

飞秒激光诱导纳米材料的图案化生长研究进展及其应用

薛松岩¹, 胡化策¹, 徐一诺¹, 王莹琛¹, 龙婧¹, 焦玢璋¹, 刘耘呈¹, 范旭浩¹, 高辉^{1,2}, 邓磊敏^{1,2}, 熊伟^{1,2*}

¹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;

²湖北光谷实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 纳米材料具备小尺寸和大比表面积的特点,在能源器件、集成电路和生物医学等领域中具有众多独特的优势。目前,研究人员通过固相、液相或者气相沉积等方法实现了各类纳米材料的高质量制备,但这些方法主要聚焦于纳米材料的生长过程,通常需要后续多步工艺配合才能实现微纳器件的制备。因此,对纳米材料的直接图案化制备将有效提高器件的集成度,并将充分发挥纳米材料的尺寸优势。尽管已有部分方法能够实现原位免转移的纳米材料图案化制备,如紫外光刻、电子束光刻、溶液直接成型以及连续/长脉冲激光选择性诱导生长等,但仍难以满足纳米材料的图案定制化、精密化以及在热敏、柔性和曲面衬底上原位异质集成的需求。飞秒激光作为一种具有高峰值功率的“冷加工”手段,在实现纳米材料的原位图案化生长方面具有独特的优势。回顾了现有的纳米材料的原位图案化制备方法,总结了这些方法存在的问题,并重点介绍了飞秒激光诱导纳米材料的图案化生长方面的研究进展,包括金属、金属氧化物、金属硫化物以及碳基纳米材料的图案化生长及其应用。最后探讨了飞秒激光诱导纳米材料图案化生长需要解决的问题以及其在未来微纳功能器件制造中的应用前景和发展潜力。

关键词 纳米材料; 飞秒激光; 图案化生长; 非线性多光子吸收; 热影响区

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1202001

1 引言

纳米材料是近年来出现的一类新型材料,在定义上是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围内的材料或由该尺度范围的物质作为基本单元的材料^[1]。1959年,Feynman在*There's Plenty of Room at the Bottom*的演讲中提出“由下而上(Bottom up),从单个分子甚至原子开始进行组装,以达到设计要求”,并预言“当对细微尺寸的物体加以控制时,将极大地扩充我们获得的物性的范围。”该演讲被视为纳米技术的起源^[2]。1974年,日本学者首次使用“纳米技术(Nanotechnology)”来描述在电子工业需求的驱动下,在纳米水平上精确设计材料的能力。1981年,扫描隧道显微镜的发明使研究人员拥有了观察原子团簇的能力^[3],这一年也被广

泛认为是纳米元年。自此之后,纳米科技作为一个新兴领域受到了国内外研究人员的广泛关注。

随着尺寸的减小,比表面积的增加,纳米材料会表现出明显的量子效应、尺寸效应与表面效应等新奇物理特性,从而可实现宏观材料所不具有的化学反应活性以及光学、电学和磁性能上的变化^[4-5]。这些特性使得纳米材料在许多领域都展现出了独特的优势。在储能领域,纳米材料具有大的比表面积和高反应活性,将其作为锂离子电池或者超级电容器的电极材料可以有效提高器件的稳定性和能量密度^[6-7]。在催化领域,纳米材料较大的比表面积使其拥有较高的催化活性,从而可以提高催化器件的催化效率,降低器件能耗^[8]。在热电领域,纳米材料可以利用其小尺寸和高比表面积增强声子散射,在不显著降低电导率的前提下降低材料热导率,从而实

收稿日期: 2022-01-19; 修回日期: 2022-03-01; 录用日期: 2022-03-07

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)、国家自然科学基金面上项目(61774067)

通信作者: *weixiong@hust.edu.cn

现更高的热电优值和转换效率^[9-10]。在生物医学领域,纳米材料相对块状材料拥有更高的溶解性,更高的生物相容性使其在生物传感^[11]、生物成像^[12]以及抗菌药物^[13]等领域都具有广泛的应用前景。在气敏探测领域,当材料晶粒尺寸减小到与材料吸附气体形成的电子耗尽层层厚相当时,整个晶粒将全部成为电子耗尽层,从而极大提高探测灵敏度,降低工作温度。例如 Shimizu 等^[14]用 SnO₂ 纳米粒子测试氢气时发现,当粒子尺寸降到 6 nm 左右时,其气敏探测的灵敏度明显增加。

随着纳米材料制备技术的发展,研究人员已经可以制备出众多质量高、性能优异的纳米材料。然而,为了充分发挥纳米材料的独特优势,实现纳米功能器件的制备,发展可控的、可任意图案化的纳米材料制备方法至关重要。首先,在微电子、电催化以及传感等电学领域,不论是电路结构还是功能器件的形状和位置定义,都需要图案化制备工艺,例如基于石墨烯的电路结构和基于硫化钼的催化传感模块都需要图案化技术以实现良好的电接触;其次,在微纳光学领域,实现对光场调控的超表面或衍射光学元件同样需要图案化制备工艺,例如基于石墨烯的非涅耳波带片的实现需要图案化工艺对石墨烯的位置和尺寸进行定义^[15],从而实现所需的光场调控的功能。因此,如何快速、高效、高质量地实现纳米材料的图案化制备受到了国内外研究人员的广泛关注。现有的纳米材料图案化制备方法主要包括两类。一种是生长后组装方法,即先生长无序的纳米材料,随后进行收集转移后再进行组装,例如利用基于外部作用力或者外部驱动场的组装方法或利用有机聚合物作为骨架,先构建出图案化形貌,再结合高温退火步骤的组装方法^[16-18]。另一类是原位图案化生长制备法,在这种方法中不需要收集转移就可以实现图案化制备,例如利用光刻或者电子束光刻、溶液直接成型技术以及基于连续/长脉冲激光进行的选择性诱导的合成方法。

虽然目前的图案化制备技术已经取得了巨大的研究进展,并且实现了多种纳米材料的图案化制备^[16-19],但是这些现有方法都存在一些问题或挑战,难以满足越来越高的纳米材料的定制化、异质集成以及在热敏、柔性、曲面衬底上的加工需求。生长后组装方法需要先制备纳米材料,然后收集再进行组装;基于外部作用力或驱动场的组装方法精度较低,难以实现任意的图案化;基于有机聚合物的组装方法难以在有机物体系中均匀分散大量的纳米材

料^[18],导致产物存在大量空隙且需要后续的高温退火步骤以去除有机材料,难以兼容热敏衬底。而在原位生长制备方法中,基于光刻或电子束光刻的方法步骤复杂,整个过程往往需要真空环境且难以适用于曲面衬底;溶液直接成型技术需要后续的高温热处理步骤,难以适用于热敏衬底;基于连续/长脉冲激光的加工方法因其较大的热影响区,难以实现高精度、高定域化以及热敏衬底上的加工。

针对现有纳米材料图案化制备方法存在的不足,国内外学者尝试采用飞秒激光作为能量源,在包括热敏衬底在内的任意衬底上实现纳米材料的无掩模、高定域化、高灵活性的原位图案化生长。飞秒激光作为一种先进的微纳加工手段,具有超高的能量密度、极小的热影响区以及优异的加工分辨率,得到了国内外研究人员的广泛关注^[20-22]。飞秒激光光束的聚焦点可以视为一个灵活可控的高定域化的微型反应釜,可以用于实现纳米材料的高精度定点制备。同时根据预先设计好的图案,利用振镜、位移台等设备改变激光焦点位置即可实现纳米材料的原位图案化生长制备。由于飞秒激光极小的脉宽带来的“冷加工”特性,飞秒激光可以实现热敏衬底上纳米材料的制备。因此相对于现有的制备方法,飞秒激光直写诱导纳米材料的图案化生长具有独特的优势和巨大的发展潜力。

在近期的一些综述文章中,已经有对生长后组装^[16-17]、溶液直接成型技术^[23]以及激光选择性诱导技术^[21,24]的介绍,但是还没有围绕飞秒激光诱导纳米材料图案化生长制备的综述,因此本文主要针对该领域进行了详细介绍。本文首先回顾了现有的纳米材料的图案化制备方法,总结了这些方法存在的问题或挑战,然后详细介绍了国内外飞秒激光诱导纳米材料的原位图案化生长的研究进展,重点探讨了飞秒激光诱导的图案化纳米材料制备技术相对传统制备方法的优势。进一步,本文探讨了飞秒激光诱导制备技术的应用场景及应用优势。最后,本文总结了当前飞秒激光诱导纳米材料的图案化生长还需要解决的问题,并展望了该技术未来的发展前景。

2 现有的纳米材料的原位图案化制备方法

2.1 紫外光刻/电子束光刻

作为现代电子信息技术的基石,光刻工艺具有成熟可靠、可以实现大面积并行制造的优点。另外,

利用目前最先进的极紫外光刻(Extreme Ultra-Violet Lithography, EUVL)或者电子束光刻技术(Electron Beam Lithography, EBL)可以实现小于10 nm精度的图案化器件制备。

利用紫外光刻/电子束光刻技术进行纳米材料的图案化制备的两条主要技术路线如下。一是自上而下的方法,首先利用物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)、化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)、水热法以及溶胶凝胶法制备大面积的材料,再利用紫外光刻或者电子束光刻等手段制备图案化的抗蚀掩模版,最后对材料

进行刻蚀,从而形成任意的图案化结构,如图1(a)所示。二是自下而上的制备方法,即首先通过光刻或电子束光刻等手段在衬底上制备高精度的模板,然后预先在衬底上形成图案化的材料生长位点,利用这些生长位点对材料的生长位置进行引导和限制,从而得到图案化的产物。例如Pevzner等^[19]利用金作为催化剂和图案化封闭通道的牺牲材料,实现了正弦、螺旋等任意图案的硅、锗纳米线的生长。电子背散射衍射(Electron Back-Scattered Diffraction, EBSD)测试结果表明,所制备的纳米线在整个长度上具有高度的结晶性。

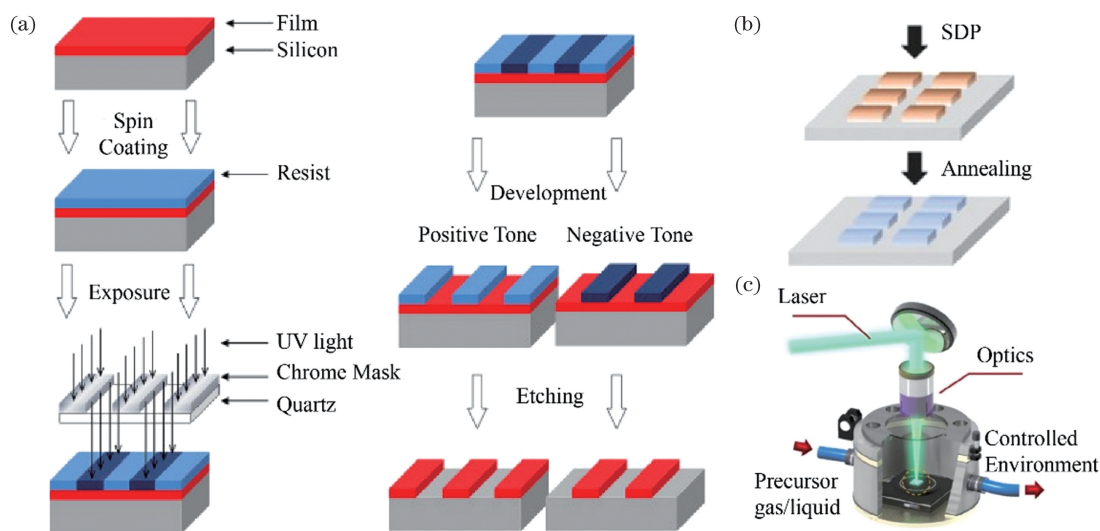


图1 现有的纳米材料原位图案化制备方法^[23,25-26]。(a)紫外光刻/电子束光刻;(b)溶液直接成型技术;(c)连续/长脉冲激光选择性诱导制备

Fig. 1 Existing *in situ* synthesis methods of patterned nanomaterials^[23,25-26]. (a) UV photolithography/E-beam lithography; (b) solution direct-patterning technology; (c) CW/long pulsed laser selectively induced synthesis

虽然紫外光刻/电子束光刻技术可以实现高精度、高质量的图案化纳米材料的制备,但是其制备过程复杂,往往需要高真空或者特殊的气体环境,依赖于昂贵复杂的设备,对工艺要求较高。除此之外,该方法难以适用于曲面衬底,且制备过程中往往伴随着高温过程,这限制了此类方法在热敏衬底上的应用。

2.2 溶液直接成型技术

为了减少制备步骤、降低制备成本,国内外研究人员利用溶液直接成型(Solution Direct-Patterning, SDP)技术得到图案化的液相前驱体,随后结合高温退火步骤实现纳米材料的图案化制备。虽然该方法在产物的质量和可靠性上相对光刻等成熟的工艺还存在差距,但是在成本效益、简便性、大面积制造以及产物成分调整上具有显著的优势^[23,27-28]。

溶液直接成型技术是通过选择性的溶液沉积得到图案化的前驱体结构,再经后处理(通常为高温退

火)得到所需的产物,如图1(b)所示。目前现有的溶液直接成型技术包括喷涂、丝网印刷、凹版印刷、软光刻、喷墨打印以及电流体喷印等^[23]。在这些方法中,喷涂、丝网印刷以及凹版印刷虽然拥有很高的制备效率、容易实现大面积制备,但是其产物线宽普遍在数十个微米,无法实现高精度的制备。软光刻虽然可以实现纳米级的产物线宽,但是该方法需要高精度的模板,在图案的设计灵活性上存在劣势。与之相比,喷墨打印可以在不需要模板的情况下实现图案化的前驱体图案制备,但是由于其产物精度受喷嘴尺寸的限制,难以达到亚微米级的精度。不同于喷墨打印的热驱动或者压电驱动,电流体喷印的主要驱动力为电场。在电场的作用下,前驱体被“拉”出喷嘴,液滴的直径约为喷嘴直径大小的1%~20%^[28],从而可以实现亚微米级的精度,因此电流体喷印技术引起了研究人员的广泛关注。

虽然电流体喷印技术可以在无需掩模的情况下实现材料的高精度制备,但是与其他溶液直接成型技术一样,要得到高质量的产物,必须经过后续的热处理过程,以促进产物形成并且去除溶液中的有机残留。该过程的高温限制了其在热敏衬底上的应用,同时有机物的热解过程会引起较大的尺寸收缩^[29-30],导致产物断裂,这也在一定程度上限制了溶液直接成型技术在纳米材料的图案化制备上的应用。

2.3 连续/长脉冲激光选择性诱导生长

激光长期以来一直被应用于材料加工领域,其具有非接触性、定域性和可直写的高度灵活性,并具有曲面加工的潜力。除此之外,通过改变激光加工过程中的加工参数,还可以实现异质加工^[31]。因此,激光加工方法受到了研究人员的广泛关注^[25]。

为了减少制备步骤,实现纳米材料在指定位置的合成和图案化,同时避免溶液直接成型技术中的尺寸收缩,研究人员采用激光作为能量源,实现了纳米材料的简便、高效、定点、灵活的图案化生长。

典型激光制备工艺的主要机制是激光的光热效应,激光在焦点位置产生高度可控的受限温度场,该温度场可以诱导气体、液体或者固体前驱体生成所需的纳米材料,比如激光诱导化学气相沉积^[32-33]、激光诱导水热法^[34]以及激光诱导还原^[35]等,如图2所示。目前,研究人员已经实现了多种纳米材料的连续/长脉冲激光选择性诱导制备,包括碳基材料^[38]、金属硫化物^[36]、金属氧化物^[34]、金属^[39]等,如表1所示。所采用的激光光源多为长脉冲纳秒激光器或者连续激光器,可以根据具体情况选择紫外、可见光以及近红外激光。

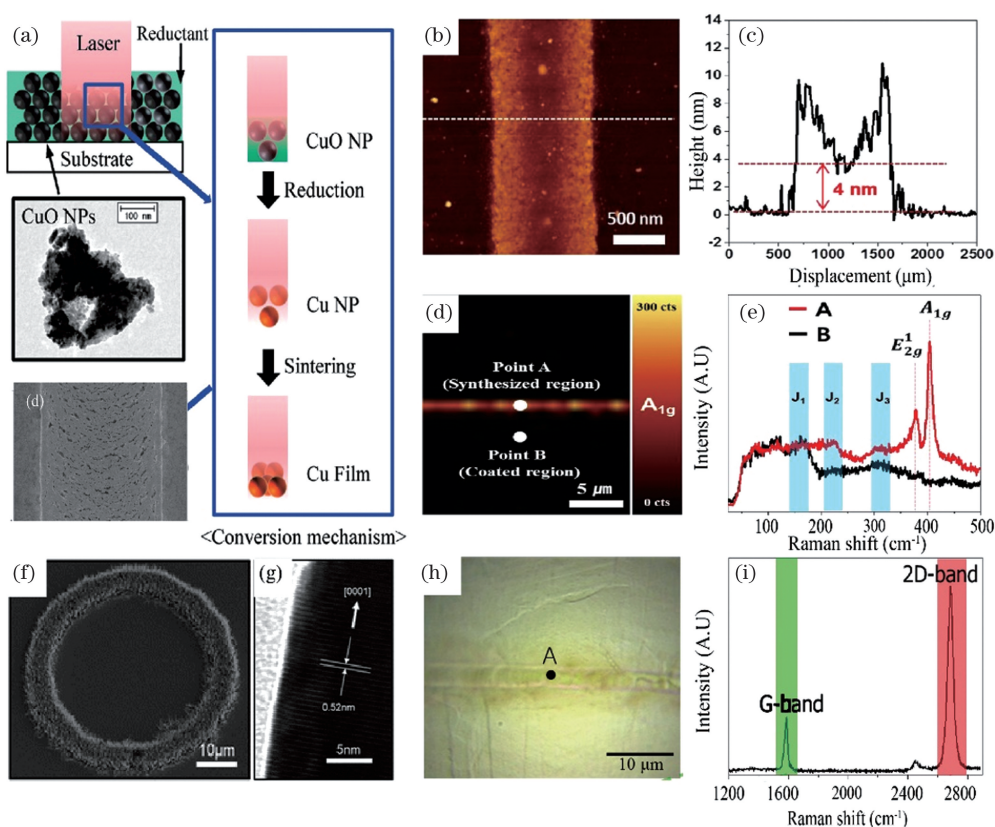


图2 连续/长脉冲激光诱导制备金属、硫化钼、氧化锌纳米线和石墨烯^[33,35-37]。(a)激光诱导光还原制备Cu纳米颗粒;(b)(c)硫化钼产物的原子力显微镜测试结果;(d)(e)硫化钼产物的拉曼光谱测试结果;(f)氧化锌纳米线的扫描电子显微镜图;(g)氧化锌纳米线的透射电子显微镜图;(h)激光诱导化学气相沉积石墨烯的光学显微镜图;(i)激光诱导化学气相沉积石墨烯的拉曼光谱表征结果

Fig. 2 CW/long pulsed laser induced synthesis of metal, molybdenum sulfide, zinc oxide nanowires, and graphene^[33,35-37]. (a) Cu nanoparticles synthesized by laser-induced photoreduction; (b)(c) AFM characterization results of synthesized molybdenum sulfide; (d)(e) Raman spectroscopy characterization results of synthesized molybdenum sulfide; (f) SEM image of synthesized zinc oxide nanowires; (g) TEM characterization result of synthesized zinc oxide nanowires; (h) optical micrograph of graphene synthesized by laser induced chemical vapor deposition; (i) Raman spectroscopy characterization result of graphene synthesized by laser induced chemical vapor deposition

虽然目前研究人员利用连续/长脉冲激光实现了无掩模、简便的多种纳米材料的定点制备,但是目前该方法依旧存在一些问题:首先,在利用连续/长脉冲激光制备纳米材料时,产物的空间尺寸普遍受到聚焦激光光斑尺寸和热影响区的限制,由于瑞利极限以及连续/长脉冲激光较大的热影响区,这种方法难以实现超衍射极限的产物的制备;其次,连续/长脉冲激光的较大的热影响区所引起的温度场差异会导致激光直写边缘与聚焦中心处的产物结晶性和形貌出现较大的差异;最后,虽然有些固体和液体前

驱体可以吸收激光能量,但是绝大多数前驱体在很大程度上对激光是透明的,因此往往需要通过基底吸收激光能量,间接加热前驱体,从而实现纳米材料的制备^[25]。当使用一些对激光波段透明的基底(如玻璃基底)时,往往需要在基底上预先沉积金属或者碳材料吸收层^[32,34],这些吸收层一方面限制了后续器件集成,另一方面间接的能量传递过程降低了其制备效率,限制了其图案化生长能力。因此,连续/长脉冲激光选择性诱导生长的方法还需要进一步研究。

表1 连续/长脉冲激光选择性诱导制备纳米材料的相关总结^[32-36,38,40-41]

Table 1 Summary of selectively induced synthesis of nanomaterials by CW/long pulsed laser^[32-36,38,40-41]

Laser source	Nanomaterial	Precursor	Substrate	Ref.
KrF excimer laser(wavelength of 248 nm, pulse width of 20 ns)	Graphene	Graphene oxide	Si/SiO ₂	[38]
Solid state CW laser (wavelength of 532 nm)	Graphene	Methane	Nickel foil	[33]
CW laser diode (wavelength of 808 nm)	Carbon nanotube	Acetylene	Glass with carbon black absorbed layer	[32]
Nd:YAG CW laser (wavelength of 532 nm)	MoS ₂	(NH ₄) ₂ MoS ₄	Si/SiO ₂	[36]
CW laser (wavelength of 808 nm)	MoS ₂	MoO ₃ and sulfur	Ni absorbed layer and TiO ₂ barrier layer	[40]
Nd:YAG CW laser (wavelength of 532 nm)	ZnO nanowire	Zinc acetate	Glass with Ti/Au absorbed layer	[34]
Pulsed laser diode (wavelength of 1064 nm)	ZnO/CuO	Zn(NO ₃) ₂ / Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Si/SiO ₂ with W absorbed layer	[41]
Yb-doped fiber CW laser and pulsed laser (wavelength of 1070 nm)	Cu nanoparticles	CuO	Soda lime glass	[35]

3 飞秒激光加工的特点及优势

超快光学起源于早期的固态和有机染料激光器的锁模研究^[31,42],然而其较差的实用性和较低的效率使其只能应用于实验室。锁模钛蓝宝石激光器的出现使超快光学的发展出现了重大转折^[43]。自此飞秒激光迅速发展并逐渐成为微纳加工领域的先进加工手段。

与连续或长脉冲激光相比,飞秒激光超短的脉冲宽度(10^{-15} s)和紧聚焦后容易达到的超高的峰值功率密度(10^{15} W/cm²)赋予了其独特的优势^[44-45]。首先,使用飞秒激光可以抑制激光焦点处的热影响区。通常情况下,电子吸收激光能量后需要几百飞秒的时间达到热平衡,然而材料的电子-声子耦合强度决定电子系统到晶格的能量传递时间为1~100 ps量级,这比电子达到热平衡的时间长得

多^[46-49]。因此飞秒激光辐照时,电子和晶格的能量变化可以视为是非平衡过程,极大减小了形成的热影响区面积,具有“冷加工”的特性。其次飞秒激光超高的能量密度可以诱导材料产生多光子吸收等非线性过程,这使得飞秒激光适用于对激光波长透明的材料。除此之外,飞秒激光可以实现超高精度的加工。对于连续或长脉冲激光,其加工精度取决于激光光斑和热影响区的大小。由于衍射极限和热影响区的限制,使用连续或长脉冲激光难以实现超越衍射极限的加工精度^[50]。但对于飞秒激光,其诱导的多光子吸收效应的有效光束尺寸与多光子吸收的关系^[45]可以表示为

$$\omega = \omega_0 / \sqrt{n}, \quad (1)$$

式中: ω_0 为聚焦激光束的实际光斑尺寸; ω 为有效光斑尺寸; n 代表 n 光子吸收。因此,多光子吸收效应的有效光束尺寸小于实际的光斑大小,如图3所

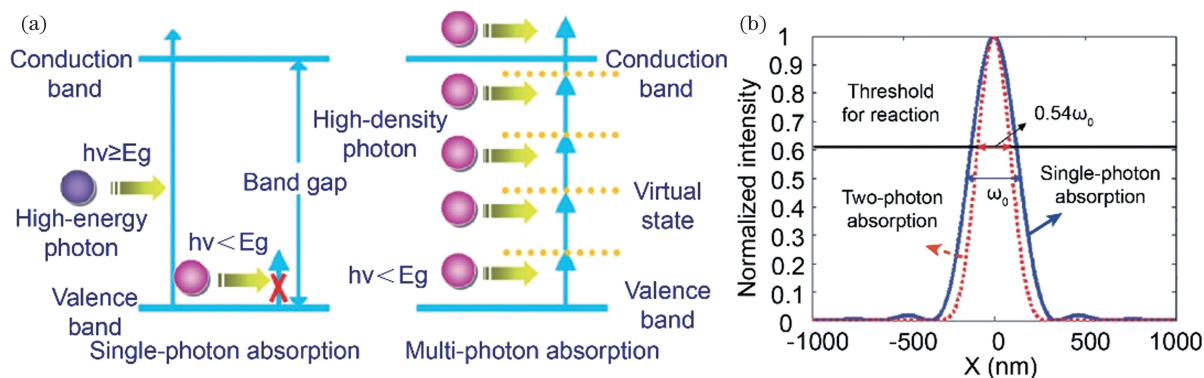


图3 单光子吸收与多光子吸收的对比^[51]。(a)电子激发过程;(b)激光能量的空间分布,水平实线表示反应阈值
Fig. 3 Comparison of single-photon absorption and multi-photon absorption^[51]. (a) Electron excitation processes; (b) spatial distribution of laser energy with threshold for reaction indicated by horizontal solid line

示。当发生双光子吸收时,在图3中的阈值条件下,加工精度可以达到原始光斑大小的54%^[51],并且结合非线性多光子吸收存在的阈值效应和飞秒激光极小的热影响区,飞秒激光可以实现超衍射极限的高精度加工。

目前国内外研究人员在飞秒激光直写(Femtosecond Laser Direct Writing, FLDW)制备

图案化纳米材料时采用的前驱体环境多为液相环境,因此我们将该方法的主要性能指标与液相溶液成型方法进行了对比,如表2所示。可以发现,飞秒激光直写技术可以在无掩模、无后续热处理的情况下实现任意图案化的纳米材料制备,且对前驱体溶液的黏度没有特殊的要求,具有极高的设计灵活性。

表2 飞秒激光直写与常见的溶液直接成型技术的主要性能指标对比^[52-61]

Table 2 Comparison of main performance indexes of FLDW and common solution direct-patterning technologies^[52-61]

Method	Inkjet printing	E-jet printing	Screen printing	Spray coating	Soft lithography	Gravure	FLDW
Line width / μm	20-50	0.5-200.0	10-100	50-150	0.01-10.00	10-100	1
Printing speed /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	1-7000	0.2-10.0	50-1000	100-1000	-	5-1000	0.01-1.00
Ink viscosity /($10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$)	1-100	1-10000	30-12000	10-100	-	100-10000	-
Thickness /nm	100-1000	20-200	5000-100000	500-1000	100	10-1000	50-200
Template requirement	No	No	Yes	No	Yes	Yes	No
Design flexibility	High	High	Low	Medium	Low	Low	High
Subsequent heat treatment	Need	Need	Need	Need	Need	Need	Not necessary

得益于飞秒激光的上述独特优势,研究人员希望采用飞秒激光直写技术代替现有的光刻/电子束刻蚀技术、溶液直接成型技术以及基于连续/长脉冲激光的激光选择性诱导生长方法,从而简化制备步骤,提高材料制备的精度和灵活性,并且降低衬底在材料制备中的作用,从而摆脱吸热层的限制,实现各种衬底上的器件制备。

4 飞秒激光诱导纳米材料图案化生长及其应用

4.1 图案化金属纳米材料

随着微机电系统、微电子、柔性电子和纳米光子学的快速发展,科研界和产业界对高导电金属图案

化结构的制备精度和柔性热敏衬底上的制备提出了更高的要求。现有商用的金属沉积方法对环境要求苛刻,且需要掩模板和光刻工艺才能实现图案化制备,步骤繁琐耗时。飞秒激光诱导金属纳米材料的图案化生长制备方法具有无掩模、高精度、高灵活性、步骤简单、环境要求较低等优势,引起了研究人员的广泛关注。目前,飞秒激光诱导图案化金属纳米材料制备的主要技术路线是激光诱导光还原的方法,根据其前驱体体系可将其分为三类:一类是激光直接诱导金属离子的光还原,二是在表面活性剂或稳定剂中通过激光诱导金属离子的光还原,最后一类则是在聚合物基质中同时实现光还原和光聚合。

在激光直接诱导金属离子的光还原方面,2006

年, Tanaka 等^[62]报道了飞秒激光还原金属离子的开创性研究, 展现了飞秒激光制备复杂的三维(3D)金属纳米结构的巨大潜力。他们通过飞秒激光直接诱导还原 AgNO_3 或 HAuCl_4 水溶液中的金属离子, 制备了 2D 金或银图案和银桥, 如图 4(a) 所示(SEM 表示扫描电镜), 但是激光写入过程中局部加热引起

了扩散和聚集问题, 导致了气泡的产生, 从而造成了银桥结构的扭曲。他们还对所制备的银线进行了电阻率测试, 测得的电阻率仅比块状银大几倍。这种直接光还原的方法虽然可以实现图案化金属纳米材料的生长制备, 但是不受控的金属纳米颗粒生长导致颗粒尺寸较大, 产物线宽较大且产物表面较粗糙。

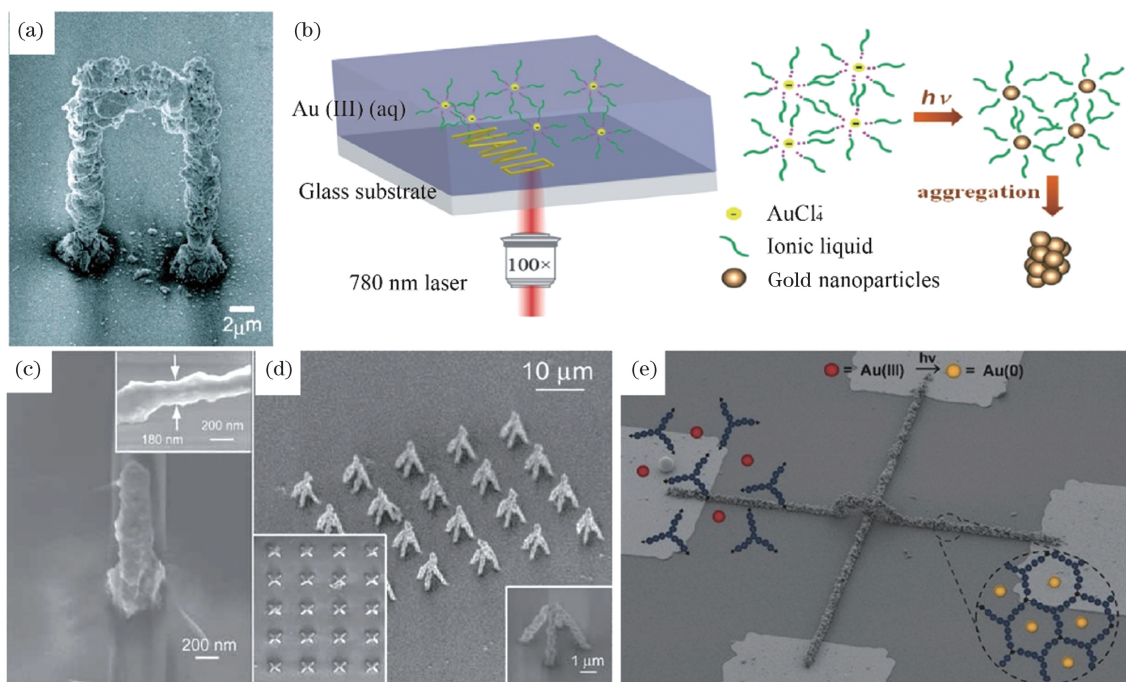


图 4 飞秒激光制备的图案化金属微纳结构^[62-66]。(a)微型三维银桥的 SEM 图像;(b)飞秒激光直写制备图案化金纳米材料的示意图;(c)微型银柱的 SEM 图像, 插图为放大后的图像;(d)阵列化银金字塔的 SEM 图;(e)用银微纳结构垂直连接的四个金电极的 SEM 图像

Fig. 4 Patterned metal micro-nano structures synthesized by femtosecond laser^[62-66]. (a) SEM image of miniature 3D silver bridge; (b) schematic of patterned Au nanomaterials synthesized by femtosecond laser direct writing; (c) SEM image of miniature silver pillar with magnified image shown in inset; (d) SEM image of arrayed silver pyramids; (e) SEM image of four gold electrodes connected vertically by as-synthesized silver micro-nano structures

针对直接光还原方法中纳米颗粒不受控生长的问题, 研究人员提出了在表面活性剂或稳定剂中通过激光诱导金属离子的光还原方法。通过在前驱体中引入一些稳定剂或者表面活性剂来抑制纳米粒子的生长, 其粒径更小、更均匀, 从而得到更精细化、表面更均匀的产物。Lu 等^[63]利用离子液体辅助双光子还原 HAuCl_4 , 离子液体作为金纳米颗粒生长的稳定剂、抑制剂和光还原促进剂, 不仅可以提供超越光学衍射极限的分辨率, 还可以降低光还原阈值。如图 4(b) 所示, 通过飞秒激光直写, 他们制作出了超过光学衍射极限的宽度仅为 228 nm 的金纳米结构, 测量的电导率与金的电导率相当。除此之外, 他们还通过使用表面活性剂 N-癸酰基肌氨酸钠盐 (NDSS) 来抑制金属颗粒的不受控生长, 成功制造出了最小特征尺寸仅为 180 nm 的银纳米结构和一

组银金字塔阵列^[64], 如图 4 (c)、(d) 所示。当不添加 NDSS 时, 金属颗粒会聚集生长为大尺寸的金属颗粒, 进而导致银线变粗, 难以达到百纳米级的空间分辨率。当添加 NDSS 时, 金属粒子成核后会立即覆盖在颗粒的表面, 从而限制了金属粒子的无序生长, 减小了颗粒尺寸, 实现了百纳米量级的产物制备。2021 年, Huang 等^[65]采用高重复频率飞秒激光选择性诱导氧化铜纳米颗粒的还原, 在柔性聚酰亚胺 (PI) 基板上制造了铜电路。他们采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为表面活性剂, 采用乙二醇 (EG) 作为还原剂, 利用氧化铜纳米颗粒对近红外飞秒激光的强吸收对乙二醇进行脱水处理以形成乙醛, 进而诱导氧化铜的还原。在加工过程中, 作用原理主要是单光子吸收引发的光热作用, 产物线宽较宽, 约为 $5.5 \mu\text{m}$ 。这种方法虽然通过表面活性剂和稳定剂

的引入实现了更为精细化、更为均匀的产物,但是这种方法的三维成型能力较弱,难以实现真正的三维导电金属结构。

为了实现真正的三维导电金属结构,研究人员提出了第三条技术路线,即在聚合物中同时诱导光聚合和光还原反应。通过在前驱体中加入有机聚合物,利用光聚合后的产物作为骨架支撑光还原的金属纳米颗粒,可以实现三维的金属导电结构。Blasco等^[66]使用 HAuCl_4 水溶液、丙烯酸酯官能化的衍生物和过量的光引发剂 Irgacure 2959(同时作为 Au 的还原剂和聚合剂)配备了一种新型的水基前驱体,利用飞秒激光直写诱导光还原和光聚合反应,实现了两对金属电极之间的稳定三维连接,如图 4(e)所示。同时为避免激光光斑局部加热造成的气泡和结构扭曲,他们通过降低飞秒激光脉冲频率的方法改善了微结构的机械稳定性和导电性,经 200 °C 高温退火后,所制作的微结构显示出良好的导电性,其电导率可以达到 $2.2 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。这种方法虽然相对前面两种方法具有更优的三维成型能力,但是飞秒激光直写后的产物中存在一定的聚合物残留,这限制了产物的电导率,需要后续的高温退火步骤才能形成具有高电导率的产物,在 Blasco等^[66]的工作中,他们发现退火前后产物的电导率相差 2~3 个数量级。

目前,研究人员利用飞秒激光直写工艺已经实现了图案化金属纳米材料的制备,精度高达百纳米级,并且飞秒激光直写技术具有制备三维产物的能力,但是目前还存在一些问题。首先,在可制备的材料上,目前可实现的金属材料多为金、银等,如何实现其他金属,例如锌、铜、钨等材料的图案化制备,同时避免飞秒激光直写时的氧化现象还有待进一步研究;其次,在产物形貌上,虽然表面活性剂或稳定剂的引入已经大大优化了产物的表面形貌,但是表面依旧较为粗糙,产物线宽也存在不稳定的现象,因此如何进一步优化产物的形貌,实现更稳定的产物制备还是一个问题;最后,虽然通过飞秒激光同时诱导光还原和光聚合反应可以实现三维的金属导电结构,但是产物中存在有机残留,需要后续的高温退火才能去除,这严重限制了产物的电导率以及在热敏衬底上的应用,因此如何在减少有机物残留的同时实现更稳定的高电导率的金属三维结构同样具有巨大的研究价值。

4.2 图案化金属氧化物纳米材料

金属氧化物是氧元素与一种或多种金属元素组

成的二元或者多元化合物的总称,其种类丰富,性质稳定,分布广泛,拥有较宽的带隙。通常情况下,金属氧化物的基本结构是由离子或者共价键连接形成的 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 晶相或非晶相结构,从而形成导体、半导体或者绝缘体材料。目前金属氧化物在透明导电薄膜、场效应晶体管、光电探测、气敏探测、压电以及能源等领域中都得到了广泛的应用^[67]。相较于光刻工艺,激光诱导生长方法具有选区加工、无掩模、工艺过程简单、非接触以及灵活可控的优势。然而,在利用连续/长脉冲激光进行诱导制备的过程中,热扩散极为严重,难以实现精细化加工,且往往需要衬底吸收激光能量,或需要金属或碳基材料吸热层,从而严重限制了后续的器件集成。相比较而言,飞秒激光可以有效减小热扩散效应,可通过非线性多光子吸收向前驱体传递激光能量,不需要额外的吸热层,可以实现高精度加工。因此飞秒激光诱导金属氧化物的生长得到了研究人员的广泛关注。在飞秒激光诱导图案化金属氧化物纳米材料制备中,多采用液相前驱体,其技术路线主要包括两类:一类是利用金属与一些有机物(如乙酰丙酮以及含有羧基的有机物等)之间形成的配位键得到稳定的前驱体体系,前驱体经飞秒激光直写、显影和高温退火后得到所需产物^[68];另一类则是基于传统的溶胶凝胶方法,利用金属盐的水解/醇解得到稳定的前驱体体系,经飞秒激光直写诱导水解/醇解产物的脱水/脱醇缩聚,形成 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 的金属氧化物结构^[69-70]。

2004年,Segawa等^[71]利用钛酸正丁酯作为钛源,利用飞秒激光多光子吸收和多光束干涉效应得到了 TiO_2/C 的阵列化点状结构,经高温煅烧后,产物折射率最高可达 2.55,接近于锐钛矿型 TiO_2 的折射率,但是研究者并没有制备任意图案化的产物。据我们所知,这是最早的利用飞秒激光制备金属氧化物的尝试。2010年,Guo等^[68]采用氯化亚锡作为锡源,以乙酰丙酮作为金属原子的整合剂,以季戊四醇三丙烯酸酯(Pentaerythritol Triacrylate, PETA)作为有机骨架,采用中心波长为 780 nm 的飞秒激光直写出含锡的图案化微纳结构,如图 5 所示。通过前驱体的吸收光谱可以推测,在飞秒激光直写时发生了非线性双光子吸收效应,因此产物的最小线宽可以达到 400 nm。为了得到图案化的 SnO_2 微纳结构,研究人员将直写后的结构在大气环境下进行 500 °C, 2 h 的高温退火,去除结构中的有机物并促使内部形成 SnO_2 。经高温退火后,产物

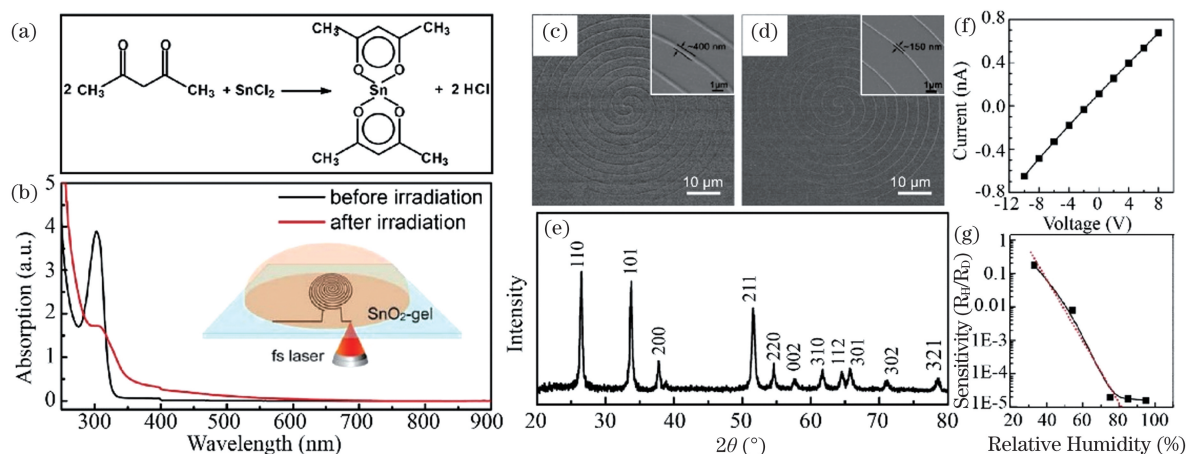


图5 飞秒激光制备图案化 SnO_2 微纳结构^[68]。(a)前驱体配置中发生的化学反应;(b)前驱体经飞秒激光辐照前后的吸收光谱图,插图展示了加工示意图;(c)高温退火前的螺旋线产物的 SEM 图,插图为放大后的图像;(d)高温退火后的螺旋线产物的 SEM 图,插图为放大后的图像;(e)退火后产物的 XRD 测试结果;(f)产物的电学测试结果;(g)湿度传感器测试结果

Fig. 5 Patterned SnO_2 micro-nano structure synthesized by femtosecond laser^[68]. (a) Chemical reaction in precursor preparation; (b) absorption spectra of precursor before and after femtosecond laser irradiation with schematic of processing shown in inset; (c) SEM image of helical product before high temperature annealing with magnified image shown in inset; (d) SEM image of helical product after high temperature annealing with magnified image shown in inset; (e) XRD characterization result of annealed product; (f) electric test result of product; (g) test result of humidity sensor

线宽可以达到 150 nm,并且显示出多晶 SnO_2 的 X 射线衍射(XRD)谱线。利用该方法,研究人员制备了基于 SnO_2 的微纳湿度传感器,并显示出了良好的响应特性。2018 年,Yu 等^[72]采用钛酸四异丙酯和甲基丙烯酸作为前驱体,利用甲基丙烯酸与金属原子形成的配位键得到稳定的前驱体溶液,并加入光引发剂 4,4'-双(二乙氨基)苯甲酮(DABP),利用飞秒激光非线性双光子吸收效应吸收激光能量,实现了亚微米级的高精度产物制备,最小线宽仅有 650 nm;并且利用该方法制备了压力传感器,如图 6 所示。产物拉曼光谱显示了 TiO_2 金红石相(拉曼光谱“R”峰标识),并且在拉曼光谱中出现了无定形碳峰(“D”、“G”峰),证明实现了 TiO_2/C 结构的制备,如图 6(c)所示。研究人员还利用产物中的碳导电网络,制备了基于 TiO_2/C 的压力传感器。在施加压力时,产物中的碳导电路径会发生改变,从而导致电导率的变化,如图 6(d)、(e)所示,测试结果显示了优良的响应性和稳定性。该方法允许在任意给定位置实现 TiO_2/C 的图案化制备,有望应用于高密度小型化压力传感器阵列以及人工皮肤的研究中,并且有望在催化、传感等领域得到应用。这种基于金属与有机物配位键的方法虽然可以实现百纳米级的较高精度,但是存在一个较大的缺陷,即飞秒激

光直写后的产物存在大量的有机物或者碳残留,金属氧化物的结晶程度较差,这严重限制了产物的应用范围。虽然高温退火可以去除有机残留并促进金属氧化物的结晶,但是数百摄氏度的退火温度极大限制了这种方法在热敏衬底上的应用。

针对上述方法中的有机物残留的问题,研究人员采用基于水解和缩聚反应的溶胶凝胶法配置前驱体溶液。2018 年,An 等^[73]利用氧化石墨烯和二水合醋酸锌作为前驱体,通过控制激光辐射的总能量(扫描速度),成功获得了具有可调光电性能的还原氧化石墨烯(rGO)-氧化锌(ZnO)杂化纳米复合材料,如图 7 所示,其中 EDX 为能量散射 X 射线谱。研究者发现,通过改变激光加工参数还可以实现不同特性产物的生长制备。在高扫描速度下,制备了由少量 ZnO 纳米颗粒和还原氧化石墨烯纳米薄片组成的碳网络;而在低扫描速度下,则形成了致密包裹着 ZnO 纳米颗粒的还原氧化石墨烯膜。通过改变激光扫描速度,研究人员制备了由高质量还原氧化石墨烯和较差结晶性 ZnO 纳米颗粒组成的高导电性的叉指电极及由高结晶性 ZnO 纳米颗粒修饰的三维多孔碳骨架组成的活性层,并用它们在柔性热敏衬底上制备了紫外光电探测器。所制备的紫外光电探测器展现出了出色的光探测能力和优异

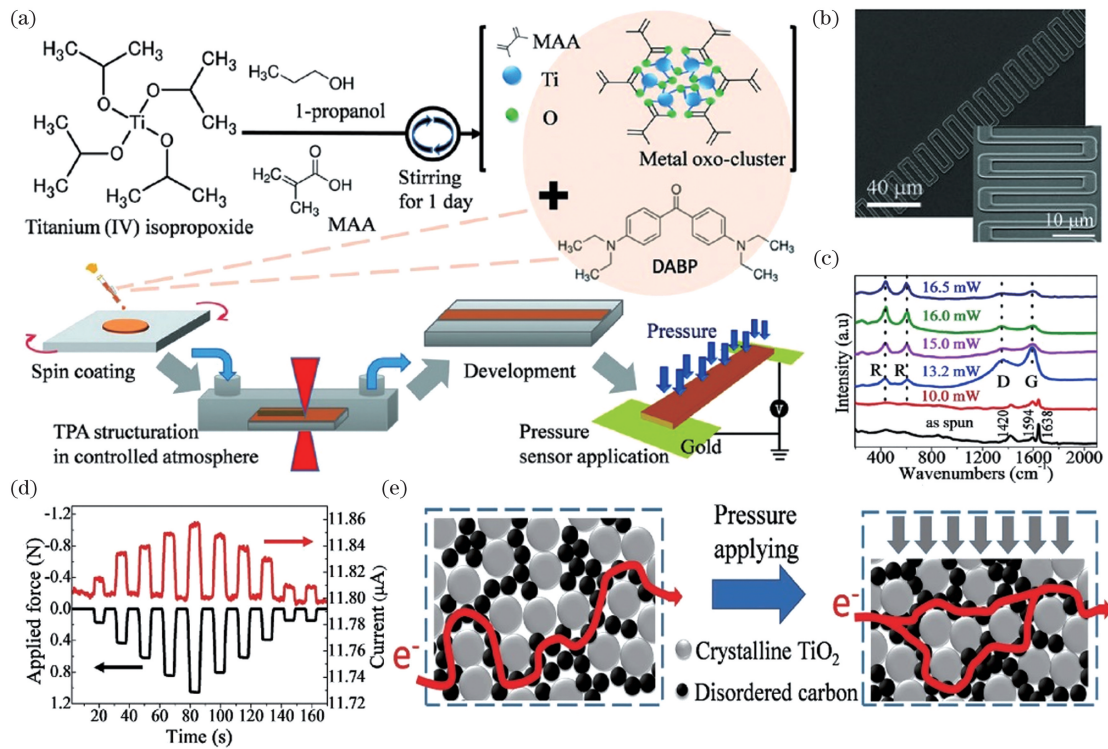


图 6 飞秒激光制备图案化 TiO_2/C 微纳结构^[72]。(a) TiO_2/C 微纳结构及其压力传感器的加工示意图；(b) 产物 SEM 图，插图为放大后的结果；(c) 不同激光加工功率下的产物和前驱体的拉曼测试结果；(d) 压力传感器测试结果；(e) 压力传感器的原理示意图

Fig. 6 Patterned TiO_2/C micro-nano structure synthesized by femtosecond laser^[72]. (a) Schematics of preparations of TiO_2/C micro-nano structure and its pressure sensor; (b) SEM image of product with magnified image shown in inset; (c) Raman characterization results of precursors and products synthesized under different laser processing powers; (d) test results of pressure sensor; (e) principle diagrams of pressure sensor

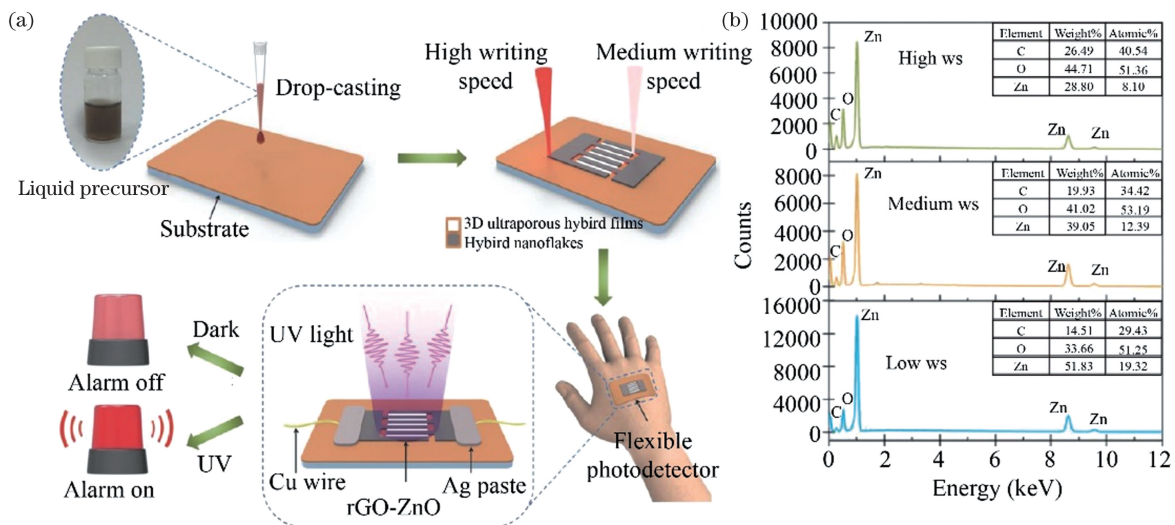


图 7 飞秒激光制备 rGO-ZnO 及其紫外光电探测器^[73]。(a) 通过改变激光扫描速度分别绘制叉指电极和有源探测层的原理图以及通过单步 FLDW 工艺制备 rGO-ZnO 混合基光电探测器的原理图；(b) 产物的 EDX 测试结果

Fig. 7 rGO-ZnO and its UV photodetector synthesized by femtosecond laser^[73]. (a) Schematics of interdigitated electrode and active detection layer prepared by changing laser scanning speed and schematics of rGO-ZnO hybrid-based photodetector prepared by single-step FLDW process; (b) EDX characterization results of products

的机械柔性,促进了可穿戴光电器件的集成化发展。

在上述 An 等^[73]的工作中并没有对前驱体中发生的水解和缩聚反应进行深入探究,他们的关注点在于如何实现不同功能模块的异质加工,并没有得到纯净的金属氧化物产物。本课题组经过研究,基于传统的溶胶凝胶方法配置前驱体溶液,通过旋涂、飞秒激光直写、清洗显影,实现了氧化锡^[69]和氧化锌^[70]的任意图案化制备,且无需后续高温退火,如图 8、9 所示。在前驱体体系中,我们采用金属氯化盐或者醋酸盐的水合物作为起始材料,利用金属盐的水解(或醇解)以及缩聚反应得到稳定透明的前驱体溶液,经旋涂、飞秒激光直写、清洗显影后即可得到所需的金属氧化物产物,其最小线宽可达 800 nm。在前驱体的吸收光谱中,我们发现前驱体的吸收峰在 300 nm 的紫外波段,而在我们所使用的 780 nm 的激光波长波段处几乎没有吸收,因此我们推断在飞秒激光辐照时,前驱体中发生了非线性多光子吸收效应,从而得到了亚微米级的产物。根据产物的 SEM 图可以看出,产物为金属氧化物纳米颗粒的聚集体,具有较大的比表面积,如图 8(a)、(c)和图 9(a)、(c)所示。通过改变所采用的激光功率和激光扫描速度,我们可以得到多晶或者非晶产物。利用这种方法,我们制备了任意图案

化的金属氧化物,如图 8(b)和图 9(b)所示。除此之外,得益于飞秒激光较小的热影响区,我们的方法还可以实现柔性 PI 衬底上的制备,适用于各种衬底。通过 X 射线光电子能谱(XPS)我们发现,相对于高温退火后的产物,飞秒激光直写的产物具有更多的氧空位,非常适用于传感探测等领域。随后我们利用这种方法,结合电子束蒸镀工艺制备了光电、气敏探测器,测试结果显示探测器具有良好的探测能力,如图 8(e)、(f)和图 9(e)、(f)所示。

上述两种技术路线都能实现高精度金属氧化物纳米材料的图案化生长,且根据前驱体的光谱信息可知,其能量传递过程基本都为非线性多光子吸收过程,可以实现较高的加工精度。但是两种方法各有优劣。对于基于配位键的方法,所需的激光能量普遍较低,这是由于在激光直写时不需要形成金属氧化物的分子结构,金属氧化物的分子结构可以在后续高温退火步骤中形成。除此之外,这种方法的加工精度较高,飞秒激光直写后产物线宽仅为百纳米量级,同时,在高温退火时产物会有一定程度的收缩,这使得产物线宽可以进一步降低^[68]。但是这种额外的高温退火步骤也限制了该方法在柔性热敏衬底上的应用。相对于前者,基于溶胶凝胶的技术路线最大的优势在于不需要后续高温退火步骤即可得

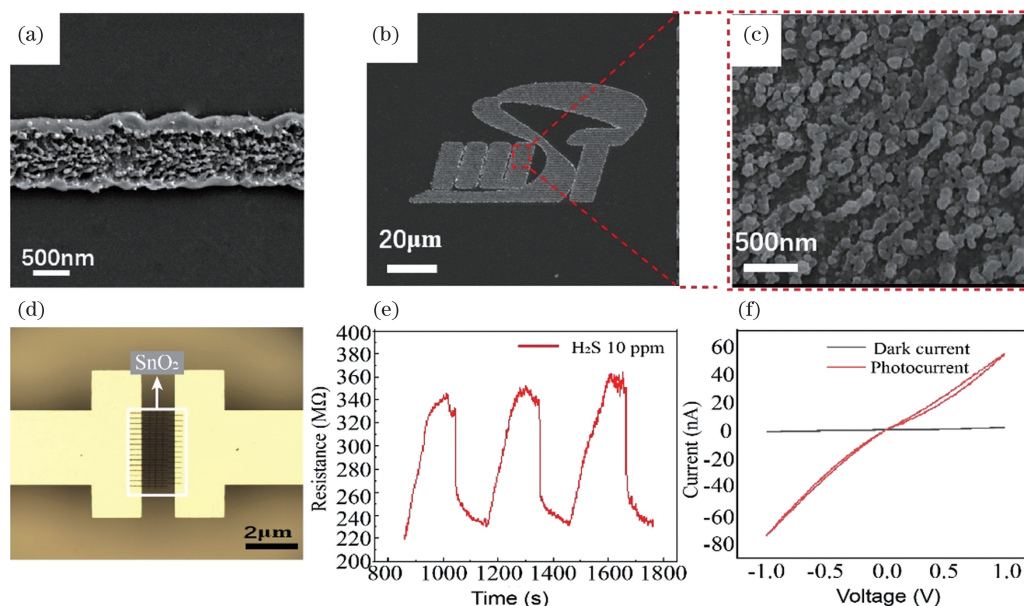


图 8 飞秒激光制备 SnO_2 及其光电和气敏探测器^[69]。(a)线产物的 SEM 图;(b)“HUST”图案的 SEM 图;(c)图 8(b)虚线方框区域的放大效果图;(d)光电及气敏探测器的光学显微镜图;(e)气敏探测器对 H_2S 气体的探测结果;(f)光电探测器的探测结果

Fig. 8 SnO_2 and its photo and gas detector synthesized by femtosecond laser^[69]. (a) SEM image of line pattern; (b) SEM image of “HUST” pattern; (c) magnified image of dotted box area in Fig. 8(b); (d) optical micrograph of photo and gas detector; (e) detecting result of gas detector to H_2S ; (f) detecting result of photo detector

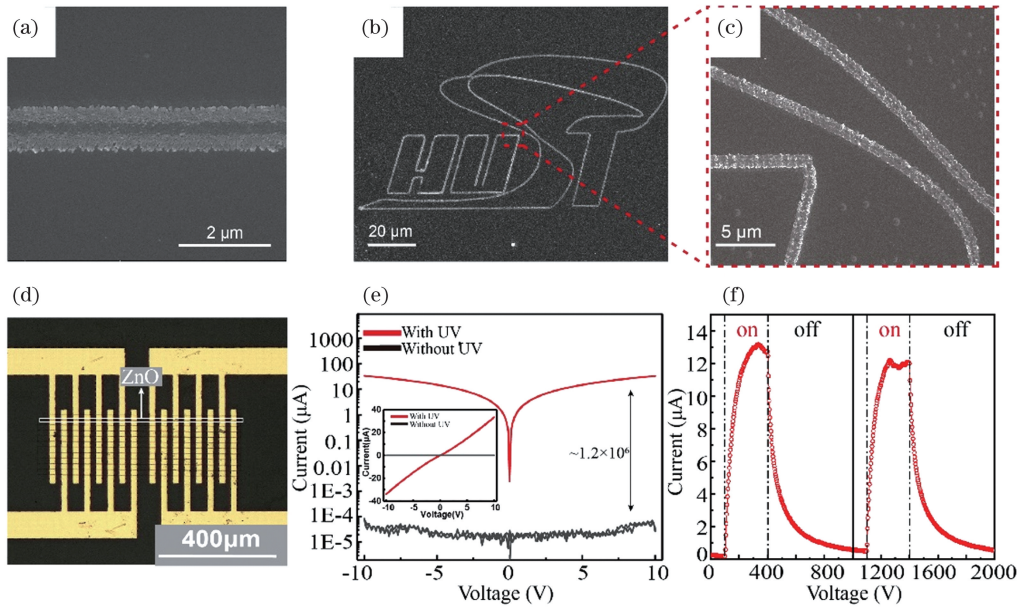


图9 飞秒激光制备 ZnO 及其紫外光电探测器^[70]。(a)线产物的 SEM 图;(b)“HUST”图案的 SEM 图;(c)图 9(b)虚线方框区域的放大效果图;(d)紫外光电探测器的光学显微镜图;(e)紫外光电探测器的电流-电压探测结果;(f)紫外光电探测器的时间响应测试结果

Fig. 9 ZnO and its UV photodetector synthesized by femtosecond laser^[70]. (a) SEM image of linear product; (b) SEM image of “HUST” pattern; (c) magnified image of dotted box area in Fig. 9(b); (d) optical micrograph of UV photodetector; (e) current-voltage test result of UV photodetector; (f) time response test result of UV photodetector

到金属氧化物,可以实现柔性热敏衬底上的制备。但是这种方法得到的产物需要较大的激光能量,产物的结晶性较差,同时产物的线宽往往大于前者,通常情况下在微米量级^[69-70],因此如何降低这种方法所需的激光能量,提高产物的结晶性以及缩小产物线宽将是今后的研究重点。

4.3 图案化金属硫化物纳米材料

硫化钼作为一种典型的金属硫化物材料,具有出色的光电特性、良好的催化活性、良好的生物相容性以及优良的物理化学稳定性,因而受到了研究人员的广泛关注。目前硫化钼纳米材料被广泛应用于气体探测、催化、超级电容器等领域^[74]。而传统的制备方法存在步骤繁琐、环境苛刻并且难以实现定点图案化制备等问题,这些限制了其在微纳领域的应用。针对上述问题,研究人员采用连续/长脉冲激光实现了硫化钼的图案化生长,如图 2(b)所示。但是该方法还存在一些问题。首先,由于目前的激光制备图案化硫化钼的技术方案多为基于激光诱导硫代钼酸铵的热分解,激光光源较大的热影响区温度分布导致产物生长时边缘与中心位置在形貌和结晶性上存在较大差异,出现中间低两边高的“山谷”状形貌。其次,现有的方法无法实现热敏或柔性衬底上的高精度、快速制备。

针对现有激光诱导热分解方法存在的问题,本课题组以乙酰丙酮钼作为钼源,二硫化碳和硫粉作为硫源,并加入油胺制备前驱体,用飞秒激光诱导多光子光化学反应实现了在微纳尺度下任意衬底(包括柔性热敏衬底)上的硫化钼的高效定点图案化生长,如图 10 所示^[75],其中 AFM 为原子力显微镜。不同于现有的激光诱导硫代钼酸铵热分解方法中的光热效应,在本工作中,我们利用飞秒激光诱导光化学效应实现硫化钼的制备,其加工速度比激光诱导热分解方法高两个数量级,最小线宽可以达到 780 nm。除此之外,通过调控焦点位置,我们实现了较为平坦的产物形貌,平均厚度约为 30 nm,产物形貌优于连续/长脉冲激光诱导合成的方法,如图 10(c)所示。其 SEM 图显示,产物由硫化钼纳米片堆积而成,具有较大的比表面积。其拉曼光谱测试结果显示,产物具有大量的边缘结构^[76]。

针对飞秒激光所制备的产物存在大量边缘结构的特性,我们利用该硫化钼产物制备了一种微纳气敏传感器,如图 11 所示。该传感器由 11 条 500 μm 长的硫化钼带状结构组成,并利用电子束蒸镀工艺蒸镀叉指电极,实现了传感器的制备。我们利用该传感器对 NO₂ 气体进行探测,当硫化钼边缘悬空键吸附 NO₂ 时,NO₂ 的强氧化性会捕获硫化钼的电

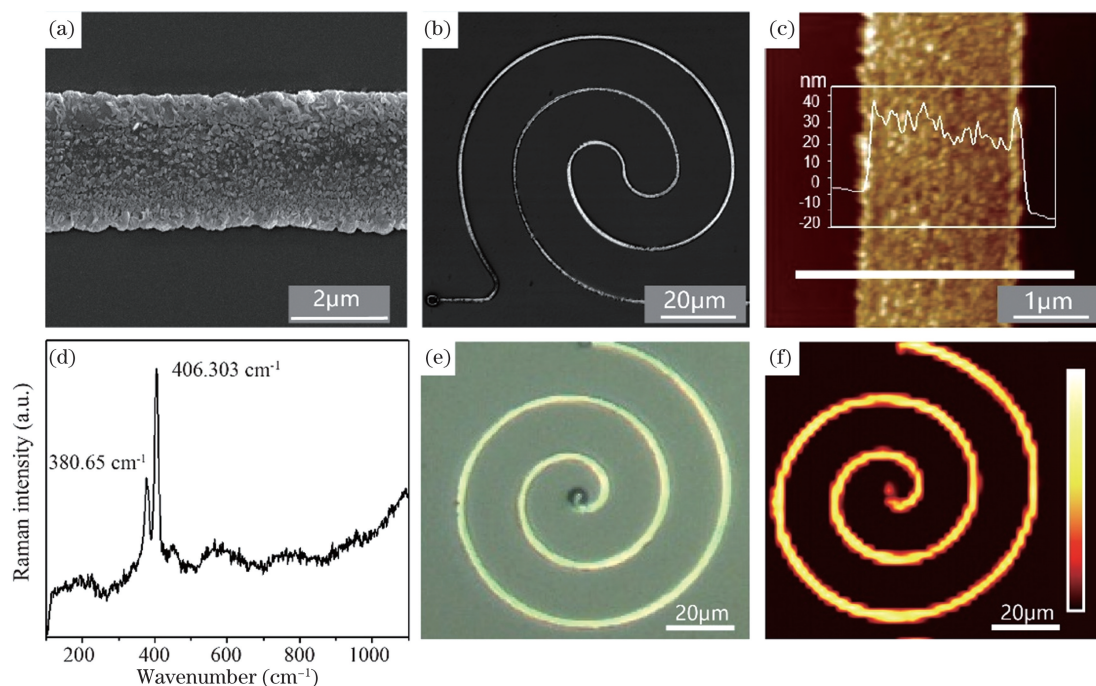


图 10 飞秒激光诱导制备图案化硫化钼纳米材料^[75]。(a)产物的 SEM 图;(b)图案化产物的 SEM 图;(c)产物的 AFM 测试结果;(d)产物的拉曼光谱测试结果;(e)产物的光学显微镜图;(f)产物的拉曼光谱成像图

Fig. 10 Patterned molybdenum sulfide nanomaterials synthesized by femtosecond laser^[75]. (a) SEM image of product; (b) SEM image of patterned product; (c) AFM characterization result of product; (d) Raman test result of product; (e) optical micrograph of product; (f) Raman mapping of product

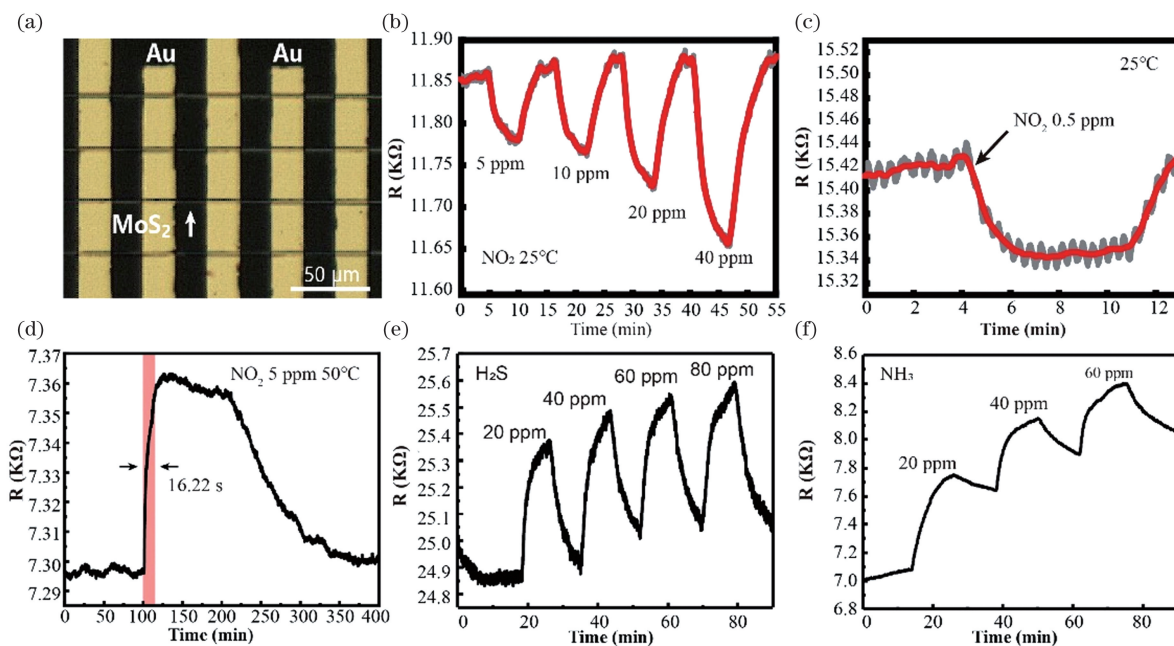


图 11 飞秒激光诱导制备的硫化钼微纳气敏探测器^[75]。(a)器件的光学显微镜图;(b)传感器在室温下对 NO₂ 的响应;(c)传感器在室温下对体积分数为 0.5×10^{-6} 的 NO₂ 气体的响应;(d)传感器在 50 °C 下的时间响应;(e)传感器在室温下对 H₂S 的响应;(f)传感器在室温下对 NH₃ 的响应

Fig. 11 Molybdenum sulfide micro-nano gas detector prepared by femtosecond laser^[75]. (a) Optical micrograph of detector; (b) response of sensor to NO₂ at room temperature; (c) response of sensor to NO₂ with volume fraction of 0.5×10^{-6} at room temperature; (d) time response of sensor at 50 °C; (e) response of sensor to H₂S at room temperature; (f) response of sensor to NH₃ at room temperature

子,相当于对硫化钼进行P型掺杂^[75]。有趣的是,随着NO₂含量的增加,硫化钼的电阻率逐渐下降,如图11(b)所示,这表明我们制备的硫化钼为P型半导体,这与传统化学气相沉积方法制备的硫化钼多为N型半导体的现象存在很大差异^[77]。经过我们的测试,该传感器在室温下也具有优异的传感性能,可实现体积分数仅为 0.5×10^{-6} 的NO₂气体的探测,并且在50℃下,响应上升时间仅有16.22 s。同时,该探测器还可以实现对NH₃、H₂S等多种气体的探测,如图11(e)、(f)所示。

在我们的工作中,得益于飞秒激光双光子吸收诱导的光化学反应,加工制备速度相对于现有连续/长脉冲激光诱导硫代钼酸铵分解提升了两个数量级,并且实现了不同于“山谷”状的平坦均匀的产物结构。除此之外,我们发现硫化钼的生长制备过程其实是一个在极短时间内的“合成+组装”过程,在激光焦点处通过飞秒激光诱导光化学反应生成硫化钼纳米片,随后在热对流、马兰戈尼效应等多种效应的作用下被组装为平坦的产物,并且暴露出大量的边缘结构。相对于硫化钼的基面,这些边缘结构拥有更高的化学和催化活性,因此飞秒激光诱导制备的产物在电催化析氢和电化学领域中也拥有着巨大的应用潜力。我们的方法可以实现最小780 nm的线宽,具有高精细化加工能力,并且得益于飞秒激光极小的热扩散作用,我们的方法可以应用于热敏柔性衬底上的生长制备。但是,目前该方法制备出的硫化钼产物基本为片状堆叠材料,因此如何简便快捷地制备出单层的硫化钼材料具有巨大的研究价值。

4.4 图案化碳基纳米材料

碳基纳米材料具有高导电性、高表面积、良好的耐腐蚀性、高热稳定性以及高化学稳定性,主要包括石墨烯、碳纳米管以及纳米金刚石等。其中石墨烯是一种极具代表性的碳基纳米材料,其由单层碳原子紧密堆积而成的六角形蜂窝状晶格结构组成,具有高比表面积、高电导率、高透明度的优良特性^[78],在储能、传感器、柔性显示以及生物医学等方面展现出了巨大的应用潜力。目前,石墨烯的制备方法主要包括机械剥离^[79]、氧化还原^[80]、外延生长^[81]、化学气相沉积^[82]、激光直写等。相较于传统的生长后再转移刻蚀的石墨烯图案化制备方法,激光直写技术由于其非接触、无掩模、高分辨率、灵活的图案化、无需额外的后处理步骤等独特优势成为了制备石墨烯器件的最具前途的方法之一。虽然飞秒、纳秒和连续激光都可以实现石墨烯的图案化生长制备,但

是飞秒激光有着更高的效率、极小的热影响区、更高的精度,并且不需要充满爆炸性碳氢化合物的复杂密闭环境^[21,83]。目前基于飞秒激光直写诱导石墨烯图案化生长的制备方法主要有三类,包括:1)飞秒激光诱导氧化石墨烯(GO)还原^[84];2)飞秒激光直写Ni/C薄膜诱导石墨烯的合成^[85];3)飞秒激光诱导有机物碳化生成石墨烯^[86]。

在飞秒激光诱导GO还原的方法中,飞秒激光作为能量源诱导GO薄膜还原为石墨烯。虽然连续或者长脉冲激光都可以实现该还原过程,但是飞秒激光却可以实现更高的效率和更高的精度^[87]。Zhang等^[84]采用飞秒激光直写(中心波长为790 nm,脉宽为120 fs,重复频率为80 MHz)还原GO薄膜实现了任意图案的石墨烯微电路结构,包括螺旋型微电路和梳状微电路结构,如图12(e)、(f)所示。其中产物的线宽可达500 nm,最高电导率可达 2.56×10^4 S/m。为了探究激光还原GO的机理,Wan等^[88]通过改变飞秒激光(波长为780 nm,脉宽为70 fs,重复频率为50 MHz)的功率和扫描速度,观察到了GO含氧基团不同程度的还原和sp³碳到sp²碳的转化,为激光诱导GO还原中两个子过程的存在提供了直接而坚实的证据。虽然通过飞秒激光直写诱导GO还原可以实现高精度图案化石墨烯的生长制备,但是激光点扫描的加工方式严重限制了生长制备效率。因此,为了提高效率,2021年,郭恒等^[83]采用空间光调制器对飞秒激光进行光束整形,将点扫描的加工方式更改为面投影的方式,实现了GO薄膜的还原,从而极大地提高了制备效率。

然而,在GO薄膜的激光诱导还原过程中,GO薄膜中的碳氧键无法被完全消除,这导致还原态的石墨烯依旧存在大量的缺陷,从而限制了产物的导电性(方阻在kΩ/sq量级^[89])。针对这些问题,Xiong等^[85]提出在Ni/C薄膜上利用飞秒激光直写实现石墨烯的制备,他们采用中心波长为780 nm、光斑直径为800 nm、脉宽为120 fs、重复频率为100 MHz的飞秒激光在共溅射的Ni/C薄膜上合成了双层石墨烯,如图12(a)所示。该方法能够在大气环境下直接在绝缘衬底(例如玻璃和SiO₂)上经济高效地实现任意石墨烯图案的制备,无需后续的转移过程。其产物方阻可以达到205 Ω/sq,优于激光诱导GO薄膜还原的产物。图12(c)展示了光学显微镜下“G”字符的石墨烯图案,其特征线宽最小可达800 nm。图12(d)为相应石墨烯图案的拉曼光谱图像,其颜色均匀度表明飞秒激光直写过程中石墨烯是均匀生长的。

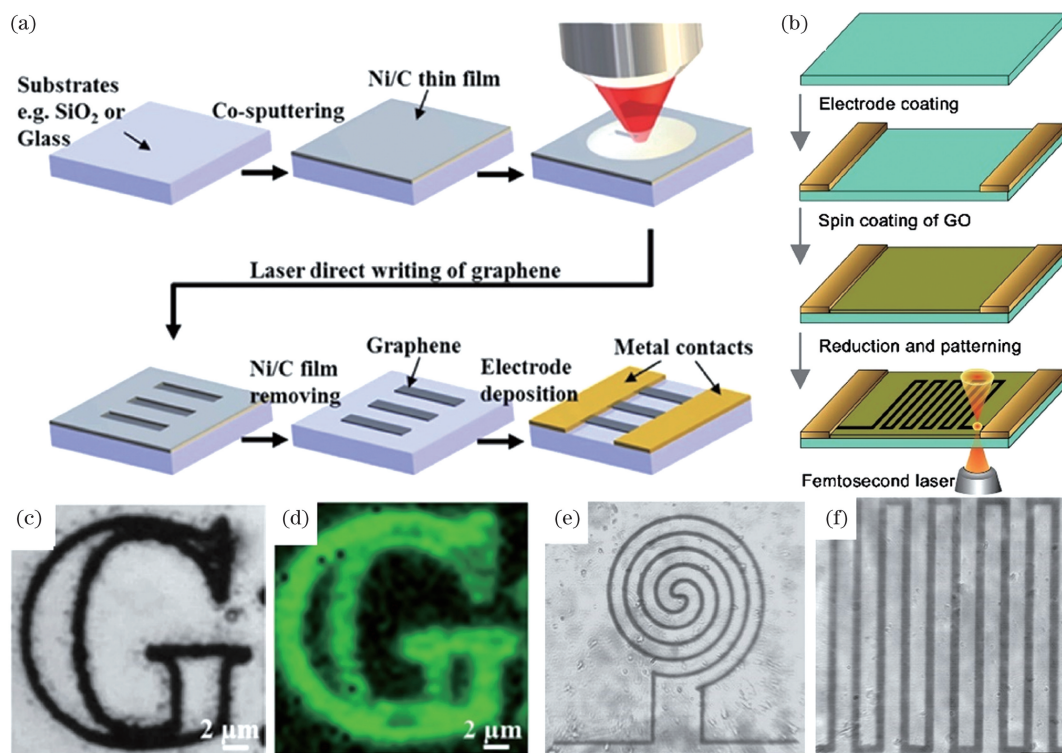


图 12 飞秒激光诱导制备图案化石墨烯纳米材料^[85, 89]。(a) Ni/C 薄膜上飞秒激光诱导图案化石墨烯加工示意图; (b) 飞秒激光诱导还原氧化石墨烯加工示意图; (c) 图案化石墨烯产物的光学显微镜图; (d) 图案化石墨烯产物的拉曼光谱映射图; (e) 石墨烯螺旋微电路结构的光学显微镜图; (f) 石墨烯梳状微电路结构的光学显微镜图

Fig. 12 Patterned graphene nanomaterials synthesized by femtosecond laser^[85, 89]. (a) Processing schematic of femtosecond laser-induced patterned graphene on Ni/C thin films; (b) processing schematic of femtosecond laser-induced reduction of graphene oxide; (c) optical micrograph of patterned graphene product; (d) Raman mapping characterization of patterned graphene product; (e) optical micrograph of graphene spiral microcircuit structure; (f) optical micrograph of graphene comb-like microcircuit

上述两种方法虽然可以生成百纳米级线宽的高精度石墨烯产物,但是都需要提前旋涂或共溅射沉积前驱体薄膜。而在飞秒激光诱导有机物碳化生成石墨烯的方法中,则可以直接在聚酰亚胺等有机衬底上诱导生成图案化石墨烯,该方法非常适用于柔性衬底。早在 2014 年, Lin 等^[90]就采用激光诱导聚酰亚胺(PI)薄膜碳化生成图案化的石墨烯结构,但是他们采用的是二氧化碳红外激光器,并且光斑直径较大,达到 120 μm ,因此产物线宽达到数百微米。而使用飞秒激光诱导有机物碳化生成石墨烯的研究始于 2017 年, Dorin 等^[86]首次使用飞秒激光碳化聚酰亚胺薄膜生成石墨烯结构。他们提出了块体 PI 到石墨的飞秒激光诱导转化过程。首先 PI 薄膜通过非线性吸收过程吸收激光能量。如果该过程的扫描速度足够慢,热量将在激光焦点处积聚,并超过石墨化的热阈值(约 850 $^{\circ}\text{C}$),在此温度下 PI 中的 C=O、C—O 和 C—N 键将断裂并被 C—C 键取代,从而生成石墨结构。除此之外,这种方法不仅仅可

以在有机物表面还可以在有机物内部诱导三维结构。2022 年, Hayashi 等^[89]利用飞秒激光在聚二甲基硅氧烷(PDMS)内同时合成和图案化制备了石墨烯量子点(GQD),在无预处理和后处理的情况下通过非线性多光子吸收在聚合物内部制备了三维的 GQD 结构。虽然激光诱导有机物碳化可以直接在有机物表面或内部形成石墨烯产物,但是这种方法得到的产物电阻率较高, Dorin 等^[86]测量的电阻率约为 6 $\Omega\cdot\text{cm}$,远远低于 PI 薄膜的电阻率,但是比纯石墨大 2~3 个数量级,电导率远不如石墨烯。除此之外,这种方法得到的产物尺寸较大,在数十微米,且难以得到稳定的单层或少层的石墨烯结构,这些限制了其后续的应用。

在器件应用方面,由于石墨烯材料较高的比表面积和优良的电学性能,石墨烯被认为是超级电容器的优良电极材料。激光直写石墨烯(Laser Scribe Graphene, LSG)既具有优异的电导率又具有较高的比表面积,可以在保持高功率密度的同时提升其能

量密度,对超级电容器的发展具有里程碑式的意义。2012年,El-Kady等^[91]在标准的LightScribe DVD光盘上直接用连续激光将氧化石墨薄膜还原为石墨烯,制作了基于LSG的双电层超级电容器,如图13(a)所示,所制备出的LSG具有高导电性(电导率可以达到 $1738\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)和高比表面积($1520\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。该电容器在不同的电解质中表现出较高的能量密度($1.36\text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-11}$),同时还保持了超级电容器的高功率密度($20\text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$)和优异的循环稳定性。然而,LSG的大尺寸显著限制了超级电容器的石墨烯电极的密度,降低了其比表面积,从而严重降低了超级电容器的能量密度。因此,制备具有高分辨率的LSG是提高超级电容器能量密

度的一种很有前途的方法。飞秒激光的脉冲时间在百飞秒的时间范围内,有效阻止了热扩散,进而可以获得更高精度的石墨烯微纳结构,有效增加了产物的比表面积,从而提高了超级电容器的能量密度。如图13(b)所示,Shen等^[92]利用飞秒激光(中心波长为 800 nm ,脉宽为 50 fs ,重复频率为 1 kHz)还原氧化石墨烯的方法制备了叉指石墨烯电极,并使用飞秒激光诱导前向转移技术将电解质凝胶微滴准确转移到单个单独的石墨烯电极上,从而获得了具有高比电容($6.3\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $105\text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$)和高循环稳定性(1000次循环后保持率达到 100%)的微型超级电容器,对微纳储能器件的实用化发展具有重要意义。

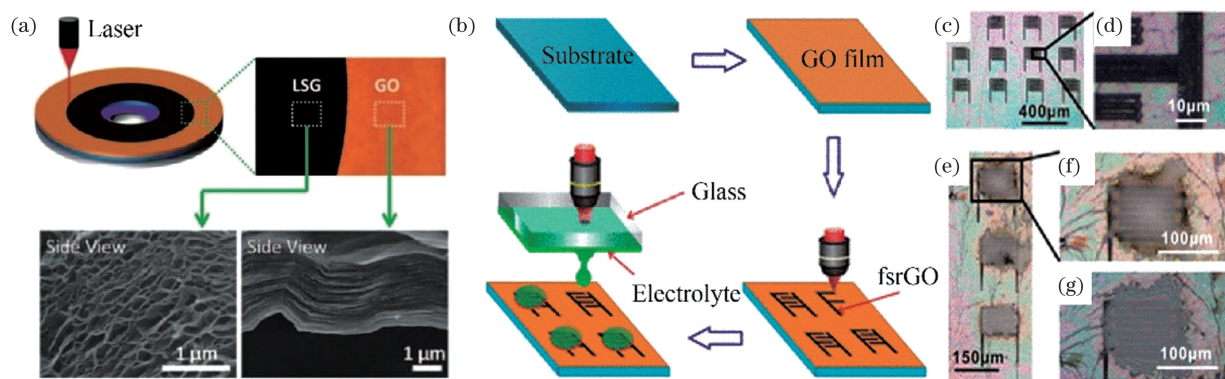


图13 激光诱导制备图案化石墨烯纳米材料及其超级电容器^[91-92]。(a)连续激光诱导制备基于石墨烯的超级电容器的加工示意图及SEM图;(b)飞秒激光诱导制备基于石墨烯的超级电容器的加工示意图;(c)~(g)飞秒激光诱导制备基于石墨烯的超级电容器的光学显微镜图

Fig. 13 Laser-induced preparation of patterned graphene nanomaterials and graphene-based super-capacitors^[91-92].

(a) Processing schematic of CW laser-induced preparation of graphene-based super-capacitor and its SEM images;

(b) processing schematic of femtosecond laser-induced preparation of graphene-based super-capacitors;

(c)~(g) optical micrographs of graphene-based super-capacitors prepared by femtosecond laser

虽然上述三种方法都可以实现百纳米级精度的石墨烯图案化生长制备,但是三种方法都存在一些问题。首先对于激光诱导氧化石墨烯薄膜的还原,由于GO薄膜中的碳氧键无法被完全消除,因此还原态的石墨烯依旧存在大量的缺陷,从而产物的方阻较大。对于Ni/C薄膜上的飞秒激光直写石墨烯,虽然其产物的方阻较低,但是它需要前期的共溅射Ni/C薄膜,并且在飞秒激光直写后需要后续的刻蚀工艺去除未加工区域的Ni/C薄膜,这无疑增加了工艺的复杂性。而激光诱导有机物碳化方面,产物的电导率较低,线宽较大且难以得到单层或少层的石墨烯。除此之外,采用飞秒激光诱导其他碳基纳米材料的工作还相对缺乏,例如碳纳米管等,这也是今后的一个研究重点。

5 总结与展望

主要回顾了现有的纳米材料原位图案化制备方法,包括紫外光刻/电子束刻蚀工艺、溶液直接成型技术以及激光诱导选择性生长技术。目前商业化使用的紫外光刻/电子束刻蚀工艺,虽然满足了高精度、图案化以及大规模生产的要求,但是其加工环境要求较高且需要昂贵复杂的加工设备,步骤复杂。除此之外,加工过程中掩模板的使用也限制了其灵活性,掩模板一旦被制造出来就难以改变图案形状。溶液直接成型技术对加工环境要求较低,且步骤简单,但是该方法往往需要后续高温退火步骤以诱导材料生长并去除有机杂质,同时大多数溶液直接成型技术难以实现亚微米级的精度。相对于前两类方法,激光诱导选择性生长技术具有无掩模、非接

触、选区加工、灵活可控以及可加工曲面等优势。然而现有的激光诱导选择性制备技术多采用连续或者纳秒激光器,由于其较大的热影响区和光学衍射极限的影响,难以实现高精度制备。除此之外,在现有的激光诱导选择性制备技术中,基底往往起到重要的作用。通常情况下激光辐照时主要由基底吸收激光能量,基底温度上升,随后诱导前驱体反应生成相应的产物。因此,当其应用于透明基底时往往需要引入吸热层吸收激光能量,这限制了后续的器件集成。同时,该过程强烈的热效应使其难以实现热敏衬底上的无损加工,限制了基底的选择。

相比较而言,飞秒激光具有加工分辨率高、热影响区小的特点,飞秒激光诱导材料生长的方法在兼顾现有连续/长脉冲激光诱导制备技术优势的同时还拥有着独特的优势。飞秒激光极小的热影响区以及加工过程中显著的非线性多光子吸收效应使其可以实现微米甚至亚微米级的高精度加工^[89],并且在没有吸热层的情况下该方法可应用于对激光透明的前驱体和基底,适用于热敏柔性基底。除此之外,飞秒激光所提供的极端瞬态环境使其加工效率往往优于连续/长脉冲激光^[74,92-93]。虽然目前飞秒激光诱导纳米材料的图案化生长已经取得了可喜的进展,但是还存在一些亟待解决的问题和有待挖掘的潜力。

在材料体系方面,首先,可制备的材料体系亟须进一步丰富。虽然现在已经可以实现金属、二元金属氧化物、金属硫化物以及碳基石墨烯材料的制备加工,但是相对于传统方法,可制备的材料体系还较为单一。因此,实现包括多元金属氧化物、硅锗等元素半导体、合金材料、金属碳化物、氮化物等材料的制备有较大的必要性。其次,是否可以利用飞秒激光所提供的极端条件实现传统方法中需要极为苛刻的条件才能制备的材料合成还需要更多更深入的理论和实验指导。除此之外,目前所使用的前驱体体系往往借鉴于传统制备方法,例如溶胶凝胶法和水热或溶剂热法。在现有的前驱体体系中制备高质量产物所需的激光能量普遍较高,这导致所需的激光功率密度较高、加工速度较慢。然而这些适用于传统制备方法的前驱体未必是适用于飞秒激光制备的最优材料,因此寻找可充分发挥飞秒激光优势的前驱体体系,降低制备所需的激光能量具有重要的意义。最后,目前同一种材料体系的前驱体的原材料及配比往往需要根据不同材料进行针对性的研发,例如不同金属的氧化物,因此寻找对同一类材料

具有普适性的前驱体配置方法也同样具有重要意义。

在加工系统方面,首先,现有加工系统中所采用的飞秒激光的空间能量分布多为高斯型,这导致激光能量在空间上分布不均,从而导致产物在形貌和结晶性上存在不均匀现象。因此利用空间光调制器、数字微镜阵列或者衍射光学元件对高斯光斑进行光束整形^[92],使其转变为平顶光斑对于产物均匀性的提升将有重要意义。其次在光束扫描方式上,现有系统多采用振镜改变光斑位置。随着前驱体体系的发展,振镜的扫描频率将成为限制加工速度的一个重要因素。因此选择具有更高扫描频率的扫描系统,提高制造系统的加工速度对于未来加工效率的提升同样具有重要意义。最后,在加工方式上,现有的激光逐点加工方式使得加工效率低下,难以满足实际应用需求。因此通过多光束干涉、空间光调制器以及数字微镜阵列等方法将点加工方式转换为多点并行加工、线扫描或者面扫描的方式可以大幅提高加工效率^[87]。实现加工方式的转变除了需要进行光束变换以外,还需要采用更高功率更高重复频率的飞秒激光器,以满足纳米材料制备所需的能量要求。

在应用方面,虽然目前可以实现多种材料的飞秒激光诱导图案化生长,但是应用上多是较为简单的光敏、气敏探测以及简单的微电子器件等。因此还需要在飞秒激光诱导纳米材料图案化生长的优势基础上深度挖掘其应用潜力。在传感、催化以及电化学储能领域,飞秒激光诱导生长的材料具有微米、亚微米级的高精度,比表面积大,具有很多表面活性位点,非常适用于传感、催化以及电化学储能等领域。例如,飞秒激光直写可以方便快捷地生长具有很多边缘结构的硫化钼图案,这非常适用于催化以及电化学等领域。在柔性电子领域,飞秒激光具有极小的热影响区,可以通过多光子吸收诱导前驱体直接吸收激光能量,对衬底的要求和损伤较小,并且不需要后续的高温退火步骤即可实现材料生长,因此可以较好应用于柔性可穿戴电子领域。本课题组已经验证飞秒激光诱导的方法可以在柔性衬底上实现氧化锌、氧化锡以及硫化钼的图案化生长,有望应用于柔性电子中。在再加工和再制造领域,飞秒激光诱导的方法具有高精度、热影响区小等优势,具有高定域性,不会对周围已有材料或器件造成影响,因此可以应用于已有精密集成器件的修复或者二次加工。

综上所述,相对于其他纳米材料的图案化制备方法,飞秒激光诱导纳米材料的原位图案化生长技术具有显著的加工优势和发展潜力,有望在微机电系统、柔性电子、曲面电子、能源、催化、传感以及超材料等领域得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] 崔敏. 基于纳米材料的电化学传感器及其应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.
Cui M. Construction and applications of electrochemical sensors based on nanomaterials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014.
- [2] Zhou J, Chizhik A I, Chu S, et al. Single-particle spectroscopy for functional nanomaterials [J]. Nature, 2020, 579(7797): 41-50.
- [3] Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscopy: from birth to adolescence [J]. Reviews of Modern Physics, 1987, 59(3): 615-625.
- [4] 王丽伟. 半导体金属氧化物纳米材料的合成、改性与气敏性能研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
Wang L W. Synthesis, modification and gas sensing investigation of semiconductor metal oxide nanomaterials [D]. Tianjin: Nankai University, 2014.
- [5] Valiev R. Nanomaterial advantage [J]. Nature, 2002, 419(6910): 887-889.
- [6] Ding J, Wang H L, Li Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes [J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 11004-11015.
- [7] Yang Q, Lu Z Y, Sun X M, et al. Ultrathin Co_3O_4 nanosheet arrays with high supercapacitive performance[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3537.
- [8] Theerthagiri J, Salla S, Senthil R A, et al. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications [J]. Nanotechnology, 2019, 30(39): 392001.
- [9] Shi X L, Zou J, Chen Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7399-7515.
- [10] Schierning G. Silicon nanostructures for thermoelectric devices: a review of the current state of the art[J]. Physica Status Solidi (a), 2014, 211(6): 1235-1249.
- [11] Tarish S, Xu Y, Wang Z J, et al. Highly efficient biosensors by using well-ordered ZnO/ZnS core/shell nanotube arrays[J]. Nanotechnology, 2017, 28(40): 405501.
- [12] Pan Z Y, Liang J, Zheng Z Z, et al. The application of ZnO luminescent nanoparticles in labeling mice[J]. Contrast Media & Molecular Imaging, 2011, 6(4): 328-330.
- [13] Zhang Z Y, Xiong H M. Photoluminescent ZnO nanoparticles and their biological applications [J]. Materials, 2015, 8(6): 3101-3127.
- [14] Shimizu Y, Egashira M. Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors [J]. MRS Bulletin, 1999, 24(6): 18-24.
- [15] Low M J, Lee H, Lim C H J, et al. Laser-induced reduced-graphene-oxide micro-optics patterned by femtosecond laser direct writing[J]. Applied Surface Science, 2020, 526: 146647.
- [16] 龙婧, 焦玢璋, 范旭浩, 等. 飞秒激光组装一维纳米材料及其应用 [J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202017.
Long J, Jiao F Z, Fan X H, et al. Femtosecond laser assembly of one-dimensional nanomaterials and their application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202017.
- [17] Wang H, Zhang Y L, Xia H, et al. Photodynamic assembly of nanoparticles towards designable patterning [J]. Nanoscale Horizons, 2016, 1(3): 201-211.
- [18] Long J, Xiong W, Wei C Y, et al. Directional assembly of ZnO nanowires via three-dimensional laser direct writing[J]. Nano Letters, 2020, 20(7): 5159-5166.
- [19] 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.
- [20] Sugioka K. Hybrid femtosecond laser three-dimensional micro-and nanoprocessing: a review[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2019, 1(1): 012003.
- [21] Xiong W, Zhou Y S, Hou W J, et al. Laser-based micro/nanofabrication in one, two and three dimensions[J]. Frontiers of Optoelectronics, 2015, 8(4): 351-378.
- [22] Jia Y C, Wang S X, Chen F. Femtosecond laser direct writing of flexibly configured waveguide geometries in optical crystals: fabrication and application[J]. Opto-Electronic Advances, 2020, 3(10): 190042.
- [23] Yeh C C, Zan H W, Soppera O. Solution-based micro- and nanoscale metal oxide structures formed by direct patterning for electro-optical applications [J]. Advanced Materials, 2018, 30(50): 1800923.
- [24] Zhao L L, Liu Z, Chen D, et al. Laser synthesis and microfabrication of micro/nanostructured materials toward energy conversion and storage [J]. Nano-

- Micro Letters, 2021, 13(1): 49.
- [25] Hong S, Lee H, Yeo J, et al. Digital selective laser methods for nanomaterials: from synthesis to processing[J]. Nano Today, 2016, 11(5): 547-564.
- [26] Lawson R A, Robinson A P G. Materials and processes for next generation lithography [M]. Amsterdam: Elsevier, 2016: 1-90.
- [27] Xu W Y, Li H, Xu J B, et al. Recent advances of solution-processed metal oxide thin-film transistors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(31): 25878-25901.
- [28] Park J W, Kang B H, Kim H J. A review of low-temperature solution-processed metal oxide thin-film transistors for flexible electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(20): 1904632.
- [29] Yeh C C, Liu H C, Chuang M Y, et al. Controllable formation of zinc oxide micro- and nanostructures via DUV direct patterning [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(19): 1600373.
- [30] Faustini M, Vayer M, Marmiroli B, et al. Bottom-up approach toward titanasilicate mesoporous pillared planar nanochannels for nanofluidic applications [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(20): 5687-5694.
- [31] DeMaria A J, Stetser D A, Heynau H. Self mode-locking of lasers with saturable absorbers [J]. Applied Physics Letters, 1966, 8(7): 174-176.
- [32] Chen Z, Wei Y, Luo C X, et al. Laser direct writing carbon nanotube arrays on transparent substrates[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(13): 133108.
- [33] Park J B, Xiong W, Gao Y, et al. Fast growth of graphene patterns by laser direct writing[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(12): 123109.
- [34] Yeo J, Hong S, Wanit M, et al. Rapid, one-step, digital selective growth of ZnO nanowires on 3D structures using laser induced hydrothermal growth [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(26): 3316-3323.
- [35] Kang B, Han S, Kim J, et al. One-step fabrication of copper electrode by laser-induced direct local reduction and agglomeration of copper oxide nanoparticle[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(48): 23664-23670.
- [36] Petridis C, Lin Y H, Savva K, et al. Post-fabrication, in situ laser reduction of graphene oxide devices[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(9): 093115.
- [37] Jung J, Lee J, Kim Y, et al. Ultrafast and low-temperature synthesis of patternable MoS₂ using laser irradiation [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(18): 18LT01.
- [38] Liu Y K, Lee M T. Laser direct synthesis and patterning of silver nano/microstructures on a polymer substrate [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 14576-14582.
- [39] Hong S, Yeo J, Manorotkul W, et al. Digital selective growth of a ZnO nanowire array by large scale laser decomposition of zinc acetate [J]. Nanoscale, 2013, 5(9): 3698-3703.
- [40] Huang C C, Medina H, Chen Y Z, et al. Transfer-free growth of atomically thin transition metal disulfides using a solution precursor by a laser irradiation process and their application in low-power photodetectors [J]. Nano Letters, 2016, 16(4): 2463-2470.
- [41] Kwon K, Shim J, Lee J O, et al. Localized laser-based photohydrothermal synthesis of functionalized metal-oxides [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(15): 2222-2229.
- [42] Shank C V, Ippen E P. Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser[J]. Applied Physics Letters, 1974, 24(8): 373-375.
- [43] Spence D E, Kean P N, Sibbett W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti: sapphire laser [J]. Optics Letters, 1991, 16(1): 42-44.
- [44] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. Nature Photonics, 2008, 2(4): 219-225.
- [45] Sugioka K, Cheng Y. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication [J]. Applied Physics Reviews, 2014, 1(4): 041303.
- [46] Fann W S, Storz R, Tom H W, et al. Electron thermalization in gold [J]. Physical Review. B, Condensed Matter, 1992, 46(20): 13592-13595.
- [47] Sun C K, Vallée F, Acioli L H, et al. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold [J]. Physical Review. B, Condensed Matter, 1994, 50(20): 15337-15348.
- [48] Wellershoff S S, Hohlfield J, Güdde J, et al. The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals [J]. Applied Physics A, 1999, 69(1): S99-S107.
- [49] Hohlfield J, Wellershoff S S, Güdde J, et al. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals [J]. Chemical Physics, 2000, 251(1/2/3): 237-258.
- [50] 田梦瑶, 左佩, 梁密生, 等. 飞秒激光加工低维纳米材料及应用 [J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202004.
- Tian M Y, Zuo P, Liang M S, et al. Femtosecond laser processing of low-dimensional nanomaterials and its application [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202004.
- [51] Sugioka K, Cheng Y. A tutorial on optics for

- ultrafast laser materials processing: basic microprocessing system to beam shaping and advanced focusing methods [J]. *Advanced Optical Technologies*, 2012, 1(5): 353-364.
- [52] Garlapati S K, Divya M, Breitung B, et al. Printed electronics based on inorganic semiconductors: from processes and materials to devices [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(40): 1707600.
- [53] Fukuda K, Someya T. Recent progress in the development of printed thin-film transistors and circuits with high-resolution printing technology [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(25): 1602736.
- [54] Liu H S, Chang W C, Chou C Y, et al. Controllable electrochromic polyamide film and device produced by facile ultrasonic spray-coating [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 11982.
- [55] Isakov I, Faber H, Grell M, et al. Exploring the leidenfrost effect for the deposition of high-quality In_2O_3 layers via spray pyrolysis at low temperatures and their application in high electron mobility transistors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(22): 1606407.
- [56] Koutsoukis A, Georgakilas V, Belessi V, et al. Highly conductive water-based polymer/graphene nanocomposites for printed electronics [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(34): 8268-8274.
- [57] Perelaer J, de Gans B J, Schubert U S. Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2101-2104.
- [58] Tang A M, Liu Y, Wang Q W, et al. A new photoelectric ink based on nanocellulose/CdS quantum dots for screen-printing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148: 29-35.
- [59] Joseph A M, Nagendra B, Bhoje G E, et al. Screen-printable electronic ink of ultrathin boron nitride nanosheets [J]. *ACS Omega*, 2016, 1(6): 1220-1228.
- [60] Yudistira H T, Tenggara A P, Oh S S, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing for the direct fabrication of 3D multilayer terahertz metamaterial of high refractive index [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2015, 25(4): 045006.
- [61] Kwon H J, Chung S, Jang J, et al. Laser direct writing and inkjet printing for a sub-2 μm channel length MoS_2 transistor with high-resolution electrodes [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(40): 405301.
- [62] Tanaka T, Ishikawa A, Kawata S. Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(8): 081107.
- [63] Lu W E, Zhang Y L, Zheng M L, et al. Femtosecond direct laser writing of gold nanostructures by ionic liquid assisted multiphoton photoreduction [J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(10): 1660-1673.
- [64] Cao Y Y, Takeyasu N, Tanaka T, et al. 3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction [J]. *Small*, 2009, 5(10): 1144-1148.
- [65] Huang Y J, Xie X Z, Li M N, et al. Copper circuits fabricated on flexible polymer substrates by a high repetition rate femtosecond laser-induced selective local reduction of copper oxide nanoparticles [J]. *Optics Express*, 2021, 29(3): 4453-4463.
- [66] Blasco E, Müller J, Müller P, et al. Fabrication of conductive 3D gold-containing microstructures via direct laser writing [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14): 2001062.
- [67] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(4): 041301.
- [68] Guo L I, Xia H, Fan H T, et al. Femtosecond laser direct patterning of sensing materials toward flexible integration of micronanosensors [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(10): 1695-1697.
- [69] 龙婧. 金属氧化物微纳结构的飞秒激光直写制备与组装 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- Long J. Fabrication and assembly of metal oxide micro/nano structures by femtosecond laser direct writing [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [70] 王莹琛. 飞秒激光诱导的氧化锌图案化生长及微纳紫外光探测器制备 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- Wang Y C. Femtosecond laser-induced growth of zinc oxide patterns and fabrication of micro/nano UV detector [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [71] Segawa H, Matsuo S, Misawa H. Fabrication of fine-pitch TiO_2 -organic hybrid dot arrays using multiphoton absorption of femtosecond pulses [J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(3): 407-409.
- [72] Yu S Y, Schrodj G, Mougín K, et al. Direct laser writing of crystallized TiO_2 and TiO_2 /carbon microstructures with tunable conductive properties [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(51): 1805093.
- [73] An J N, Le T S D, Lim C H J, et al. Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics [J]. *Advanced Science*,

- 2018, 5(8): 1800496.
- [74] Krishnan U, Kaur M, Singh K, et al. A synoptic review of MoS₂: synthesis to applications [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 128: 274-297.
- [75] 徐一诺. 飞秒激光直写硫化钼及其微纳气体传感器的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
Xu Y N. Femtosecond laser direct writing of molybdenum sulfide patterns and micro/nanoscale sensors[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [76] Kong D S, Wang H T, Cha J J, et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1341-1347.
- [77] Han S W, Yun W S, Woo W J, et al. Interface defect engineering of a large-scale CVD-grown MoS₂ monolayer via residual sodium at the SiO₂/Si substrate[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(14): 2100428.
- [78] Zhao Y, Han Q, Cheng Z H, et al. Integrated graphene systems by laser irradiation for advanced devices[J]. *Nano Today*, 2017, 12: 14-30.
- [79] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [80] Wu W L, Yu B W. Corn flour nano-graphene prepared by the hummers redox method [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(46): 30252-30256.
- [81] Berger C, Song Z M, Li X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [82] Bae S H, Lee Y, Sharma B K, et al. Graphene-based transparent strain sensor [J]. *Carbon*, 2013, 51: 236-242.
- [83] 郭恒, 闫剑锋, 李欣, 等. 空间整形飞秒激光图案化加工氧化石墨烯 [J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202018.
Guo H, Yan J F, Li X, et al. Patterned graphene oxide by spatially-shaped femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202018.
- [84] Zhang Y L, Guo L, Wei S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 15-20.
- [85] Xiong W, Zhou Y S, Hou W J, et al. Direct writing of graphene patterns on insulating substrates under ambient conditions[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4892.
- [86] Dorin B, Parkinson P, Scully P. Direct laser write process for 3D conductive carbon circuits in polyimide [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(20): 4923-4930.
- [87] 刘思垣, 张静宇. 基于空间光调制器的超快激光加工原理及应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111431.
Liu S Y, Zhang J Y. Principles and applications of ultrafast laser processing based on spatial light modulators[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111431.
- [88] Wan Z F, Wang S J, Haylock B, et al. Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser[J]. *Carbon*, 2019, 141: 83-91.
- [89] Hayashi S, Tsunemitsu K, Terakawa M. Laser direct writing of graphene quantum dots inside a transparent polymer[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(2): 775-782.
- [90] Lin J, Peng Z, Liu Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5714.
- [91] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, 335(6074): 1326-1330.
- [92] Shen D Z, Zou G S, Liu L, et al. Scalable high-performance ultraminiature graphene micro-supercapacitors by a hybrid technique combining direct writing and controllable microdroplet transfer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5404-5412.
- [93] 吴雪峰, 梅三林. 飞秒激光加工机理及仿真研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(19): 1900005.
Wu X F, Mei S L. Research progress in femtosecond laser machining mechanism and simulation analysis [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(19): 1900005.

Research Progress and Application of Femtosecond Laser-Induced Patterned Growth of Nanomaterials

Xue Songyan¹, Hu Huace¹, Xu Yinuo¹, Wang Yingchen¹, Long Jing¹, Jiao Binzhang¹,
Liu Yuncheng¹, Fan Xuhao¹, Gao Hui^{1,2}, Deng Leimin^{1,2}, Xiong Wei^{1,2*}

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

² Optics Valley Laboratory, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract

Significance Nanomaterials with small features and large surface-to-volume ratios have drawn tremendous research attention in various fields including energy devices, microelectronics, and biomedicine. By far, researchers have realized high-quality fabrication of various nanomaterials through solid-phase, liquid-phase, or vapor-phase method. However, the fabrication of nanomaterial-based functional devices usually requires subsequent material transfer and assembly processes. Therefore, to effectively realize the integration of nanomaterials and make full use of their unique properties, the transfer-free growth of patterned nanomaterials is very important.

Although methods have been developed to realize the *in-situ* transfer-free patterned growth of nanomaterials, such as ultraviolet lithography, electron beam lithography, solution-based direct-patterning technique, and continuous wave/long pulsed laser selective induction, it is still difficult to meet the demands of customized patterning, precise processing, and *in-situ* heterogeneous integration of nanomaterials on thermal-sensitive, flexible, and curved substrates. The UV lithography and electron beam lithography techniques are cumbersome, time-consuming, and usually need a vacuum chamber. Besides, they are difficult to apply to curved substrates. The solution-based direct-patterning technique requires the subsequent high-temperature annealing process, which is difficult to apply to thermal sensitive substrates. The CW/long pulsed laser selective induction method is difficult to achieve high precision and highly localized growth due to the diffraction limit effect and the sizeable heat-affected zone.

Due to these drawbacks of the existing methods, researchers have attempted to use a femtosecond laser to realize the direct patterned growth of nanomaterials. As a “cold processing” method with a high peak power, the femtosecond laser direct writing is a promising tool to achieve the direct patterned growth of nanomaterials. The focus of a femtosecond laser can be regarded as a flexible, controllable and highly localized micro-reactor, which can realize the fixed-point growth of nanomaterials. At the same time, according to the pre-designed patterns, the laser focus position can be changed by the galvanometer, displacement stage or other equipment to realize the transfer-free patterned growth of nanomaterials. Compared with the current commonly used CW or long pulsed laser, a femtosecond laser has unique advantages in the transfer-free patterned growth of nanomaterials. First, due to its small heat-affected zone, it can be applied to thermal-sensitive substrates. Second, the ultra-high energy density of a femtosecond laser can induce nonlinear multi-photon absorption of precursors, which can realize the direct absorption of laser energy. Therefore, the femtosecond laser induced direct patterned growth of nanomaterials can be applied to transparent substrates without heat-absorbing layers. Third, the threshold effect of nonlinear absorption and the small heat-affected zone of a femtosecond laser can realize the high-precision growth of nanomaterials. Thus, the femtosecond laser induced patterned growth of nanomaterials has unique advantages and excellent prospects.

Progress In this review, we first summarize the commonly used patterned synthesis methods of nanomaterials and their problems, including UV/electron beam lithography, solution-based direct patterning, and CW/long pulsed laser induced growth of nanomaterials. Then we discuss the unique advantages of the femtosecond laser-induced patterned growth method of nanomaterials, including high precision, highly localized growth, and high processing compatibility with thermal sensitive and transparent substrates. Next, the recent progress of the femtosecond laser induced direct patterned growth of nanomaterials and their applications are reviewed, including metal, metal oxide, metal sulfide, and carbon-based nanomaterials. For metal materials, researchers realized silver and gold patterned micro-nano structures with high conductivity [Fig. 4(a)], which are comparable to the bulk materials. To grow more high-precision products, researchers realized silver nanostructures with a minimum feature size of only 180 nm with the

help of surfactant [Fig.4(c)]. Researchers realized a stable 3D connection between two pairs of metal electrodes. As for metal oxides, researchers realized the patterned SnO_2 structure with the line width of about 150 nm through femtosecond laser direct writing (FLDW) and subsequent annealing process (Fig. 5). Our group realized the patterned growth of ZnO and SnO_2 through femtosecond laser direct writing without subsequent annealing (Figs. 8 and 9). The minimum linewidth is about 800 nm. For metal sulfide, our group realized the patterned growth of MoS_2 through femtosecond laser induced photochemical reaction (Fig. 10). For carbon-based nanomaterials, researchers realized the patterned growth of graphene through femtosecond laser induced reduction of graphene oxide [Fig.12(b)]. Researchers realized the patterned growth of graphene through FLDW of co-sputtering Ni/C films. The sheet resistivity of the products is about $205 \Omega/\text{sq}$ [Fig.12(a)].

Conclusion and Prospect Compared with traditional methods, the femtosecond laser induced direct patterned growth technique has many unique advantages. Due to the extremely small heat-affected zone and the nonlinear multi-photon absorption effect of a femtosecond laser, the femtosecond laser induced direct patterned growth technique can realize the high precision, highly localized patterned growth of nanomaterials and has high processing compatibility with thermal sensitive and transparent substrates. Besides, the femtosecond laser induced direct patterned growth technique does not need a vacuum chamber or the high-temperature annealing process. Thus, it has drawn tremendous research attention around the world. Although the femtosecond laser induced direct patterned growth technique has made some progresses, several problems remain to be resolved. First, the products need to be expanded and the precursor needs to be optimized to reduce the required laser energy and take full use of the advantages of a femtosecond laser. Second, in term of the processing system, a Gaussian beam can be converted into a flat-top beam by beam shaping, thereby improving the uniformity of the products. The processing efficiency can be improved by employing scanning devices with high scanning frequency or adopting parallel processing strategies including multi-point scanning, line scanning, and plane projection. Finally, the application of this method needs to be explored, such as MEMS, soft electronics, metasurfaces, energy and catalytic devices.

Key words laser technique; nanomaterials; femtosecond laser; patterned growth; nonlinear multiphoton absorption; heat-affected zone