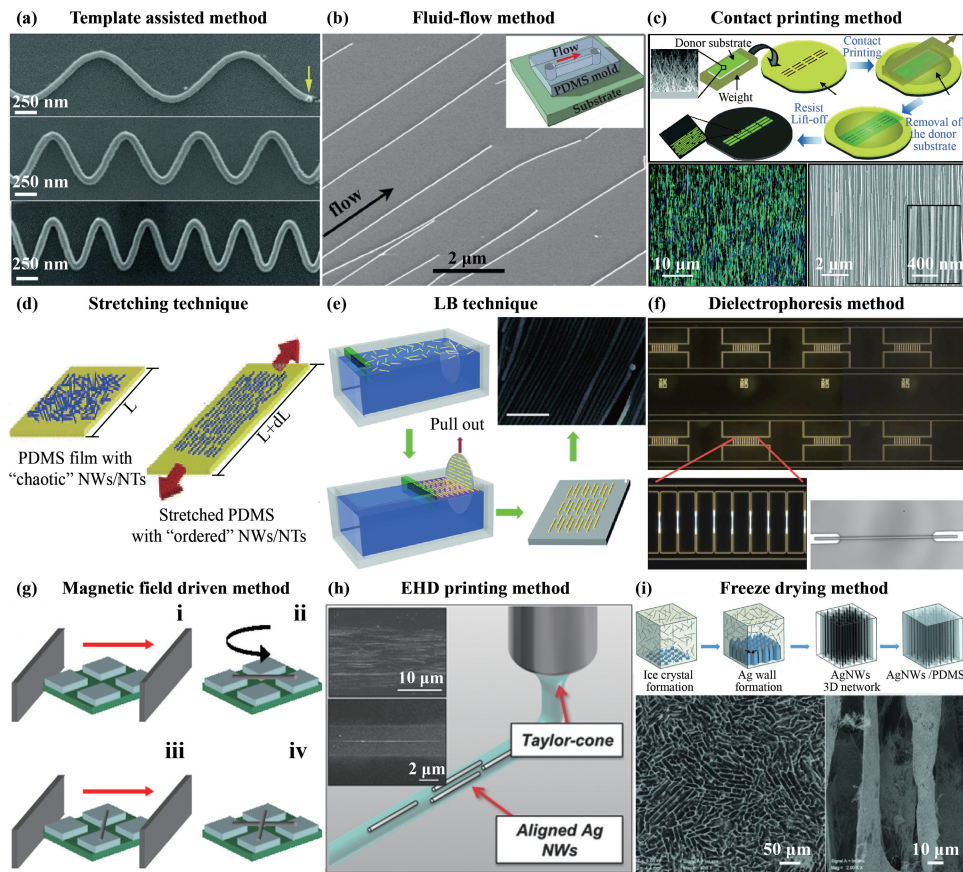


图 2 一维纳米材料非激光直写组装技术。(a)模板辅助生长法<sup>[28]</sup>;(b)流体驱动组合法<sup>[7]</sup>;(c)接触印刷法<sup>[8]</sup>;(d)拉伸技术<sup>[23]</sup>;(e)LB膜法<sup>[9,29]</sup>;(f)介电泳法<sup>[10]</sup>;(g)磁场驱动法<sup>[11]</sup>;(h)电流体喷印法<sup>[25]</sup>;(i)冷冻干燥法<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Assembly technology of 1D nanomaterials based on non-laser direct writing. (a) Template assisted method<sup>[28]</sup>; (b) fluid-flow method<sup>[7]</sup>; (c) contact printing method<sup>[8]</sup>; (d) stretching technique<sup>[23]</sup>; (e) LB technique<sup>[9,29]</sup>; (f) dielectrophoresis method<sup>[10]</sup>; (g) magnetic field driven method<sup>[11]</sup>; (h) electrohydrodynamic printing (EHD) method<sup>[25]</sup>; (i) freeze drying method<sup>[27]</sup>

制;接触印刷法在将纳米线从施主衬底转移到受主衬底的过程中容易出现纳米线的断裂情况;电场驱动法需要在衬底表面提前设计和制备电极,增加了组装操作的复杂性;磁场组装法需在衬底上预先制备磁极或提供外加磁场,且被组装的材料必须为磁性材料,因此在纳米材料选择方面受限。

传统的一维纳米材料组装方法在实现纳米材料二维平面的组装方面已较为成熟,然而其在实现垂直于衬底的方向即纵向排布组装方面的研究鲜有报道。LB 膜法<sup>[9]</sup>、接触印刷法<sup>[8,24]</sup>和电流体喷印法<sup>[25]</sup>可以通过逐层组装和堆叠下压的方式实现交叉堆叠的三维纳米线网络结构的制备。例如,Chen 等<sup>[26]</sup>通过逐层旋转扭曲的方法定向排布纳米线阵列面,堆叠组装出与自然分层结构极为相似的仿生块状材料,所得的复合三维旋转堆叠结构具有良好的机械性能。Gao 等<sup>[27]</sup>利用冷冻干燥法实现了 Ag 纳米线宏观三维网络结构的组装。如图 2(i)所示,其纵向方向高度有序的 Ag 纳米线分室结构是由冰晶各向异性生长动力学特性所诱导的。然而,目前一维纳米材料在三维空间的立体组装仍处于初期研究阶段,大多三维组装研究是通过层堆的方式实现 2.5 维的结构,并且一维纳米材料的纵向组装也难以精确控制,因此一维纳米材料在三维空间的高精度和高定向的可控组装仍待进一步研究。

### 3 激光直写组装一维纳米材料的研究

飞秒激光具有超高峰值功率和超短脉宽,峰值功率可达  $10^{15}$  W。飞秒激光的高能脉冲与材料相互作用时,会引发材料的双光子或多光子非线性吸收,因此飞秒激光有着超光学衍射极限的分辨率,且具有广泛的材料加工能力,可引发光聚合、光还原、光致异构和烧蚀等多种光物理和光化学过程。另外,飞秒激光的超短脉宽使得材料的能量吸收时间远小于热弛豫时间,因此能够有效抑制激光作用区域的热效应,让激光能量可以精确聚焦到微小作用区域。由此可见,飞秒激光直写技术具有高精度、高定向和高度功能化的特点,在一维纳米材料组装方面相比于传统的一维纳米材料组装技术更具优势。

#### 3.1 一维金属纳米材料

一维金属纳米材料既具有一维纳米材料相对于块体材料优良的尺寸效应,又兼具金属材料本身良好的导电性及其他优异的物理和化学特性,被广泛应用于集成电路<sup>[30]</sup>、场发射器件<sup>[31]</sup>、生物医学成像<sup>[32]</sup>和储氢<sup>[33]</sup>等,成为当前纳米材料研究领域的

热点。将一维金属纳米材料进行组装后,组装体被赋予了耦合的光学、电学特性,因而表现出比单一的一维金属纳米材料更为优异的整体协同性质<sup>[34]</sup>。另外,金属纳米结构的局部表面等离子体基元共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPRs)效应为新颖光子纳米技术的发展奠定了基础,被广泛应用于表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)<sup>[35-36]</sup>、生物和化学传感器<sup>[37-38]</sup>、手性材料<sup>[39-40]</sup>、光催化<sup>[41]</sup>、光波导<sup>[42]</sup>和纳米成像器件<sup>[32,43]</sup>等研究中。由于 LSPRs 过程中自由电子被限制在金属粒子内,共振效应与纳米结构的材料、形貌、取向以及周围环境密切相关。通过对金属纳米粒子的形貌和排布进行操控,可实现光场的精密调控。因此,开发新颖的微纳制造技术,实现任意复杂微纳结构的制备,使金属纳米材料得到定向排布组装等是等离子体基元技术发展迫切需要解决的难题。

#### 3.1.1 金纳米线

Masui 等<sup>[44]</sup>将金纳米线(Au NWs)掺杂到光刻胶中,利用飞秒激光双光子直写技术制备了金纳米线复合微纳结构,研究了 Au NWs 在飞秒激光作用下的聚集现象和 LSPRs 效应。如图 3(a)所示,在飞秒激光辐照过程中,Au NWs 在光学梯度力的作用下被吸引、捕获到激光焦点处。掺杂了 Au NWs 的甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate, MMA)的 TPP 阈值( $1.3 \text{ GW/cm}^2$ )仅为纯 MMA ( $5.3 \text{ GW/cm}^2$ )的四分之一。如图 3(b)所示,只有在 Au NWs 表面才能实现稳定的 TPP,当激光功率密度大于表面聚合的阈值时,聚合结构严重扭曲,成型质量变差。这项工作基于飞秒激光诱导 Au NWs 聚集和 LSPRs 激发 TPP,实现了 Au NWs 微纳结构的组制备,为等离子体材料和器件的微纳制造提供了一种新思路。然而,Au NWs 被聚合物紧密包覆,Au NWs 之间的互联和等离子体耦合受到阻碍,进而限制了其应用。

张然等<sup>[45]</sup>利用飞秒激光直写的光镊作用力和双光子非线性吸收直接对金纳米棒(Au Nanorods, Au NRs)进行组装,无需化学修饰且不需要掺杂到光刻胶中,实现了金纳米棒图案化的组装,组装示意图如图 4(a)所示。变形金刚汽车标志和螺旋线的扫描电镜(SEM)图如图 4(b)、(c)所示。并测试了不同功率下的组装效果[图 4(d)~(f)],当功率较小(10 mW)时,可实现纳米棒之间的紧密堆积组装,且纳米棒之间的熔合现象不明显,纳米棒的尺寸

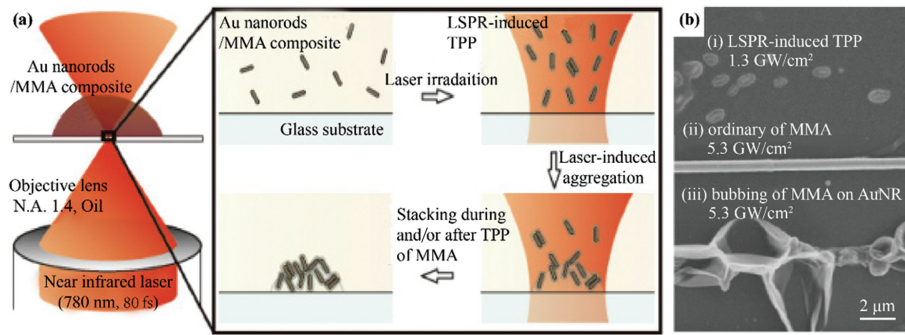


图 3 飞秒激光制备的 Au 纳米线聚集体微纳结构<sup>[44]</sup>。(a) Au 纳米线聚集形成的示意图和物理机制；(b) 不同激光功率密度下 Au 纳米线掺杂光刻胶的激光聚合形貌

Fig. 3 Femtosecond laser fabricated Au nanowire aggregate microstructures<sup>[44]</sup>. (a) Schematic of formation of Au nanowire aggregation and its mechanism; (b) morphologies of laser fabricated aggregates of Au nanowires doped photoresist under different laser power densities

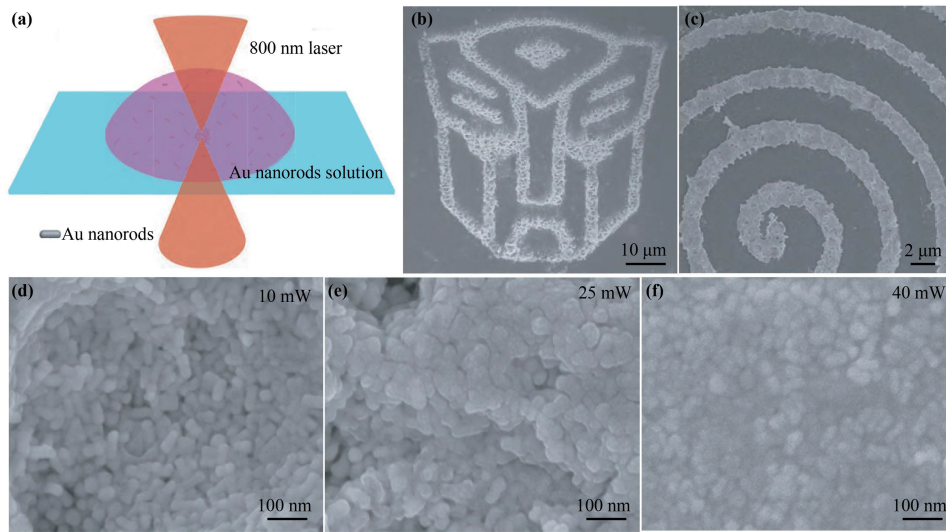


图 4 飞秒激光组装的 Au 纳米棒<sup>[45]</sup>。(a) 飞秒激光组装 Au 纳米棒示意图；(b) 变形金刚汽车标志和 (c) 螺旋线的 SEM 图；(d) 10 mW, (e) 25 mW, (f) 40 mW 激光功率下组装微结构的 Au 纳米棒形貌

Fig. 4 Femtosecond laser assembled Au nanorods<sup>[45]</sup>. (a) Schematic of laser assembly of Au nanorods; SEM images of (b) Transformers car logo and (c) spiral ring; microstructural morphologies of Au nanorods fabricated under laser powers of (d) 10 mW, (e) 25 mW, and (f) 40 mW

和形貌受到的影响较小。但当功率大于 10 mW 时，如图 4(e) 和 4(f) 所示，激光波长 (800 nm) 与金纳米棒的纵向共振吸收峰 (631 nm) 相近，会激发 LSPRs 效应，基元共振产生的能量会导致金纳米棒的表面发生轻微熔化，纳米棒之间相互粘连，因此无法实现单根纳米棒的操纵和定向排布。

考虑到 LSPRs 对一维金属纳米材料组装过程稳定性和纳米线方向操纵带来的影响，Do 等<sup>[46]</sup>采用波长分别为 532 nm 和 1064 nm 的两束激光对聚乙二醇 (PEG) 修饰的单根 Au NWs 进行组装。组装过程和原理分别如图 5(a)、(b) 所示，先使用远离基元共振位置的 1064 nm 波长的线偏振激光对单

根 Au NW 进行捕获和方向控制，再使用 532 nm 激光激发 LSPRs 效应，破坏 Au NWs 表面包裹的 PEG 壳层，促使 Au NWs 与玻璃衬底的黏附性增强，从而实现快速打印。图 5(c) 为 PEG 修饰的 Au NWs 的消光光谱图，可以看到，在 518 nm 和 724 nm 处分别存在横向等离子体基元模式和纵向等离子体基元模式。因此，1064 nm 激光避开了 Au NWs 的共振波段，可实现纳米线的稳定捕获。如图 5(d)、(e) 所示，Au NWs 分别沿着水平和垂直方向定向排布在衬底上，形成“O”和“X”两个图案，展现了双色激光对 Au NWs 取向和位置的精确控制。“OX”图案的偏振调制暗场白光瑞利散射图像如

图 5(f)~(h)所示,再次验证了 Au NWs 沿着激光偏振方向定向排布。该项工作利用两束不同波长的激光实现了 Au NWs 的精准定位和取向控制,组装

精度高达 50 nm,然而需要针对单根纳米线依次进行操纵,因此组装效率低,不适合大规模纳米材料的定向排布。

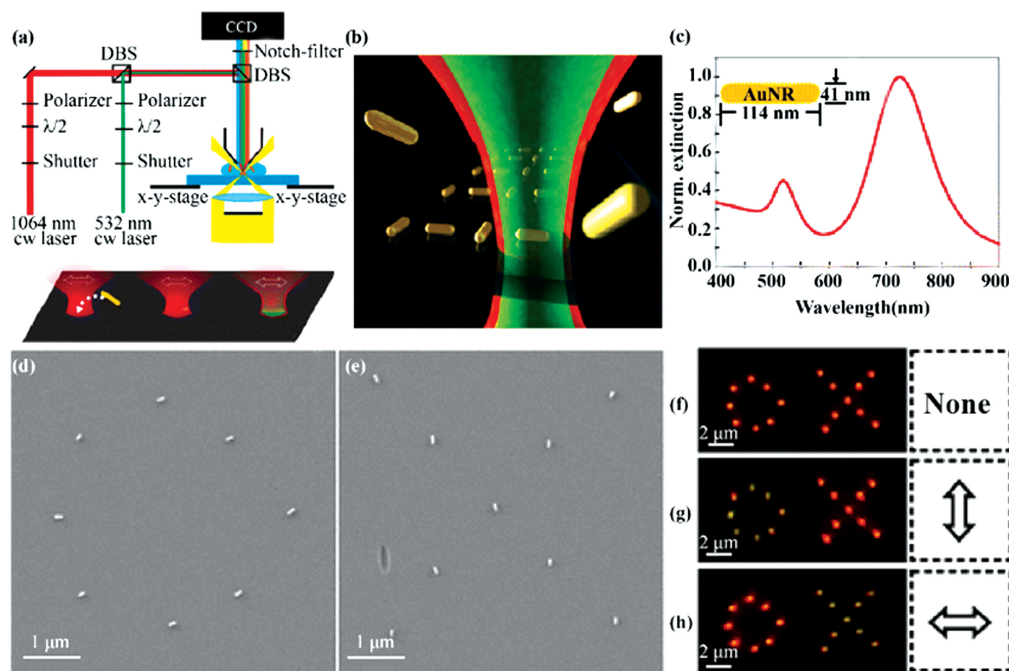


图 5 双色激光打印单根金纳米线<sup>[46]</sup>。(a)双色激光打印装置图;(b)双色激光捕获和准直金纳米线示意图;(c)PEG 修饰的金纳米线的归一化消光光谱;打印的金纳米线(d)“O”和(e)“X”图案的 SEM 图;“OX”图案在(f)非偏振光、(g)垂直偏振光和(h)水平偏振光激发下的暗场白光瑞利散射图

Fig. 5 Two-color laser printing of individual Au nanowire<sup>[46]</sup>. (a) Schematic of two-color laser printing setup; (b) schematic of laser trapping and aligning of Au nanowires; (c) normalized extinction spectrum of PEG decorated Au nanowires; SEM images of (d) “O” and (e) “X” patterns of printed Au nanowires; dark-field white light Rayleigh scattering images of “OX” patterns excited by (f) non-polarized laser, (g) vertically polarized laser, and (h) horizontally polarized laser

### 3.1.2 银纳米线

银(Ag)被认为是一种理想的导电材料,其电导率高达  $6.3 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。具有高长径比的 Ag 纳米线(Ag NWs)含有天然的电荷传输通道,能够有效地传输电子,并且通过纳米线之间的熔接可以形成互联的高导电纳米线网络。Liu 等<sup>[47]</sup>将经硫醇分子(thiol)修饰过的 Ag NWs 掺杂到丙烯酸光刻胶中,制成了 Ag NW-thiol-acrylate(ATA)复合光刻胶,如图 6(a)所示。图 6(b)为 ATA 的透射电子显微(TEM)图。通过测试 ATA 复合导电结构的质谱曲线,证实了 Ag NWs 的成功掺杂,如图 6(c)所示。利用飞秒激光直写,分别在刚性 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底和柔性聚对苯二甲酸乙二酯(Polyethylene Terephthalate, PET)衬底上制备了微木堆、微螺旋、微电容 ATA 复合微纳结构,如图 6(d)~(f)所示。然后,利用飞秒激光二次散焦辐照,实现了 Ag NWs

间的飞秒激光熔接和互联,进一步降低了 Ag NWs 线与线之间的结电阻,大幅度提高了 Ag NWs 微纳复合结构的导电性。图 7(a)为飞秒激光实现 Ag NWs 熔接的原理图。飞秒激光作用 Ag NWs 前后的晶格衍射图如图 7(b)~(e)所示,可以发现,在激光辐照后,交叠区域晶格结构发生了变化,出现了局部的 Ag 原子扩散和重结晶<sup>[48]</sup>,然而远离结点处的 NWs 仍然保持原始的晶格取向和完整性,这表明通过该方法可以实现 Ag NWs 的选择性高精度熔接,进一步验证了 ATA 复合结构内的 Ag NWs 在飞秒激光诱导等离子体的作用下实现了良好的熔接。

### 3.1.3 一维金属纳米材料的飞秒激光组装的特点

由于飞秒激光脉冲宽度窄、峰值功率高,因此在对一维金属纳米材料进行精密组装时,需要关注高能脉冲激光作用下激发金属产生的 LSPRs 效应。LSPRs 效应会导致金属纳米材料周围局域电磁场

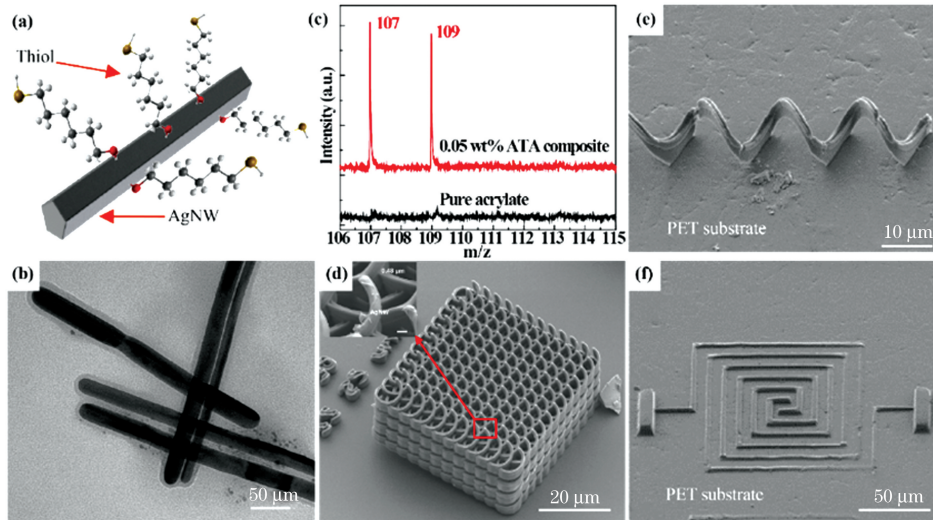


图 6 Ag NWs 硫醇功能化和 ATA 复合微纳结构<sup>[47]</sup>。(a) Ag NWs 硫醇功能化示意图; (b) 硫醇包覆 Ag NWs 的 TEM 图像; (c) 纯丙烯酸树脂和 ATA 复合微纳结构的质谱图; (d) 微螺旋光子晶体、(e) 微弹簧和 (f) 微超级电容器的 SEM 图  
 Fig. 6 Ag NWs thiol functionalization and ATA composite micro/nanostructures<sup>[47]</sup>. (a) Schematic of Ag NWs thiol functionalization; (b) TEM image of thiol-capped Ag NWs; (c) mass spectra of structures fabricated using pure acrylate and ATA composite; SEM images of (d) spiral-like photonic crystal, (e) micro-coil, and (f) micro-capacitor

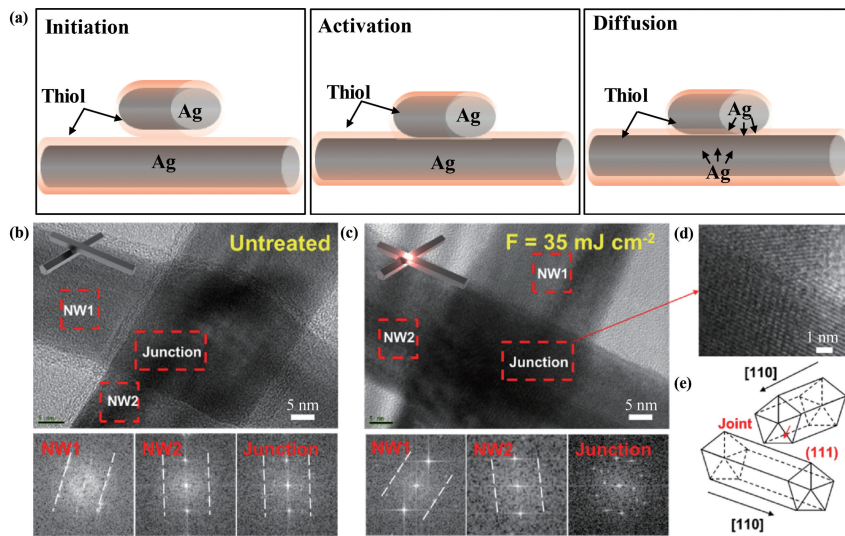


图 7 激光在 ATA 复合微纳结构中纳米熔接 Ag NWs<sup>[47]</sup>。(a) 激光纳米熔接 Ag NWs 过程示意图, 结点处经历了 Ag 原子活化、激发、扩散三个过程; Ag NW 结点处在激光辐照熔接 (b) 之前和 (c) 之后的 TEM 图像和晶格衍射图; (d) Ag NW 熔接结点处 TEM 放大图; (e) 两根 Ag NWs 在 (111) 生长平面上的熔接示意图  
 Fig. 7 Laser nano-joining of Ag NWs within ATA composites<sup>[47]</sup>. (a) Schematic of laser nano-joining of Ag NWs junctions including three processes of initiation, activation, and diffusion; TEM images and crystal lattice diffraction images of Ag NW junctions (b) before and (c) after laser irradiation fusion; (d) magnified TEM image of fused Ag NW junctions; (e) scheme of welding two Ag NWs over (111) growing plane

急剧增强, 进而光镊力作用随之增强, 纳米材料更倾向于会聚到激光焦点处, 有利于纳米材料捕获。另一方面, 当利用飞秒激光双光子直写技术制备一维金属纳米材料复合微纳结构时, 在 LSPRs 作用下局

域电磁场的强度比初始的激光光场高几个数量级, 会导致双光子聚合的功率阈值大幅降低, 激光作用区域的光刻胶在极短的时间内迅速固化, 只有在金属纳米材料表面才能实现稳定的双光子聚合, 因此

难以实现高定向、高精度的金属纳米线的三维组装。此外,由于一维金属纳米材料被聚合物紧密包覆,纳米线之间的互联和等离子体耦合往往受到阻碍,其应用受到限制。在不借助光刻胶成型的情况下,利用飞秒激光的光镊作用力,可直接对一维金属纳米材料进行组装,并且可以实现一维金属纳米材料如 Au NRs<sup>[45]</sup> 的二维图案化组装。该组装过程中的 LSPRs 效应会导致 Au NWs 的表面发生轻微熔化,从而实现一维金属纳米材料之间的熔合和互联,具有无接触、材料和衬底的热损伤较小等优点,因此飞秒激光直写技术可用于金属纳米材料的焊接与组装。然而,在 LSPRs 被激发的情况下,剧烈的等离子体振荡使得一维金属纳米材料的方向性难以控制,同时会诱导纳米线相互粘连,导致纳米线方向性的精确控制以及单根纳米线的操纵变得更为困难。因此,在需要对单根一维金属纳米材料实现稳定的捕获和方向性控制时,激光波长最好避开金属材料的共振波段。例如,Do 等<sup>[46]</sup> 分别采用 Au 共振波段附近和远离共振波段的两个不同波长的激光,通过多步操作实现了对单根 Au NW 的捕获和方向控制。因此,在利用飞秒激光对一维金属纳米材料进行组装时,需要综合考虑激光诱导的光镊作用力和

LSPRs 引起的热效应等因素带来的影响。

### 3.2 一维半导体纳米材料

#### 3.2.1 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)自 1991 年被日本科学家 Iijima<sup>[49]</sup> 在电弧放电的阴极沉积物中发现后,因其具有独特的光、电、磁、热、力学和催化性质,在国际上引起了一股研究热潮,受到国内外光电子、能源、微机械和生物等领域研究学者的广泛关注。目前,关于 CNTs 的特性研究和制备方法已取得长足的进展,研究重点正逐渐转向规模化生产和实际应用。因 CNTs 物化性质呈现很强的各向异性,若要实现其器件集成并充分发挥它的优异特性,需对 CNTs 进行定向排布和有序组装。

Ushiba 等<sup>[13]</sup> 将单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)掺杂到丙烯酸树脂中,制备成掺杂浓度(质量分数)为 0.01% 的 SWNTs/聚合物复合材料,利用飞秒激光直写制备了 SWNTs 复合微纳结构并研究了 SWNTs 的定向排布特性,如图 8 所示。通过测试 SWNTs 复合微悬臂梁结构的偏振拉曼光谱发现,当入射激光偏振方向和悬臂梁轴线及激光的扫描方向平行时,SWNTs 拉曼特征峰 G 峰强度达到最大,证实了 SWNTs 在

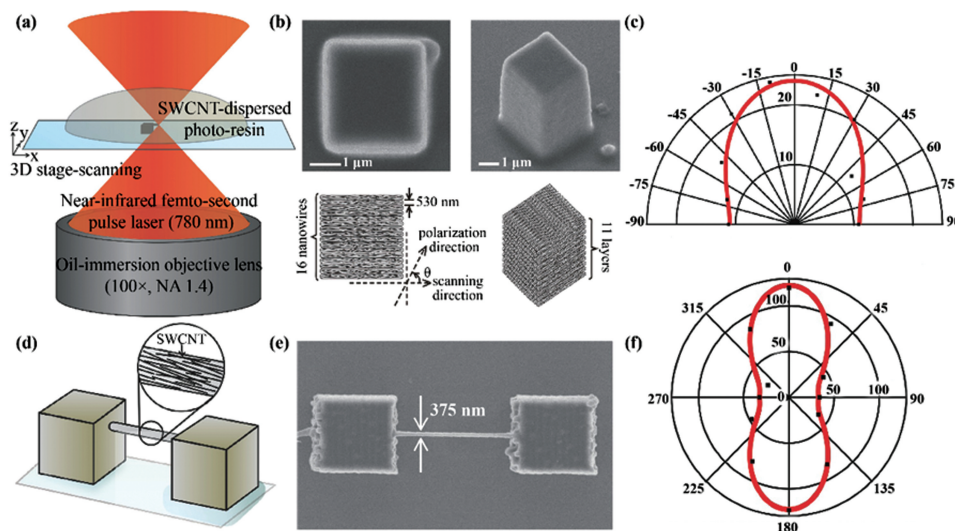


图 8 飞秒激光直写制备 SWNTs/聚合物复合结构<sup>[13]</sup>。(a)飞秒激光直写制备三维 SWNT/聚合物复合物微纳结构示意图;(b)阵列线所组成的立方体微结构示意图和 SEM 图像;(c)极坐标下立方体 G 峰相对强度随偏振方向与激光扫描方向夹角的变化曲线;悬臂梁结构的(d)示意图和(e)SEM 图像;(f)极坐标下 G 峰相对强度随激光偏振方向与悬臂梁轴向夹角的变化曲线

Fig. 8 Femtosecond laser direct writing of SWNTs/polymer composites<sup>[13]</sup>. (a) Schematic of femtosecond laser direct writing of 3D SWNTs/polymer composites; (b) SEM images and schematic of stereo structures made of nanowire arrays; (c) polar-diagram of G-band relative intensity versus angle between laser polarization direction and scanning direction; (d) schematic and (e) SEM image of alignment of suspended cantilever structure; (f) polar-diagram of G-band relative intensity versus angle between laser polarization direction and suspended cantilever axial direction



悬臂梁内沿着轴向呈规则定向排布。与此同时,微立方体结构的偏振拉曼光谱图再次验证了在飞秒激光直写过程中 SWNTs 沿着激光的扫描方向定向排布。

受飞秒激光组装 SWNTs 工作的启发, Xiong 等<sup>[50]</sup>利用激光直写技术实现了多壁碳纳米管 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs) 的组装和器件制造, 组装示意图如图 9(a) 所示。CNTs 显著的范德瓦耳斯力和在水及有机溶剂中较差的溶解性使得制备均匀分散的 CNTs 聚合物复合材料成为一大难题, 这限制了 CNTs 在功能器件制造方面的发展和应用<sup>[51]</sup>。该研究小组用硫醇 (thiol) 修饰 MWNTs 制成了多壁碳纳米管硫醇丙烯酸 (MWNTs-Thiol-Acrylate, MTA) 复合树脂, MWNTs 的掺杂浓度 (质量分数) 高达 0.2%, 相较于前人 SWNTs 掺杂浓度 (0.01%)<sup>[13]</sup> 高了一个数量级, 如图 9(b) 所示。并且经 thiol 修饰的 MTA 复合树脂放置了一周也没有出现明显的 MWNTs 沉淀现象 [图 9(c)], 化学稳定性高。该测试结果表

明, 硫醇分子在改善 CNTs 分散品质和稳定性方面起到了重要作用。并加工了微金字塔结构、微电容阵列、微弹簧电感线圈、螺旋状的微光子晶体和微型齿轮等 MWNTs 复合微纳结构, 这些结构既可以在刚性衬底上加工, 又适用于柔性衬底如 PET, 如图 9(d)~(i) 所示。从高温退火处理的 MTA 复合结构的 SEM 图 [图 10(a)] 可以看出, MWNTs 沿着激光扫描轴方向紧密排布在一起, 进一步证实了激光对 MWNTs 高定向组装效果。同样, 通过测量 MWNTs 复合微纳结构的偏振拉曼光谱 [图 10(b)], 证实了 MWNTs 沿着激光扫描的方向定向排布。在导电性方面, 使用平行扫描方式制造的条形通道 [图 10(c)] 的电导率是垂直扫描方式制造的 1000 多倍 [图 10(d)]。除导电性显著增强外, MTA 聚合物结构的力学性能也大幅增强。木堆结构 (图 10(e)) 的体积收缩百分比随着 MWNTs 浓度的增加而逐渐减小, 如图 10(f) 所示, 说明了 MWNTs 在增强聚合物结构的机械特性上起到了重要的作用。因此可以看到, 由于 MWNTs 的掺杂

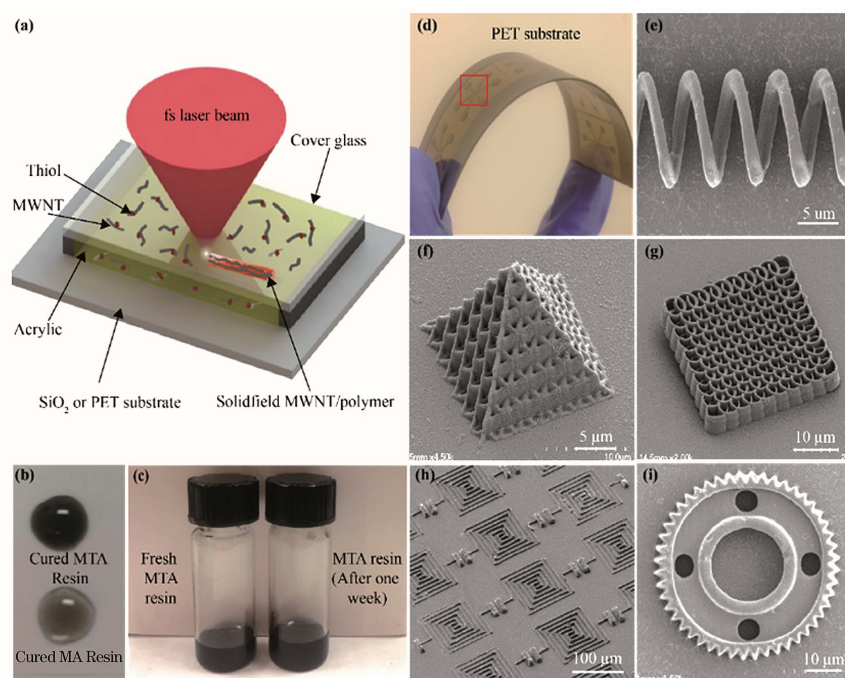


图 9 飞秒激光直写组装 MWNTs<sup>[50]</sup>。(a) TPP 制备实验装置图; (b) 聚合的 MA 光刻胶 (下) 和 MTA 光刻胶 (上) 对比图; (c) 新制备的和放置了一周的 MTA 光刻胶对比图; (d) 可弯曲 PET 衬底上 TPP 加工的金电极图案; (e) 微弹簧、(f) 微金字塔、(g) 螺旋光子晶体、(h) 微电容器阵列和 (i) 微齿轮的 SEM 图

Fig. 9 Femtosecond laser direct writing and assembly of MWNTs<sup>[50]</sup>. (a) Experimental setup of TPP fabrication; (b) comparison of polymerized MA photoresist (down) and MTA photoresist (up); (c) comparison of newly fabricated MTA photoresist and that after one week; (d) TPP fabricated Au electrode pattern on flexible PET substrate; SEM images of (e) micro-coil inductor, (f) micro-pyramid, (g) spiral photonic crystal, (h) micro-capacitor array, and (i) micro-gear

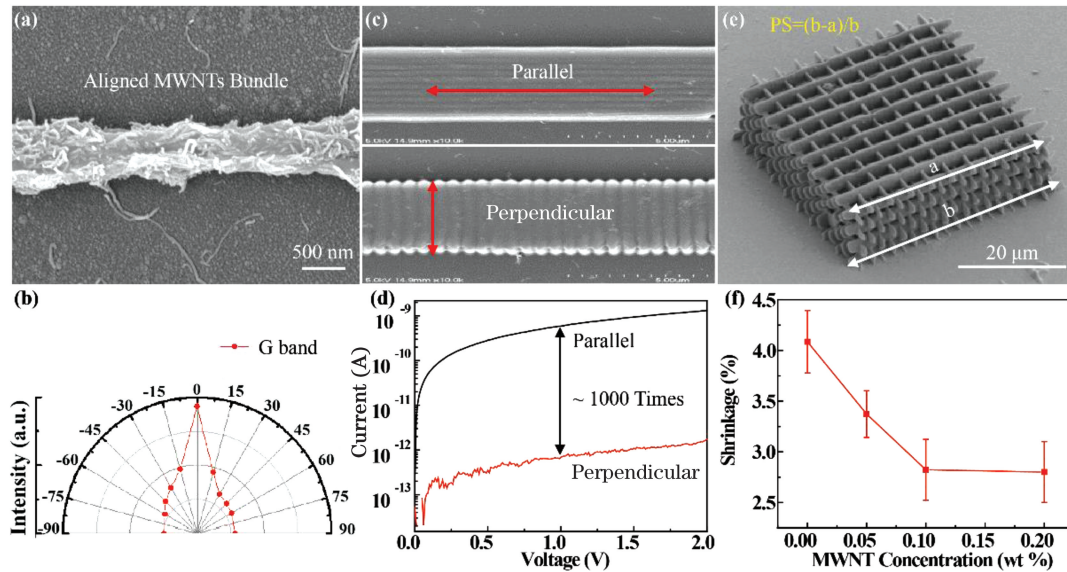


图 10 飞秒激光组装 MWNTs 电学和机械性能表征<sup>[51]</sup>。(a)退火后的 MWNTs 复合微米线结构的 SEM 图；(b)极坐标下微米线 G 峰相对强度随偏振方向与微米线轴向夹角的变化曲线；(c)不同激光扫描方向的长条形导电沟道 SEM 图；(d)长条形导电沟道的电流-电压特性曲线图；(e)MTA 复合木堆结构的 SEM 图；(f)MTA 木堆结构的体积收缩率随 MWNTs 掺杂浓度的变化曲线

Fig. 10 Electrical and mechanical performance characterization of femtosecond laser assembled MWNTs<sup>[51]</sup>. (a) SEM micrograph of MWNTs micro-line structure after annealing; (b) polar-diagram of G-band relative intensity versus angle between laser polarization direction and micro-wire axial direction; (c) SEM micrographs of long rectangle bars fabricated under different laser scanning directions; (d) current-voltage characteristic curves of long rectangle bars; (e) SEM micrograph of MTA composite woodpile structure; (f) volume shrinkage of MTA woodpile structure versus MWNT doping concentration

和定向排布,三维微纳结构的导电性和机械性能都得到了显著提升。

### 3.2.2 氧化锌纳米线

氧化锌(ZnO)作为一种 II-VI 宽禁带半导体材料,具有众多优异的特性。其激子束缚能高达 60 meV,远大于室温下的热能(26 meV)且禁带宽度为 3.37 eV,因此在紫外发光和紫外探测等领域具有广泛的应用。另外,ZnO 具有高等电位点,因此生物相容性良好。而一维 ZnO 纳米材料特别是 ZnO 纳米线(ZnO NWs)具有比宏观块体更为优异的特性,如具有巨大的比表面积且含有天然的载流子传输通道等,是一种理想的功能性材料,被广泛应用于光催化<sup>[52-53]</sup>、发光二极管<sup>[54]</sup>、光电探测器<sup>[55]</sup>、气体传感器<sup>[56]</sup>、生物化学传感器<sup>[57]</sup>、化学传感器、太阳能电池<sup>[58]</sup>和纳米压电发电机<sup>[59-60]</sup>等领域。而 ZnO NWs 的组装和功能器件的制造是发挥其性能的关键。

Fonseca 等<sup>[61]</sup>将 ZnO NWs 掺杂到光敏树脂中,利用双光子聚合飞秒激光直写制造了 ZnO NWs/聚

合物复合三维微纳结构。如图 11(a)所示,ZnO NWs 的最高掺杂浓度(质量分数)为 0.5%,当浓度增大到 1%时,有较多的 ZnO NWs 残留在结构表面和衬底上,说明 ZnO NWs 在光敏树脂中已趋于饱和。复合微纳结构的光电子能谱和面扫描成像图[图 11(b)]表明 ZnO NWs 已掺杂分布到了整个微纳结构中,然而 ZnO NWs 在微纳结构中的分布并不均匀,存在较多的团聚物。从拉曼光谱对比图[图 11(c)]可以看到,ZnO NWs 掺杂到光敏树脂之后,其主要的 Zn 原子振动峰(位于 437 nm 左右)几乎完全湮灭,ZnO NWs/聚合物复合微纳结构中仅能观察到 ZnO NWs 在 1054 nm 左右的峰。并且,去除纯光刻胶聚合物的荧光背景后,ZnO NWs/聚合物复合微纳结构中 ZnO NWs 的荧光光谱强度也明显减小,如图 11(d)所示。拉曼光谱和荧光光谱的结果表明,ZnO NWs 和聚合物之间发生了相互作用,导致了光谱信号的湮灭。该工作利用飞秒激光直写实现了 ZnO NWs/聚合物复合微纳结构的制备,然而基于复合微纳结构的器件应用未能得到深入研究。

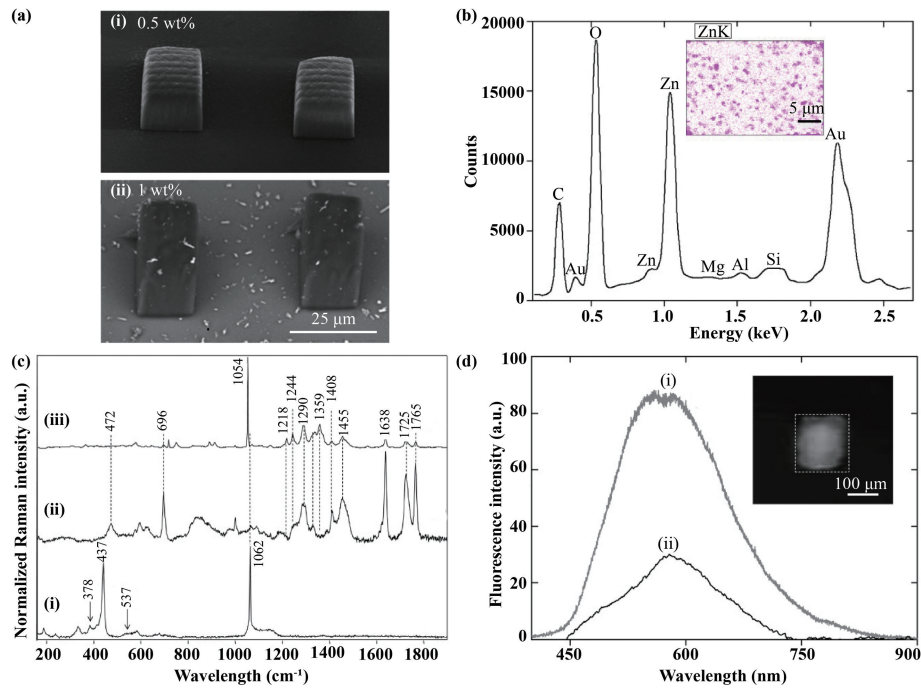


图 11 飞秒激光直写制备 ZnO NWs/聚合物复合微纳结构<sup>[61]</sup>。(a)不同掺杂浓度的 ZnO NWs/聚合物微立方体结构；(b)ZnO NWs/聚合物复合微纳结构的光电子能谱图；(c)ZnO NWs 粉末(i),纯光敏树脂聚合物微纳结构(ii)和 ZnO NWs/聚合物复合微纳结构(iii)的拉曼光谱；(d)ZnO NW 粉末(i)和 ZnO NWs/聚合物复合微纳结构(ii)的荧光光谱

Fig. 11 Femtosecond laser direct writing and fabrication of ZnO NWs/polymer composite micro/nanostructures<sup>[61]</sup>. (a) ZnO NWs/polymer stereo microstructures with different doping concentrations; (b) photoelectron spectra of ZnO NWs/polymer composite micro/nanostructures; (c) Raman spectra of ZnO NWs powder (i), pure resin polymer micro/nanostructures (ii), and ZnO NWs/polymer composite micro/nanostructures (iii); (d) fluorescence spectra of ZnO NW powder (i) and ZnO NWs/polymer composite micro/nanostructures (ii)

为了进一步提升 ZnO NWs 的组装质量和功能器件的制造,本课题组使用硅烷偶联剂[3-(三甲氧基甲基)丙烯酸丙酯, silane]对 ZnO NWs 进行修饰,使其能均匀掺杂到光刻胶中。如图 12(a)所示,将 silane-ZnO NWs 掺杂到丙烯酸树脂中,制备成高浓度(质量分数为 4%)掺杂的复合光刻胶(ZNA),样品均匀且无明显沉淀。图 12(b)所示为 ZnO NWs 经硅烷偶联剂修饰前后的水滴接触角测试对比图,可以看到,经硅烷偶联剂修饰后,ZnO NWs 从亲水状态转变为疏水状态,更易于掺杂到光敏树脂中。ZNA 相比于纯光敏树脂,在 400 nm 左右存在一个较强的非线性二次谐波(SHG)信号峰[图 12(c)],验证了 ZnO NWs 已被成功掺杂到光刻胶中。图 12(d)、(e)所示为飞秒激光组装 ZnO NWs 原理示意图。利用 ZNA 加工的螺旋光子晶体和视觉环复杂三维结构如图 12(f)所示,可以看到所制备的微纳结构的机械强度和精度都较高,证实了 ZNA 复合光刻胶的双光子激光直写能力。

ZnO NWs 是一种具有非中心对称结构的纤锌矿晶体,有着较强的二阶光学非线性<sup>[63]</sup>。并且,其偏振二次谐波(Polarized-Second Harmonic Generation, P-SHG)信号强度随着激发光的偏振方向和 NWs 轴线之间的夹角的变化而变化,夹角为 0°即相互平行时强度最大,夹角为 90°即相互垂直时强度最小。从 ZNA 花瓣结构[图 13(a)]的 P-SHG 极化图[图 13(b)]可以看到,P-SHG 强度在激光偏振方向和激光扫描方向之间的夹角为 0°时达到最大。图 13(c)、(d)所示为花瓣结构的 P-SHG 面扫描强度图,可以看出,最强和最弱的信号分别出现在夹角为 0°和 90°的位置处,同样与激光扫描方向一致。因此,P-SHG 光谱间接验证了 ZnO NWs 沿着激光扫描方向定向排布。为了更直接地观测到 ZnO NWs 的空间分布,通过高温热处理去除掉包裹在 ZnO NWs 表面的聚合物,仅保留 ZnO NWs 结构,如图 13(e)、(f)所示,可以直观地看到 ZnO NWs 紧密地沿着激光扫描方向排布。并且 ZnO 三维木堆结构在去除聚合物包覆层后,仍然可以稳定

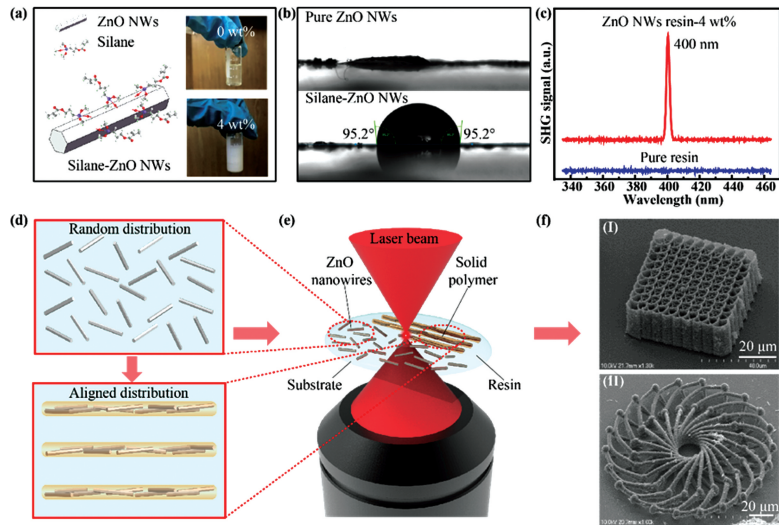


图 12 飞秒激光直写组装 ZnO NWs<sup>[62]</sup>。(a) 纯丙烯酸酯树脂与 ZNA 复合树脂的比较图；(b) ZnO NWs 经硅烷偶联剂修饰前后的水滴接触角测试对比图；(c) 纯丙烯酸酯树脂与 ZNA 复合树脂的二次谐波光谱对比图；(d)(e) 飞秒激光组装 ZnO NWs 原理示意图；(f) ZNA 复合微纳结构的 SEM 图像，包括螺旋状光子晶体和视觉环

Fig. 12 Femtosecond laser direct writing and assembly of ZnO NWs<sup>[62]</sup>. (a) Comparison of pure acrylate resin and ZNA composite resin; (b) water contact angle diagrams of ZnO NWs before and after silane modification; (c) SHG spectra of pure acrylate resin and ZNA composite resin; (d)(e) schematic diagrams of femtosecond laser assembly of ZnO NWs; (f) SEM images of ZNA composite micro/nanostructures, including spiral photonic crystal and visual-ring

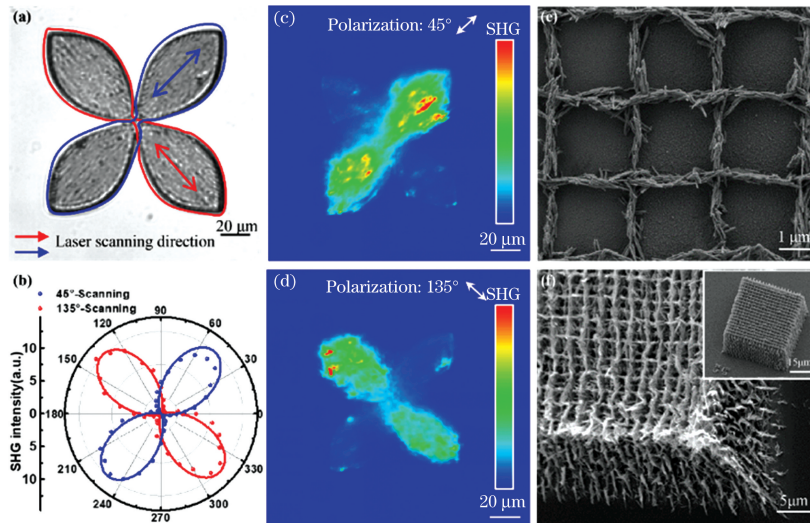


图 13 ZNA 复合微纳结构中 ZnO NWs 的定向排布表征<sup>[62]</sup>。(a) ZNA 花瓣结构的光学显微图；ZNA 花瓣结构的 (b) P-SHG 极化图和 (c)(d) 面扫描成像图；ZNA (e) 网格和 (f) 木堆结构经过高温热处理后的 SEM 图像，右上角插图是木堆结构退火前的 SEM 图

Fig. 13 Alignment characterization of ZnO NWs in ZNA composite micro/nanostructures<sup>[62]</sup>. (a) Optical micrograph of ZNA flower pattern; (b) P-SHG polar-diagram and (c)(d) mapping images of ZNA flower pattern; (e) SEM images of ZNA (e) grid and (f) woodpile structures after high temperature thermal treatment and upper right corner is SEM image before annealing of woodpile structure

地立在衬底上，没有出现明显的倒塌和形变，组装精度高达 300 nm，实现了 ZnO NWs 真三维组装。

### 3.2.3 一维半导体纳米材料的飞秒激光组装特点

不同于一维金属纳米材料，一维半导体纳米材

料飞秒激光组装过程不必过多考虑 LSPRs 效应。特别是金属氧化物一维半导体纳米材料，由于熔点高且飞秒激光脉宽窄，其在飞秒激光组装过程中受到的热损伤较小，因此激光诱导高定向组装过程较

为稳定,可实现材料的精确定位和方向控制以及三维复合微纳结构的稳定制备。然而,一维半导体纳米材料的激光组装仅能得到纳米线之间的物理堆叠和搭接,难以实现晶体结构上的熔合和互联,这会影 响组装结构整体性能的提升。例如在电学方面,组装的半导体纳米线不可避免存在接触空隙的情况,从而导致电子在经过纳米线传导时容易被阻断。另外,将半导体纳米材料掺杂到光刻胶中并利用飞秒激光进行组装时,一维纳米材料的尺寸和掺杂浓度对组装效果也有一定的影响。长度较长的纳米线以及浓度较高的纳米线复合光刻胶有利于形成致密的纳米线网络结构,提高组装效果和结构的导电性。然而,当纳米材料长度过长或掺杂浓度过高时,纳米线或纳米管如碳纳米管之间的缠绕和团聚效果会加剧,在复合光刻胶制备过程中容易离心沉降,反而导致纳米材料在复合光刻胶中的整体浓度较低,降低了组装质量;并且团聚的纳米材料极易在激光直写过程中引起微爆等现象,加剧激光组装制备过程的不稳定性。与此同时,对于纳米线的长度选择需要考虑微纳结构线宽的大小,本课题组在对 ZnO NWs 进行组装时<sup>[62]</sup>,微纳结构的线宽在 300 nm 左右,在纳米线的长度为 300 nm 左右或小于该值的情况下,才可以保证纳米线能稳定束缚在微纳结构中。而当长度远大于结构的线宽时,纳米线的束缚和方向性控制会变得更为困难,因此选择合适的纳米线尺寸和掺杂浓度对飞秒激光组装一维半导体纳米材料是非常重要的。总体而言,相较于一维金属纳米材料,飞秒激光直写在组装一维半导体纳米材料时,具有组装过程稳定、热效应低且可实现三维高定向组装等优势。然而,因一维半导体纳米材料的熔点相对较高,组装过程中材料之间的激光诱导连

接和熔合变得较为困难,这也是激光诱导材料组装领域将来需要重点解决的问题。

## 4 飞秒激光组装一维纳米材料的应用

在飞秒激光的作用下,一维纳米材料可从杂乱无序的状态转变为有序的结构体,这不仅能优化材料的内在特性,而且还能开发出新的物理和化学性能。通过高精度纳米材料组装和功能性二维及三维结构的构建,可以充分发挥一维纳米材料结构单元之间的协同作用,从而使其具有更大的应用价值。

### 4.1 表面增强拉曼探测

表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)是一种使用金属纳米结构衬底来增强待测样品 Raman 光谱信号的表面敏感技术。当分子接近或吸附在贵金属纳米材料表面时,Raman 光谱信号将增强  $10^4 \sim 10^{15}$  倍,可实现单分子检测。SERS 可提供分子振动的指纹信息,不需要其他的标记信号,根据指纹特征就可以直接确定其结构组成。SERS 作为一项直接的、灵敏的探测技术,得到了广泛的研究。另外,SERS 信号增强的大小与纳米结构的材料、尺寸、形状、激发波长及偏振密切相关。因此,通过设计纳米材料的结构和形貌,对其分布进行操纵,可调制表面等离子体的共振特征,提高 SERS 单分子检测灵敏度。

Zhang 等<sup>[45]</sup>将组装的金纳米棒微纳结构应用于微流控芯片的 SERS 探测,并将组装有金纳米棒的基片进行封装,实时探测溶液经过金纳米棒后探针分子的信号,如图 14(a)所示。在金纳米棒衬底上,以 633 nm 激光为激发线,测得的浓度为  $10^{-6}$  mol/L 的 R6G 探针分子的拉曼光谱如图 14(b)所示。

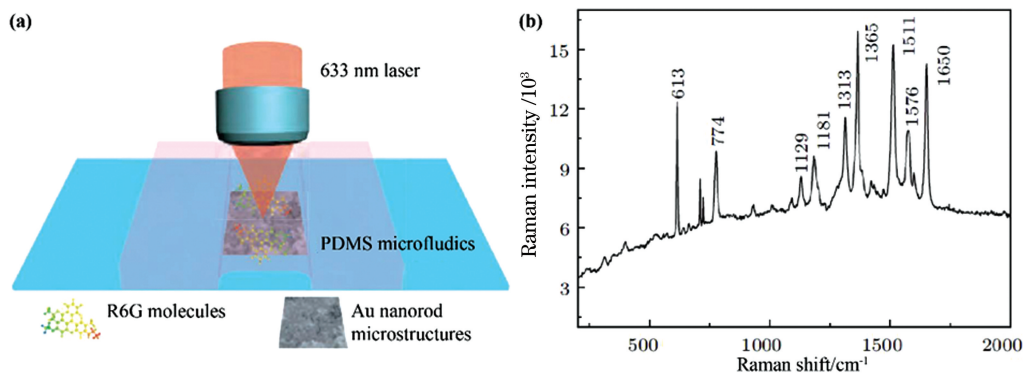


图 14 飞秒激光组装 Au 纳米棒用于 SERS 探测<sup>[45]</sup>。(a)基于金纳米棒微纳结构的微流控芯片的 SERS 探测示意图; (b)R6G 探测分子的拉曼光谱

Fig. 14 Femtosecond laser assembly of Au nanorods used for SERS detection<sup>[45]</sup>. (a) Schematic of SERS detection of microfluidic chip based on Au nanorod micro/nanostructure; (b) Raman spectrum of R6G probe molecules

## 4.2 热敏开关

Liu 等<sup>[47]</sup>基于飞秒激光作用下形成的高导电 Ag NWs 网络,对 ATA 复合微纳结构的热敏性能进行了研究,揭示了 ATA 复合结构的导电机理并实现了功能器件的制造。如图 15(a)所示,ATA 长方形桥梁结构位于两个 Au 电极之间,并与发光二级管(LED)进行了集成。当腔体温度从室温(RT)上升到 523 K 时,LED 被点亮[图 15(b)],ATA 长方形桥梁复合结构的电导率从  $4.34 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  上升到了  $6.56 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,电导率提高了三个数量级,如图 15(c)所示。而当温度降至室温时,LED 熄

灭。该结果表明,ATA 复合材料可用于热敏电子元件的制备和应用。另外,从 ATA 复合材料电导率随温度变化的循环曲线图[图 15(d)]可以观察到,电导率的提升可分为两个阶段:当温度从 273 K 上升到 473 K 时,材料的电导率稳定升高,材料呈现半导体性;当温度从 473 K 上升到 523 K 时,材料的电导率迅速提升,达到最大值  $3.6 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。第一个阶段可通过变程跳跃导电(VRH)模型<sup>[64]</sup>进行解释,而第二个阶段电导率的跳变现象已被证明是一种典型的电阻跳变效应<sup>[65-66]</sup>,通常在温度和电场激发相结合的情况下产生。

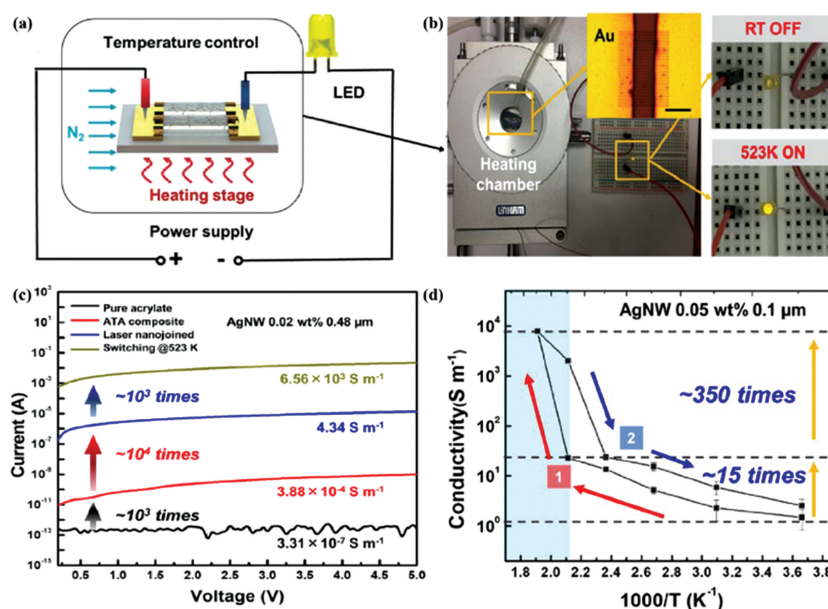


图 15 ATA 复合微纳结构的温度相关导电性表征<sup>[47]</sup>。导电性测试的(a)示意图和(b)装置图;(c)纯丙烯酸树脂和 ATA 复合结构在激光焊接和 523 K 情况下的电流-电压曲线图;(d)ATA 复合微纳结构的温度循环导电性测试曲线

Fig. 15 Temperature-dependent electrical conductivity characterization of ATA composite micro/nanostructures<sup>[47]</sup>. (a)Schematic and (b) setup for electrical conductivity test; (b) current-voltage curves of ATA composite structure and pure pure acrylicate resin under laser welding and 523 K; (d) temperature-dependent electrical conductivity of ATA composite micro/nanostructure

与纯光敏树脂相比,基于 ATA 光刻胶制备成的 Ag NWs 复合结构在经过飞秒激光熔接处理并实现电阻跳变后,电导率提高了 10 个数量级。无论是与导体还是与绝缘体相比,ATA 复合微纳结构都呈现出了独特的导电特性。该项研究所展示的纳米材料的组装和连接方法为今后开发多功能器件和设备提供了新的思路,有望应用于 3D 电子设备、温度传感器、忆阻器和生物医学设备等。

## 4.3 微电子器件

Xiong 等<sup>[50]</sup>基于 MTA 复合材料在激光直写组装下所呈现的高导电性,制作了一系列功能微电子器件,如图 16 所示。MWNTs 复合聚合物线阵列经

过真空热退火后的 SEM 图像如图 16(a)所示,插图 为组装的 MWNT 束的 SEM 放大图,可以看到, MWNTs 沿着轴向方向呈良好的排布。MTA 线阵列退火后,其导电性升高了  $10^4$  倍,如图 16(b)所示。Au 对电极之间电容器阵列的光学显微图像如图 16(c)所示,插图展示了单个电容器的 SEM 图像。电容器阵列典型的磁滞回线和锯齿形电阻阵列的光学显微图像分别如图 16(d)、(e)所示。如图 16(f)所示,在低频范围内( $<100 \text{ kHz}$ ),MTA 聚合物和铜线都表现出相对稳定的交流阻抗特性;在高频范围内( $>100 \text{ kHz}$ ),对于铜传输线,由于在高频下显著的趋肤效应,其阻抗从  $900 \Omega$ ( $100 \text{ kHz}$ )增

加到了  $1356 \Omega$  (10 MHz)。与之不同的是,当频率增大时,MTA 聚合物传输线的阻抗减小,从  $90 \text{ k}\Omega$  (100 kHz) 降至  $808 \Omega$  (10 MHz)。在电压频率大

于 8 MHz 时,阻抗甚至低于铜传输线的阻抗。该结果表明 MTA 复合结构在高频下具有良好的导电性。

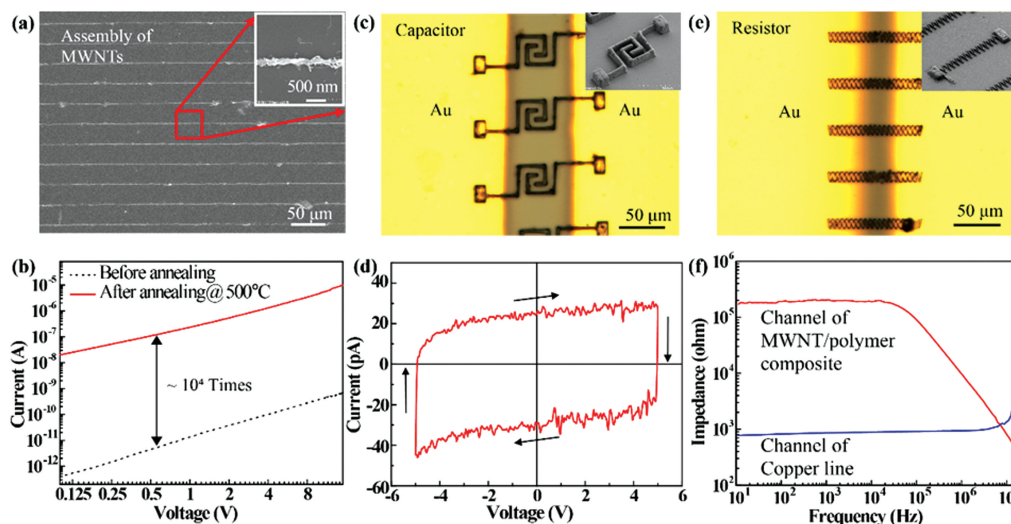


图 16 TPP 飞秒激光直写制备的 MWNTs 功能性器件<sup>[50]</sup>。(a) MWNTs 复合聚合物线阵列经过真空热退火后的 SEM 图像,插图为组装的 MWNT 束的 SEM 放大图;(b) MWNTs 复合聚合物线阵列退火前后的电流-电压曲线;(c) Au 对电极间电容器阵列的光学显微图像,插图展示了单个电容器的 SEM 图像;(d) 电容器阵列的磁滞回线;(e) 锯齿形电阻阵列的光学显微图像,插图展示了单个锯齿形电阻的 SEM 图像;(f) MTA 复合结构导线和铜传输线的频率响应特性曲线

Fig. 16 TPP-based femtosecond laser direct writing and fabrication of MWNTs-based functional devices<sup>[50]</sup>. (a) SEM image of MWNTs composite polymer array after vacuum thermal annealing and magnified SEM image of assembled MWNT bundle shown in inset; (b) current-voltage curves of MWNTs composite polymer line array before and after thermal annealing; (c) optical micrograph of capacitor array between two Au electrodes and SEM image of single capacitor shown in inset; (d) hysteresis loop of capacitor array; (e) optical micrograph of zigzag resistor array and SEM image of single zigzag resistor shown in inset; (f) frequency response curves of MTA composite and copper transmission lines

#### 4.4 偏振紫外光探测器

本课题组以 ZnO NWs 为例制备了电阻式的紫外光电导探测器<sup>[62]</sup>,器件示意图和光学显微图分别如图 17(a)、(b)所示。探测器的响应速度非常快,其响应和恢复时间分别仅为 24 ms 和 27 ms [图 17(c)]。随着紫外激发光偏振方向从  $0^\circ$  变化到  $90^\circ$ ,探测器的光电流强度呈周期性变化。如图 17(d)所示,当激发光的偏振方向与定向排布纳米线的轴向一致时,光电流最大;而当两者相互垂直时,光电流最小。这表明定向组装的 ZnO NWs 阵列对紫外光的偏振方向敏感,因此可应用于偏振紫外探测。

### 5 飞秒激光组装一维纳米材料的机理和影响因素

飞秒激光组装一维纳米材料时,激光焦点处的

一维纳米材料被光学梯度力捕获,倾向于沿着激光偏振方向偏转。当激光高速扫描时,会在纳米线与光刻胶的界面产生剪切力,该剪切力会诱导一维纳米材料朝着激光扫描的方向偏转并使其准直。另外,激光作用区域的光刻胶在聚合的同时,聚合结构会产生体积收缩,体积收缩带来的内应力同样会诱导一维纳米材料朝着激光扫描的方向定向排布。与此同时,一维纳米材料在偏转、准直的过程中也会受到光刻胶黏滞力的阻碍作用。并且,飞秒激光作用区域的温度会迅速升高,将导致激光焦点处纳米材料的布朗运动加剧,反过来会对纳米材料的可控组装造成负面影响,因此必须对激光组装过程进行系统研究和控制。

Ushiba 等<sup>[13]</sup>在组装 SWNTs 时,研究了直写结构线宽对 SWNTs 定向性的影响。图 18(a)所示为不同线宽悬空纳米线的 SEM 图像。随着悬空纳米

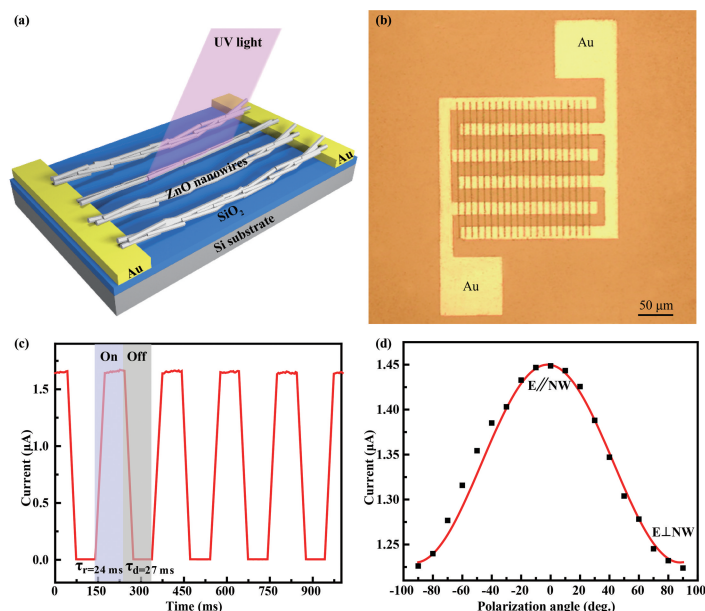


图 17 TPP 飞秒激光直写制备的 ZnO NWs 偏振相关紫外探测器<sup>[62]</sup>。(a)示意图;(b)光学显微图;(c)器件的时间分辨响应;(d)不同紫外光偏振角度下器件的光电流

Fig. 17 ZnO NWs-based polarized UV photodetectors fabricated by TPP-based femtosecond laser direct writing<sup>[62]</sup>. (a) Schematic; (b) optical micrograph; (c) time-resolved response of device; (d) photocurrents of device under different UV polarization angles

线结构线宽的增大, SWNTs 的准直系数降低, 如图 18(b)所示。由此可见, 在更小的线宽结构下, 可以得到更好的准直效果, 聚合物结构对 SWNTs 起到了空间限域的作用。并且当激光的偏振方向与扫描方向一致时, SWNTs 的定向性得到增强, 如图 18(c)~(e)所示, SWNTs 倾向于沿着激

光偏振方向排布。而 Xiong 等<sup>[50]</sup>在进行 MWNTs 组装时, 并没有采用线偏振光而是采用圆偏振激光, 其发现在圆偏振激光作用下, MWNTs 同样倾向于沿着激光扫描方向定向排布。该结果表明, 光镊作用力并不是诱导 MWNTs 定向排布的主导因素。

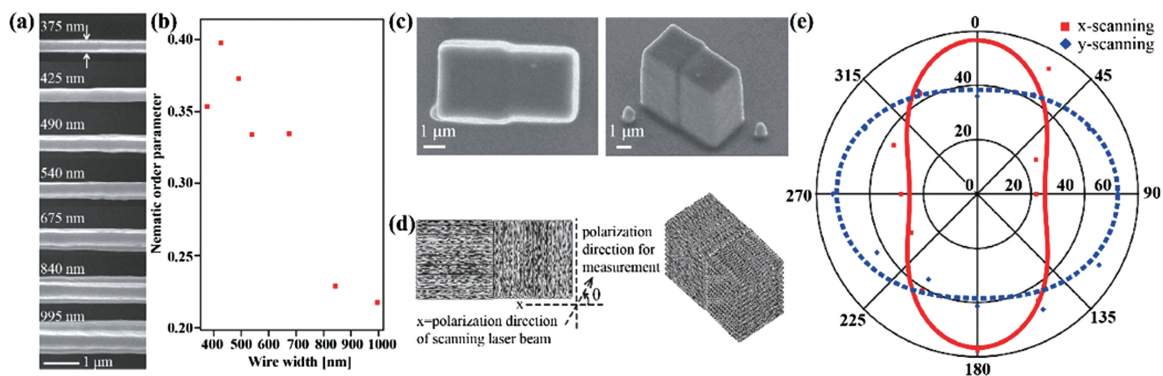


图 18 SWNTs/聚合物复合微纳结构中 SWNTs 定向排布强度的表征<sup>[13]</sup>。(a)不同线宽悬空纳米线的 SEM 图像;(b)SWNTs 的准直系数随着悬空纳米线线宽的变化;(c)沿相互垂直激光扫描方向分别加工的微立方块结构的 SEM 图, 左侧立方块由沿  $x$  轴方向排布的 NWs 组成, 右侧立方块由沿  $y$  轴方向排布的 NWs 组成;(d)微立方块结构示意图;(e)微立方块结构的偏振 SHG 极化图

Fig. 18 Alignment intensity characterization of SWNTs in SWNTs/polymer composite microstructures<sup>[13]</sup>. (a) SEM images of suspended nanowires with different wire widths; (b) nematic order parameter versus wire width; (c) SEM images of micro-cubes fabricated along mutually perpendicular laser scanning direction, in which left cube is made of NWs arranged along  $x$ -axis and right cube is made of NWs arranged along  $y$ -axis; (d) structural diagram of micro-cube; (e) polarized SHG polar-diagram of micro-cube



本课题组在进行 ZnO NWs 组装的同时,探究了激光直写实验参数对 ZnO NWs 组装效果的影响。结果表明,硅烷偶联剂修饰的纳米线在功率小于 7.5 mW、扫描间距大于 400 nm 时可以得到最佳的线性排布效果,形貌具有良好的定向排布效果,并且与衬底结合紧密。而当功率大于 7.5 mW 或扫描速度小于 50  $\mu\text{m/s}$  时,光刻胶在高功率激光或激光长时间作用下快速固化,导致纳米线来不及在光学梯度力下沿着激光扫描路径偏转方向。而当激光功率小于 7.5 mW 或扫描速度高于 50  $\mu\text{m/s}$  时,激光扫描速度过快,导致激光辐照时间太短,纳米线来不及克服黏滯力的影响,无法偏转到激光扫描的方向。另外,激光扫描的线间距也会对纳米线的排布产生影响,当线间距大于 400 nm 时,才会呈现良好的线性排布效果。而当线间距过小时,相邻线之间在激光扫描的过程中会发生干扰,从而导致定向排布效果不明显。

飞秒激光组装 ZnO NWs 的过程和机理如图 19(a)所示。首先,ZnO NWs 在光镊力的作用下被吸引到激光焦点处;然后在激光高速扫描产生的剪切的作用下,ZnO NWs 向激光扫描的方向偏转;激光辐照区域的光刻胶迅速聚合,并发生体积收缩,体积收缩带来的内应力会促使纳米线向结构的轴向

方向偏转,进一步增强了准直效果;最终在克服了黏滯力和布朗运动的干扰后,ZnO NWs 沿着激光扫描的方向高定向排布。

为了探究飞秒激光组装 ZnO NWs 时诱导纳米线定向排布的主要因素,研究者开展了理论计算和实验测试。当激光功率为 10 mW 和扫描速度为 50  $\mu\text{m/s}$  时,瑞利模型<sup>[67]</sup>下光学梯度力最大值约为 20.5 fN。与此同时,利用斯托克斯定律<sup>[10,25]</sup>,得到纳米线在偏转到激光扫描方向的过程中需要克服的黏滯力大概为 44.3 pN。可以看出,光学梯度力明显小于黏滯力,因此单纯的光镊力难以克服偏转过程中黏滯力的影响,即难以实现定向排布。考虑到光学梯度力作用下一维纳米材料倾向于沿着激光偏振的方向偏转<sup>[68]</sup>,本实验采用水平偏振光和垂直偏振光对纳米线进行组装测试。实验结果如图 19(b)~(d)所示,激光偏振方向无论是平行还是垂直于激光扫描方向,激光加工的矩形结构的 SHG 强度几乎是相同的。这表明光镊力在飞秒激光组装 ZnO NWs 过程中并没有起到主导性作用,与理论计算结果吻合。因此,非光学力包括剪切力、体积收缩应力和空间约束效应等被认为是诱导一维纳米材料定向排布的主要因素。

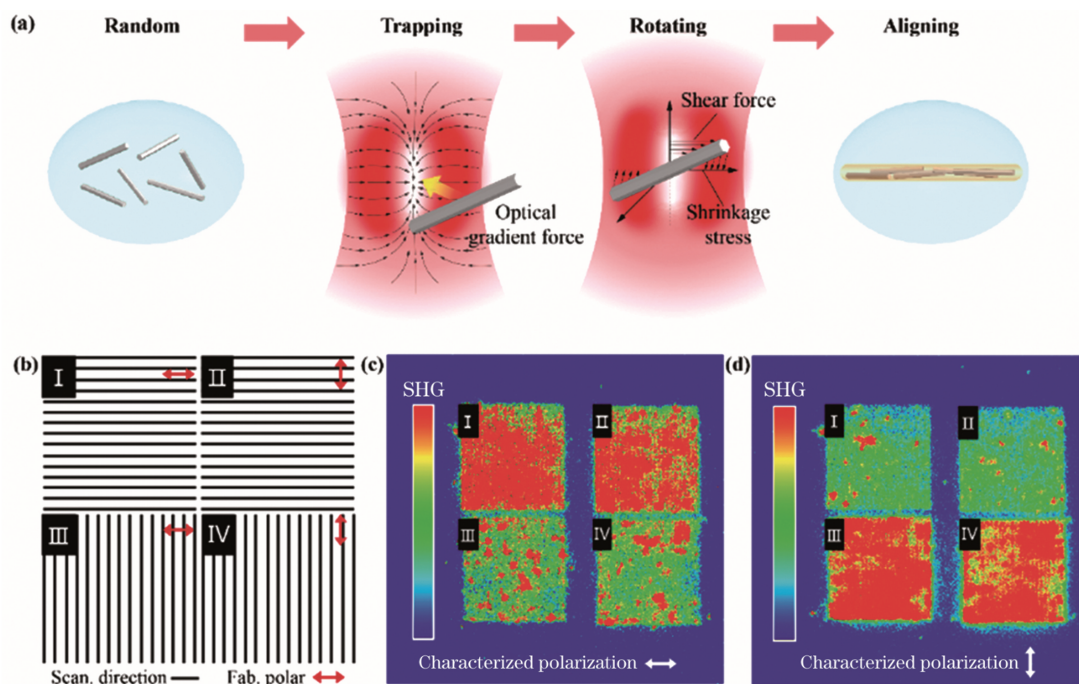


图 19 飞秒激光组装 ZnO NWs 的示意图<sup>[62]</sup>。(a)组装机理图;(b)不同扫描路径和偏振方向下激光加工的正方形结构以及相对应的偏振 SHG 面扫描图像

Fig. 19 Schematic of femtosecond laser assembly of ZnO NWs <sup>[62]</sup>. (a) Schematic of assembly mechanism; (b) square structures fabricated under different laser scanning routes and polarization directions and their polarized SHG mapping images

## 6 结束语

主要回顾了一维纳米材料组装研究的背景,总结了现有组装技术的研究现状和存在的挑战,详细介绍了基于飞秒激光直写技术的金属(包括 Au、Ag 纳米线)、半导体(包括 CNTs、ZnO)组装和功能器件制造的研究。与传统非激光组装技术相比,激光直写组装技术特别是飞秒激光直写技术具有超高空间分辨率和真三维微纳制造能力,在一维纳米材料组装方面具有明显的优势。飞秒激光的高峰值功率和短脉冲的特性使其可以从能量和动量上实现对纳米材料的精确调控。即一方面可产生紧聚焦的光梯度场,从而对纳米材料进行有效捕获和方向控制,并且超短脉宽使得材料的能量吸收时间远小于热弛豫时间,能够有效抑制激光作用区域的热效应,使得能量可以精确聚焦到微小作用区域,组装精度高。另一方面,激光焦点处的能量高度集中,可激发多种光物理和光化学过程,从而实现对一维纳米材料的形貌、分布及连接状况的调控。由此可见,飞秒激光直写可实现一维微纳材料在任意三维空间的高定向、高精度的组装,以及微纳光电子功能器件的制造。

尽管飞秒激光直写技术在一维纳米材料组装方面取得了可喜进展,但仍存在以下几个亟待解决的问题:1)一维纳米材料的轴向排布组装仍然存在一些不规则性,高度准直的激光组装技术和物理机制还有待深入研究;2)多种一维纳米材料的三维组装以及集成功能器件的制造仍需进一步发展;3)一维金属纳米材料因表面等离子体基元共振效应的影响,往往难以实现高定向、可控的材料组装,需要进一步深入研究;4)目前激光直写组装效率偏低,还有待提高。针对以上问题,可对一维纳米材料复合树脂的组分进行进一步优化,以减小其在沿激光扫描方向旋转排布时需要克服的黏滞力;在激光组装过程中,通过引入激光光束偏振态控制,实现对一维纳米材料的更加精准的定向排布操纵。另外,采用激光直写并行加工技术等,可进一步提高一维纳米材料的组装效率。

综上,一维纳米材料的可控三维组装和功能化集成是实现纳米材料应用的关键。功能性微纳结构的构建以及功能器件的制造迫切需要合理的纳米材料组装策略和技术手段。飞秒激光直写技术具有真三维、可设计和高精度的材料组装等特点,为实现一维纳米材料的功能化结构制造与器件集成提供了一条切实可行的道路,有望在 MEMS/NEMS、柔性电

子、传感器、光开关和超材料等领域中得到广泛应用。

## 参 考 文 献

- [1] Yang P, Yan H, Mao S, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2002, 12(5): 323-331.
- [2] Pan Z, Lai H L, Au F C K, et al. Oriented silicon carbide nanowires: Synthesis and field emission properties[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(16): 1186-1190.
- [3] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(1): 31-35.
- [4] Zhang Y J, Ago H, Liu J, et al. The synthesis of In, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with shape-controlled [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(1/2/3):363-368.
- [5] Kou X M, Fan X, Dumas R K, et al. Memory effect in magnetic nanowire arrays [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(11): 1393-1397.
- [6] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. *Science*, 1997, 277(5334): 1971-1975.
- [7] Huang Y. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks[J]. *Science*, 2001, 291(5504): 630-633.
- [8] Fan Z, Ho J C, Jacobson Z A, et al. Wafer-scale assembly of highly ordered semiconductor nanowire arrays by contact printing[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 20-25.
- [9] Wang D, Chang Y L, Liu Z, et al. Oxidation resistant germanium nanowires: Bulk synthesis, long chain alkanethiol functionalization, and Langmuir-Blodgett assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(33): 11871-11875.
- [10] Freer E M, Grachev O, Duan X, et al. High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 525-530.
- [11] Hangarter C M, Rheem Y, Yoo B, et al. Hierarchical magnetic assembly of nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(20): 205305.
- [12] Lee J, Wang A, Rheem Y, et al. DNA assisted assembly of multisegmented nanowires [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(22): 2287-2293.
- [13] Ushiba S, Shoji S, Masui K, et al. Direct laser writing of 3D architectures of aligned carbon nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(32): 5653-5657.

- [14] Tan D F, Li Y, Qi F J, et al. Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500 [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(7): 071106.
- [15] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices [J]. Nature, 2001, 412 (6848): 697-698.
- [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): 1000001. 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): 1000001.
- [17] Yang X, Sun H L, Yue D M, Wu D, et al. Research progress on femtosecond laser fabrication microlens array [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58 (5): 050005. 杨雪, 孙会来, 岳端木, 等. 飞秒激光制备微透镜阵列的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58 (5): 050005.
- [18] Li J J, Liu Y, Qu S L. Research progress on optical fiber functional devices fabricated by femtosecond laser micro-nano processing [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57 (11): 111402. 李金健, 刘一, 曲士良. 飞秒激光微纳加工光纤功能器件研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57 (11): 111402.
- [19] Gan Z, Cao Y, Evans R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2061.
- [20] Ishitobi H, Shoji S, Hiramatsu T, et al. Two-photon induced polymer nanomovement [J]. Optics Express, 2008, 16(18): 14106-14114.
- [21] Sun Z B, Dong X Z, Chen W Q, et al. Multicolor polymer nanocomposites: *In situ* synthesis and fabrication of 3D microstructures [J]. Advanced Materials, 2008, 20(5): 914-919.
- [22] Xia H, Wang J, Tian Y, et al. Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization [J]. Advanced Materials, 2010, 22(29): 3204-3207.
- [23] Hsieh G W, Wang J J, Ogata K, et al. Stretched contact printing of one-dimensional nanostructures for hybrid inorganic-organic field effect transistors [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116 (12): 7118-7125.
- [24] Javey A, Nam S, Friedman R S, et al. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics [J]. Nano Letters, 2007, 7(3): 773-777.
- [25] Lee H, Seong B, Kim J, et al. Direct alignment and patterning of silver nanowires by electrohydrodynamic jet printing [J]. Small, 2014, 10(19): 3918-3922.
- [26] Chen S M, Gao H L, Zhu Y B, et al. Biomimetic twisted plywood structural materials [J]. National Science Review, 2018, 5(5): 703-714.
- [27] Gao H L, Xu L, Long F, et al. Macroscopic free-standing hierarchical 3D architectures assembled from silver nanowires by ice templating [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(18): 4561-4566.
- [28] Pevzner A, Engel Y, Elnathan R, et al. Confinement-guided shaping of semiconductor nanowires and nanoribbons: "writing with nanowires" [J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 7-12.
- [29] Liu X, Long Y Z, Liao L, et al. Large-scale integration of semiconductor nanowires for high-performance flexible electronics [J]. ACS Nano, 2012, 6(3): 1888-1900.
- [30] Lin J H, Cretu O, Zhou W, et al. Flexible metallic nanowires with self-adaptive contacts to semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9 (6): 436-442.
- [31] Wang S L, He Y H, Fang X S, et al. Structure and field-emission properties of sub-micrometer-sized Tungsten-Whisker arrays fabricated by vapor deposition [J]. Advanced Materials, 2009, 21 (23): 2387-2392.
- [32] Huang X H, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(6): 2115-2120.
- [33] Lee E P, Peng Z M, Cate D M, et al. Growing Pt nanowires as a densely packed array on metal gauze [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(35): 10634-10635.
- [34] Chen M S, Phang I Y, Lee M R, et al. Layer-by-layer assembly of Ag nanowires into 3D woodpile-like structures to achieve high density "hot spots" for surface-enhanced Raman scattering [J]. Langmuir, 2013, 29(23): 7061-7069.
- [35] Zijlstra P, Paulo P M, Orrit M. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(6): 379-382.
- [36] Chaney S B, Shanmukh S, Dluhy R A, et al. Aligned silver nanorod arrays produce high sensitivity surface-enhanced Raman spectroscopy substrates [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(3): 031908.

- [37] Tang L J, Li S, Han F, et al. SERS-active Au@Ag nanorod dimers for ultrasensitive dopamine detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 71:7-12.
- [38] Strickland A D, Batt C A. Detection of carbendazim by surface-enhanced Raman scattering using cyclodextrin inclusion complexes on gold nanorods [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(8): 2895-2903.
- [39] Lan X, Lu X, Shen C, et al. Au nanorod helical superstructures with designed chirality[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(1): 457-462.
- [40] Guerrero-Martínez A, Auguie B, Alonso-Gómez J L, et al. Intense optical activity from three-dimensional chiral ordering of plasmonic nanoantennas [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(24): 5499-5503.
- [41] Hartland G V, Besteiro L V, Johns P, et al. What's so hot about electrons in metal nanoparticles? [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(7): 1641-1653.
- [42] Neira A D, Wurtz G A, Ginzburg P, et al. Ultrafast all-optical modulation with hyperbolic metamaterial integrated in Si photonic circuitry [J]. *Optics Express*, 2014, 22(9): 10987-10994.
- [43] Kawata S, Ono A, Verma P. Subwavelength colour imaging with a metallic nanolens [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(7): 438-442.
- [44] Masui K, Shoji S, Asaba K, et al. Laser fabrication of Au nanorod aggregates microstructures assisted by two-photon polymerization [J]. *Optics Express*, 2011, 19(23): 22786-22796.
- [45] Zhang R, Xiao X Z, L C, et al. Assembling of gold nanorods by femtosecond laser fabrication[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(1): 014206.  
张然, 肖鑫泽, 吕超, 等. 金纳米棒的飞秒激光组装研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(1): 014206.
- [46] Do J, Fedoruk M, Jäckel F, et al. Two-color laser printing of individual gold nanorods [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4164-4168.
- [47] Liu Y, Xiong W, Li D W, et al. Precise assembly and joining of silver nanowires in three dimensions for highly conductive composite structures [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(2): 025001.
- [48] Chen H Y, Gao Y, Zhang H R, et al. Transmission-electron-microscopy study on fivefold twinned silver nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(32): 12038-12043.
- [49] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [50] 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.
- [51] Park C, Ounaies Z, Watson K A, et al. Dispersion of single wall carbon nanotubes by *in situ* polymerization under sonication[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 364(3/4):303-308.
- [52] Kumar S G, Rao K S. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(5): 3306-3351.
- [53] Choi J, Chan S, Joo H, et al. Three-dimensional (3D) palladium-zinc oxide nanowire nanofiber as photo-catalyst for water treatment [J]. *Water Research*, 2016, 101:362-369.
- [54] Liu X Y, Shan C X, Jiao C, et al. Pure ultraviolet emission from ZnO nanowire-based p-n heterostructures [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(3): 422-425.
- [55] Zeng Y Y, Pan X H, Lu B, et al. Fabrication of flexible self-powered UV detectors based on ZnO nanowires and the enhancement by the decoration of Ag nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 31316-31322.
- [56] Tiwale N. Zinc oxide nanowire gas sensors: fabrication, functionalisation and devices [J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 31(14): 1681-1697.
- [57] Zhou W, Dai X C, Lieber C M. Advances in nanowire bioelectronics[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80(1): 016701.
- [58] Chen H N, Yang S H. Hierarchical nanostructures of metal oxides for enhancing charge separation and transport in photoelectrochemical solar energy conversion systems[J]. *Nanoscale Horizons*, 2016, 1(2): 96-108.
- [59] Wu W, Wen X, Wang Z L. Taxel-addressable matrix of vertical-nanowire piezotronic transistors for active and adaptive tactile imaging [J]. *Science*, 2013, 340(6135): 952-957.
- [60] Wang Z, Pan X M, He Y H, et al. Piezoelectric nanowires in energy harvesting applications [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015: 1-21.
- [61] Fonseca R D, Correa D S, Paris E C, et al. Fabrication of zinc oxide nanowires/polymer composites by two-photon polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, 52(4): 333-337.
- [62] Long J, Xiong W, Wei C, et al. Directional assembly of ZnO nanowires via three-dimensional laser direct writing[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5159-5166.

- [63] Johnson J C, Yan H Q, Schaller R D, et al. Near-field imaging of nonlinear optical mixing in single zinc oxide nanowires[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(4): 279-283.
- [64] Stallinga P. Electronic transport in organic materials: Comparison of band theory with percolation/(variable range) hopping theory [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(30): 3356-3362.
- [65] Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 833-840.
- [66] Jeong D S, Thomas R, Katiyar R S, et al. Emerging memories: Resistive switching mechanisms and current status [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(7): 076502.
- [67] Harada Y, Asakura T. Radiation forces on a dielectric sphere in the Rayleigh scattering regime [J]. *Optics Communications*, 1996, 124(5/6): 529-541.
- [68] Reece P J, Toe W J, Wang F, et al. Characterization of semiconductor nanowires using optical tweezers [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2375-2381.

## Femtosecond Laser Assembly of One-Dimensional Nanomaterials and Their Application

Long Jing<sup>1</sup>, Jiao Binzhang<sup>1</sup>, Fan Xuhao<sup>1</sup>, Liu Yuncheng<sup>1</sup>, Deng Leimin<sup>1</sup>, Qu Liangti<sup>2</sup>,  
Xiong Wei<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;

<sup>2</sup> Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education of China, State Key Laboratory of Tribology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

### Abstract

**Significance** One-dimensional (1D) nanomaterials, such as nanowires (NWs), nanorods (NRs) and nanotubes (NTs), are the smallest units for achieving the efficient transportation of electrons and excitons, which are considered to be the ideal building blocks for constructing micro/nano functional devices. 1D nanomaterials have potential application prospects in nano-optoelectronics, nanosensing, energy storage, biomedicine, and other such fields because of their unique optical, electrical, magnetic, thermal, and mechanical characteristics as well as other excellent characteristics.

Currently, the techniques used to synthesize the ordered 1D nanomaterials are quite mature. However, the efficient assembly of 1D nanomaterials remains a challenge that must be urgently solved. The gaps between 1D nanomaterials and integrated devices in various fields can be bridged by assembling 1D nanomaterials into two-dimensional (2D) or three-dimensional (3D) micro/nanoarchitectures. In addition, the properties of 1D nanomaterials must be completely utilized. Thus, to realize the high-precision and highly directional assembly of 1D nanomaterials in 2D/3D spaces is the key to explore their potential applications.

Various methods, such as the lithography and etching technologies, the methods in which external force or field approaches, the template-assisted methods, the biorecognition methods involving near-field manipulation, and the electro-hydrodynamic (EHD) printing method, are used for assembling 1D nanomaterials into 2D and 3D ordered mesoscale structures. Unfortunately, the inherent disadvantages associated with these methods considerably limit their wider applications. In case of the usage of the external force approach, it is difficult to precisely control the density and placement of NWs using the shear force-based approaches. The application of the magnetic field-based method is only restricted to the ferromagnetic and super-paramagnetic material-based NWs. In addition, the electric field-based method requires the highly unified process conditions and the preparation of electrodes in advance. Furthermore, the assembly of 1D nanomaterials in 3D space is still in the initial research stage. The traditional assembly methods such as the Langmuir-Blodgett (LB), contact printing, and EHD printing methods, can be used to realize the deposition of 2D and 3D structures, such as arrays and mesh grids, by stacking 1D nanomaterials. However, it is still difficult to accurately control the vertical assembly of 1D nanomaterials using these traditional assembly methods. Therefore, the high precision, highly directional, and controllable assembly of 1D nanomaterials in 3D space requires a further investigation.

Recently, two-photon polymerization (TPP) laser direct writing has emerged as a promising technique for assembling nanomaterials owing to its real 3D nanofabrication capability and sub-diffraction-limited resolution. TPP fabrication can achieve designable, highly directional, and high-precision assembly of 1D nanomaterials in 3D space because of the laser-induced trapping force and micro/nanoscale laser writing resolution. Currently, some research groups have assembled 1D nanomaterials, including Au NRs, Ag NWs, CNTs, and ZnO NWs, via laser direct writing. However, some challenges remain with respect to the highly directional assembly, integration and application of the assembled nanomaterials and the LSPRs of metal nanomaterials. Hence, the existing research must be summarized for guiding the future development of this field in a rational manner.

**Progress** In this study, first, the background of 1D nanomaterial assembly techniques is introduced. In addition, the mechanism and state of the art of non-laser assembly techniques are summarized. Furthermore, the existing challenges associated with this field are discussed. Second, the recent progress of the laser assembly techniques of 1D nanomaterials is reviewed. Both 1D metallic and semiconducting nanomaterials, including Au NRs, Ag NWs, CNTs, and ZnO NWs, are reviewed and discussed. For assembling 1D metal nanomaterials, Do et al. have deposited an individual Au NW from an optical trap using two different laser wavelengths to avoid the influence of LSPRs (**Fig. 5**). Liu et al. have fabricated 3D Ag NW-based micro/nanostructures via TPP fabrication followed by a femtosecond laser nanojoining process (**Figs. 6 and 7**). In case of 1D semiconductor nanomaterials, Xiong et al. have fabricated various MWNT-based microelectronic devices, including capacitors and resistors, via TPP laser direct writing (**Figs. 9 and 10**). Long et al. have achieved the highly directional assembly of ZnO NWs in 2D and 3D micro/nanostructures via laser direct writing and fabricated a ZnO-NW-based polarization-resolved photodetector (**Figs. 12 and 13**). Third, the factors that influence the directional assembly of 1D nanomaterials including the optical and non-optical forces are discussed. The laser-induced non-optical force is proven to be the dominant factor that causes the directional assembly of 1D nanomaterials through the theoretical calculations and experimental tests. Finally, the existing challenges and development trends associated with femtosecond laser assembly techniques are discussed.

**Conclusion and Prospect** Compared with the traditional non-laser assembly techniques, the laser assembly methods, especially the femtosecond laser direct writing technology, exhibit advantages on the assembly of 1D nanomaterials because of their high spatial resolution and true 3D micro-nano manufacturing capability. A femtosecond laser exhibits high peak power and short pulse duration, and thus the nanomaterials can be accurately controlled with respect to its energy and momentum. Although the femtosecond laser direct writing technology has made some progresses on the assembly of 1D nanomaterials, several problems remain to be resolved, including some irregularities observed in the assembled 1D nanomaterials, the LSPRs of metal nanomaterials, and the low efficiency of the laser assembly methods. Thus, the regularity, flexibility, and efficiency of the laser direct writing technology may be further improved by modifying the components of the 1D nanomaterial composite resin, introducing vectorial electromagnetic fields, or employing parallel laser direct writing manufacturing.

**Key words** optical fabrication; femtosecond laser direct writing; one-dimensional nanomaterials; two-photon polymerization; 3D micro-nano fabrication

**OCIS codes** 220.4241; 320.7090; 160.4236; 160.5470