

飞秒激光加工石墨烯材料及其应用

原永玖, 李欣*

北京理工大学机械与车辆学院, 北京 100081

摘要 飞秒激光具有超快超强超精密的优势,使其成为加工石墨烯的理想的方式之一。本文介绍了飞秒激光加工石墨烯材料,包括飞秒激光加工石墨烯薄膜材料和飞秒激光液相烧蚀加工石墨烯材料。同时,重点介绍了飞秒激光加工石墨烯材料的应用,包括在微电路和光电子器件、集成传感器和机械装置、微型超级电容器中的应用。

关键词 激光器; 飞秒激光; 石墨烯; 电子器件; 微纳制造

中图分类号 V261.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111414

Femtosecond Laser Processing of Graphene and Its Application

Yuan Yongjiu, Li Xin*

School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Femtosecond lasers have the advantage of being super fast and precise, making them an ideal way to process graphene materials. In this paper, the femtosecond laser processing of graphene materials is introduced, including femtosecond laser processing of graphene thin film materials and femtosecond laser liquid phase ablation processing of graphene materials. The applications of the graphene materials processed by femtosecond laser, including microcircuits and optoelectronic devices, integrated sensors and mechanisms, and miniature supercapacitors, are also highlighted in this review.

Key words lasers; femtosecond laser; graphene; electronic device; micro-nano manufacturing

OCIS codes 140.3390; 350.3390

1 引言

石墨烯独特的结构使其具有前所未有的优越性能:极高的电荷载流子迁移率 $[15000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$ ^[1]、热传导性 $[5300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ ^[2],以及非凡的力学性能^[3]。它还表现出卓越的线性光学行为,包括优异的光学透过率(97.3%)和超高的理论表面积 $(2600 \text{ m}^2/\text{g})$ ^[4-6]。同时,石墨烯是迄今为止所检测过的最坚固的材料,结构上,碳原子以六边形的网格结合在一起,是极具弹性的晶体^[7-9],具有很高的本征电子迁移率。

目前,石墨烯材料可以通过多种化学和物理方法制备。例如,自上而下的方法,其操作可通过在液体中直接剥落、辅助以表面活性剂来实现;也可通过边缘功能化来实现;或者在石墨烯层之间插入一种化学物质来减弱其间的相互作用来实

现。除此之外,还有自底向上的方法,如无底的化学气相沉积和溶剂热加工获得石墨烯薄片^[10]。为了得到较大面积的石墨烯薄膜,化学组装和电化学沉积是较为成熟的方法。在低温条件下,化学组装可以较容易地在各种衬底上实现。同时,石墨烯材料可通过化学、光热辐照和声波等方法进行改性,得到元素掺杂的石墨烯,以及层间距可调的石墨烯材料。

飞秒激光对石墨烯材料的制备与加工,由于具有无污染、非接触、高精度、高灵活性、无需苛刻的反应条件等特点,受到了广泛的关注^[11]。飞秒激光加工石墨烯材料的应用研究主要集中于多种环境下石墨烯基的材料加工及还原,并应用于相应的石墨烯基的电学设备器件^[12-13]、光学设备器件^[14-15]、高强度材料^[16]、催化剂^[17]、传感器^[18]、柔性机器人^[19-21]、能量转换和存储装置^[22-25]等。

收稿日期: 2020-03-24; 修回日期: 2020-04-18; 录用日期: 2020-04-23

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

2 飞秒激光加工石墨烯材料

2.1 飞秒激光加工石墨烯薄膜材料

通过飞秒激光光还原加工石墨烯是一种极具潜力的方法。该方法既不依赖于高温,也不依赖于毒性类化学物质,同时可以利用聚焦的激光束产生有图案的石墨烯结构,从而实现进一步还原与图案化加工。且该方法具有可扩展性,不需要使用模板来实现加工。

Yoo 等^[26]利用干燥转移的方法在不同衬底上制备石墨烯样品。再利用飞秒激光脉冲辐射,通过不同偏振的分光器来调控激光脉冲的能量,从而加工得到不同微观形态的石墨烯结构,进而通过中心烧蚀的区域来确定石墨烯褶皱的面积。他们的实验提供了一种可控制的方法来探索折叠石墨烯的特性,有助于石墨烯折纸的实现与应用。该工作证实了飞秒激光加工石墨烯薄膜具有可计算的烧蚀阈值,同时可以通过调控激光脉冲的参数来研究石墨

烯形成的微观结构和褶皱现象。

Park 等^[27]利用飞秒激光诱导化学气相沉积的方法,得以更快一步制备出图案化的石墨烯薄膜。实验中,他们利用飞秒激光激光束照射镍箔,引起局部温度升高,从而在室温下精确地直接加工出石墨烯图形。该工艺通过一次扫描即可实现,无需预处理或后处理。更令人惊讶的是,其生长速度比一般化学气相沉积的方法快几千倍。这个发现为快速制备各类应用的石墨烯图形提供了一条途径。此外,该课题组^[28]也开发了一种纳米制造工艺,通过飞秒激光直写工艺在绝缘基板上制备出各种石墨烯图形,无需进行石墨烯转移。激光束的高效能量传递可使基底薄膜快速升温,从而显著提高石墨烯的生长速度。同时,该技术可使低温石墨烯在各种所需的衬底上生长,而传统的热退火工艺无法实现这种石墨烯的合成工艺。如图 1 所示,他们利用该工艺成功地在各种基底上加工出石墨烯薄膜的微纳结构。

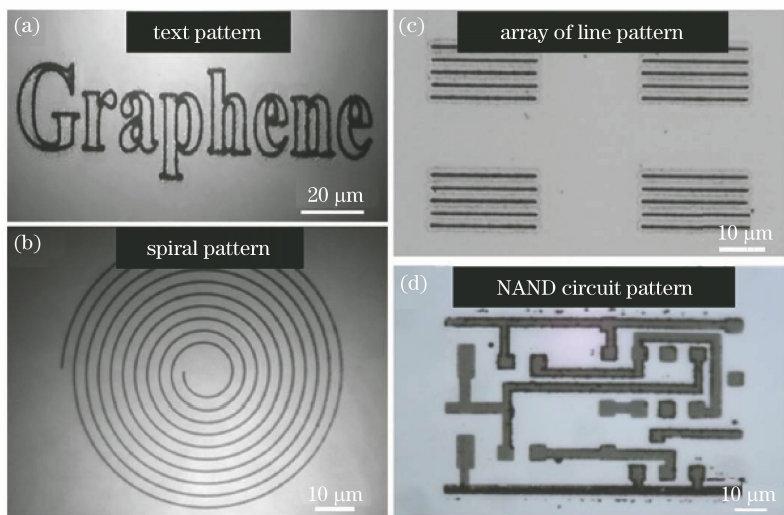


图 1 石墨烯薄膜的微纳结构。(a)玻璃基板上的“石墨烯”文字图案;(b)玻璃基板上的石墨烯螺旋图案;
(c)玻璃基板上的石墨烯线条阵列;(d)二氧化硅/硅基板上的电路图案^[22]

Fig. 1 Micro-nano structure of graphene film. (a) Graphene text pattern on a glass substrate; (b) graphene spiral pattern on a glass substrate; (c) arrays of graphene lines on a glass substrate; (d) circuit pattern on a SiO_2/Si substrate^[22]

Roberts 等^[29]利用飞秒激光超快脉冲加工化学气相沉积制备的单层石墨烯薄膜,通过实验说明超快脉冲暴露会导致缺陷的形成,从而将原始石墨烯转化为纳米微晶,其大小可通过检测拉曼光谱 D/G 峰值强度确定。

Currie 等^[30]利用飞秒脉冲激光定量地研究转移到蓝宝石基底上气相沉积的单层石墨烯薄膜的烧蚀阈值,通过拉曼光谱的变化来确定加工石墨烯的程度,并能够使用成像信息来测量损伤区域的面积。

他们提出了碳碳键在激光照射期间和之后的变化,其重新排序的键结构可能是引起的多层石墨烯的局域带隙形成的原因。

Kang 等^[31]用飞秒激光对氧化石墨烯薄膜进行了加工,同时也通过改变参数来探究烧蚀氧化石墨烯薄膜的情况,图 2(a)为激光辐照斑的光学图像。在激光功率为 100 mW 时,激光修饰区的辐照样品直径约为 50 μm ,明显大于原来的激光光斑。可以发现,光斑在氧化石墨烯薄膜上有明显的烧蚀区域,

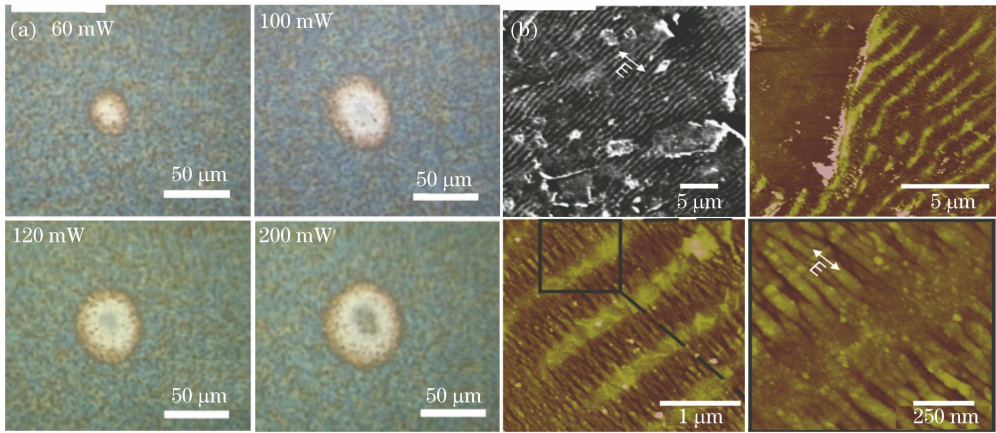


图2 实验结果。(a)不同飞秒激光功率下连续波激光辐照斑的光学图像^[31];(b)周期性表面结构的SEM和AFM^[32]

Fig. 2 Experimental results. (a) Optical images of CW laser irradiated spots at various laser powers^[31];

(b) SEM and AFM images of periodic surface structures^[32]

这表明氧化石墨烯材料的改性,而在更高的激光能量作用下,会发现光斑中间变黑的区域,这表明石墨烯层的形成。

Kasischke 等^[32]对飞秒激光加工还原氧化石墨烯薄膜出现的激光诱导的周期曲面结构进行了研究。图2(b)为周期性表面结构的扫描电镜图(SEM)和原子力显微镜图(AFM),激光诱导的周期结构出现在激光处理的氧化石墨烯表面。这些结构具有与其他材料相同的特性,即由两个相互垂直的周期子结构组成定位和不同的时期。垂直于激光偏振方向的通常被认为是低空间频率表面周期结构,这些结构的产生与激光入射的波长有一定的系数关系。同时也可能产生其他的表面周期结构,这些结构的周期性近似,它们通常出现在轮廓激光照射区域,这是由于激光强度较低,当光束轮廓强度分布为高斯分布时,会在表面的初始部分出现。

由此可见,利用飞秒激光诱导化学气相沉积的方法制备及加工石墨烯材料得以广泛应用,该方法能够实现石墨烯的定向转移,同时利用飞秒激光的能量可控性,可以选择性获得性质不同的石墨烯材料,并能够保证较快的加工效率。为了获得更为便捷的加工手段,飞秒激光直接还原氧化石墨烯得到石墨烯薄膜实现同位还原,并且能够一步做到图案化加工,这种方法无需额外的化学条件,但要精确控制激光参数来调控化学反应,进而保证足够的还原度。

Yan 等^[33]在利用飞秒激光加工石墨烯及氧化石墨烯薄膜时,发现了一个反常的非累积效应,即随着飞秒激光辐照脉冲数量的增加,石墨烯薄膜的烧

蚀面积保持不变。实验中对比了飞秒激光加工不同的石墨烯类薄膜激光与烧蚀面积的函数关系,从而证实了非累积效应现象,这主要归功于飞秒激光非热烧蚀效应。随后,Shi 等^[34]采用飞秒激光电子动态调控加工的新方法来实现石墨烯材料的加工。通过设计飞秒激光脉冲序列参数,调控光子与电子相互作用过程,对电子实现了动态调控,从而调控材料瞬时局部特性,进而调控表面微纳结构的形成过程和几何形貌。利用这种方法,他们对加工石墨烯微纳结构进行了一定的研究,在石墨烯片上制作大面积的、尺寸、形状和密度均可控的三维玫瑰状微花,该石墨烯薄片由一层一层组成,由纳米间隙(10~50 nm)分隔的石墨烯纳米片,通过简单的扫描技术,得到密度可控的图形表面,获得了具有较强附着力的超疏水性的花卉图案。从石墨烯膜的制备到飞秒激光加工的石墨烯花的流程都在图3中得到体现,最后加工出来的石墨烯花具有很强的疏水能力,这对在独立式柔性石墨烯薄片上制备仿生微花,对仿生学、微流体学、传感器等均有重要的意义。

除了加工氧化石墨烯薄膜外,飞秒激光也通过碳化聚酰亚胺有机物来获得石墨烯材料。与其他高分子材料相比,聚酰亚胺具有良好的可加工性、电气和隔热性能,适用于航空航天、光电子、国防等领域。Dorin 等^[35]通过将飞秒激光直写加工聚酰亚胺的工艺应用于典型纳米结构微电路的制备。因为微型电路的小尺寸要求,使得制造要具有很高的精度,而飞秒激光直写可以高精度地、选择性地碳化聚酰亚胺形成导电丝,从而完成纳米级结构的微电路,并在聚酰亚胺基底上实现了电子封装。

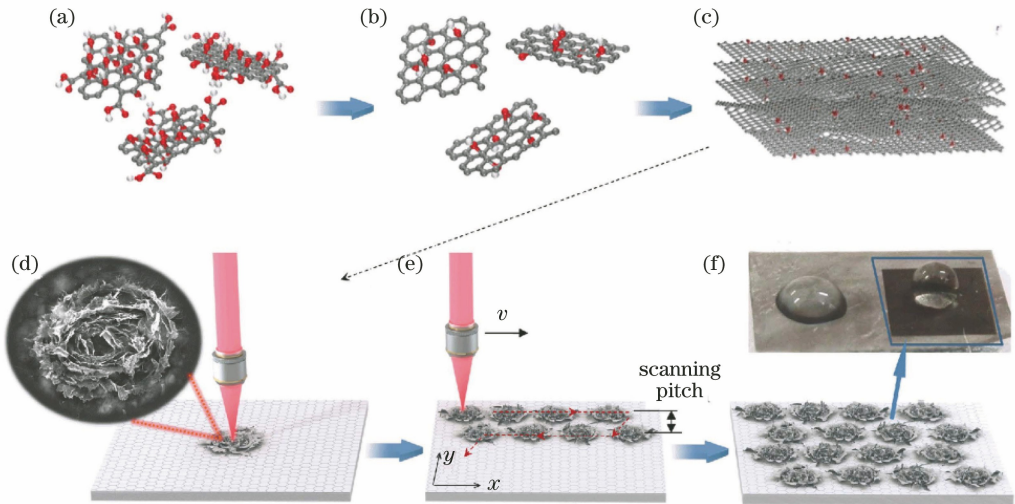


图3 利用飞秒激光脉冲作用于加工石墨烯花的工艺示意图^[34]。(a)氧化石墨烯片;(b)还原氧化石墨烯片;(c)经过抽滤得到的石墨烯薄膜;(d)单个脉冲激光加工出来的石墨烯花;(e)利用激光直写大面积加工的花图案;(f)在表面大面积加工的微纳花结构与未加工表面的亲疏水性对比

Fig. 3 Schematics illustration of the procedures to produce the graphene flower using femtosecond laser pulses^[34]. (a) Graphene oxide sheets; (b) reduced graphene sheets; (c) graphene film by filtration of reduced graphene sheets; (d) a graphene microflower produced with a single laser pulse; (e) large-area surface patterning by fs laser direct writing; (f) large-area uniform flower patterns on the surface of a graphene film

Wang^[36]等利用飞秒激光直写聚酰亚胺片来制作柔性碳化电极,为了降低等效串联电阻、提高比电容,他们进一步将其与镀金、热烧结和表面二氧化锰电沉积相结合。随着飞秒激光扫描速率的增加,其增强速率明显增大。飞秒激光碳化后的结构是多孔的,更利于其他材料的复合以及电容性能的提升。

Antanavičiūtė等^[37]利用飞秒激光微加工了商用的聚酰亚胺涂膜。他们通过碳化得到了多孔的石墨烯基材料,进行了正交实验,研究了不同间距孔的排列方式对复合材料力学性能的影响,并进行了单轴拉伸实验和有限元模拟。最终通过激光束聚焦轨迹记录材料改性周围的微加工孔在细胞间的作用,为人类骨髓的移动性、增殖和细胞间通信提供适宜的环境。

2.2 飞秒激光液相烧蚀加工石墨烯

脉冲激光液相烧蚀是一种强大的技术可以实现不同纳米结构的合成^[38-39]。在石墨烯的制备中,飞秒激光液相烧蚀同样是一种有效的手段。石墨烯的前驱体会在液体环境中随着飞秒激光脉冲的烧蚀而消融,从而还原出石墨烯量子点等材料。脉冲激光在水中烧蚀石墨可以产生相对稳定的化学键,并在液体中保持良好的分离状态。为了优化制备石墨烯量子点的技术,研究者们把目光聚焦到飞秒激光中来,配合液相的环境,往往能得到更优异的效果。

Li等^[40]利用时间整形的飞秒激光,设计了飞秒激光脉冲延迟,从而调控电子的瞬时动态,在液体环境中实现快速、绿色、一步制备的均匀二维材料(二硫化钼、石墨烯)量子点的新方法。实验通过将传统的单脉冲时间成形为子脉冲序列,并加工石墨靶材,实现了多级光剥落与水的光致电离增强光吸收相结合,不需要使用金属杂原子或化学试剂就可以获得高纯度的石墨烯量子点。

Kan等^[41]提出了一种飞秒激光照射石墨的方法,改变其在水中的形态变化,进而制备石墨烯微纳结构。这种方法成功地在硅上得到了石墨烯亚微米尖刺。实验中,他们用飞秒激光脉冲在800 nm的水中照射石墨箔后,由于介电击穿或热致相变导致的超强的加工能力,使得石墨表面生成了花状的垂直片状石墨烯。通过在水中照射石墨箔来集中石墨烯层的形成,在边缘形成具有特殊纳米尺度的手指微花,约为50 nm。这也为飞秒激光液相烧蚀制备石墨烯微纳结构提供了新的思路。

Yang等^[42]提出了一种通过飞秒激光实现石墨烯在液相环境中还原的方法。利用比值来定性分析其石墨烯材料的还原度,从而对飞秒激光的参数进行了研究。首先,将氧化石墨烯溶液用不同能量的飞秒激光束进行辐照,使之还原;随后,通过得到的碳和氧的强度变化来检测氧含量。这是一种新颖的

表征方法,定性地探讨了还原氧化石墨烯溶液的程度,可知氧化石墨烯溶液还原的速度更快。该方法还扩展了还原石墨烯在存储、电力等方面的应用领域。

Liu 等^[43]利用飞秒激光激发掺杂氮的石墨烯量子点,系统地研究了其双光子激发荧光,并将其应用

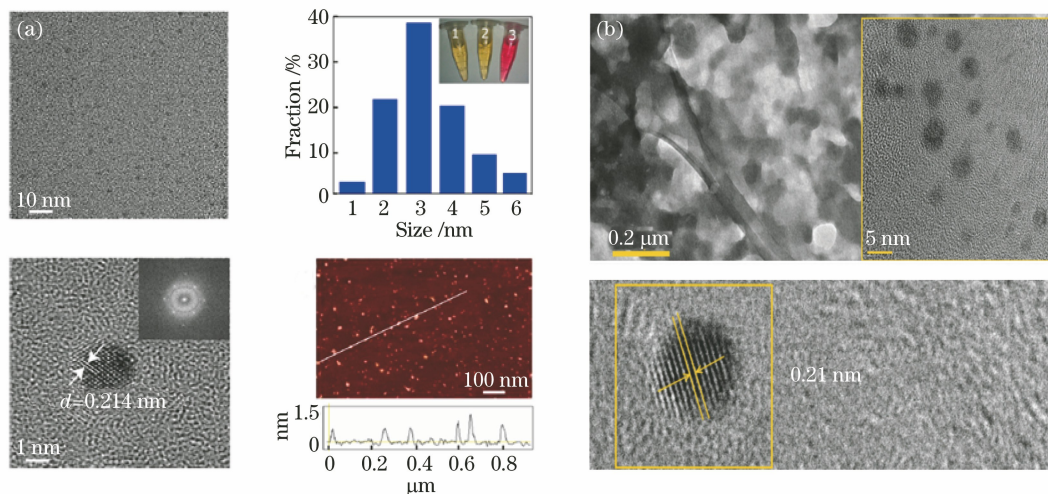


图4 实验结果。(a)石墨烯量子点的TEM和AFM^[43]; (b)氧化石墨烯片经过30 min激光烧蚀后的透射电镜图像^[44]

Fig. 4 Experimental results. (a) TEM and AFM images of N-GQDs^[43]; (b) TEM image of graphene oxide sheets after 30 min of laser ablation^[44]

Russo 等^[44]报道了以氧化石墨烯分散液为原料的石墨烯量子点生产工艺的优化。实验首次用飞秒激光烧蚀氧化石墨烯的分散液,用于初级合成石墨烯量子点。同时,还证明了通过优化激光参数(如烧蚀功率和烧蚀时间),就可以用简单的方法合成高质量的石墨烯量子点。这些石墨烯量子点被实际应用于可打印电路的导电墨水。从图4(b)中可以看到,利用该方法得到了均匀的石墨烯量子点。

总而言之,飞秒激光液相烧蚀加工石墨烯材料的方法可以绿色、无污染地制备石墨烯量子点或其他石墨烯结构,同时可以准确控制石墨烯量子点的分布与大小,使之成为加工石墨烯量子点的一种重要的方法。

3 飞秒激光制备石墨烯的应用

近年来,人们对石墨烯基材料的应用需求因其独特的性质呈爆炸式增长。特别是在电气应用方面,二维石墨烯片在微器件的未来应用中显示出巨大的潜力。在电子微器件中使用石墨烯需要对各种复杂的集成电路模式进行精细控制。飞秒激光加工石墨烯材料无需掩模板,可以直接加工,同时能满足高效率、高精度的要求。

于高效的双光子细胞和深组织成像。图4(a)为制备的量子点的透射电镜图(TEM)和AFM。实验中发现,在多次飞秒近红外激光照射下的石墨烯量子点表现出较小的光漂白和光热效应,在较宽的酸碱性范围内都能发出较强的荧光。证明了其具有良好的生物相容性和非凡的光稳定性。

3.1 在微电路和光电子器件的应用

飞秒激光由于其纳米空间分辨率和三维原型优势,使其能够广泛用于生产微米级的特征三维微器件。通过简单的飞秒激光微纳加工途径,可以成功地制造出各种复杂的图案,同时能够在原位加工石墨烯材料。

Zhang 等^[45]利用金电极通过荫罩在真空状态下热蒸发到玻璃薄片上,然后将旋涂的氧化石墨烯溶液薄膜通过飞秒激光直写加工出了石墨烯纳米线,同时可以实现加工的可设计性,即按预定的模式图案化刻印。如图5所示,他们成功地建立了两个曲线微电路和一个梳状微电路,具有较高的分辨率。实现了石墨烯的可控加工和图形化,利用飞秒激光技术加工石墨烯微电路薄膜,可以得到各种复杂的图案化石墨烯,同时可以通过改变飞秒激光的扫描路径和功率来控制微电路及其电导率。

Bi 等^[46]利用飞秒激光还原氧化石墨烯薄膜作为模板电极,制备了任意形状的微尺度有机发光器件。通过这种简单的飞秒激光直写的加工工艺,成功制备出电致发光特性均匀的光电子器件。

Tielrooij 等^[47]成功测量了石墨烯材料的光电压产生时间,并以此作为超快光电探测器的原理验

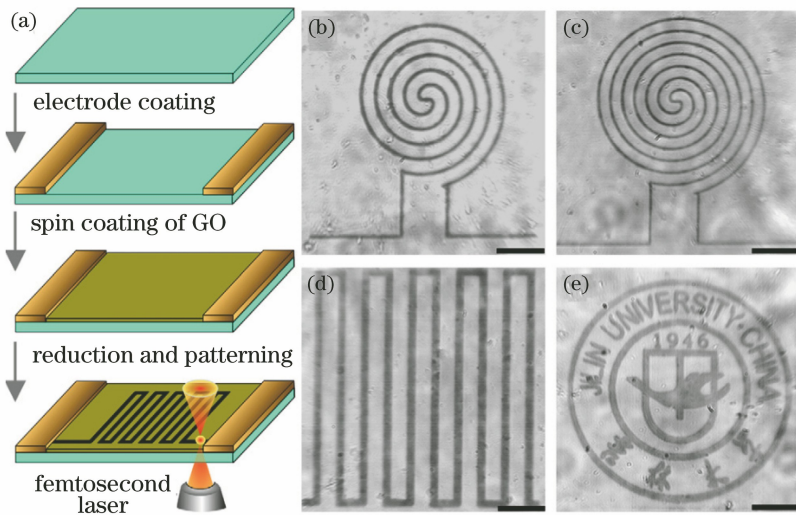


图5 实验结果。(a)氧化石墨烯薄膜的制备方案;(b)~(d)所加工的不同石墨烯图案的光学显微镜图像^[45]

Fig. 5 Experimental results. (a) Preparative scheme of graphene oxide film; (b)-(d) optical microscopy images of different graphene patterns processed^[45]

证。他们使用石墨烯直接测量亚 50 秒激光脉冲的脉冲持续时间。这一观察结果表明,从被吸收的光子中获得的能量可以有效地转移到载流子热中,同时,测量出一个恒定的光谱响应范围为 500 ~ 1500 nm,这与有效的电子加热是一致的。这些结果表明超快飞秒和宽带光电探测器具有广阔的应用前景。

3.2 在集成传感器和机械装置的应用

由于其独特的化学和电子结构以及优异的机械柔韧性,石墨烯被普遍认为是一种很有前途的传感材料。随着柔性电子技术的迅速发展,集成传感装置应运而生,以满足便携式电子设备的要求,具有良好的可弯曲、可变形和可穿戴性能。与传统的制备方法相比,飞秒激光在高通量、低成本、快速处理/制备石墨烯基传感单元方面是一种极具前途且非常有用的工具。迄今为止,各种基于激光诱导的集成石墨烯传感器已经被开发出来,包括气体传感器、红外传感器、压阻传感器、应变和湿度传感器。

Yoo 等^[48]提出了一种飞秒激光加工单元模式转移的方法,该方法可以在一个单一的处理步骤中转移和模式化石墨烯。通过直接图案化加工石墨烯和同时转移,大大降低了石墨烯制造的复杂性,同时增加了石墨烯器件设计的流动性。在各种环境条件下,飞秒激光烧蚀将石墨烯基微尺度模式转移到任意基片上。在实验中,他们将悬空悬臂结构在预制沟槽上进行演示,通过测量石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯器件在激光照射下的电响应,验证了该方法用于

制备功能性石墨烯器件的可行性。由于石墨烯上的电子输运对吸收的气体分子很敏感,因此这样的传感器具有很高的灵敏度,具体的实验加工方法如图 6 所示。

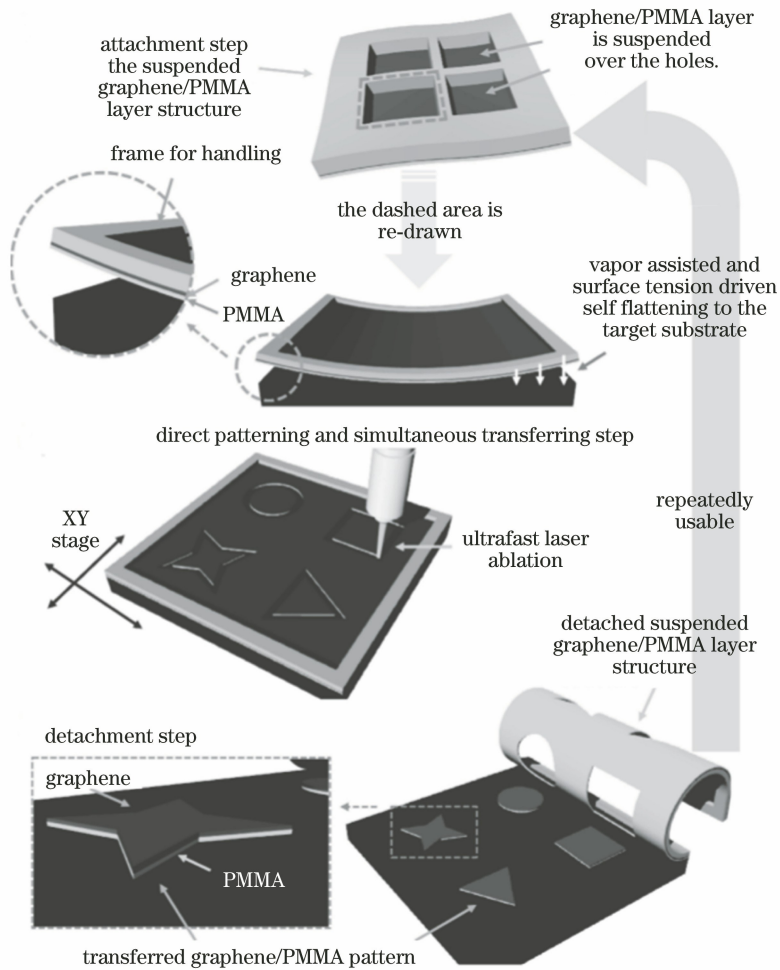
Paula 等^[49]在玻璃衬底上使用飞秒激光脉冲能量制造互相交叉的高分辨率电极。利用不同的脉冲能量和扫描速度加工出多层石墨烯纤维结构,并将其用于液体样品的传感电测量中,从而能够清楚地分辨出所有被测样品的特性。

Li 等^[50]利用飞秒激光在单模光纤的端面与超薄石墨烯之间加工出一个小的气隙,从而得到了清晰的干涉光谱,并用倾角波长来表示温度的变化。该设备可以测量非常高的温度,同时具备极好的灵敏度。

3.3 在微型超级电容器上的应用

随着便携式电子产品的需求不断增加,超级电容器因其具有高功率密度、快速充放电、能与二次电池互补以降低循环负荷、延长电池寿命等特点而受到越来越多的关注。特别是与柔性和微型化超级电容器器件兼容的穿戴式和集成式电子储能设备是近年来被广泛研究和开发的一种新型储能设备。利用飞秒激光加工石墨烯的微型超级电容是一种简单有效、无掩模、可设计的方法。微超级电容器设计和集成方便,易于加工成各种形状和阵列,在不同场合为多种微器件供电的工业应用中具有广阔的前景。

In 等^[51]介绍了一种基于飞秒激光碳化聚酰亚胺片材的柔性微超级电容器的制备方法。局部脉冲

图6 激光诱导模式转移方法的过程流程图^[48]Fig. 6 Process flow of the laser-induced pattern transfer method^[48]

激光辐照可使聚酰亚胺表面迅速转变为导电多孔碳结构,采用程序激光扫描的方法,在聚酰亚胺片上直接得到交错的电极图样。将固态聚乙烯醇-磷酸凝胶电解质引入活性电极区,可以实现柔性全固态微电容器组装,另外,通过循环伏安法测量获得了预期的双电层行为。他们提出的基于激光的方法使得柔性微超级电容器的制作变得简单,无需繁琐的多孔碳和金属集流器的光刻图形。

Wang 等^[52]介绍了一种基于聚酰亚胺激光碳化的平面和多层三维微电容器的制备方法,他们利用聚焦飞秒激光脉冲迅速将绝缘聚乙酰胺转变为孔碳结构,实现了性能极高的超级电容器。而这样优异的性能归功于飞秒激光加工形成的分层多孔结构和适当的杂原子氮/氧掺杂。这样的飞秒激光直写碳基微型超级电容器同样制备工艺简单、性能优越,为柔性、便携、可穿戴电子设备的应用开辟了道路。飞秒激光不仅对直接加工碳基材

料起到了极大的作用,还对改变电极活性部位的形貌和化学成分实现了有效的调控,从而获得了优异的电化学性能。

Shen 等^[53]提出了一个简单的飞秒激光直写石墨烯薄膜产生微型超级电容器的方法。基于飞秒激光还原氧化石墨烯,并形成 $2\ \mu\text{m}$ 的交错间距。经过这个过程,再利用飞秒激光辐照使微滴电解质凝胶准确地转移到单个超级电容器上。这种精密的外壳避免了电解液与其他电子元件的任何干扰。具体实验步骤如图 7 所示。

Li 等^[54]报道了一种简便的制备微型超级电容的方法。实验中,他们利用飞秒激光原位还原水合氧化石墨烯和氯金酸纳米复合材料,该方法将电极的图形化和金电流收集器的制作结合在一起,只需一步完成。为微型超级电容器的一步化制备提供了新的思路,不再依赖额外的集流体,而是将集流体与图案化电极集成在一起。

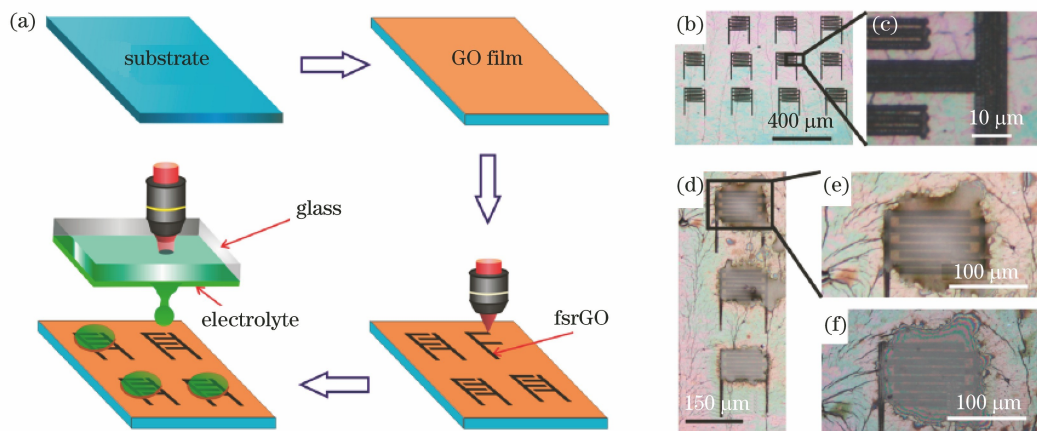


图7 飞秒激光在石墨烯膜上制备插指型电容器^[53]。(a)制备工艺的流程圖;(b)~(f)所加工的超级电容的光鏡圖和放大圖

Fig. 7 Femtosecond laser fabricates interdigitated capacitor on graphene film^[53]. (a) Flow chart of preparation process; (b)-(f) photomicrograph and enlarged view of processed micro-supercapacitors

4 结束语

石墨烯材料的特殊结构决定了其具有独特的性能,并得到了广泛的关注和研究。本文介绍了飞秒激光加工石墨烯材料的高精度、无需掩模、无污染等优点,分别从飞秒激光加工石墨烯薄膜和液相烧蚀石墨烯分散液两方面进行了重点的介绍。同时,飞秒激光加工的石墨烯材料在电子和信息领域,以及集成器件的应用中都体现出极大的优势并广泛应用于光电子器件、传感器、超级电容等领域。

参 考 文 献

- [1] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [2] Min H, Bistrizter R, Su J J, et al. Room-temperature superfluidity in graphene bilayers [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(12): 121401.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [4] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [5] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 016602.
- [6] Luo B, Wang B, Li X L, et al. Graphene-confined Sn

- nanosheets with enhanced lithium storage capability [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(26): 3538-3543.
- [7] Avouris P. Graphene: electronic and photonic properties and devices [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4285-4294.
- [8] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [9] Wallace P R. The band theory of graphite [J]. *Physical Review*, 1947, 71(9): 622.
- [10] Ren W C, Cheng H M. The global growth of graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 726-730.
- [11] Shi X S. Novel methods for femtosecond laser micromachining of controllable micro-/nano- structures and applications based on electrons dynamics control [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016: 1.
史雪松. 电子动态调控的飞秒激光表面微纳结构可控制造新方法及其应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2016: 1.
- [12] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(22): 2392-2415.
- [13] Liu Z Y, Cao H Q, Xu F, et al. Graphene nanoelectromechanical system and its integration with optical fiber [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(11): 110006.
刘增勇, 曹鸿谦, 徐飞, 等. 石墨烯纳机电系统及其与光纤的集成研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(11): 110006.

- [14] Chang H X, Wang G F, Yang A, et al. A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(17): 2893-2902.
- [15] Tan T, Yuan Z Y, Chen Y F, et al. Graphene-based fiber functional sensors and laser devices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170613.
谭腾, 袁中野, 陈远富, 等. 基于石墨烯的光纤功能化传感器件和激光器件[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170613.
- [16] Bai H, Li C, Shi G Q. Functional composite materials based on chemically converted graphene[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1089-1115.
- [17] Zhang N, Zhang YH, Xu Y J. Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(19): 5792-5813.
- [18] Ke W M, Li Z H, Zhou Z X, et al. Reduced graphene oxide-based interferometric fiber-optic humidity sensor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(12): 1206007.
柯伟铭, 李振华, 周智翔, 等. 基于还原氧化石墨烯的干涉型光纤湿度传感器[J]. *光学学报*, 2019, 39(12): 1206007.
- [19] Yu X W, Cheng H H, Zhang M, et al. Graphene-based smart materials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(9): 17046.
- [20] Han B, Zhang Y L, Zhu L, et al. Plasmonic-assisted graphene oxide artificial muscles [J]. *Advanced Materials*, 2018: 1806386.
- [21] Hu Y, Wu G, Lan T, et al. A graphene-based bimorph structure for design of high performance photoactuators [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(47): 7867-7873.
- [22] Wu D Q, Zhang F, Liang H W, et al. Nanocomposites and macroscopic materials: assembly of chemically modified graphene sheets[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 6160-6177.
- [23] Ji L W, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2682-2699.
- [24] Sun Y Q, Wu Q, Shi G Q. Graphene based new energy materials [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1113-1132.
- [25] Zhang Q F, Uchaker E, Candelaria S L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3127-3171.
- [26] Yoo J H, Bin In J, Bok Park J, et al. Graphene folds by femtosecond laser ablation [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(23): 233124.
- [27] 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.
- [28] Xiong W, Zhou Y S, Hou W J, et al. Direct writing of graphene patterns on insulating substrates under ambient conditions [J]. *Scientific Reports*, 2015, 4: 4892.
- [29] Roberts A, Cormode D, Reynolds C, et al. Response of graphene to femtosecond high-intensity laser irradiation [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(5): 051912.
- [30] Currie M, Caldwell J D, Bezares F J, et al. Quantifying pulsed laser induced damage to graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(21): 211909.
- [31] Kang S, Evans C C, Shukla S, et al. Patterning and reduction of graphene oxide using femtosecond-laser irradiation [J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 103: 340-345.
- [32] Kasischke M, Maragkaki S, Volz S, et al. Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445: 197-203.
- [33] Yan R Y, Jiang L, Li X, et al. An abnormal non-incubation effect in femtosecond laser processing of freestanding reduced graphene oxide paper [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(18): 185302.
- [34] Shi X S, Li X, Jiang L, et al. Femtosecond laser rapid fabrication of large-area rose-like micropatterns on freestanding flexible graphene films [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 17557.
- [35] 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.
- [36] Wang S T, Yu Y C, Ma D L, et al. High performance hybrid supercapacitors on flexible polyimide sheets using femtosecond laser 3D writing [J]. *Journal of Laser Applications*, 2017, 29(2): 022203.
- [37] Antanavičiūtė I, Šimatonis L, Ulčinas O, et al. Femtosecond laser micro-machined polyimide films for cell scaffold applications [J]. *Journal of Tissue*

- Engineering and Regenerative Medicine, 2018, 12 (2): e760-e773.
- [38] Messina E, Compagnini G, D'Urso L, et al. Size distribution and particle shape in silver colloids prepared by laser ablation in water [J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2010, 165 (6/7/8/9/10): 579-583.
- [39] Compagnini G, Scalisi A A, Puglisi O, et al. Synthesis of gold colloids by laser ablation in thiol-alkane solutions [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(10): 2795-2798.
- [40] Li B, Jiang L, Li X, et al. Preparation of monolayer MoS₂ quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk MoS₂ targets in water [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 11182.
- [41] Kan Z, Zhang Q, Ren H Z, et al. Femtosecond laser induced formation of graphene nanostructures in water and their field emission properties [J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 085016.
- [42] Yang B, Dong N N, Wang S B. Qualitative analysis of reduction degree in reduced graphene oxide solution by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 382: 022020.
- [43] Liu Q, Guo B D, Rao Z Y, et al. Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging [J]. Nano Letters, 2013, 13 (6): 2436-2441.
- [44] Russo P, Liang R, Jabari E, et al. Single-step synthesis of graphene quantum dots by femtosecond laser ablation of graphene oxide dispersions [J]. Nanoscale, 2016, 8(16): 8863-8877.
- [45] 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.
- [46] Bi Y G, Feng J, Li Y F, et al. Arbitrary shape designable microscale organic light-emitting devices by using femtosecond laser reduced graphene oxide as a patterned electrode [J]. ACS Photonics, 2014, 1 (8): 690-695.
- [47] Tielrooij K J, Piatkowski L, Massicotte M, et al. Generation of photovoltage in graphene on a femtosecond timescale through efficient carrier heating [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10 (5): 437-443.
- [48] Yoo J H, Park J B, Ahn S, et al. Laser-induced direct graphene patterning and simultaneous transferring method for graphene sensor platform [J]. Small, 2013, 9(24): 4269-4275.
- [49] Paula K T, Gaál G, Almeida G F B, et al. Femtosecond laser micromachining of polylactic acid/graphene composites for designing interdigitated microelectrodes for sensor applications [J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 74-79.
- [50] Li L, Feng Z Y, Qiao X G, et al. Ultrahigh sensitive temperature sensor based on Fabry - Pérot interference assisted by a graphene diaphragm [J]. IEEE Sensors Journal, 2015, 15(1): 505-509.
- [51] In J B, Hsia B, Yoo J H, et al. Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide [J]. Carbon, 2015, 83: 144-151.
- [52] Wang S T, Yu Y C, Li R Z, et al. High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets [J]. Electrochimica Acta, 2017, 241: 153-161.
- [53] 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.
- [54] Li R Z, Peng R, Kihm K D, et al. High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using in situ femtolaser-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1458-1467.