

p 型氧化铜纳米线的飞秒激光纳米连接

肖宇¹, 霍金鹏¹, 孙天鸣^{1,2}, 邢松龄¹, 沈道智¹, 林路禅^{1,3}, 邹贵生^{1*}¹清华大学机械工程系, 北京 100084;²太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;³瑞士联邦材料科学与技术研究所, 苏黎世 杜本多夫 8600

摘要 纳米线的空间定位与接头连接对制备和组装高性能的纳米功能单元至关重要, 开发新材料体系的高性能互连结构一直是研究重点之一。使用单脉冲能量密度为 22.3 mJ/cm^2 的聚焦飞秒激光成功实现 p 型氧化铜 (CuO) 纳米线之间的互连, 聚焦激光能量场会由 CuO 纳米线的几何效应在接头处产生局域场增强效应, 在纳米线接头的界面处发生原子扩散, 促使 CuO 互连结构在施加偏压为 10 V 的情况下所获得的电流响应强度较连接前提升 3 个数量级以上, 达到与母材相同的水平, 基于该结构的光电探测器在功率为 25.3 mW 卤素灯照射的条件下获得与母材性能一致的电流增幅比值。所得结果为制备基于纳米连接的小型化、高性能和多功能化的纳米线网络单元奠定基础。

关键词 材料; 飞秒激光; 纳米连接; 氧化铜纳米线; 纳米器件

中图分类号 TB383

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0802005

1 引言

随着纳米技术的高速发展, 新型器件逐渐朝着小型化、复杂化、多材料和多功能的方向发展^[1-2]。纳米连接作为一种有效组装纳米材料的方法, 在制备高性能的忆阻器^[3]、pn 型整流单元^[4]和场效应管^[5]等高集成纳米器件方面具有独特的优势。现阶段, 纳米连接方式主要有纳钎焊^[6]、热熔焊^[7]、电子束焊接^[8]和离子束焊接^[9]等。然而对于这些方法而言, 纳钎焊有时会引入钎料杂质, 热熔焊难以对单一纳米材料进行精确的纳米连接, 电子束或离子束焊接需要在真空的条件下进行, 工艺相对复杂。激光技术因其可在大气环境下进行高定位精度的纳米连接, 故其是一种替代传统纳米连接工艺的新方法^[10]。

目前, 基于激光技术的纳米连接已经得到了大量学者的研究, 其中飞秒激光因其具有峰值功率高和热影响区小的特点^[11], 在纳米线的精确定点纳米连接中具有独特的优势^[12]。Lin 等^[13]使用了飞秒激光成功将初始断开的 Y 型和 T 型的银纳米线在

无钎料的情况下焊接在一起, 并证实了互连接头具有更优秀的光发射性能。Xiao 等^[14]在受控飞秒激光的辐照下, 使银纳米线和 p 型氧化铜纳米线 (CuO NW) 的界面处发生原子间的相互扩散, 消除了界面肖特基势垒, 制备了高效的纳米线整流单元, 显著增大了正向整流电流。Xing 等^[15]根据双光子的吸收特性, 在高能量的飞秒激光辐照的作用下, 材料的快速熔化和凝固可以使两根 n 型氧化锌纳米线连接在一起, 最终制备了基于纳米连接的光电传感器, 其具有优良的响应速度和强度。目前, 激光辐照下的纳米线互连技术已经在金属-金属纳米线的互连、金属-半导体纳米线的互连和 n 型半导体纳米线的同质互连方面实现, 但是鉴于激光工艺难度、制备接头难度和纳米线选材等问题, 激光辐照下的纳米线互连体系仍不够完善, 有待进一步开发和拓展。

本文首先利用在空间和时间上具有高定位精度的飞秒激光局域能量场, 成功地实现两根 p 型 CuO 纳米线之间的互连, 同时研究不同的飞秒激光能量对互连接头的影响; 然后采用有限元模拟的方法解

收稿日期: 2020-12-01; 修回日期: 2021-01-17; 录用日期: 2021-02-23

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

*E-mail: zougsh@tsinghua.edu.cn

释 CuO 纳米线在互连过程中局部能量场的增强和接头处形成的局部原子扩散;最后研究互连 p 型 CuO 纳米线的电学性能和光电响应,并将其与互连前的 CuO 母材性能进行对比。实验结果表明,纳米连接结构的电学响应和光电性能较互连前显著改善,可以达到母材水平。

2 实验方法

2.1 CuO 纳米线接头的形成

实验的原材料选择工业铜网,将铜网放在 450 °C 的马弗炉中保温 3.5 h 并在空气的氛围中加热生长 CuO 纳米线。使用乙醇溶液(分析纯,质量分数

$m \geq 99.7\%$)对 CuO 纳米线进行超声分散,形成均匀的 CuO 纳米线悬浮液,使用移液枪将其转移至透明的聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜的表面上[图 1(a)],翻转薄膜并将其固定在竖直高度可调的夹具台上,通过光学成像系统(Olympus)找到合适的目标纳米线,并利用薄膜的透光性将纳米线与基底的测试电极对齐[图 1(b)],将两者贴合后加热基板至 120 °C 并保温 10~20 min,使纳米线脱落至基底的指定位置[图 1(c)和图 1(d)],采用紫外线光刻的方法制备金电极图案。重复图 1(a)~(d)的过程可以转移第二根目标纳米线,形成图 1(e)的 CuO 纳米线 X 型接头,再对其进行激光处理[图 1(f)]。

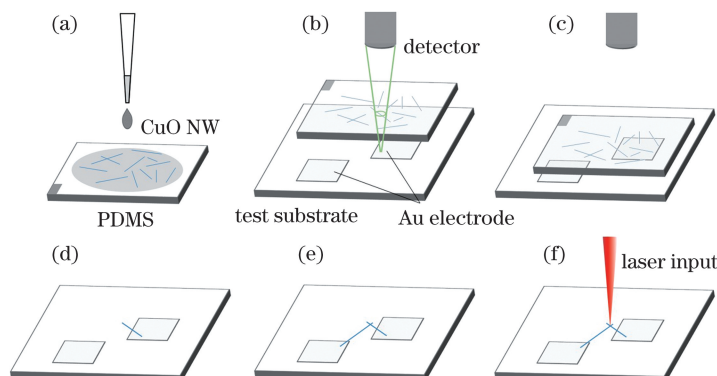


图 1 飞秒激光连接 CuO 纳米线的实验流程。(a)在 PDMS 上分散 CuO 纳米线;(b)在光镜下选择目标位置;(c)下压 PDMS 至基底表面;(d)加热使纳米线脱落;(e)重复(a)~(d)形成接头;(f)激光辐照

Fig. 1 Experimental flow of femtosecond laser connection CuO nanowires. (a) Dispersing CuO nanowires on PDMS; (b) target location selection under light mirror; (c) pressing down PDMS to substrate surface; (d) removal of nanowires by heating; (e) repeat (a)~(d) to form joint; (f) laser irradiation

2.2 飞秒激光纳连接工艺

实验使用的光学系统如图 2 所示,其中选用相干钛宝石飞秒激光器,激光波长为 800 nm,重复频率为 1 kHz,单脉冲宽度为 50 fs,激光的单脉冲能量可以进行大范围调节(0~4 mJ),光斑能量呈高斯分布。使用型号为 Olympus LMPLFLN20X 的

物镜进行聚焦,聚焦后的光斑直径 $D \leq 2 \mu\text{m}$,使用工业 CCD(Charge Coupled Device)相机可以实时观察并精确定位激光光斑,连接过程中保持激光的光斑直径为 $20 \mu\text{m}$,将接头置于高斯光斑的峰值处,热影响范围小于 $3 \mu\text{m}$,可以实现低损伤的纳米连接。

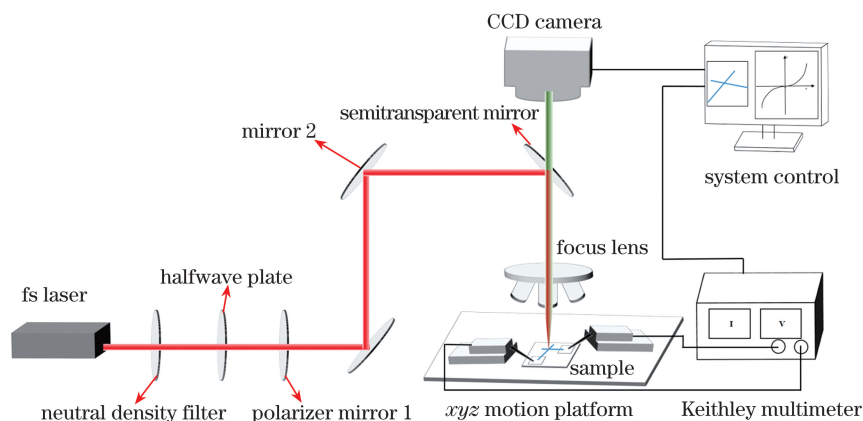


图 2 飞秒激光定点纳米连接的实验装置

Fig. 2 Experimental apparatus for femtosecond laser fixed point nanojoining

2.3 CuO 纳米线互连的性能表征

CuO 样品的形貌主要由光学显微镜来表征,接头的焊接形貌由扫描电子显微镜(SEM)来表征,使用透射显微镜(TEM)与能谱分析仪(EDS)来表征材料的物相和表面元素分布。纳米连接过程中,光场分布由多物理场有限元软件(COMSOL Multiphysics 5.4)来模拟。纳米连接前后,使用台式万用表(Keithley 2636B)分析纳米连接对 CuO 纳米线接头电学性能的影响。

3 结果与讨论

3.1 CuO 纳米线纳米连接接头的形貌

采用加热氧化生长法制备的 CuO 纳米线形貌如图 3(a)所示。从图 3(a)可以看到,纳米线呈圆柱状。将纳米线从铜基底上超声剥离分散至乙醇溶液后转移至 PDMS 表面,分散在 PDMS 下表面的 CuO 纳米线如图 3(b)所示。从图 3(b)可以看到,透过 PDMS 层仍可以清晰地观察到纳米线,该条件下生长的纳米线长度最长可达 20 μm 。为了便于定位和提高 CuO 纳米线搭接接头的稳定性,转移过程中将从视场中选择长度大于等于 10 μm 的纳米线并进行搭接。CuO 纳米线的 TEM 表征结果如图 3(c)所示。从图 3(c)可以看到,CuO 纳米线的直径在 100~250 nm 之间,由于 CuO 纳米线本身存

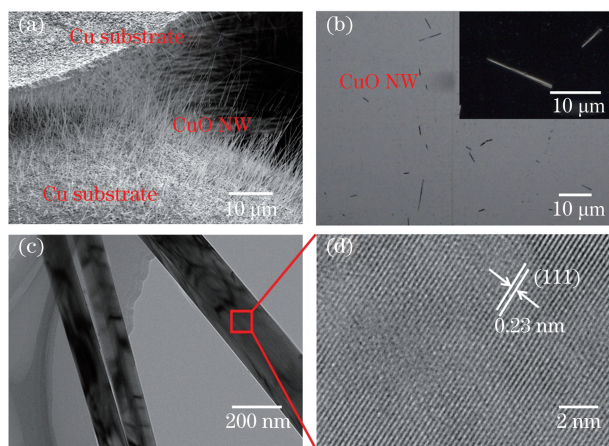


图 3 CuO 纳米线的形貌。(a) 生长的 CuO 纳米线; (b) PDMS 下表面的 CuO 纳米线,插图为暗场像; (c) CuO 纳米线的 TEM 表征结果; (d) CuO 的 (111)晶面

Fig. 3 Morphology of CuO nanowires. (a) CuO nanowires grown; (b) CuO nanowires on lower surface of PDMS, illustrated as dark field image; (c) TEM characterization results of CuO nanowires; (d) (111) plane of CuO

在一定的差异,所以其电学性能会发生一定变化,这将在之后的内容中进一步说明。CuO 的(111)晶面如图 3(d)所示。从图 3(d)可以看到,0.23 nm 的晶面间距对应 CuO 的(111)晶面^[16],这进一步说明该方法可以获得晶型良好的 CuO 纳米线。

图 4 为使用飞秒激光连接 CuO 纳米线的过程。使用飞秒激光连接前后的测试样品在 SEM 观察过程中倾斜 75°,焊接接头的形貌如图 4(a)和图 4(d)所示。从图 4(a)可以看到,在经过激光辐照的样品上,两根纳米线接触的部分是分离的,未出现任何润湿的现象。使用 EDS 来表征材料表面的元素分布情况,结果如图 4(b)和图 4(c)所示。从图 4(b)和图 4(c)可以看到,两根纳米线均为形貌完好的 CuO 纳米线,氧原子与铜原子的原子比值为 1.4,多余的氧原子是基板中所带有的氧元素造成的。图 4(d)为经过能量密度为 22.3 mJ/cm^2 的激光辐照后的 CuO 纳米线连接情况。从图 4(d)可以看到,与普通的激光相比,飞秒激光具有极短的脉宽(50 fs),远远小于电子与晶格之间作用的弛豫时间(皮秒量级),理论上可以产生热影响区极小化,能够有效进行焊接热隔离^[17],因此激光辐照后的两根 CuO 纳米线母材保持完好,几乎没有损伤,而在两根纳米线接触的地方,能够明显观察到纳米线熔化润湿的现象,这说明飞秒激光可以形成具有极小热影响区的 CuO 纳米线互连接头。飞秒激光的峰值功率较高,可以改变由激光参数造成的瞬时空间能量密度变化大的现象,但会导致飞秒激光连接 CuO 纳米线的工艺窗口较窄,且飞秒激光所具有的“非热加工”特性,使材料在吸收激光后容易直接烧蚀去除而非熔融,因此当激光能量密度分别提高到 27 mJ/cm^2 和 30 mJ/cm^2 时,纳米线易出现部分烧蚀断裂的现象,致使接头失效,如图 4(e)和 4(f)所示。对于部分烧蚀断裂的现象,可能是母材 CuO 在制备过程中由缺陷引起的。对于这批 CuO 纳米线而言,将飞秒激光的能量密度设为 22.3 mJ/cm^2 进行辐照可以稳定地形成图 4(d)的接头。

对于不同搭接类型的纳米线接头,实验使用 COMSOL 软件模拟其在激光作用下的电场分布情况。模拟使用的是波动光学模块,归一化的入射电场强度为 1,辐照情况为均匀的电磁场。两根 CuO 纳米线使用两根理想的圆柱来代替,对于两根搭接的 CuO 纳米线,在其正交搭接的条件下[图 5(a)],可以发现在纳米线接触区域附近产生了由几何因素引起的光场增强,在合适的激光参数下,这种增强会

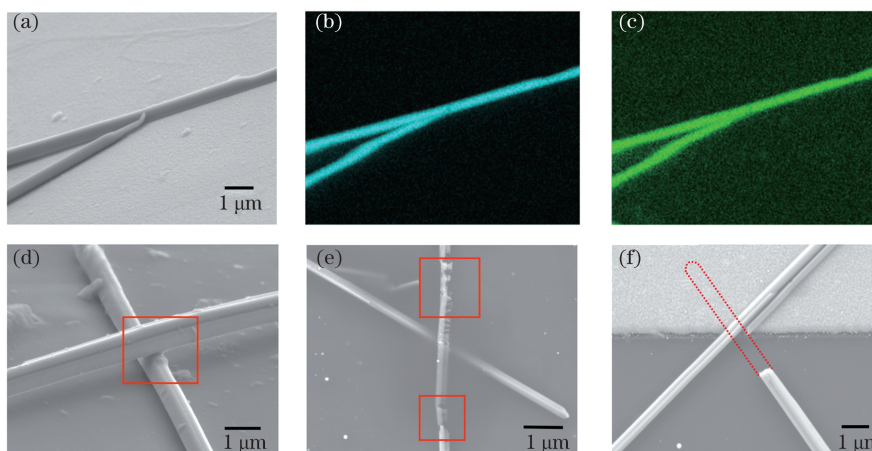


图 4 CuO 纳米线在飞秒激光下的纳米连接过程及元素分布情况。(a) 未经过处理的 CuO 纳米线;(b) 材料表面铜元素分布情况;(c) 材料表面氧元素分布情况;(d) 连接后的 CuO 纳米线;(e) 损伤的纳米线;(f) 部分断裂的纳米线

Fig. 4 Nanojoining process and element distribution of CuO nanowires under femtosecond laser. (a) Untreated CuO nanowires; (b) distribution of copper elements on material surface; (c) distribution of oxygen elements on material surface; (d) CuO nanowires after connection; (e) damaged nanowires; (f) partially fractured nanowires

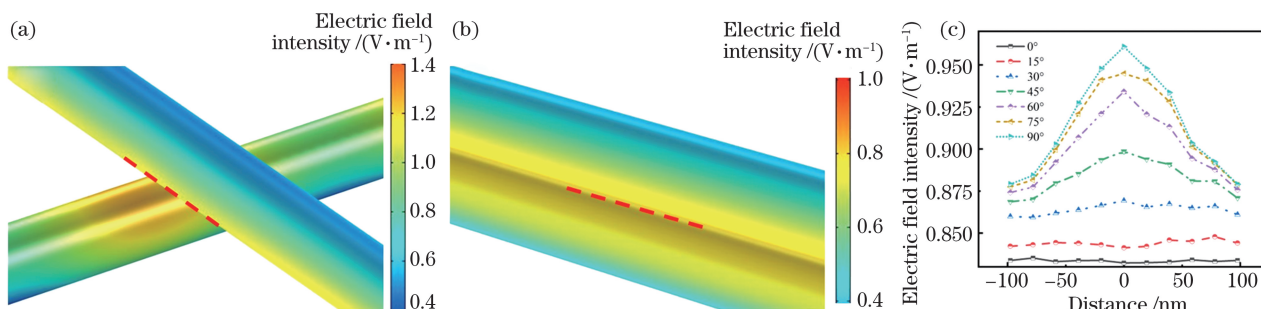


图 5 CuO 纳米线纳连接前后的光场模拟结果。(a) 相互垂直的两根 CuO 纳米线;(b) 相互平行的两根 CuO 纳米线;(c) 不同的纳米线夹角下接触点附近的电场强度

Fig. 5 Light field simulation results before and after CuO nanowire nanojoining. (a) Two CuO nanowires perpendicular to each other; (b) two CuO nanowires parallel to each other; (c) electric field intensity near contact point at different nanowire angles

诱导纳米线发生原子级的扩散,当两根 CuO 纳米线平行时,这种增强变得最弱,如图 5(b) 所示。以上侧 CuO 纳米线的下表面边界线为基准[图 5(a) 和图 5(b) 的虚线],通过模拟计算出了 CuO 纳米线在不同的搭接角度下沿纳米线轴向的归一化电场强度,结果如图 5(c) 所示。从图 5(c) 可以看到,两根纳米线的夹角越大,接触点位置的几何效应越明显,场强的增幅也越大,这种几何效应有利于将激光能量汇集在接头的触点处,即“热点”,这可以保证飞秒激光在纳米连接过程中实现极小热影响区的互连接头。值得注意的是,小角度的光场增强幅度没有大角度明显,但是在两根 CuO 纳米线接头附近的能量仍远高于其他区域[图 5(b)],这说明原子的扩散过程仍优先从两根纳米线的接触部分发生,在合适的工艺窗口下,平行搭接的 CuO 纳米线也可以使用飞秒激光进行互连。

3.2 CuO 纳米线纳米连接接头的电学表征

CuO 作为一种重要的 p 型半导体材料,在晶体管^[18]和光电探测器^[19]等方面具有广泛的应用,实验通过 CuO 纳米线的电学性能来探究飞秒激光互连的效果。由于飞秒激光在连接过程中,具有热影响区小等特点,这种互连方式可以使连接后的结构保留原有的半导体特性。

图 6(a) 为不同形貌的单根 CuO 纳米线的电学性能测试结果,将 CuO 纳米线置于插指电极上并在两侧施加电压,图中箭头所指的 a_1 、 a_2 和 b_1 、 b_2 分别为两组等电势点,最终测得的电流实际上是三段 CuO 纳米线并联的电流之和,后续单根纳米线的电流表征均取单段纳米线的电流。测试前,需要预先利用金属的表面等离子激元效应纳米连接金电极和 CuO 纳米线,当激光脉冲的能量密度为 14.3 mJ/cm^2 时,可以获得性能良好的单根 CuO 纳

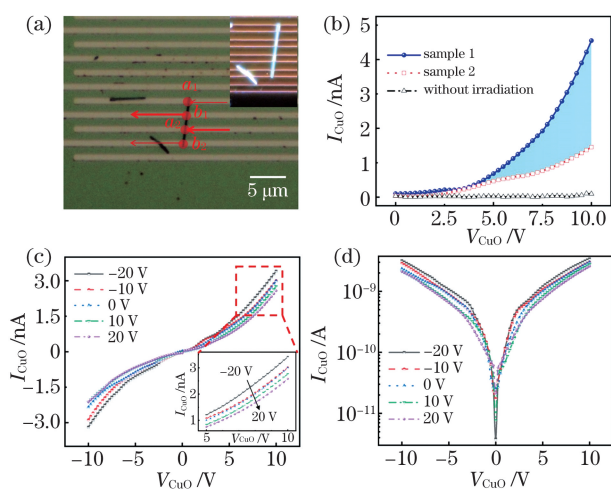


图 6 单根 CuO 纳米线的电学性能。(a) 单根 CuO 纳米线的电学测量示意图；(b) CuO 纳米线的电学响应范围；(c) CuO 纳米线的背栅响应；(d) 对数坐标下的背栅响应

Fig. 6 Electrical properties of single CuO nanowire. (a) Schematic of electrical measurement of single CuO nanowire; (b) electrical response range of CuO nanowires; (c) back-gate response of CuO nanowires; (d) back-gate response in logarithmic coordinates

米线电学器件[图 6(b)],激光辐照后的电学响应有 1 个数量级以上的提升。图 6(b)的样品 1 和样品 2 (均与金电极连接)分别为该批制备的纳米线中测量所得电学响应最大和最小的样品,电学性能的差异可能是由 CuO 纳米线的直径差异(100~250 nm)所致。阴影区域表示该批 CuO 纳米线的电学响应范围。在 10 V 的电压下,单根 CuO 纳米线的电流水平保持在 1.5~4.5 nA 之间。在施加背栅的情况下,CuO 纳米线场效应管(FET)器件的性能曲线如图 6(c)和图 6(d)所示。从图 6(c)和图 6(d)可以看到,随着栅极电压(V_{CuO})的提高,电流强度(I_{CuO})不断降低,这也证明了 CuO 纳米线为 p 型半导体。

在飞秒激光互连的过程中,两根 CuO 纳米线的电学性能测试情况如图 7(a)所示,电路为两根 CuO 的串联电路,在接头 3 处输入飞秒激光,1 和 2 两端接入测量电压。初始状态下,两根 CuO 纳米线未发生纳米连接,在施加 ± 10 V 电压的过程中,电表未检测到皮安级别以上的电流响应。激光作用下的 CuO 纳米线互连增强曲线如图 7(b)所示。从图 7(b)可以看到,随着单脉冲能量密度从 0 mJ/cm^2 增大到 22.3 mJ/cm^2 ,互连结构的电学信号响应不断增强,最终在辐照时间为 120 s 和偏压为 10 V 的情况下获得了 3 nA 的电流响应,当单脉

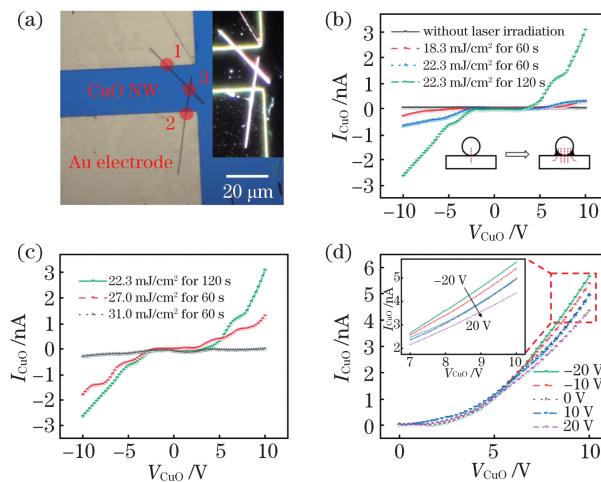


图 7 CuO 纳米线互连的电学性能。(a) CuO 纳米线互连的电学测量示意图；(b) 激光作用下 CuO 纳米线互连增强曲线；(c) 激光作用下 CuO 纳米线逐渐损伤曲线；(d) 纳米连接后的纳米线栅极调控性能

Fig. 7 Electrical properties of interconnection of CuO nanowires. (a) Schematic of electrical measurement of CuO nanowire interconnection; (b) interconnection enhancement curves of CuO nanowires under action of laser; (c) gradual damage curves of CuO nanowires subjected to laser; (d) regulation performance of nanowire gate after nanowire connection

冲能量密度小于 22.3 mJ/cm^2 时,继续增长辐照时间至 600 s,电流响应不再增强。图 7(b)两侧的电学信号不完全一致,可能是由电极接触部分的肖特基势垒不完全相同所致。此时两根 CuO 纳米线接头处产生原子尺度上的扩散,形成了图 4(d)的润湿结构,使得两根圆柱状纳米线从处理前的点接触逐渐形成了面接触,这减小了接触界面处的势垒,形成了大量额外的载流子通道。在接头两侧施加 10 V 的偏压所获得的电流响应强度较纳米连接前提高了 3 个数量级以上(从 10^{-12} A 到 10^{-9} A)。在单脉冲能量密度达到 27 mJ/cm^2 以后,60 s 的辐照时间输入过量的能量会导致接头或 CuO 母材部分损伤,使电流响应幅度下降,而继续增长辐照时间到 600 s 或者增大单脉冲能量密度到 31 mJ/cm^2 ,均会导致电路直接断路,形成如图 4(e)和图 4(f)的情况。与图 6 进行对比可以看到,在合适的飞秒激光功率辐照下,纳米连接后的两根 CuO 纳米线的电学性质较未连接前有显著增强,基本恢复至母材水平,据此构建的基于 CuO 纳米线纳米连接的 FET 器件与母材性能一致,如图 7(d)所示。

3.3 基于 CuO 纳米线互连的光电器件

CuO 材料具有宽波段的光谱吸收^[20],是一种常

用的光传感材料。单根 CuO 纳米线能够对卤素灯光产生良好的吸收,可以在纳米线内产生大量的光生载流子,增强自身的电流响应,如图 8(a)所示。在保持 CuO 纳米线两侧电压为 10 V 的情况下,分别使用不同功率的卤素灯照射 CuO 纳米线,会在其两端采集到不同幅度的电流增幅(该条件下测试的背景噪声为 10 pA 量级),在 2.6, 9.0, 16.1, 25.3 mW 的功率下,平均电流水平从 0.81 nA 分别增强到 1.19, 1.28, 1.35, 1.49 nA,开/关光的增幅比值分别为 1.46、1.58、1.67 和 1.84,响应性能稳定,证明该器件可以用于探测卤素灯的发光强度,如图 8(b)所示。当采用搭接的两根 CuO 纳米线组成光传感器时,在卤素灯功率为 25.3 mW 的照射条件下,其平均响应电流仅从 0.74 nA 增强到 0.79 nA,增幅仅为 1.07,响应强度较单根 CuO 纳米线弱且响应速度减慢,如图 8(c)所示。在飞秒激光的单脉冲能量密度为 22.3 mJ/cm² 的情况下,对纳米连接后再的样品进行测试,可以发现两根 CuO 纳米线互连形成的器件的性能得到了大幅度的提

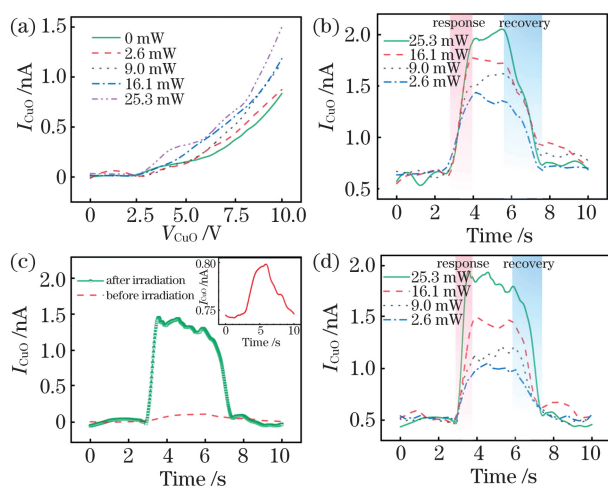


图 8 基于 CuO 纳米线的光电探测器的性能曲线。(a)不同光照强度下不同电压下单根 CuO 纳米线的光电响应;(b)不同光照强度下单根 CuO 纳米线随时间的光电响应;(c)激光纳连接前后的器件性能对比;(d)激光纳连接后的器件光电响应

Figure 8 Performance curves of photodetector based on CuO nanowires. (a) Photoelectric response of single CuO nanowires under different light intensities and different voltages; (b) photoelectric response of single CuO nanowire with different light intensities over time; (c) comparison of device performance before and after laser nanojoining; (d) photoelectric response of device after laser nanojoining

升,如图 8(c)所示。在功率分别为 2.6, 9.0, 16.1, 25.3 mW 的卤素灯照射下,器件的平均电流水平从 0.77 nA 增强到 1.01, 1.10, 1.22, 1.43 nA,增幅比值分别为 1.31、1.43、1.58 和 1.86,这说明经过飞秒激光纳米连接后的结构已经基本达到了母材的光电性能,在卤素灯功率为 25.3 mW 的照射下,其增幅比值与母材持平,如图 8(d)所示。

4 结 论

结合干法转移和飞秒激光微区辐照的方法,成功实现了 p 型半导体 CuO 纳米线之间的纳米连接。在激光能量场的作用下,圆柱形 CuO 纳米线由几何因素在接头处产生局域能场增强,促使形成空间极小化热影响区的互接头。在单脉冲能量密度为 22.3 mJ/cm² 的激光辐照下,CuO 纳米线接头处发生原子尺度上的扩散,形成润湿结构。将纳米线的接触情况从点接触过渡到面接触,可以极大地减小了界面势垒,拓宽了载流子的传输通道,促使 CuO 互连结构在施加偏压为 10 V 的情况下获得的电学响应强度较纳连接前得到 3 个数量级以上的提升,达到母材水平。基于飞秒激光纳米连接的 CuO 纳米线互连光电探测器件在功率为 25.3 mW 的卤素灯照射下,电流水平在开/关光条件下获得了 1.86 的增幅比例,与母材基本一致。这项研究拓宽了半导体纳米连接的材料体系,为制备基于纳米连接的小型化、高性能和多功能化的纳米线网络体系奠定基础。

参 考 文 献

- [1] Xiao M, Zheng S, Shen D Z, et al. Laser-induced joining of nanoscale materials: processing, properties, and applications[J]. Nano Today, 2020, 35: 100959.
- [2] Yuan Y J, Li X. Femtosecond laser processing of graphene and its application [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111414. 原永玖, 李欣. 飞秒激光加工石墨烯材料及其应用[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111414.
- [3] 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.
- [4] Huo J P, Zou G S, Lin L C, et al. Highly focused femtosecond laser directed selective boron doping in single SiC nanowire device for n-p conversion [J].

- Applied Physics Letters, 2019, 115(13): 133104.
- [5] 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.
- [6] Mei H H, Cheng Y. Research progress of electrical properties based on carbon nanotubes; interconnection[J]. Ferroelectrics, 2020, 564(1): 1-18.
- [7] Ghosh P, Lu J S, Chen Z Y, et al. Schottky junctions: photothermal-induced nanowelding of metal-semiconductor heterojunction in integrated nanowire units [J]. Advanced Electronic Materials, 2018, 4(5): 1870024.
- [8] Zhang L Q, Tang Y S, Peng Q M, et al. Ceramic nanowelding[J]. Nature Communications, 2018, 9: 96.
- [9] Rajbhar M K, Das P, Satpati B, et al. Moisture repelling perovskite nanowires for higher stability in energy applications [J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146683.
- [10] 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.
- [11] Guo M C, Wang M D, Zhang S J, et al. Techniques for femtosecond laser processing of micro-holes in FR-4 copper clad laminate [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202008.
郭敏超, 王明娣, 张胜江, 等. FR-4 覆铜板飞秒激光微孔加工工艺研究 [J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1202008.
- [12] Xing S L, Lin L C, Zou G S, et al. Improving the electrical contact at a Pt/TiO₂ nanowire interface by selective application of focused femtosecond laser irradiation [J]. Nanotechnology, 2017, 28(40): 405302.
- [13] Lin L, 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Kong C C, Lu W J, Zong J G, et al. Template-assisted synthesis of CuO hollow nanotubes constructed by ultrathin nanosheets for lithium-ion battery applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156635.
- [17] Zhu X N, Bao W X. Fundamentals of ultrashort pulse laser and its applications[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1200001.
朱晓农, 包文霞. 超短脉冲激光及其相关应用的一些基本知识 [J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1200001.
- [18] Bae J H, Lee J H, Park S P, et al. Gallium doping effects for improving switching performance of p-type copper (I) oxide thin-film transistors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(34): 38350-38356.
- [19] Costas A, Florica C, Preda N, et al. Photodetecting properties of single CuO-ZnO core-shell nanowires with p-n radial heterojunction[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 18690.
- [20] Siddiqui H, Qureshi M S, Haque F Z. Biosynthesis of flower-shaped CuO nanostructures and their photocatalytic and antibacterial activities [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 29.

Nanojoining of p-Type Copper Oxide Nanowires Using Femtosecond Laser

Xiao Yu¹, Huo Jinpeng¹, Sun Tianming^{1,2}, Xing Songling¹, Shen Daozhi¹, Lin Luchan^{1,3},
Zou Guisheng^{1*}

¹Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

²College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

³Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Dübendorf, Zurich 8600,
Schweizerische Eidgenossenschaft

Abstract

Objective With the rapid development of nanotechnology, new devices are gradually developing toward miniaturization, complexity, multimaterial, and multifunction. Selective nanojoining of nanowires is essential for the fabrication and assembly of high-performance functional nanounits. The development of good quality nanojoined structures based on new material systems has attracted considerable attention. Owing to its high peak power and small heat-affected zone, the femtosecond laser has unique advantages in accurate selective nanojoining. It is difficult to choose the parameters of laser processing joint fabrication, and material selection of nanowires, thus far, laser irradiation has only realized the nanojoining of metal-metal nanowires, metal-semiconductor nanowires, and n-n type semiconductor nanowires. The nanojoining system of nanowires under laser irradiation is still imperfect and needs further improvement. Therefore, we propose a method to successfully nanojoin two p-type copper oxide (CuO) nanowires using the local energy field of femtosecond laser with high spatial and temporal accuracy. Simultaneously, we investigate the influence of different femtosecond laser energy inputs on the interconnection joint and fabricate optoelectronic devices based on the nanojoined structure. The results show that the electrical response and photoelectric properties of the nanowire structure fabricated under femtosecond laser irradiation are significantly improved compared with those before nanojoining and can reach the level of the base material on electric properties.

Methods The CuO joints are prepared using the dry transfer method. The nanowires are ultrasonically dispersed into an ethanol solution and spread on the surface of a polydimethylsiloxane (PDMS) film. The suitable target nanowires are obtained using an optical imaging system and aligned with the test electrode of the substrate using light transmittance of the film. The substrate is heated to 120 °C and held for 10–20 min to ensure that homogeneous joint of CuO nanowires is formed at the designated position on the substrate. (Fig. 1(a)–(f)). The femtosecond laser is focused on the surface of the sample using a focusing microscope, and a CCD camera is used for real-time observation to ensure that the laser spot is focused accurately at the joint (Fig. 1(g)). The continuous adjustment of laser power is achieved using a polarizer. The main characterization methods include a scanning electron microscope (SEM, Zeiss Supra 55), transmission electron microscope (TEM, JEM-2100F), and energy dispersive spectrometer (EDS). COMSOL Multiphysics 5.4 is used for simulation software, and Keithley 2636B is used for electrical tests.

Results and Discussions The prepared CuO nanowires are cylindrical with diameters ranging from 100–250 nm (Fig. 2). SEM is used to observe the morphology of CuO nanowire joints under different femtosecond laser parameters. When the single pulse energy density of the laser reaches 22.3 mJ/cm², the melting and wetting of the nanowires can be observed at the joint while the two base CuO nanowires remain intact, and almost no damage occurs, indicating that femtosecond laser can nanoweld two CuO nanowires with a minimal heat-affected zone (Fig. 3(a)(d)). When the laser energy density is increased to 27 or 30 mJ/cm², a partial ablation or fracture of nanowires occurs, respectively, resulting in joint failure (Fig. 3 (e) and Fig. 3 (f)). The light field enhancement caused by geometric factors occurs at the contact area of nanowires by simulating the electric field distribution under laser irradiation using COMSOL, which is conducive to forming joints with a minimal heat-affected zone while nanojoining (Fig. 4). The current response of the CuO homojunction device fabricated using this method is more than three orders of magnitude higher than that of the sample without nanojoining at 10 V bias, indicating that the properties of the nanowelded device are restored to the base material level (Fig. 5 and 6). CuO is a common optical sensing material. After femtosecond laser nanojoining, the fabricated CuO homojunction photoelectric sensor reaches the photoelectric performance of the base material, and the current growth ratio under 25.3 mW halogen lamp irradiation is the same as that of the base CuO nanowire (Fig. 7).

Conclusions In this paper, we have successfully achieved the nanojoining between two p-type semiconductor CuO nanowires by combining the method of dry transfer and femtosecond laser irradiation. Under the influence of the laser energy field, the cylindrical CuO nanowires generate local energy field enhancement at the contact area due to the geometric factors, promoting the nanowelded joint formation with the minimal heat-affected zone. Under laser irradiation with a single pulse energy density of 22.3 mJ/cm^2 , atomic-scale diffusion occurs at the joint of CuO nanowires to form a wetting structure, which transits the contact condition of nanowires from point contact to surface contact, greatly reduces the interface barrier, and widens the carrier transmission channel. This process increases the current level by more than three orders of magnitude compared with samples without nanojoining at 10 V bias, which almost reaches the current level of the base material. The photodetector based on the nanowelded structure obtains the same current growth ratio as that of the base material under a power of 25.3 mW of a halogen lamp. This study broadens the material system of semiconductor nanowires, which can be nanowelded, and provides a basis for the fabrication of miniaturized, high-performance, and multifunctional nanowire networks nanojoining.

Key words materials; femtosecond laser; nanojoining; copper oxide nanowires; nano devices

OCIS codes 160.4236; 320.7090; 350.3390