

超快激光纳米线连接技术研究进展

林路禅^{1, 2*}, 邢松龄², 霍金鹏², 肖宇², 彭鹏³, 沈道智², 刘磊², 邹贵生²

¹瑞士联邦材料科学与技术研究所, 迪本多夫 8600, 瑞士;

²清华大学机械工程系, 北京 100084;

³北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 北京 100191

摘要 随着新型材料特别是纳米材料在柔性多功能微纳光电子器件中的广泛应用, 实现低维度下高质量材料互连成为了微纳器件高性能制造的关键。针对纳米材料自身的尺度及结构限制, 传统宏观、微观尺度下的材料互连技术将难以实现微纳空间上对输入能量的高精度控制, 进而难以降低连接过程中的材料损伤。本文对基于光激励下表面等离子体激元效应的超快激光纳米线连接技术进行了综述, 分析了激光-材料相互作用过程中的等离子体激元效应在纳米结构中的产生及分布特征, 对光照下纳米线结构中的空间能量重分布及相应的控制策略进行了总结。同时, 本文分别针对金属-金属纳米线、异质金属-氧化物/半导体纳米线以及跨尺度的纳米线, 阐述了超快激光纳连接过程中的能量输入、材料损伤特征以及纳米接头的形成。最后, 针对纳米线连接得到的低损伤纳米线结构, 探索了超快激光纳米线连接技术在微纳光电子器件单元制造中的潜在应用。

关键词 超快光学; 超快激光; 纳米线; 等离子体激元; 能量重分布; 纳连接

中图分类号 P755

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0802001

1 引言

随着当前对消费电子器件便携性、微型化、多功能化的需求, 器件中功能单元的集成密度不断增加。在后摩尔时代对器件高密度集成的探索中, 纳米材料特别是作为传导介质的纳米线材料得到了广泛关注与研究^[1-3]。然而, 受纳米材料尺度及其自身结构稳定性等因素的影响, 功能单元之间的有效互连, 特别是微纳空间尺度下的材料高性能异质集成, 成为器件开发与应用的难点。材料的焊接/连接技术自 1801 年电弧被发现从而获得有效可控的热源以来得到了较程度的发展。然而, 由于高密度的材料互连需求以及被连接功能单元尺度的减小, 焊接/连接由宏观尺度不断向微观及纳米尺度发展, 高质量低损伤的材料互连对新的纳连接技术及可控热源提出了新的需求, 甚至是严峻挑战。

纳连接是指在纳米尺度量级的材料连接。由于纳连接过程中的主体对象为纳米尺度的材料, 其表

面原子具有很高的活性, 不同组元的表面原子可在较低的外部能量(力、热、光、电等)输入下克服初始状态差异实现相互之间的结合, 甚至是实现一定原子层的相互扩散, 从而得到功能有效的接头^[4-6]。相对于传统的宏观/微观尺度下材料的连接, 纳米材料之间也可以通过相似的可控作用使材料发生熔融或相互扩散等获得有效接头, 因此超声焊接、钎焊、压力焊等传统的焊接工艺过程在纳连接过程中也可适用, 并能获得具有良好电学特征或完整结构的纳米单元。Chen 等^[7]采用超声辅助的方式使用探头压合碳纳米管和钛电极结构, 成功实现了材料之间的冶金结合, 并获得了具有较高机械强度的接头, 而且该接头在室温下具有低的欧姆接触电阻; 这种互连结构可用作单纳米线场效应管。Peng 等^[8]在电子显微镜下使用微探针对金属纳米线结构进行了操作, 并通过精细的钎料转移实现了纳米线结构的高分辨互连。Liu 等^[9]通过精准地控制压力将纳米压痕仪探头置于金属纳米线交叉部位, 成功地实现了

收稿日期: 2020-11-30; 修回日期: 2021-01-04; 录用日期: 2021-01-11

基金项目: 国家重点研发计划专项(2017YFB1104900)、国家自然科学基金(51775299, 52075287, 51520105007)

*E-mail: linlc@163.com

金属材料之间的固相扩散,得到了有效的纳米接头。上述已知的基于传统焊接/连接工艺得到的微纳连接技术均为接触式连接工艺,在金属纳米材料的互连上具有普适性,并且材料的损伤较小。然而,正是纳连接过程中的接触特性,对被连接材料的空间定位精度、输入能量及位置的操控精度提出了极高的要求,使得实际的纳连接工艺效率受到了极大限制,同时也使得纳连接技术在多种材料间的互连可行性面临极大挑战。

除此之外,当采用直接热输入的方式连接时,由于纳米材料表面活性及曲率的作用,可以在低于块体材料熔点的温度下实现金属之间甚至是半导体结构之间的互连^[10-11]。另外,也可以采用电子束、离子束、质子束等高能束的方式促使材料发生熔融,进而实现冶金结合^[12-17]。同样,通过合理控制或精确定位激光束实现材料的定点熔融,可以获得相应的连接结构^[18-19];采用直接激光热熔的形式,可使被连接的材料范围得到较大拓展,这种方式也同样适用于熔点相对较高的氧化物纳米线结构^[20]。然而,实现高精度低损伤的材料互连,上述直接操控输入能量的连接工艺均需要对能量束进行高精度控制及定位,从而给操作带来了较大难度。值得一提的是,由于能量输入均有可能导致材料体系和基板结构发生过度损伤,因此上述方法不适用于单一纳米材料之间的批量化连接。

在纳连接过程中实现输入能量的可控操作以降低材料损伤,成为了高质量材料互连的关键,这也是国际上一直以来的研究热点。Huang 等^[21]在 2004 年首次报道了闪光焊的方法,即利用材料因急剧吸收高频闪光灯发射的光子而产生的光热效应实现纳米尺度的聚苯胺纤维的互连。闪光焊由于输入能量快速且集中,可以实现表层与底层纤维薄膜的差异性互连,从而有效降低了互连过程中的材料损伤。Gernett 等^[22]在 2012 年进一步提出了采用卤钨灯辐照银纳米线结构进行连接的方法,即通过光激励金属纳米线结构产生局域表面等离子激元效应,从而实现基于光场激励的银纳米线自限制融合互连;该方法由于空间能量在接头部位聚集输入而避免了连接过程中其他部位材料的损伤。综上可知,利用光辐照手段激励等离子激元效应实现纳米尺度材料的互连方法,一方面实现了空间输入能量的再分配,使金属纳米线交叉部位获得局域的高能量输入,进而得到低损伤的纳米连接,降低了对输入能量空间位置的高操控性要求,另一方面使得批量化纳连接

成为可能。

激光具有高单色性与方向性,在等离子激元效应的产生与控制方面具有极大优势,同时,激光在空间中具有高操控性,从而在纳连接中得到了广泛研究与应用^[23-25]。受限于材料对光子的吸收特性,常规的基于光子线性吸收的“热加工”方式引起的材料变化将仅限于金属纳米结构的互连应用。超快激光作用于材料时,因材料对光子的非线性吸收而导致材料改性,从而可将加工的材料范围拓展到氧化物或半导体材料领域^[26-29]。另外,超快激光具有极高的脉冲能量密度,可在较低的平均激光功率下实现纳连接,同时可减小对母材及基板的损伤,因此在纳连接领域具有极大的加工制造优势。

本文对超快激光纳连接技术在纳米线结构互连中的应用进行了综述,对激光作用下产生的局域等离子激元效应及其能量重分布特征进行了阐述,并详细介绍了超快激光在金属纳米线、异质金属-氧化物/半导体纳米线以及跨尺度的纳米线结构的互连中,对材料变化及接头形成产生的影响,最后对超快激光纳连接得到的功能结构在微纳光电子器件中的潜在应用进行了总结。

2 激光纳连接原理

2.1 局域等离子激元效应

激光辐照金属表面时将呈现出周期性的能量分布特征,其原因归结于在金属与介电界面处激励产生的表面等离子激元。光辐照纳连接时也会由于等离子激元效应而使空间能量在纳米结构中展现出非均匀分布的特征。已知表面等离子激元起源于金属与介电材料界面处的聚集电子共振,满足其激励条件需要保证金属表面的极化电荷(σ_e) 在电磁振荡下不为零,即

$$\sigma_e = \epsilon_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} \neq 0, \quad (1)$$

式中: ϵ_0 为介质的介电常数; \mathbf{n} 为介质表面的法向向量; \mathbf{E} 为电场强度。因此, \mathbf{E} 需要有垂直于介质表面的分量。换言之,横向电场(TE)偏振光不适用于表面等离子激元的激发。此时,在光的辐照下,由 Maxwell 电磁理论方程在金属-介电界面的激励特征,可以得到由横向磁场(TM)的光场在该界面产生的等离子激元效应引起的场分布特征。界面处得到的介电环境部分($z > 0$)的电场分布为^[30]

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (3)$$

金属侧($z < 0$)的电场分布为

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (4)$$

$$E_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (5)$$

式中: ϵ_i ($i=0, 1, 2$)为介电常数; k_i ($i=1, 2$)分别为金属侧与介电环境侧垂直于界面的波矢分量的大小; A_i ($i=1, 2$)为常数; ω 为频率; β 为行波的传播常数。由界面处电磁场的连续性可知

$$A_1 = A_2, \quad (6)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}. \quad (7)$$

ϵ_1 与 ϵ_2 须符号相反,而通常情况下金属的介电常数为负,介电介质的介电常数为正,从而可知等离子激元只能在金属与介电介质的界面处产生。各波矢分量的大小之间的关系为

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_1, \quad (8)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_2, \quad (9)$$

式中: k_0 为真空中波矢的大小。由这一关系可以得到表面等离子激元的色散关系为

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \quad (10)$$

根据得到的界面处的场分布特征可知电场将沿界面方向周期性分布,并在垂直于界面方向呈指数衰减,表面电荷呈分散聚集分布特征,如图 1 所示。电荷聚集部位会由于强场的形成而影响材料对入射光子的吸收特性,从而成为能量输入的“热点”,使均匀光输入下的材料表面产生非均匀的加工效果。由于电磁场强度呈指数衰减,故而在垂直于界面的方向上将获得有限作用距离的影响区域。

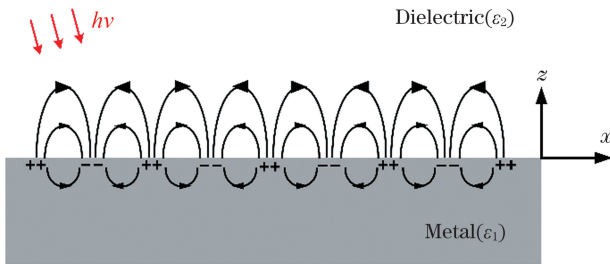


图 1 金属-介电界面处的等离子激元效应示意图

Fig. 1 Schematic of plasmonic effect at metal-dielectric interface

由以上可知等离子激元将在界面处由近入射端向远端自由传递,而当激励光源入射在金属纳米结构上时,由于纳米结构表面曲率的约束作用,表面等离子激元的产生与传递将有别于无限大平整金属-

介电界面,呈现局域化特征。例如,在入射电磁场的激励下,纳米颗粒表面的电子将会出现极化现象而在颗粒两侧聚集,并且电荷极化方向与入射激光的偏振方向平行^[31-32]。同时,几何结构不连续的表面由于激励电子的相干作用而使得电荷聚集,从而呈现出与平整界面不同的电磁场分布特征。

随着光波电磁场的周期性变化,界面处的聚集电子也将对应地发生振荡。当入射波频率与电子共振频率接近时,就会出现表面等离子激元共振现象,此时的极化电场强度将达到最大,形成结构中的“热点”^[33]。对于纳米线上的表面等离子激元,由于纳米线在径向和轴向维度上的差异,会出现随着激励光源入射条件而改变的多种共振模式^[34-35]。因此,入射激光的偏振方向可以直接影响纳米线上收集电子的共振方式,进而调整等离子激元在纳米线上的分布特征。

2.2 空间能量分布

由于材料表面的等离子激元共振激发与入射激光参数紧密相关,且纳米材料自身结构特征对激发的收集电子的分布也会相应产生影响,从而可以获得不同的表面等离子激元共振模式及分布特征。同时,强电磁场会直接影响材料对光子的吸收,进而会影响纳米结构中的能量运输。

激光材料作用过程中的瞬态热传输方程为

$$C_s \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \Delta^2 T + Q_s, \quad (11)$$

式中: C_s 为热容; ρ 为材料密度; T 为热力学温度; t 为时间; k 为热传导率; Q_s 为单位体积热源。而单位体积热源的计算公式为

$$Q_s = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega \text{Im} \epsilon(\omega) |\mathbf{E}|^2, \quad (12)$$

式中: $\epsilon(\omega)$ 是与频率(ω)相关的材料介电常数; \mathbf{E} 为材料周围的电场强度。

由(12)式可知,当满足等离子激元效应产生条件时,纳米结构中的能量输入将依赖于材料周围的电场强度,从而可以通过调控纳米材料的光源入射条件来影响结构中的电场分布,进而调节纳米材料中的能量输入,以获得一定程度的不均匀分布的能量。特别地,在超快激光的辐照下,材料周围的电磁场强度将会得到进一步增强,材料对入射光子呈非线性吸收。在极短的脉冲时间下,电子将首先吸收光子能量并达到极高的温度,使材料获得不同的电子温度及晶格温度。该过程可由双温模型表征^[36],即

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \Delta[k_e(T_e)\Delta T_e] - G(T_e - T_1) + Q, \quad (13)$$

$$C_1(T_1) \frac{\partial T_1}{\partial t} = G(T_e - T_1), \quad (14)$$

式中: C_e 和 C_1 分别为电子与晶格的热容; T_e 和 T_1 分别为电子温度和晶格温度; k_e 为电子的热导率; G 为电子晶格的耦合系数; Q 为激光束能量, 可等同于 Q_s 。从而, 在飞秒激光辅助下, 局域材料处将会产生区别于常规的激光材料作用过程, 同时, 由于材料的电子温度能够急剧升到很高的数值^[37-38], 因此被加工材料可由金属拓展到氧化物或半导体。

对于复杂的纳米结构, 由于其局域部位的几何不连续性, 在偏振激光作用下各部分将出现不同的极化特征, 且不同部位表面等离子激元由于距离太近将发生相干作用, 影响场分布, 进而影响结构中的空间能量分布^[39]。图 2 显示了激光辐照金纳米线结构时的热输入分布情况。在给定的结构中, 通过调整入射激光的偏振方向可以有效地调控各纳米线结构中的能量分布。当偏振方向平行于顶部纳米线时, 能量将更加聚集地出现在纳米线接头部位; 当偏振方向垂直于顶部纳米线时, 顶部纳米线上会有较多且分散的能量输入。实验结果与模拟结果均证实了这一现象。因此, 在调控纳米线结构中的能量输入时, 可以通过构造纳米线结构, 并调整入射激光的偏振和入射方向, 来实现精细的空间能量控制。

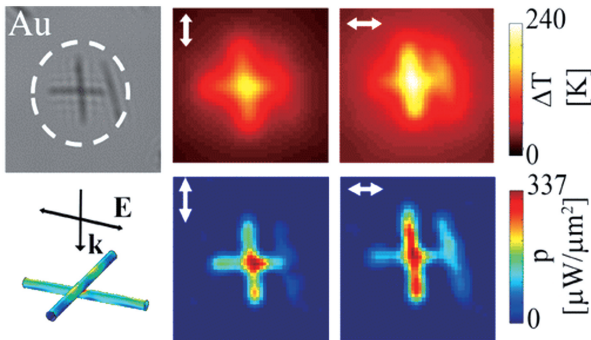


图 2 偏振光激励下金纳米线结构中的能量输入特征^[40-41] (上: 实验结果; 下: 模拟结果。入射光波长: 532 nm)

Fig. 2 Energy distribution in crossed Au nanowires structure under polarized laser excitation^[40-41] (up: experimental results; down: simulation results. Wavelength: 532 nm)

3 纳尺度材料互连

由于超短脉冲激光技术的快速发展, 高功率(或

脉冲能量密度)的飞秒/皮秒激光器在诸多基础科研及工业应用领域都得到了广泛应用。而在纳连接过程中针对纳米线接头的高效低损伤互连需求, 当前所使用的超快激光器主要为波长近 800 nm 的钛蓝宝石(Ti: sapphire)飞秒激光器。为了避免由被辐照材料对光子的剧烈吸收而引起的热效应与过度损伤, 飞秒激光脉冲宽度通常小于 100 fs, 且使用的脉冲频率多为 1 kHz。相应地, 为了拓宽激光作用的材料选择范围, 可以适当进行激光脉宽及重复频率的调制。

3.1 金属纳米线互连

由于金属纳米线结构在微纳光学以及电子器件上的潜在应用, 当前的多数研究集中在复合纳米线结构的构造以及增强纳米线之间的结合上, 以保障纳米线结构在光学和电学传输上获得稳定的性能提升。根据表面等离子激元的形成特征, 空间输入能量在金属纳米线结构中的分布特征将极大地受到入射光波长的影响, 即当入射光波长接近或达到触发金属表面等离子激元效应的共振波长时, 输入能量在各“热点”上达到最大, 呈现具有一定分布特征的高密度能量输入点。以空气环境中的银纳米线为例, 计算结果显示, 当入射激光波长在 780 nm 左右时^[42], 金属表面的电子共振达到最大, 从而在金属和空气表面形成了周期性的表面等离子激元分布; 而由于纳米线的长度限制, 产生的表面传输的共振电子将在特定位置聚集形成“热点”。另外, 由于纳米线的一维结构特性, 在偏振激光源的辐照下, 当激光偏振方向与金属纳米线轴向一致时, 共振电子将在纳米线轴向达到 Fabry-Perot 振荡, 得到的“热点”数 n 与纳米线长度 L 、有效波长 λ_{eff} 之间存在以下关系: $L = (n + 1/2)\lambda_{\text{eff}}$, 并且“热点”呈现明显的周期性间隔分布特征^[42-43]。值得一提的是, 当激光偏振方向与纳米线轴线呈一定角度时, 上述表面聚集的“热点”将出现一定的偏移, 其位置和分布范围都将发生相应的变化。特别地, 当激光偏振方向垂直于纳米线轴向时, 激励电子将沿纳米线径向迁移至线的两侧, 从而无法形成空间分离的“热点”。

由化学合成的金属纳米线的表征可知, 表面处的金属原子具有较高的表面自由能, 从而拥有极强的表面迁移能力, 在远低于块体金属熔点的温度下即可发生表面熔化。特别是纳米线两端的表面原子, 由于晶体结构缺陷的存在, 相比中间段原子具有更高的活性与迁移能力^[44], 因此在偏振激光的入射下, 尽管中间段金属纳米线的“热点”在能量输入上

高于两端,其末端也将呈现先于中间段熔化的特征。如图 3 所示,在相同的 800 nm 飞秒激光的辐照下,当激光偏振方向与纳米线轴线一致时,金属纳米线末端的熔化程度最大。随着角度增大,纳米线无明显的结构变化。由此可知,当输入激光能量较低时,可以通过调整激光辐照条件来改变纳米线中的能量

输入状态,进而选择性地熔化纳米线末端而保持其他部位的完整^[45]。延长辐照时间后发现,纳米线的损伤始终发生在纳米线的末端,脉冲激光辐照下的长时间能量聚集仍不能在纳米线中段对材料造成损伤,从而保障了大光斑脉冲激光照射下材料的低损伤,使选择性材料改性成为可能。

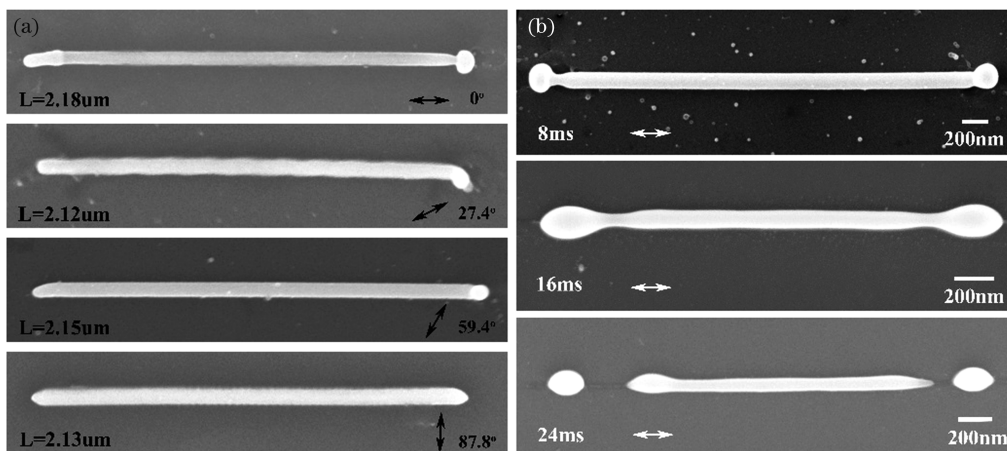


图 3 飞秒激光辐照后银纳米线的扫描电镜图^[45]。(a)不同偏振条件下激光辐照银纳米线的末端熔化特征;(b)不同辐照时间下银纳米线末端的熔化特征

Fig. 3 Scanning electron microscopy images of Ag nanowires after femtosecond laser irradiation^[45]. (a) Characterization of Ag nanowires ends after laser irradiation at different polarization directions; (b) characterization of Ag nanowires ends after laser irradiation for different times

同样地,在纳米线结构中,表面等离子激元效应的产生也将在结构中形成特定位置的“热点”,并且由于近距离结构中共振电子的相干作用,“热点”在复杂纳米线结构中呈现有别于单一结构中的分布特征。模拟结果显示,等离子激元的“热点”会聚集于几何结构中的不连续处。因而对于被辐照的交叉及分枝型纳米线结构,激光能量输入的最高点将处于结构的节点处,而其他部位则保持低能量输入。如图 4 所示,在远大于纳米线结构尺寸的光斑辐照下,“x”

与“y”形银纳米线及网络结构获得了机械强度明显提升的有效接头,且材料的损伤仅限于接头处^[46-48]。相比于传统的均匀能量输入方式在接头形成过程中将不可避免地损伤纳米线母材,超快激光纳米线互连技术将极大地简化加工工艺以及所需的空间与能量操控精度,使高质量批量化纳米线结构的制造成为可能。同时,基于激光辐照中的能量重分布特征,超快激光纳米线互连技术在热敏感及化学敏感的金属纳米线接头的形成过程中也有着极大的加工优势^[49-50]。

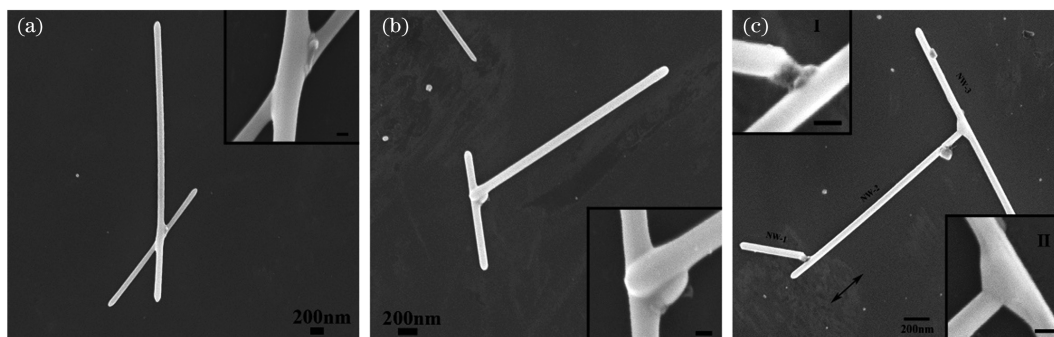


图 4 飞秒激光纳连接得到的不同形貌的银纳米线结构^[45]。(a)“x”形纳米线;(b)“y”形纳米线;(c)纳米线网络
Fig. 4 Different Ag nanowires structures after femtosecond laser nanojoining^[45]. (a) “x”-shaped nanowire; (b) “y”-shaped nanowire; (c) nanowires network

对超快激光辐照得到的纳米线接头的界面进行分析后发现,材料变化主要集中于近表面层,而纳米线核仍保持相对完整,同时,两金属纳米线之间并没有明显的界面层,两侧晶面能够完整匹配。由此可知,超快激光纳连接得到了低界面能的稳定接头结构。根据超快激光辐照下的“非热”过程以及强电磁场下的散射力作用,图 5 所示分枝状接头的形成主要是通过金属纳米线表面原子的迁移来填充结构间隙,从而实现了无需钎料添加的纳米线原位互连。同样

的接头形成过程也将适用于其他交叉金属纳米线结构的制造及纳米间隙的填充^[51],从而进一步证实了超快激光纳连接过程中的低损伤特征。此外,由等离子激元效应的产生特征可知,对于不同的金属(及合金)材料体系,由于其在激光辐照下的介电常数会产生一定差异,因此会在一定程度上影响输入能量的强度,但并不会改变金属纳米线结构中的等离子激元重分布及局域能量输入特征,从而使得超快激光纳连接技术在金属(及合金)纳米线结构互连中具有普适性。

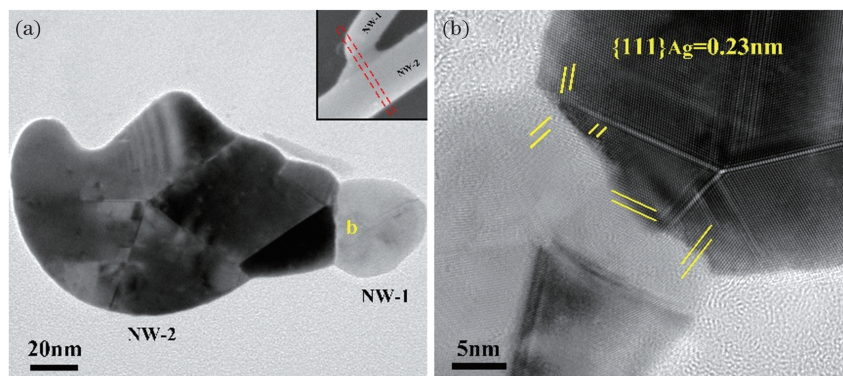


图 5 飞秒激光纳连接分枝状银纳米线接头的透射电子显微图像^[45]。(a)接头截面的透射电镜图像;(b)接头界面的高分辨率透射电镜图像

Fig. 5 Transmission electron microscopy images of branched Ag nanowire junction after femtosecond laser nanojoining^[45]. (a) Cross sectional TEM image of joined Ag nanowire joint; (b) high resolution TEM image of the interface structure of Ag nanowire joint

3.2 异质纳米线互连

目前,异质材料的互连研究主要集中于金属材料与介电材料(如氧化物/半导体)之间。在被连接的纳米线结构中,介电材料将改变金属纳米线结构周围的介电环境,相比于其他位置为空气的介电环境,光激励下电子的共振特征将出现差异。模拟结

果显示,对于金属与介电纳米线交叉结构,“热点”将总是出现在两纳米线的接触部位,且输入能量的增强强度与入射激光的偏振方向有关,如图 6 所示。特别地,当激光偏振方向与金属纳米线轴向一致时,两纳米线接头处的能量输入将达到最高,实现了能量的定点聚集输入。

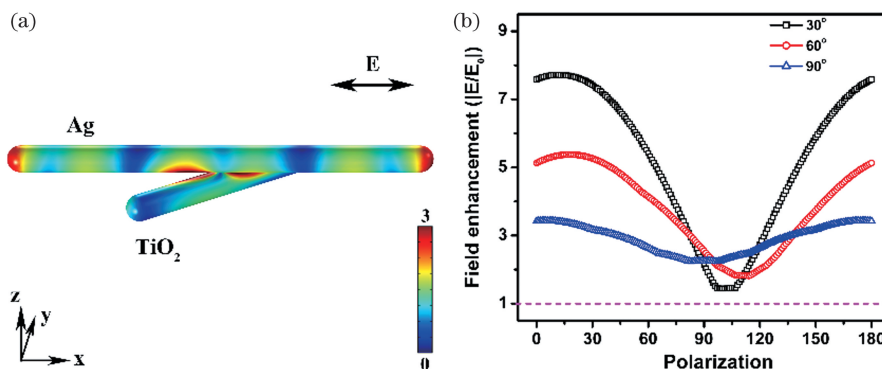


图 6 偏振激光辐照下,Ag-TiO₂ 纳米线结构周围的电场分布特征^[52]。(a)800 nm 偏振激光照射下,银和 TiO₂ 纳米线交叉结构周围电场强度的模拟结果;(b)不同交叉纳米线结构接头处模拟电场强度与入射激光偏振的关系

Fig. 6 Electric field distribution around Ag-TiO₂ nanowires structure under polarized laser irradiation^[52]. (a) Simulated electric field intensity distribution around crossed Ag and TiO₂ nanowires structure under polarized laser excitation with wavelength of 800 nm; (b) dependence of normalized electric field intensity at the junctions of different crossed nanowires structures with different angles on the incident laser polarization directions

化学合成的氧化物/半导体纳米线有着相对稳定的晶体结构,随着温度升高,金属表面将首先发生熔融,介电纳米线稳定的表面结构使得金属难以在其表面形成有效的润湿,导致金属和氧化物/半导体纳米线之间不易形成稳定的接头。因此,通过平衡热吸收的方式使材料熔化或扩散实现接头形成的方法将无法获得有效的异质接头。尽管光激励下的等离子激元效应在异质纳米线接头部位能获得聚集的能量输入,但在常规激光(如连续激光及纳秒脉冲激光)的辐照下,材料仍然通过线性吸收光子的方式将输入光能转换为热能,从而使得金属纳米线完全损伤后氧化物/半导体纳米线仍保持稳定的结构,纳米线的互连失效。由于飞秒激光极高的脉冲能量密度,介电材料对光子的吸收将呈现非线性特性,特别是在光激励下,“热点”周围形成的极强的局域电磁场环境将进一步促进非线性光子吸收的发生^[53-54]。因此,在极短的脉冲条件下,电子因吸收了光子能量而获得了极高的温度,实现了对氧化物/半

导体材料的修饰,改变了纳米线的表面结构,从而改善了金属在其表面的润湿特性。

图 7 显示了飞秒激光辐照后的银和 TiO_2 纳米线交叉结构。区别于激光辐照下金属纳米线末端优先熔化的特征,所示结构中银纳米线整体形貌完整,仅有的损伤出现在其与 TiO_2 纳米线的接触部位。高分辨率图像显示,发生表面熔化的银在 TiO_2 表面铺展,获得了优化的润湿特性。由纳米线接头的原位强度测试可知,获得的接头具有较高的界面强度,断裂发生在金属线母材上。同时,高分辨透射电子显微镜结果显示,金属与氧化物纳米线在界面处实现了紧密结合,并且在两纳米线之间生成了一层高缺陷密度(或非晶化)氧化物。高缺陷密度氧化物将使钛原子获得多余的悬挂键,有利于增强其与银原子之间的结合,使熔融银得以在氧化物上铺展;此外,多晶结构将进一步降低氧化物与银形成的异质界面的能量,从而获得稳定的呈冶金结合的异质接头。

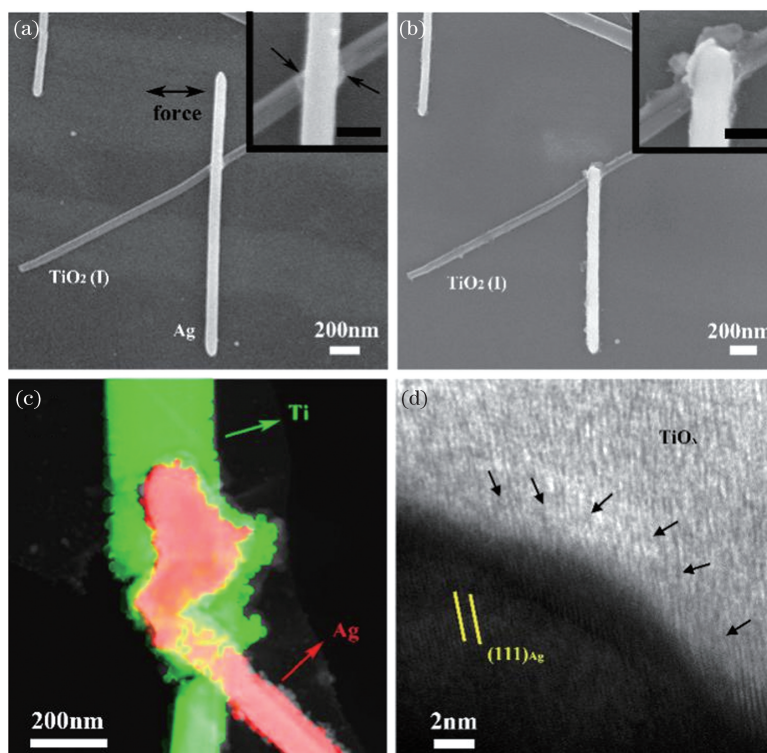


图 7 异质金属-氧化物纳米线结构飞秒激光纳连接^[52]。(a) 飞秒激光互连的银与 TiO_2 纳米线结构;(b) 剪切测试后银与 TiO_2 纳米线的接头形貌;(c) 飞秒激光互连后银与 TiO_2 纳米线结构的 EDX(elementary dispersive X-ray spectroscopy)元素面扫描结果;(d) 银与 TiO_2 纳米线接头界面处的高分辨透射电子显微镜结构

Fig. 7 Femtosecond laser nanojoining of heterogeneous metal-oxide nanowire structures^[52]. (a) Femtosecond laser nanojoined Ag and TiO_2 nanowires structure; (b) morphology of Ag and TiO_2 nanowires junction after shear test; (c) EDX elemental mapping of femtosecond laser nanojoined Ag and TiO_2 nanowires structure; (d) high resolution transmission electron microscopy image at the Ag- TiO_2 nanowires interface

同样地,激光纳连接在跨尺度的纳米线结构互连中也能实现低损伤的纳米接头。图 8 所示为 TiO_2 纳米线-Au 电极结构。模拟结果显示,在偏振激光的辐照下, TiO_2 纳米线在两金属电极之间只有较低的能量输入,而与电极的接触部位(即 Au- TiO_2 界面处)却有密集的能量输入,从而在跨尺度的结构构造中,能量同样能够保持定点高聚焦输入。

通过控制输入激光的能量可以保持纳米线整体完整无损伤,且界面处保持高的强度。原子力显微镜 (AFM) 探针的强度测试进一步证实了飞秒激光辐照后的异质纳米线接头具有较高的界面强度,断裂出现在纳米线母材上。因此,构造金属-介电结构不仅能对输入光能实现定点调控,而且在实现跨尺度批量化的异质纳米线结构成形中具有重要作用。

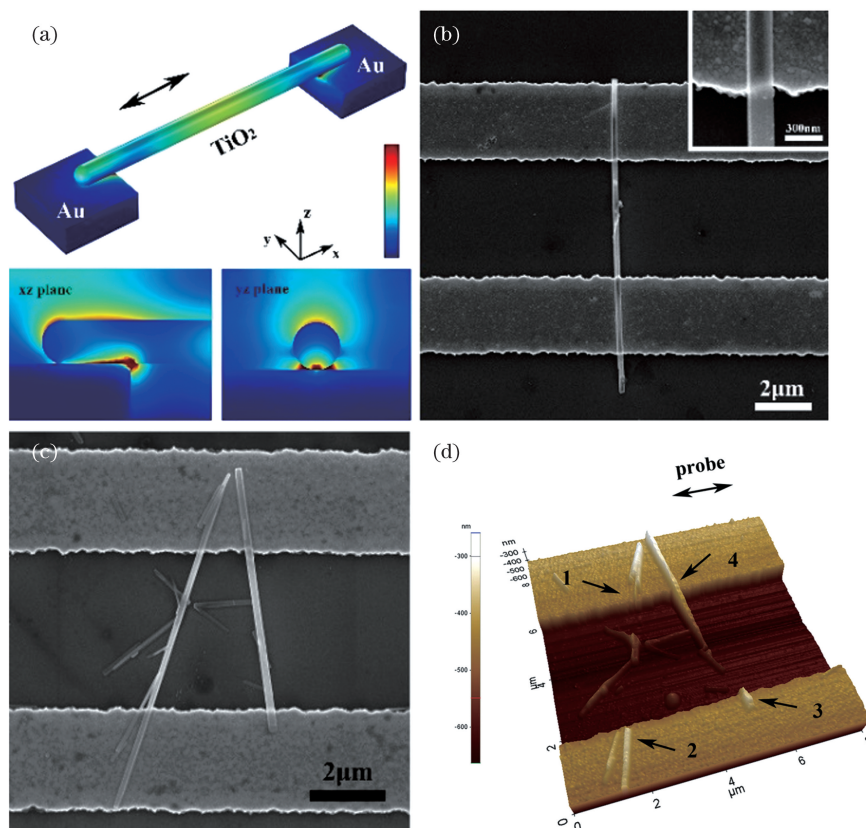


图 8 跨尺度异质纳米线结构飞秒激光纳连接^[55]。(a)800 nm 偏振激光辐照下, TiO_2 纳米线-Au 电极结构周围的电场强度分布图;(b)(c)飞秒激光纳连接的 TiO_2 纳米线-Au 电极的扫描电镜图像;(d) AFM 探针强度测试(c)中纳米线结构后的 AFM 形貌图

Fig. 8 Femtosecond laser nanojoining of cross-dimensional heterogeneous nanowire structures^[55]. (a) Normalized electric field intensity distribution around TiO_2 nanowire-Au electrodes under polarized laser excitation with wavelength of 800 nm; (b)(c) SEM images of femtosecond laser nanojoined TiO_2 nanowire-Au electrodes structures; (d) AFM image of TiO_2 nanowire-Au electrodes structures shown in Fig.8(c) after strength test by AFM probe

在激光纳米连接中,飞秒激光的引入使得对氧化物/半导体材料的晶体结构进行修饰成为可能,从而增强了材料表面与金属的相互作用,实现冶金互连;同时,利用等离子激元效应对输入能量进行精细化调控,可进一步优化材料的加工精度,实现异质接头界面的纳米级调制。研究显示,在多介电结构的半导体-氧化物(如 SiC-SiO_2)核壳纳米线与铂电极的互连过程中,通过精细调节激光功率可以实现对表层氧化物的修饰与减薄,而由于等离子激元效应

主要聚集于铂-氧化硅界面处,纳米线上的材料损伤将仅限于氧化物纳米线壳,而碳化硅结构得以保持初始状态^[56]。在飞秒激光辐照下,多介电结构的纳米线材料的修饰聚集于近金属电极侧,同时实现与金属电极的互连,由此得到的纳米线电学单元也将由于输入激光功率的差异而获得不同的接头界面结构,进而得到不同的电学传导特性。因此,在异质纳米线接头的形成中,飞秒激光纳连接技术展现出了其独特性,不仅能够获得简易工艺下的低损伤纳米接头,还

拓展了可实现互连的材料选择范围,从而在光学电学器件的微纳连接领域具有较广阔的应用前景。

4 纳连接应用

4.1 柔性透明电极

由于能量在纳米线接头处的高聚焦特征,光学纳连接技术可以实现批量的低损伤纳米线接头的成形,从而可以进行金属纳米线网络的制造。Ha

等^[57]通过飞秒激光纳连接得到了高透明度的银纳米线柔性电极,研究显示,该电极的透射率接近 95%,所采用的金属纳米线材料使得电极在较大的可见光范围内获得了较高的光透射性能。由于纳米接头的形成,薄膜电极具有优异的电学传导能力,薄膜电阻接近 $30 \Omega/\text{sq}$,如图 9 所示。相比于其他纳连接工艺,飞秒激光纳连接使得银纳米线网络同时具有优异的光学与电学性能^[57-58]。

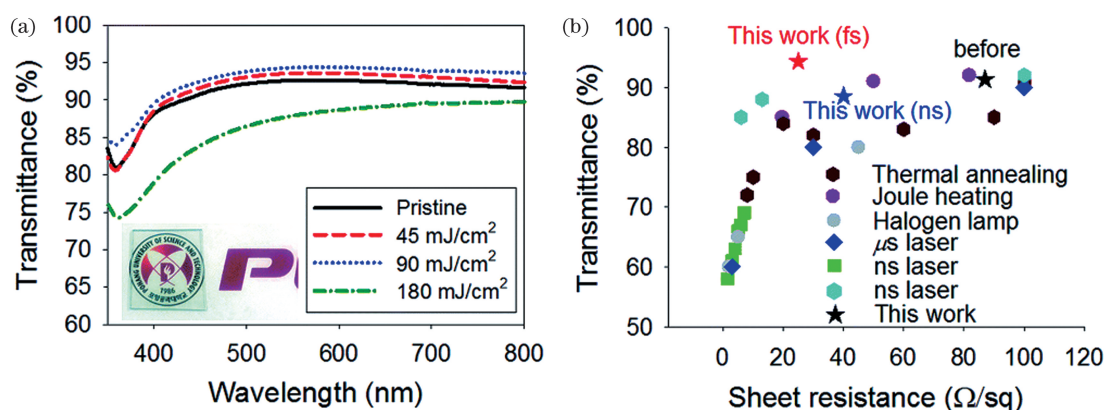


图 9 飞秒激光银纳米线透明电极的纳连接^[57]。(a)不同激光功率密度下纳连接得到的电极的透射率;(b)不同纳连接工艺得到的电极的透射率与电阻(激光波长:800 nm)

Fig. 9 Femtosecond laser nanojoining of transparent Ag nanowires electrodes^[57]. (a) Transmittance of Ag nanowires electrodes fabricated under different femtosecond laser fluences; (b) transmittance and resistance of Ag nanowires electrodes fabricated by different nanojoining process(laser wavelength: 800 nm)

为实现器件单元的功能性,除了保证金属纳米线的有效互连外,纳连接过程中也需尽量降低对承载基板的损伤。图 10 对比显示了飞秒激光与纳秒激光在银纳米线电极制造过程中的材料损伤情况。研究显示,由于飞秒激光的“非热”加工方式以及实现银纳米线有效互连所需的功率相对较低,在相当大的激光输入功率范围内,PET 基板均无明显损伤且电极保持着极高的透射率。相比之下,在纳秒激光加工过程中,金属纳米线与 PET 材料均对光子有较高的吸收率,同时由于热积累效应,纳米线电极只能获得相对较低的透射率,且 PET 基板的损伤比较严重。特别地,当激光输入功率较大时,飞秒激光辐照下金属纳米线网络的损伤从纳米接头处开始逐渐扩展,而纳秒激光辐照下金属纳米线网络发生了整体损伤。可见,在金属纳米线透明电极的制造中,飞秒激光在实现低损伤互连的同时具有相对宽的加工功率窗口。

4.2 单一纳米线电学单元

异质纳米线接头的形成将极大地改善两纳米线之间的接触状态,从而获得较高的机械强度以及优化的电子传输性能。由电传导过程可知,金属与氧

化物/半导体纳米线异质接头形成时根据接头的状态可实现肖特基(Schottky)接触或欧姆接触,因而纳连接得到的接头质量将极大地影响其电学性能。研究结果显示,在银和 TiO_2 纳米线之间形成稳定的接头后,电子在银和 TiO_2 之间的传输将得到了极大提升。这是由于飞秒激光作用后,接头处高缺陷密度的 TiO_2 层极大地降低了界面处的肖特基势垒,从而使得电子能够在较低的偏压条件下通过热离子或隧穿的方式进行传导,呈现出一定的整流特征。通过构造单一与双异质接头的形式,可以开发出单向与双向整流的纳米线整流单元^[54]。

跨尺度的纳米线异质接头的形成为氧化物/半导体纳米线在电学领域的应用提供了可能。研究显示,通过飞秒激光的辐照, TiO_2 纳米线可与 Au 电极形成稳定的电接触,并且材料的损伤也仅限于纳米线与电极的接触部位。图 11 所示为不同输入激光能量下纳米线单元的电传导特征。由于氧化物纳米线中的电学传导机制是基于氧空位的导电丝传导,电信号将与传导时间相关,且会在往复偏压的激励下存在差异,从而出现如图 11(c)所示的往复迟滞曲线,即展现出忆阻器的特征。然而,随着输入激

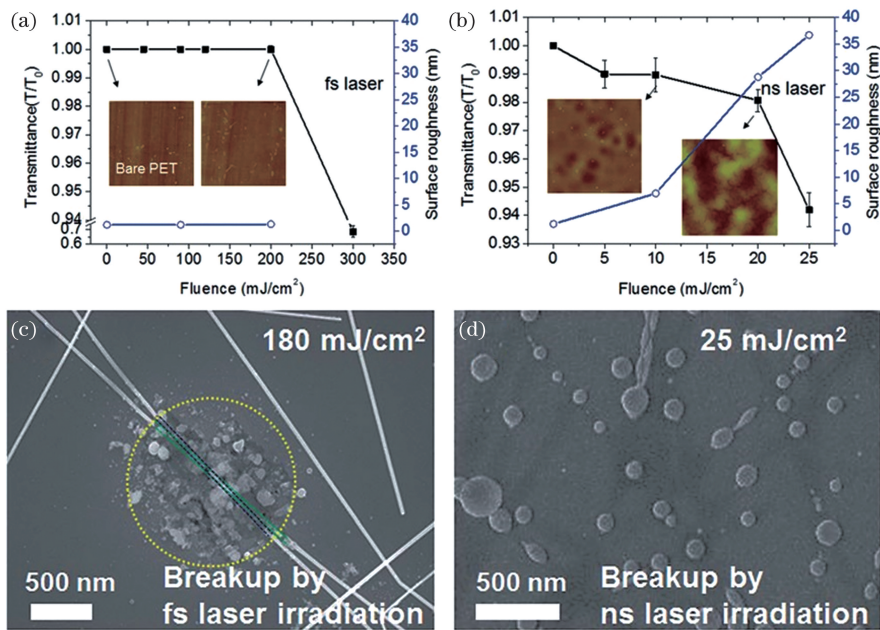


图 10 银纳米线透明电极的飞秒激光与纳秒激光纳连接制造^[57]。(a) 飞秒激光辐照后 PET 基板的透射率及表面粗糙度；(b) 纳秒激光辐照后 PET 基板的透射率及表面粗糙度；(c) 飞秒激光损伤后的银纳米线结构形貌；(d) 纳秒激光损伤后的银纳米线结构形貌

Fig. 10 Fabrication of transparent Ag nanowires electrodes by femtosecond laser and nanosecond laser nanojoining^[57]. (a) Transmittance and surface roughness of PET substrates after femtosecond laser irradiation at different fluences; (b) transmittance and surface roughness of PET substrates after nanosecond laser irradiation at different fluences; (c) morphology of Ag nanowires structures damaged by femtosecond laser; (d) morphology of Ag nanowires structures damaged by nanosecond laser irradiation

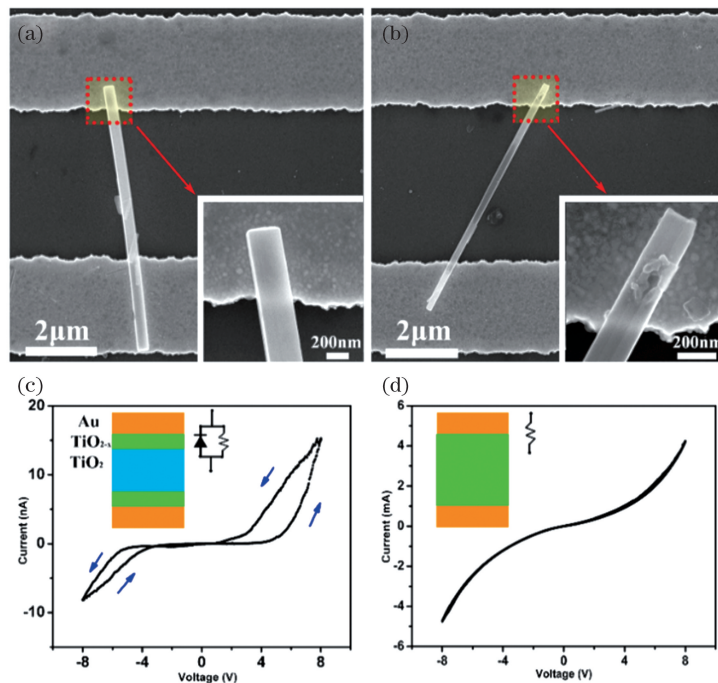


图 11 不同激光功率下纳连接得到的 TiO_2 纳米线和 Au 电极结构(激光波长: 800 nm)^[55]。(a)(c) 低激光功率下纳连接得到的纳米结构的形貌及电学响应；(b)(d) 高激光功率下纳连接下得到的纳米结构的形貌及电学响应

Fig. 11 Femtosecond laser nanojoined TiO_2 nanowire and Au electrodes structures (laser wavelength: 800 nm)^[55]. (a)(c) Morphology and electrical response of nanojoined nanowire structure at low laser fluence; (b)(d) morphology and electrical response of nanojoined nanowire structure at high laser fluence

光能量的增加,氧化物与电极接头的损伤程度增加,即金属-氧化物界面处的缺陷增多,界面处的肖特基势垒不断降低,最终电流信号中的迟滞曲线特征消失,纳米线单元也由忆阻器转变为电阻。

已知作为主要电传导介质的氧空位起源于异质界面处,因此,对构造的单一 TiO₂ 纳米线单元结构进行可控互连时,稳定的异质界面结构将保障氧空位的连续稳定形成,进而极大地提升纳米线单元的功能。图 12 显示了连续偏压激励下的单一纳米线单元的电流响应,在图中可见电阻的多级记忆特征,并且最高记忆级数可达到八级。此外,研究显示,对得到的纳米线的电学单元可进行复杂的电学信号编程输入,从而得到优异的存储性能^[55]。因此,在以

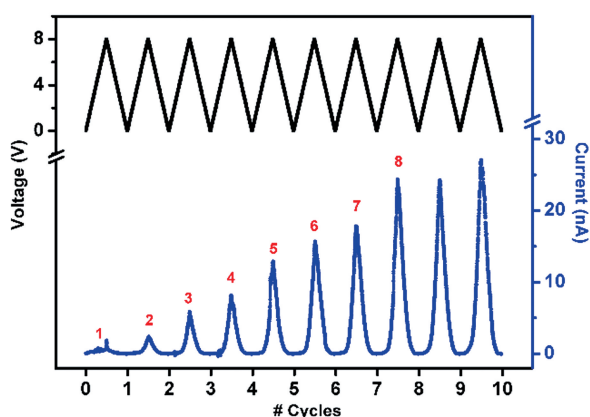


图 12 飞秒激光互连后 TiO₂ 纳米线-Au 电极的多级记忆电阻特征^[55]

Fig. 12 Multilevel memory characteristic of femtosecond laser joined TiO₂ nanowire-Au electrodes structure^[55]

纳米线为介质材料的存储单元的制造中,超快激光纳连接技术可以极大地提升存储性能。

同样地,多介电层结构的纳米线电学单元由于接头界面的形成将展现特异的电学性能。图 13 所示为飞秒激光纳连接得到的单一核壳 SiC-SiO₂ 纳米线-Au 电极结构。由于互连接头处 Au-SiO₂-SiC 界面的形成,电子的传输将极大地受到中间氧化物层厚度的影响。研究显示,随着激光功率增加,中间氧化物层减薄,电子的传导能力增强^[59]。从而如图 13 所示,随着施加偏压的增加,纳米线结构中呈现出两步电传导特征。在 A 点由于接头处氧化物层的失效,电流急剧降低(但仍高于零),此后界面传导主要以 Au-SiC 界面为主。当施加偏压值达到 B 点时,纳米线由于产热过高而熔断,从而整体纳米线单元失效。由电信号可知,纳连接得到的单一纳米线单元上可承受的电流密度高达 3×10^6 A/cm²,从而为半导体纳米线在功率器件中的应用提供了可能。

4.3 单纳米线传感器

金属纳米线表面原子的活性极高,极易与周围环境中的介质发生作用而影响纳米线自身的光电学性能,因而构造并实现互连的单纳米线结构可用作传感器,对环境信号进行高灵敏度检测。图 14 给出了采用 1030 nm 飞秒激光纳连接得到的单一铜纳米线传感器对不同浓度葡萄糖溶液的检测结果,结果显示,当溶液浓度低至 10^{-6} mol/L 时仍可进行有效检测。不同浓度溶液的连续性检测表明,该纳米线传感器能够在较大的浓度范围内以及长时间下对溶液中葡萄糖的浓度进行稳定监测^[60]。飞秒激光

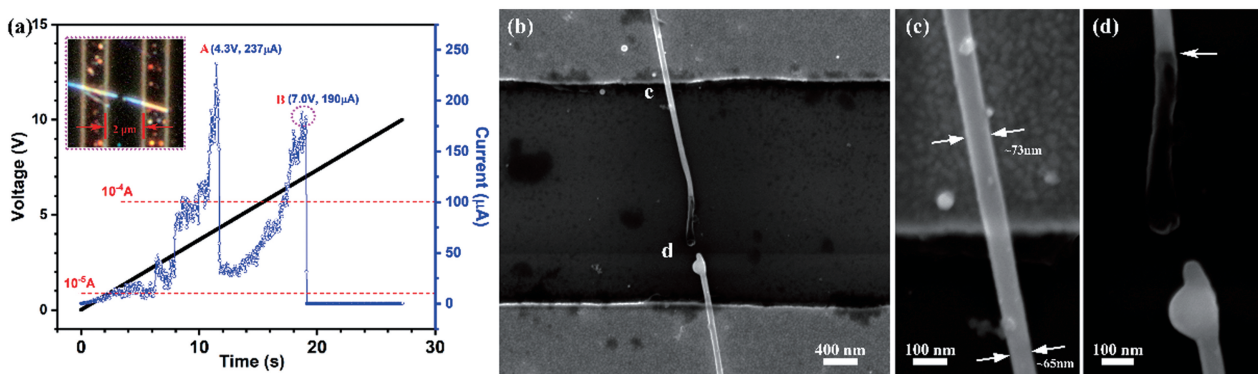


图 13 多介电层纳米线电学单元的飞秒激光纳连接制造^[59]。(a)飞秒激光互连的 SiC-SiO₂ 核壳纳米线-Au 电极结构的电学响应;(b)电损伤的纳米线-电极结构扫描电镜图像;(c)(d)电损伤的纳米线结构的局部放大图

Fig. 13 Fabrication of nanowire-based electronic unit with multiple dielectric layers by femtosecond laser nanojoining^[59]. (a) Electrical response of core-shell SiC-SiO₂ nanowire-Au electrodes structures joined by femtosecond laser; (b) SEM image of nanowire-electrodes structure after electrical break-down; (c)(d) magnified images of localized structures of nanowire shown in Fig. 13(b)

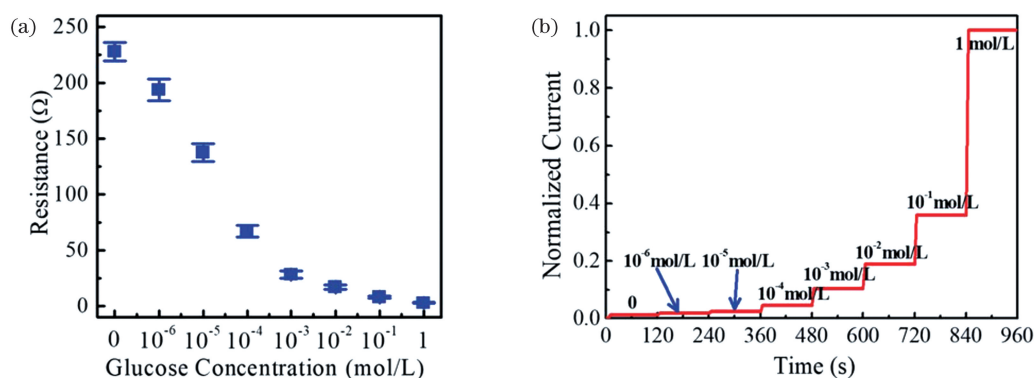


图 14 单纳米线传感器的飞秒激光纳连接制造^[60]。(a)不同葡萄糖浓度下测量的单纳米线电阻值;(b)单纳米线传感器在不同葡萄糖浓度下的电流响应

Fig. 14 Fabrication of single nanowire sensor by femtosecond laser nanojoining^[60]. (a) Resistance of single nanowire sensor measured at different glucose concentrations; (b) current response of single nanowire sensor with increasing glucose concentration

在纳连接过程中与材料的“非热”作用,降低了除纳米线接头部位以外区域的能量输入,从而降低了铜纳米线的氧化,使材料保持了较高活性的表面结构,满足传感器的使用要求。

4.4 纳米线光波导

金属-介电界面处产生的等离子激元效应可沿界面向远侧传输,振荡电磁场的强度随着传输距离的增加而不断降低。化学合成的金属纳米线具有纳米级尺度以及低缺陷的晶体结构,可使等离子激元在其表面的传输损耗得到一定改善。等离子激元传输到金属纳米线末端时,随着电子共振的增强,将在纳米线末端以光子的形式进行能量转换,因此,金属纳米线可作为光波导在纳米尺度下进行光学信息的传输。

由等离子激元的产生及相干机制可知,几何结构不连续处将增加振荡电子的相互作用,进而导致光信号发生损失,而纳连接可使结构更加完整,从而有效降低了光传输过程中的损耗。对于分枝状的银纳米线结构,通过调整入射端光源的偏振方向,可选择性地将光信息传输到分枝的两个末端,而末端信号的可辨识度与其电磁场强度的比值相关。模拟结果显示,当纳米线分枝处的间距消除后,即金属纳米线实现互连后,两末端处光传输的辨识度会得到极大提升,如图 15 所示。实验结果同样证实了互连完成后光信号在纳米线分枝结构末端的发射强度将得到显著提升。

5 结束语

基于表面等离子激元效应的超快激光纳连接技术可在纳米尺度的空间上实现对输入能量的重分

配,并且通过调整金属-介电环境以及控制激光的入射条件,可以进一步实现高精度的能量在接头及界面处的聚集输入,从而对接头及界面进行精密修饰或调控。超快激光纳米线连接技术已成功在多材料体系、多材料维度下实现了低损伤互连,并且相对于传统能量输入的纳连接工艺以及常规连续激光互连技术,极大地拓宽了可连接材料的选择范围并简化了连接工艺。同时,由于低损伤互连,连接构造的纳米线结构保持了材料自身的光电学性能,使得结构能够在诸多光电子器件(如存储单元及电开关)及传感器(如气体、光信号及生物介质检测)领域得到应用,展现了超快激光纳连接技术的巨大潜力。

由于纳连接技术尤其是超快激光材料加工技术仍处于研究的起步阶段,而纳米尺度下异质材料的互连或结构成形在新型功能材料设计以及微纳光电子器件等领域有着重要意义,因而仍需对超快激光-纳米材料的相互作用机理和材料演化行为进行深入研究,尤其是在强激光辐照产生的局域电磁场下,异质材料的光子吸收特征、物质的迁移过程、材料融合及异质界面形成等亟待研究的共性问题需要进行深入研究,而且需要重点分析超快激光辐照产生的力学效应,以及产生的力对材料迁移行为的影响。目前,超快激光纳连接技术的研究主要集中于等离子激元效应,而在更广泛的异质材料(如氧化物和半导体材料)互连领域的机理研究极少,因而探索激光材料的其他作用机制(如局域多光子吸收)在纳连接中的应用可成为研究的突破之一。此外,对于跨尺度的纳米材料(如二维材料)的连接相对较少,可在异质界面的形成以及异质结构在光电子学领域的应用开展更广泛的研究。总之,超快激光以其特殊的

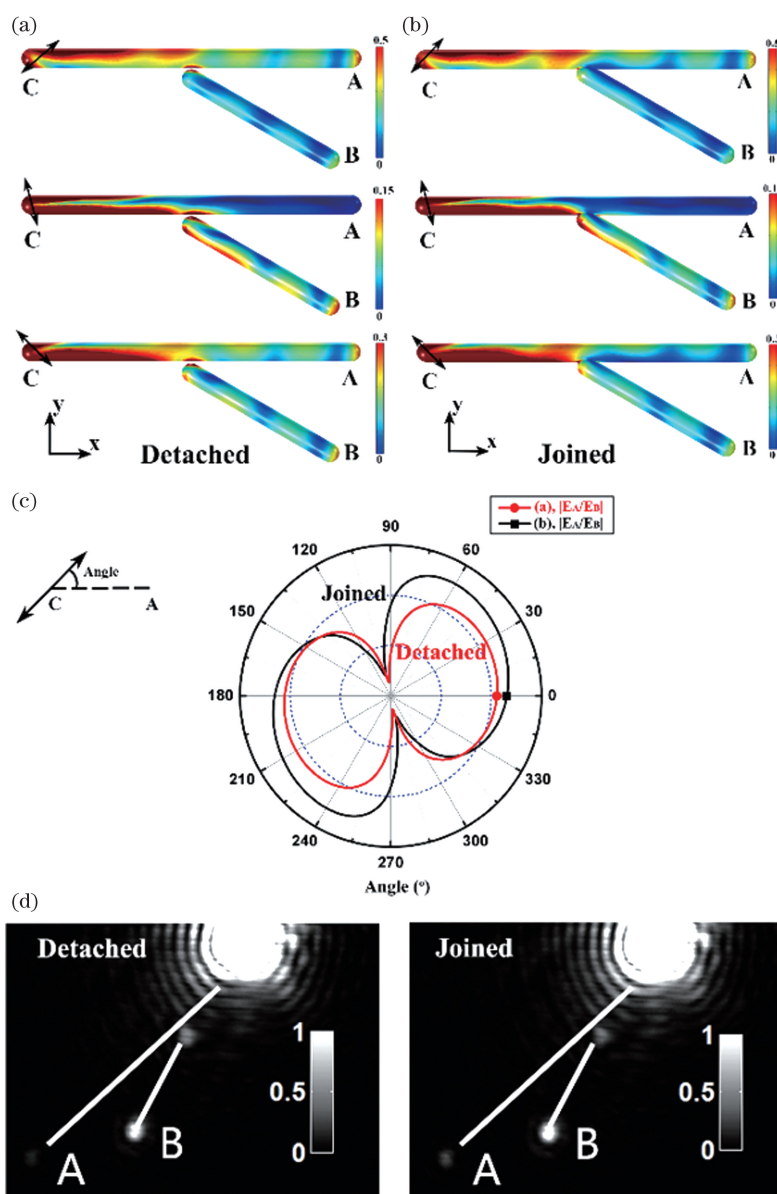


图 15 银纳米线分枝结构的光传输性能(激光波长:800 nm)^[18,45]。(a)纳米线分枝接头互连前的光传输模拟结果;(b)纳米线分枝接头互连后的光传输模拟结果;(c)金属线分枝末端的光传输性能与入射光偏振的关系;(d)互连前后银纳米线分枝结构的光传输暗场图像

Fig. 15 Optical transportation of branched Ag nanowires structure(laser wavelength: 800 nm)^[18,45]. (a) Simulation results of branched Ag nanowires structures before nanojoining process; (b) simulation results of branched Ag nanowires structures after nanojoining process; (c) dependence of optical transportation at nanowire ends with incident laser polarization directions; (d) dark field images illustrating the optical transportation of branched Ag nanowires structure before and after nanojoining process

光学加工能力在纳米尺度材料的互连及成形制造中具有极大的应用潜力,并将在推动纳米材料的微纳器件制造与应用研究中起到重要作用。

参 考 文 献

[1] Duan X, Huang Y, Cui Y, et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices [J]. Nature, 2001, 409

(6816): 66-69.

[2] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, et al. MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths [J]. Science, 2016, 354(6308): 99-102.
 [3] Cao Q, Tersoff J, Farmer D B, et al. Carbon nanotube transistors scaled to a 40-nanometer footprint [J]. Science, 2017, 356(6345): 1369-1372.
 [4] Zhou Y. Microjoining and nanojoining [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008:

- 545-576.
- [5] Zhou Y, Hu A. From microjoining to nanojoining [J]. *The Open Surface Science Journal*, 2011, 3(1): 32-41.
- [6] Hu A M, Janczak-Rusch J, Sano T. Joining technology innovations at the macro, micro, and nano levels[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(17): 3568.
- [7] Chen C X, Yan L J, Kong E S W, et al. Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(9): 2192-2197.
- [8] Peng Y, Cullis T, Inkson B. Bottom-up nanoconstruction by the welding of individual metallic nanoobjects using nanoscale solder[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 91-96.
- [9] Liu L, Shen D Z, Zou G S, et al. Cold welding of Ag nanowires by large plastic deformation [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 114: 112-116.
- [10] Ye H K, Gu Z Y, Yu T, et al. Integrating nanowires with substrates using directed assembly and nanoscale soldering [J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2006, 5(1): 62-66.
- [11] Celano T A, Hill D J, Zhang X, et al. Capillarity-driven welding of semiconductor nanowires for crystalline and electrically ohmic junctions[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 5241-5246.
- [12] Xu S, Tian M, Wang J, et al. Nanometer-scale modification and welding of silicon and metallic nanowires with a high-intensity electron beam [J]. *Small*, 2005, 1(12): 1221-1229.
- [13] Bo A, Alarco J, Zhu H Y, et al. Nanointerface formation between ceramic titanate nanowires and spot melting of metal nanowires with electron beam [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 9143-9151.
- [14] Dhal S, Chatterjee S, Sarkar S, et al. Nano-welding and junction formation in hydrogen titanate nanowires by low-energy nitrogen ion irradiation [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(23): 235601.
- [15] Rajbhar M K, Möller W, Satpati B, et al. Broad beam-induced fragmentation and joining of tungsten oxide nanorods: implications for nanodevice fabrication and the development of fusion reactors [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(9): 9064-9075.
- [16] Khan M R, Rauf Khan M A, Ahmad I, et al. Joining of individual silicon carbide nanowires via proton beam irradiation[J]. *Current Nanoscience*, 2018, 14(5): 354-359.
- [17] Zhang L Q, Tang Y S, Peng Q M, et al. Ceramic nanowelding [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-7.
- [18] Dai S W, Li Q, Liu G P, et al. Laser-induced single point nanowelding of silver nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(12): 121103.
- [19] Li Q, Liu G P, Yang H B, et al. Optically controlled local nanosoldering of metal nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(19): 193101.
- [20] Liu G P, Li Q, Qiu M. Sacrificial solder based nanowelding of ZnO nanowires [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 680: 012027.
- [21] Huang J X, Kaner R B. Flash welding of conducting polymer nanofibres [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(11): 783-786.
- [22] Garnett E C, Cai W, Cha J J, et al. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 241-249.
- [23] Nian Q, Saei M, Xu Y, et al. Crystalline nanojoining silver nanowire percolated networks on flexible substrate [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 10018-10031.
- [24] González-Rubio G, González-Izquierdo J, Bañares L, et al. Femtosecond laser-controlled tip-to-tip assembly and welding of gold nanorods [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12): 8282-8288.
- [25] Salmon A R, Kleemann M E, Huang J Y, et al. Light-induced coalescence of plasmonic dimers and clusters [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4982-4987.
- [26] Sun K, Sun S Z, Qiu J R. Research progress on ultrashort pulsed laser welding of non-metallic materials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111422.
孙轲, 孙盛芝, 邱建荣. 超短脉冲激光焊接非金属材料研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111422.
- [27] Yu M, Huang T, Xiao R S. Long focal length green femtosecond laser welding of glass [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(9): 0902005.
于森, 黄婷, 肖荣诗. 长焦距绿光飞秒激光玻璃焊接 [J]. *中国激光*, 2020, 47(9): 0902005.
- [28] Zhang G D, Cheng G H, Zhang W. Progress in ultrafast laser space-selective welding [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1209-1223.
张国栋, 程光华, 张伟. 超快激光选区焊接技术研究进展 [J]. *中国光学*, 2020, 13(6): 1209-1223.
- [29] Theogene B, Huang C C, Cheng Y, et al. Temperature monitoring for femtosecond laser welded interconnection of MWCNT regular structure on PET substrate [J]. *Ferroelectrics*, 2020, 563(1): 62-76.
- [30] Maier S. Plasmonics: fundamentals and applications [M]. *Springer Science & Business Media*, 2007: 21-34.

- [31] Huang H, Liu L, Peng P, et al. Controlled joining of Ag nanoparticles with femtosecond laser radiation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(12): 123519.
- [32] Herrmann L O, Valev V K, Tserkezis C, et al. Threading plasmonic nanoparticle strings with light [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4568.
- [33] Baffou G, Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(2): 171-187.
- [34] Baffou G, Quidant R, Girard C. Heat generation in plasmonic nanostructures: influence of morphology [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(15): 153109.
- [35] Jauffred L, Samadi A, Klingberg H, et al. Plasmonic heating of nanostructures [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(13): 8087-8130.
- [36] Jiang L, Tsai H L. Improved two-temperature model and its application in ultrashort laser heating of metal films [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2005, 127(10): 1167-1173.
- [37] Ren X Y, Li X, Wei F Q, et al. Thermal field simulation of Ag nanoparticles induced by femtosecond laser [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2020, 208(1): 128-137.
- [38] Hu A, Zhou Y, Duley W W. Femtosecond laser-induced nanowelding: fundamentals and applications [J]. *The Open Surface Science Journal*, 2011, 3(1): 42-49.
- [39] Kuppe C, Rusimova K R, Ohnoutek L, et al. "Hot" in plasmonics: temperature-related concepts and applications of metal nanostructures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(1): 2070001.
- [40] Bell A P, Fairfield J A, McCarthy E K, et al. Quantitative study of the photothermal properties of metallic nanowire networks [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5551-5558.
- [41] Sanchot A, Baffou G, Marty R, et al. Plasmonic nanoparticle networks for light and heat concentration [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3434-3440.
- [42] Liu L, Peng P, Hu A M, et al. Highly localized heat generation by femtosecond laser induced plasmon excitation in Ag nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(7): 073107.
- [43] Ghenuche P, Cherukulappurath S, Taminiau T H, et al. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(11): 116805.
- [44] Liang T S, Shi P P, Su S Q, et al. Near-perfect healing natures of silver five-fold twinned nanowire [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 183: 109796.
- [45] Lin L C, Liu L, Peng P, et al. *In situ* nanojoining of Y-and T-shaped silver nanowires structures using femtosecond laser radiation [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(12): 125201.
- [46] Ding S, Tian Y H, Jiang Z, et al. Joining of silver nanowires by femtosecond laser irradiation method [J]. *Materials Transactions*, 2015, 56(7): 981-983.
- [47] Hu A, Deng G L, Courvoisier S, et al. Femtosecond laser induced surface melting and nanojoining for plasmonic circuits [J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8809: 880907.
- [48] Wan H, Gui C Q, Chen D, et al. Scattering force and heating effect in laser-induced plasmonic welding of silver nanowire junctions [J]. *Applied Optics*, 2020, 59(7): 2186-2191.
- [49] Han S, Hong S, Ham J, et al. Fast plasmonic laser nanowelding for a Cu-nanowire percolation network for flexible transparent conductors and stretchable electronics [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(33): 5808-5814.
- [50] Deng Y B, Bai Y F, Yu Y C, et al. Laser nanojoining of copper nanowires [J]. *Journal of Laser Applications*, 2019, 31(2): 022414.
- [51] Li Y Y, Li Y T, Feng L L, et al. Metal alloy nanowire joining induced by femtosecond laser heating: a hybrid atomistic-continuum interpretation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 150: 119287.
- [52] Lin L C, Zou G S, Liu L, et al. Plasmonic engineering of metal-oxide nanowire heterojunctions in integrated nanowire rectification units [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(20): 203107.
- [53] Xiao M, Lin L, Xing S, et al. Nanojoining and tailoring of current-voltage characteristics of metal-P type semiconductor nanowire heterojunction by femtosecond laser irradiation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(18): 184901.
- [54] Xing S L, Lin L C, Zou G S, et al. Two-photon absorption induced nanowelding for assembling ZnO nanowires with enhanced photoelectrical properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10): 103101.
- [55] Lin L C, Liu L, Musselman K, et al. Plasmonic-radiation-enhanced metal oxide nanowire heterojunctions for controllable multilevel memory [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 5979-5986.
- [56] Xing S L, Lin L C, Huo J P, et al. Plasmon-induced heterointerface thinning for Schottky barrier modification of core/shell SiC/SiO₂ nanowires [J].

- ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(9): 9326-9332.
- [57] Ha J, Lee B J, Hwang D J, et al. Femtosecond laser nanowelding of silver nanowires for transparent conductive electrodes [J]. RSC Advances, 2016, 6(89): 86232-86239.
- [58] Hu Y W, Liang C, Sun X Y, et al. Enhancement of the conductivity and uniformity of silver nanowire flexible transparent conductive films by femtosecond laser-induced nanowelding[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5): 673.
- [59] Lin L C, Huo J P, Peng P, et al. Contact engineering of single core/shell SiC/SiO₂ nanowire memory unit with high current tolerance using focused femtosecond laser irradiation[J]. Nanoscale, 2020, 12(9): 5618-5626.
- [60] Yu Y C, Deng Y B, Al Hasan M A, et al. Femtosecond laser-induced non-thermal welding for a single Cu nanowire glucose sensor [J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(3): 1195-1205.

Research Progress of Ultrafast Laser-Induced Nanowires Joining Technology

Lin Luchan^{1,2*}, Xing Songling², Huo Jinpeng², Xiao Yu², Peng Peng³, Shen Daozhi²,
Liu Lei², Zou Guisheng²

¹Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Dübendorf 8600, Switzerland;

²Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

³School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China

Abstract

Significance With the continuous exploration of novel materials, especially nanomaterials, in developing advanced flexible and high-performance micro/nano optical and electrical devices, high-quality nanojoint formation within nanomaterials has become a key issue for device nanofabrication. However, with the restriction of the size and microstructures of nanomaterials, conventional macro-and microjoining technologies cannot achieve highly controlled spatial energy input within the structures, and therefore fail to produce low-damage joints. Optical nanojoining (i. e. plasmonic nanojoining) technology, arising from the surface plasmon resonance generated at the metal-dielectric interface, is advantageous for joining nanomaterials. Specifically, the spatial energy input is confined at the locations with geometric discontinuities, owing to the strong localized plasmonic effect. Therefore, material damage is minimized, even when the entire nanostructure is covered by a large laser beam. This noncontact laser nanojoining technique permits precise and low-damage material interconnection at the nanoscale. Compared with other joining methods, such as nanobrazing and focused ion/electron-beam nanojoining, laser nanojoining can greatly simplify the joining process and reduce the demand for high-precision operation of the energy input. In addition, it is known that the introduction of an ultrafast laser with a pulse duration of femtoseconds or picoseconds can further enhance the electromagnetic field intensity generated by the surface plasmonic effect, which can extend the processed materials selection from metal to oxide/semiconductor. Therefore, ultrafast laser nanojoining can enable heterogeneous material integration, which is of vital importance to the implementation of advanced nanomaterials in micro/nanoelectronic applications.

Progress Since the plasmonic nanowelding of silver nanowires was demonstrated in detail by E. C. Garnett in 2012, the nanojoining of metal nanomaterials, including nanoparticles, nanorods, and nanowires, has been widely studied. Self-limited energy inputs within the nanostructures during the nanojoining process have been observed for low-damage nanojoint formation. Initially, most research work only focused on improving the electrical conduction of the joined metal nanowire networks by using lamps in the visible spectrum. However, because of its low efficiency of energy conversion and high dissipation of incident energy, the lamp was replaced with a laser beam. Based on the processed nanomaterials, laser nanojoining has shown high efficiency and low material damage due to thermal accumulation, even for temperature-and environment-sensitive materials. Therefore, the production rate has been improved by several orders of magnitude, as has the electrical performance.

Although laser nanojoining has been used widely in the fabrication of nanowire-based transparent electrodes, the material selection is limited to metals, owing to the low photon-absorption efficiency of dielectric materials (e. g. ,

oxides and semiconductors) under conventional laser-beam irradiation. A. Hu and Y. Zhou proposed applying an ultrafast laser for nanojoining a broad range of materials. Because of the effects of nonlinear photon absorption and intense electromagnetic fields, oxides and semiconductors can be processed accordingly under ultrafast laser irradiation. On this basis, L. C. Lin systematically studied the ultrafast laser nanojoining of materials in different combinations. Specifically, heterogeneous metal and oxide nanowire joining was demonstrated using femtosecond laser irradiation. The as-received heterogeneous nanowire joint shows robust joint strength and improves electrical conduction, further demonstrating the effectiveness of using an ultrafast laser to join metal and oxide materials. Notably, this ultrafast laser nanojoining process is a generic joining technology, in which the joined materials are not limited to metals and oxides, but can also be applied to other metal and dielectric combinations.

With the formation of low-damage homogeneous and heterogeneous nanowire joints, the development of nanowires in nanodevices has become possible. Notably, ultrafast laser nanojoining has shown great advantages over the nanosecond laser in the fabrication of transparent electrodes, as the substrate can be protected well during ultrafast laser irradiation (Fig. 10). Further, the robust and stable nanowire joints show various applications in nanoelectronics, including single-nanowire electrical units or even nanowire sensors. However, as summarized, the material combination by ultrafast laser nanojoining is limited presently to metal-metal and metal-oxide/semiconductor applications, which are based on the surface plasmonic effects during laser-matter interaction. Broader combinations (e. g. , oxide-oxide) by ultrafast laser nanojoining with low damage have not been studied, as the plasmonic effect no longer exists in such dielectric environments under optical excitation. Therefore, other mechanisms (e. g. , nonlinear photon absorption) during laser-matter interaction may be an alternative to extend ultrafast laser nanojoining to dielectric-dielectric material joining.

Conclusion and Prospect Ultrafast laser nanojoining has been used successfully in low-damage nanowire joining with broad material combinations, including metal-metal and metal-oxide/semiconductor. The spatial energy input within the nanowire structures, arising from the localized plasmonic effects, can be confined precisely at the junction area, which greatly simplifies the operation of the laser beam and thus allows mass production of high-quality nanowire joints. By constructing nanoscale homogeneous and heterogeneous joints, ultrafast laser nanojoining can be used not only in fabricating individual functional nanowire devices, but also in scalable material integration, which shows great potential in applications including small-scale additive manufacturing and integrated nanoelectronics manufacturing.

Key words ultrafast optics; ultrafast laser; nanowire; plasmonics; energy redistribution; nanojoining

OCIS codes 320.7130; 320.7090; 220.4241; 220.4610