

激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件

陈招弟, 李纪超, 萧善霖, 杨罕**, 张宇尘, 赵梓荧, 张永来*

吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 近年来, 石墨烯因具有良好的柔韧性、透明度、导电性、机械强度等优点, 已经逐渐成为制备柔性电子器件的重要材料。激光加工技术由于具有加工精度高、可编程、灵活直写等特点, 已经在制备石墨烯薄膜柔性电子器件领域扮演着越来越重要的角色。为此, 概述了激光还原氧化石墨烯的基本原理和激光调控还原氧化石墨烯的性质如氧含量、导电性、图案化、结构化及杂原子掺杂等方面的研究进展, 介绍了典型的由激光还原氧化石墨烯薄膜制备的柔性电子器件, 包括传感器、超级电容器、发电机等, 提出了目前利用激光还原氧化石墨烯薄膜制备柔性电子器件的局限性, 并对其未来发展进行了展望。

关键词 激光光学; 还原氧化石墨烯; 柔性电子器件; 薄膜

中图分类号 O439

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111428

Laser Reduced Graphene Oxide for Thin Film Flexible Electronic Devices

Chen Zhaodi, Li Jichao, Xiao Shanlin, Yang Han**, Zhang Yuchen,
Zhao Ziying, Zhang Yonglai*

State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract In recent years, the graphene has gradually become a versatile material for flexible electronic devices because of its advantages such as excellent flexibility, transparency, conductivity, and mechanical strength. Laser processing technology has played an increasingly important role in the field of preparing graphene thin film flexible electronic devices due to its high processing accuracy, programmable, flexible direct write, and other characteristics. This paper first reviews the basic principles of laser reduction of graphene oxide and the research progress of laser reduced graphene oxide (LRGO) properties such as oxygen content, conductivity, patterning, structuring, and heteroatom doping. Then, typical LRGO based flexible electronic devices including sensors, supercapacitors, generators are summarized. Finally, the limitations of this technologies are put forward and their future development is prospected.

Key words laser optics; reduced graphene oxide; flexible electronic devices; film

OCIS codes 140.3450; 240.0310; 120.4610

1 引言

近年来, 二维材料如石墨烯、黑磷、二硫化钨等材料因独特的结构和优异的光电性质得到科研人员的广泛关注^[1-5]。特别是在 2004 年, 英国 Geim 等^[6]采用微机械剥离法制备出单原子层厚的石墨烯, 石墨烯就因其独特的性质, 如高的载流子迁移

率、透明度、机械强度、生物相容性等^[7-11], 在现代电子设备方面展现了极大的应用潜力。近十余年来, 科研工作者利用各种方法来提高石墨烯性能, 如 Tian 课题组提出优化层数、扭曲角和表面等离子体增强等创新技术, 成功制备出光电压比单层石墨烯提高 700% 的扭曲双层石墨烯, 进一步提升了石墨烯的光吸收, 有效地促进了石墨烯在光电领域的应

收稿日期: 2020-02-25; 修回日期: 2020-04-02; 录用日期: 2020-04-03

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104600)、国家自然科学基金(61935008, 61775078, 61905087, 61590930)、吉林省科技发展规划(20180101061JC)

* E-mail: yonglaizhang@jlu.edu.cn; ** E-mail: yanghan@jlu.edu.cn

用^[12],此外掺杂^[13]、光学结构^[14]等也被用来提高石墨烯器件性能。石墨烯可用于各种光电器件如空间光调制器、位置探测器、生物成像、光纤传感器、声波传感器、微流控器件等^[15-22]。基于石墨烯的电子器件具有能够在柔性衬底上制备的特点,这使石墨烯成为制备柔性电子器件最有优势的材料之一。尤其在薄膜柔性电子器件领域,石墨烯及其衍生物在驱动器、传感器、超级电容器等多种柔性电子器件领域被广泛应用^[23-28]。

制备石墨烯柔性电子器件的方法一般包括两个过程,石墨烯的制备和电子器件的制备。石墨烯的制备有很多方法,包括机械剥离法^[29-31]、外延生长法^[32]、化学气相沉积(CVD)法^[33]、还原氧化石墨烯法等。石墨烯器件的制备方法有很多,包括聚合物浇铸^[34]、三维(3D)打印^[35]、喷墨打印^[36]、原位刻蚀^[37]等等。这些方法一般都需要事先制备石墨烯或者还原氧化石墨烯等,比如聚合物浇铸是通过溶剂浇铸将刚性或柔性衬底上的石墨烯图案转移到聚合物膜表面上制备石墨烯器件;3D打印和喷墨打印则需要准备合适的还原氧化石墨烯“墨”,甚至需要添加金属溶剂来增强导电性从而调控器件的性能;原位刻蚀则需要利用CVD生长的方法,在Cu或Ni衬底上制备出石墨烯后再进行刻蚀制备需要的石墨烯器件。

光作为加工材料常用的手段,在光诱导聚合、光催化、光还原以及光学微纳制造等^[38-43]方面得到广泛应用,其中激光特别是飞秒激光具有辐照周期短、强度高,以及在加工材料时不会引起加工区域的过度热损伤的优点^[44],被广泛应用于加工金属、半导体、聚合物、超硬材料、二维材料等^[45-49],在制备仿生器件、微流控器件、发光器件等方面^[50-53]有重要应用。其中激光还被证明可以直接还原氧化石墨烯^[54],这意味着利用激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件具有独特的优势。

氧化石墨烯(GO)是利用化学手段对石墨进行氧化制备的^[55],GO含有的大量含氧官能团(OCGs),使其具有良好的亲水性从而能够以薄膜的形式均匀地沉积在多种衬底上,这对于电子技术的应用是必要的^[56-57]。但是,OCGs的存在破坏了石墨烯的结构和良好的导电性,限制了其在电子器件领域的应用^[58]。利用激光还原GO能够有效地去除OCGs使其恢复导电性,而且从宏观上看激光加工GO不会影响其均匀完整性,甚至可以进一步降低薄膜表面粗糙度,使其更加趋于平整^[59-60]。激

光加工GO还具有可以通过调控激光加工参数调控材料的结构和性能、可编程图案化、易于杂原子掺杂等优点,在制备石墨烯电子器件领域具有巨大优势。虽然利用激光还原的氧化石墨烯的电学性能和光学性能无法与机械剥离制备的单层石墨烯[载流子迁移率为 $10^4 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,不透明度为 $(2.3 \pm 0.1)\%$]相媲美,但是激光还原的氧化石墨烯可以实现机械剥离无法实现的批量化、大面积、大规模生产,还可以通过调控激光加工参数调控激光还原的氧化石墨烯的电阻率、导电率、透明度,对于实际应用而言具有重要价值。

本文概述了激光还原GO的基本原理和激光调控GO的性质如氧含量、导电性、图案化、结构化及杂原子掺杂等方面的研究进展,介绍了典型的由激光还原氧化石墨烯(LRGO)制备的薄膜柔性电子器件,包括传感器、超级电容器、发电机等,也提出了目前利用激光还原GO制备薄膜柔性电子器件的局限性,并对其未来发展进行了展望。

2 激光还原氧化石墨烯

GO是石墨烯最重要的衍生物之一,在石墨烯器件领域占据重要地位。GO因其带有丰富OCGs而呈现电绝缘性,热还原^[61-62]、化学还原^[63-64]等都能够使其恢复导电性,然而这些还原方法与石墨烯电子器件制造技术不兼容,尤其是在柔性电子器件领域^[65]。激光加工作为一种可以一步制备石墨烯电子器件的方法,可以直接还原GO^[66]。而且,激光是薄膜表面改性或微结构形成的重要研究工具^[67]。利用激光还原GO制备薄膜柔性电子器件,可以在还原GO的同时制备电子器件^[68]。此外,利用激光还原GO还具备易于通过调控还原条件调控材料的结构和性能、易于图案化、易于杂原子掺杂等优点,这使得激光成为制备石墨烯薄膜柔性电子器件的重要方法。这一部分综述了激光还原GO的基本原理和利用激光还原GO制备柔性电子器件的独特优势。

2.1 激光还原氧化石墨烯机理

图1为GO与LRGO的简化原子结构示意图,激光还原可以去除GO表面大部分的OCGs^[69]。根据Smirnov等^[70]报道的阈值参数,超过 3.2 eV ($\lambda < 390 \text{ nm}$)的光子能通过光化学过程引起脱氧反应,而小于该阈值的光子能量可以触发光热还原,因此根据GO吸收的光子能量,GO的光还原可分为光化学还原和光热还原两种,这主要取决于激光的波

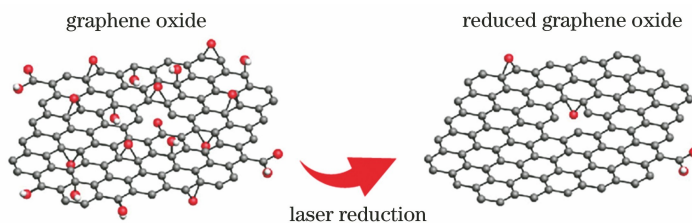


图1 氧化石墨烯和激光还原氧化石墨烯示意图。大、中、小球体分别代表氧原子、碳原子和氢原子^[69]

Fig. 1 Schematic diagram of graphene oxide and laser reduction of graphene oxide. The big, middle, and small spheres represent oxygen, carbon, and hydrogen atoms, respectively^[69]

长。2010年,波长为663 nm、最大输出功率为80 mW的连续波二极管激光器被应用到加工石英衬底上的GO薄膜,当聚焦激光束入射到多层GO膜上时,辐照区吸收了激光能量,能量迅速转化为局部热,急剧的加热使辐照区域的温度升高到空气中的500℃以上,导致GO局部还原并释放出CO₂或CO等气体^[71]。除了光热还原之外,光化学还原也被证明存在于激光还原GO的过程中。Zhang等^[72]利用具有超短脉冲的飞秒激光在GO薄膜上制备石墨烯微电路,激光处理过的区域由于GO的质量损失和碳原子重排导致薄膜凹陷。除此之外,半导体激光器^[73]、近红外激光器^[74]、Ti:蓝宝石振荡器^[69]、LightScribe CD/DVD光驱^[75]、脉冲KrF准分子激光器^[66]、三倍频调Q单模Nd:YAG激光器^[76]等各类激光器都被用于还原GO。

2.2 激光调控氧化石墨烯氧含量

GO带有大量OCGs,一方面使GO与水分子有较强的相互作用,以氢键的方式结合较多的水分子,更容易发生化学反应或者电离,另一方面丰富的OCGs为各种气体分子的吸附提供了足够的空间和活性位点^[77],这使得GO可用于多种电子器件如气体传感器、超级电容器等。然而OCGs的存在破坏了石墨烯原有的sp²芳香烃结构,使其导电性遭到破坏^[78]。因此,合理设计和调控GO含氧量,保持GO固有优点的同时提高导电性,有利于GO在各类电子器件领域的应用。

利用激光还原GO的优点之一就是能够通过调控激光加工条件调控GO的含氧量。例如2011年,Guo等^[79]通过调控激光双光束干涉(TBLI)的激光功率,可以在一定范围内调控GO的氧含量。他们利用X射线光电子能谱(XPS)的C1s谱对不同激光功率下制备的LRGP表面氧含量进行了表征。如图2(a)所示,284.6、286.6、288.5 eV处的三个峰值分别对应C-C、C-O、C=O,而且原始GO中的氧原子含量高达46.5%,未与氧结合的碳含量仅为

32%;还原后,如用0.15 W激光还原得到的LRGO所含的C-C占比增加到68%,C-O占比减少到23%,表明LRGO氧含量降低。激光功率的增加会导致GO薄膜的进一步还原,图2(b)展示了LRGO样品的C-C、C-O和C=O含量与采用的激光功率的关系,可以看到随着激光功率的增加,C-C占比显著增加,而C-O和C=O占比下降,这说明随着激光功率的增加,GO氧含量降低。利用激光调控GO氧含量具有操作简单可控的优点,如Silipigni等^[80]通过控制激光能量密度和加工环境(真空/空气)来控制GO的氧含量。

2.3 激光调控氧化石墨烯导电性

在2.2节已经讨论了通过调控激光功率调控GO氧含量,而GO氧含量对应着结构的变化,进而影响着LRGO的导电性。激光加工能够去除大部分OCGs,从而使sp²碳恢复,导电性提高^[65]。如图2(c)所示,Guo等^[79]通过测试不同激光加工功率条件下制备的LRGO的I-V曲线,研究不同激光加工功率对LRGO导电性的影响。此外,Strong等^[81]通过调控激光灰度和激光辐照处理次数,可以精确地将LRGO的导电率提高5个数量级以上。最近,Wan等^[82]通过调控飞秒激光的功率和扫描速度,实现了有效地调谐激光还原GO过程中两个共存的子过程,即从sp³碳到sp²碳的直接转化和OCGs的去除,并给出了激光能量密度对LRGO电导率的影响。总之,利用激光还原GO可以有效地调控制备的LRGO的导电性,为其在电子器件领域的应用奠定了基础。

2.4 激光图案化还原氧化石墨烯

电子器件的发展不断走向小型化、集成化,这意味着制备石墨烯薄膜电子器件的技术除了要能够调控RGO的导电性之外,还需要有更高的分辨率。激光加工具有可编程图案化且不需要掩模板的优点,对于提高石墨烯薄膜电子器件的分辨率有重要意义。Guo等^[83]利用中心波长为800 nm、脉冲宽度为120 fs、重复频率为80 MHz的飞秒激光振荡

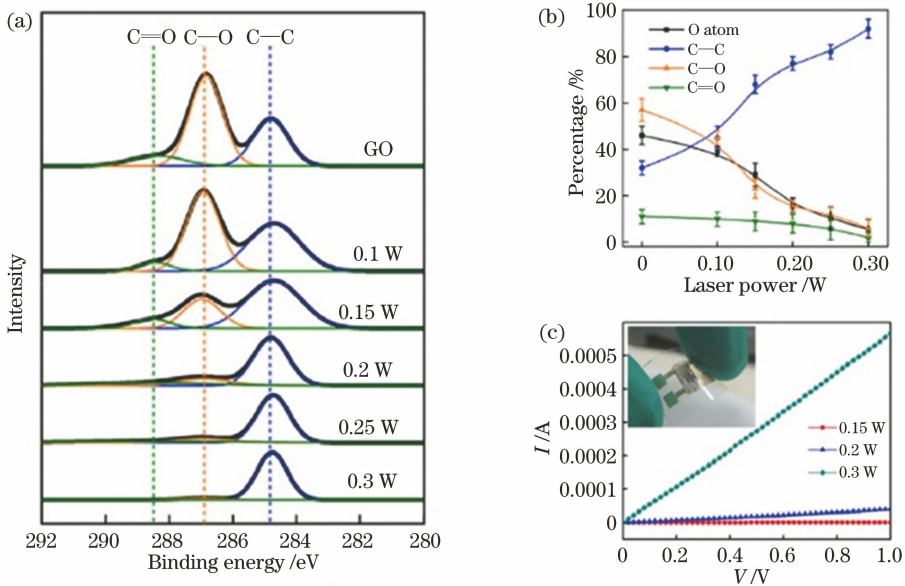


图2 激光调控氧化石墨烯氧含量及导电性。(a) GO 和不同激光功率的 TBLI 制备的 LRGO 的 C_{1s} XPS 光谱;(b) LRGO 薄膜的 C-C、C-O、C=O 和 O 原子百分比与激光功率的关系;(c) TBLI 的激光功率为 0.15、0.2、0.3 W 时制备的 LRGO 的 I-V 曲线^[79]

Fig. 2 Oxygen content and conductivity of graphene oxide are controlled by laser. (a) C_{1s} XPS spectra of GO and LRGO prepared by TBLI at different laser power; (b) relationship between C-C, C-O, C=O and O atom percentage and laser power; (c) I-V curve of LRGO prepared by TBLI at 0.15, 0.2, 0.3 W laser power^[79]

器,用高数值孔径(1.35)的 100 倍油镜对 GO 膜进行聚焦,飞秒激光根据计算机预编程设计的图案直接对 GO 薄膜还原,制备了高分辨率的 LRGO 微电路[图 3(a)~(c)]及各种复杂的 LRGO 微观图案如吉林大学校徽、单词甚至电极阵列等[图 3(d)~(i)]。Rodriguez 等^[84]利用传统的激光雕刻机,以低于激光光斑尺寸的精度逐点还原 GO 重叠形成线,制备出高导电的纳米尺寸的 LRGO 电路,其空间分辨率仅为激光光斑尺寸的 1/10。此外,由于激光具有可三维制造的优点^[85],Liu 等^[60]利用飞秒激光直写技术对 GO 进行三维还原和图形化解决了三维电子器件互连应用问题。由此可见,激光还原氧化石墨烯具备可编程图案化且分辨率高的优点,可用于微电子中精密电路的开发。

2.5 石墨烯微纳结构化

激光加工材料可在其表面引入微纳结构使表面性质发生改变^[86],同样地,在 GO 薄膜表面引入周期性的微纳结构,也可以赋予 LRGO 不同的特性,如超疏水性^[87],独特的光学特性如透射衍射、结构色等^[88],结合激光还原 GO 可恢复其导电性的特点,具备微纳结构的 LRGO 薄膜在仿生电子学领域具有独特的发展优势。Zhang 等利用 TBLI 处理 GO 薄膜,光路如图 4(a)所示,采用发射波长为

355 nm、频率为 10 Hz、脉冲宽度为 10 ns 的三倍频调 Q 单模 Nd:YAG 激光器进行加工,355 nm 激光束被分光器分成两个等强度光束,这些光束被引到 GO 薄膜上进行干涉。当 GO 薄膜暴露于干涉的激光束中时,由于激光诱导的烧蚀和还原效应,激光高强度区域的 GO 被烧蚀,而低强度区的 GO 保存下来。经过双光束激光干涉处理后的 LRGO 薄膜呈现连续均匀的一维/二维光栅状结构[图 4(b)、(c)]。而且当 405 nm 的激发光照射在处理后的 LRGO 薄膜上时,在接收屏上可以清楚地观察到均匀的透射衍射点[图 4(d)、(e)],这表明 TBLI 处理的 LRGO 薄膜具有均匀的光栅结构。当一束白光照射到 TBLI 处理过的 LRGO 薄膜上时,可以观察到明亮的结构色,如图 4(f)所示^[76]。激光除了可以移除 GO 薄膜表面的 OCGs 之外,还可以在薄膜表面引入微纳结构,使其具有独特的光学性质,在仿生电子学领域有巨大发展潜力。

2.6 石墨烯杂原子掺杂

石墨烯一面世就因其超高载流子迁移率在集成电子学领域吸引了巨大的注意力,然而,要实现像场效应晶体管(FET)这样的基础电子器件,需要通过栅电极来控制甚至关闭导电性^[89],这使石墨烯这种零带隙半导体材料在集成电子学领域的应用面临巨

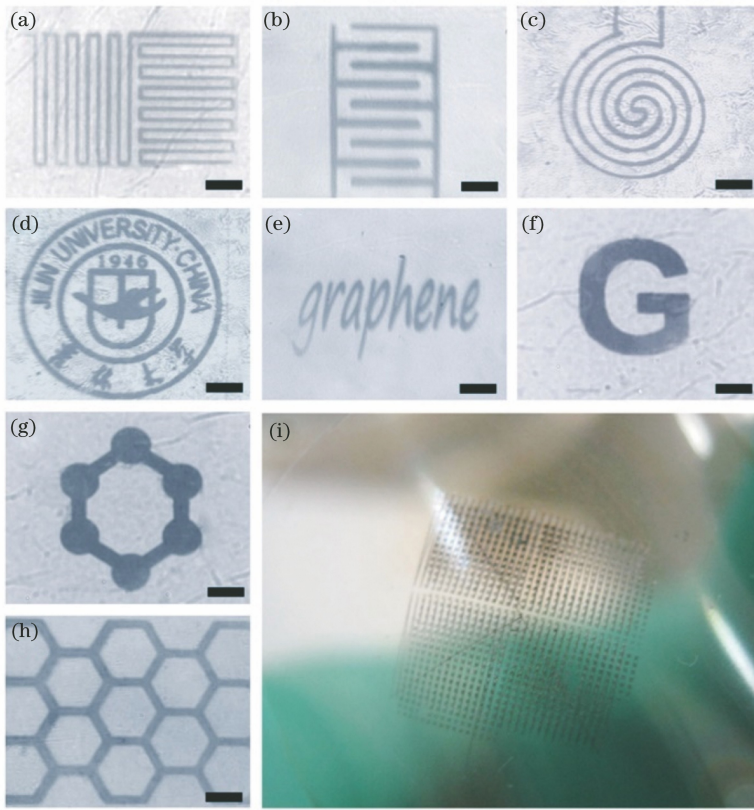


图3 激光微图案化还原氧化石墨烯。(a)弓形微电路;(b)梳状电极;(c)渐开线微电路;(d)吉林大学校徽;(e)单词“石墨烯”;(f)字母“G”;(g)苯环的分子结构;(h)六边形网格,比例尺为 $10\ \mu\text{m}$;(i) LRGO 电极阵列的实物照片^[83]

Fig. 3 Laser microstructuring reduction of graphene oxide. (a) Arcuate microcircuit; (b) comb electrode; (c) involute microcircuit; (d) school emblem of Jilin University; (e) word of “graphene”; (f) letter “G”; (g) molecular structure of benzene ring; (h) hexagonal grid, scale is $10\ \mu\text{m}$; (i) photo of LRGO electrode array^[83]

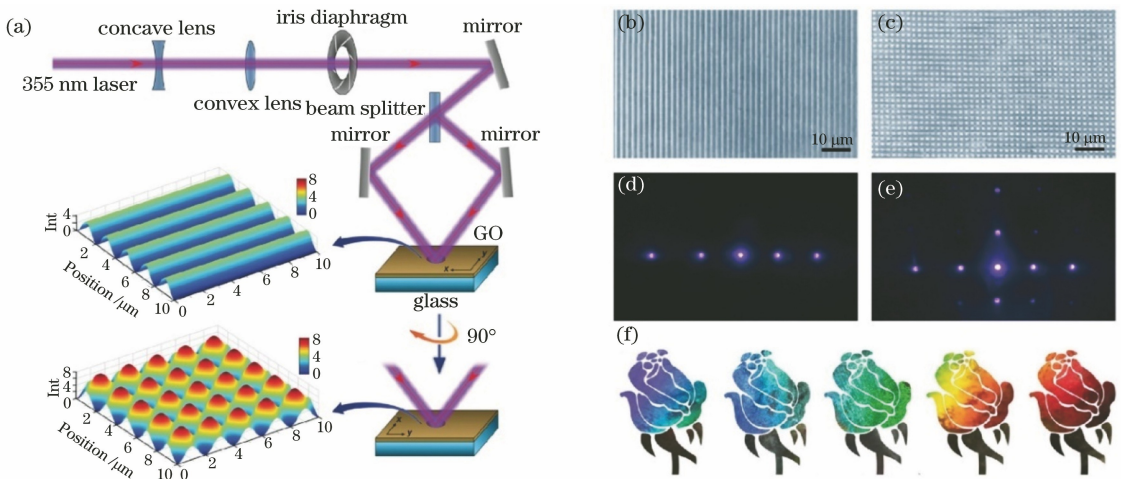


图4 激光用于石墨烯微结构化。(a)激光双光束干涉技术用于制备具备微纳结构的石墨烯薄膜的示意图;(b)具有一维光栅状结构和(c)具有二维光栅状结构的石墨烯薄膜的光学显微镜照片;(d)(e) 405nm的激光照射衍射斑在具有一维和二维光栅状结构的 LRGO 薄膜上;(f)具有微纳结构的石墨烯薄膜的结构色^[76]

Fig. 4 Laser enabled micro/nanostructure of graphene. (a) Schematic diagram of graphene film with micro/nanostructure prepared by TBLI; (b) optical microscope pictures of graphene film with one-dimensional grating structure and (c) two-dimensional grating structure; (d) (e) diffraction spots of 405 nm laser on the LRGO film with one-dimensional and two-dimensional grating structure; (f) structural color of graphene film with micro/nano structure^[76]

大的困难。石墨烯的杂原子掺杂已被证明是调整其电子结构和电化学性能的有效途径,激光作为制备石墨烯电子器件的重要方法之一也被发现可用于杂原子掺杂。Guo 等^[83]在 NH_3 氛围中利用飞秒激光还原 GO 的同时将 N 原子掺杂到 LRGO 中,其 XPS 结果发现未检测到 N 元素的 GO 经过飞秒激光还原后被成功掺杂,如图 5(a)所示。根据 XPS N1s 谱[图 5(b)]可以判断掺杂的 N 原子类型为吡啶-N、吡咯-N 和石墨-N,分别对应 398.2、399.7、401.7 eV 处的三个峰。图 5(c)显示了 N 掺

杂的 LRGO(NLRGO)的结构示意图以及根据第一性原理计算出的不同类型的 N 的形成能,可以看到,石墨-N 的形成能远低于吡啶-N 和吡咯-N。然而,NLRGO 样品中超过一半的 N 原子以吡咯-N 的形式掺杂,如图 5(d)所示,而且随着激光功率增加,以石墨-N 的形式掺杂的 N 原子比例增加。利用激光进行杂原子掺杂可以在还原 GO 的同时进行掺杂,而且可以通过调控激光功率调控掺杂键类型,有利于调整 LRGO 的电子结构和电化学性能。

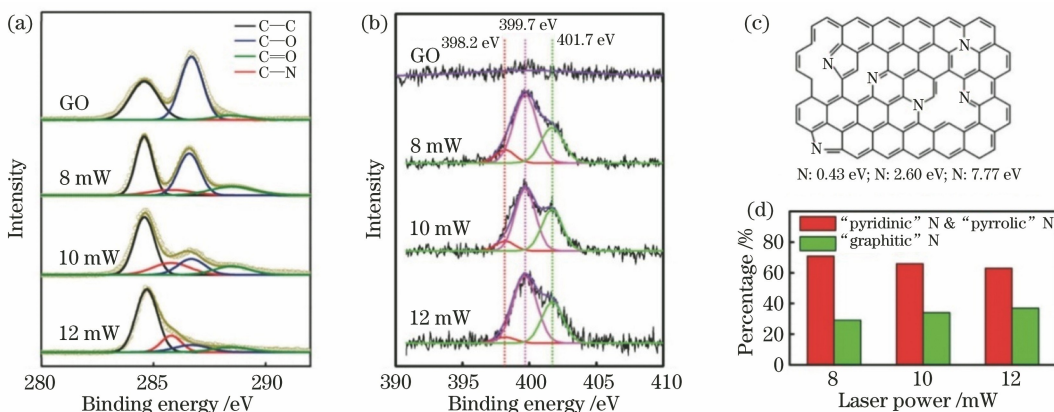


图 5 N 掺杂的 LRGO。(a) GO 和不同激光功率下制备的 NLRGO 的 C1s XPS 谱;(b) GO 和不同激光功率下制备的 NLRGO 的 N1s 谱;(c) N 掺杂石墨烯的示意图和由第一性原理计算的相应形成能;(d) (c)吡啶-N/吡咯-N 和石墨-N 的百分比与激光功率的关系^[83]

Fig. 5 N-doped LRGO. (a) C1s XPS spectra of GO and NLRGO prepared at different laser power; (b)(c) N1s spectra of GO and NLRGO prepared at different laser powers; (c) schematic diagram of N-doped graphene and corresponding formation energy calculated from the first principle; (d) relationship between the percentages of pyridine-N/ pyrrole-N and graphite-N and laser power^[83]

3 典型柔性电子器件

如前所述,激光还原 GO 制备柔性电子器件具备其他加工方式所不具有的优点:1)利用激光还原 GO 易于通过调控还原条件调控材料的结构和性能,诸如氧含量和导电性等;2)激光还原 GO 制备薄膜柔性电子器件具有无掩模、可编程图案化和高分辨率的优点;3)激光还原 GO 薄膜可引入微纳结构,从而引入独特的光学特性;4)激光还原 GO 薄膜易于杂原子掺杂。上述优点使得激光还原 GO 制备薄膜柔性电子器件在传感器、超级电容器、发电机等方面得到快速发展,这一部分综述了近年来利用激光还原 GO 制备薄膜柔性电子器件的进展。

3.1 气体传感器

在 2.2 部分提到氧化石墨烯带有丰富的 OCGs,为各种气体分子的吸附提供了足够的空间

和活性位点,通过合理调控激光还原 GO 的程度,可以在其在保持 GO 的固有优点的同时恢复导电性,广泛地应用于气体传感器领域。比如 You 等^[90]用激光直写技术在旋涂着氧化铟锡(In_2O_3)和 GO 复合膜的柔性聚酰亚胺衬底上制备 $2 \times 4 \text{NO}_2$ 传感器阵列,如图 6(a)、(b)所示。利用激光直写技术光还原 GO 不仅能移除 OCGs 导致具备多孔结构的 LRGO 形成,同时还可以对 GO 进行无掩模可编程的图案化,从而使传感器阵列在任何衬底上集成。该传感器作用机理简述如下: $\text{In}_2\text{O}_3 @ \text{LRGO}$ 薄膜吸附氧并电离成 O_2^- 、 O^- 、或 O^{2-} ,当它暴露在 NO_2 气体中时, NO_2 可以从 $\text{In}_2\text{O}_3 @ \text{LRGO}$ 膜中吸引电子,导致 $\text{In}_2\text{O}_3 @ \text{LRGO}$ 薄膜的电阻增大。该 NO_2 传感器在室温下表现出 NO_2 线性传感特性、良好的响应和恢复特性[图 6(c)~(d)]。此外,Guo 等^[91]利用双光束激光干涉还原和结构化 GO 薄膜制备了石墨烯 NO_2 传感器,纳米结构的存在增加了

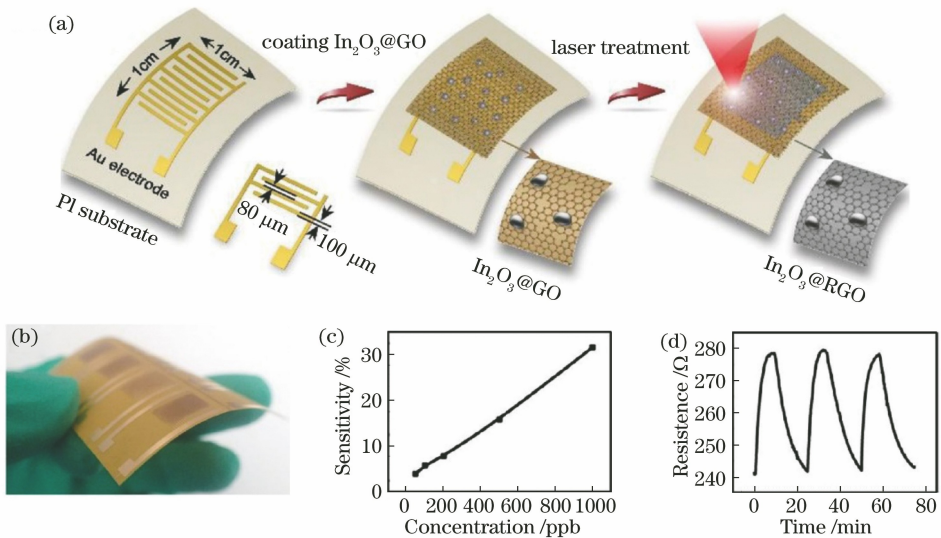


图 6 激光制备柔性气体传感器。(a)基于 $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{LRGO}$ 的柔性 NO_2 传感器的制作示意图;(b)激光处理 2×4 NO_2 传感器阵列的实物照片;(c)(d) NO_2 传感器阵列的传感性能^[90]

Fig. 6 Flexible gas sensor fabricated by laser. (a) Fabrication diagram of flexible NO_2 sensor based on $\text{In}_2\text{O}_3@ \text{LRGO}$ film; (b) photo of 2×4 NO_2 sensor array processed by laser; (c)(d) sensing performance of NO_2 sensor array^[90]

NO_2 传感器的比表面积,从而显著提高了器件对 NO_2 的灵敏度。激光还原 GO 制备柔性气体传感器的过程不需要化学试剂,器件可以直接无掩模可编程的图案化还原并制备,并且可以通过引入微纳结构等方式提高器件传感性能,也可以与任意衬底集成,有利于柔性气体传感器的发展。

3.2 压力传感器

2013年,Smith等^[92]证明了纳米机电膜结构中石墨烯的压阻效应,从此打开了利用石墨烯制备压力传感器的大门。2015年Tian等^[93]使用激光光雕还原GO的方法制备了具有泡沫状结构的激光光雕石墨烯(LSG)压力传感器,如图7(a)所示。LSG

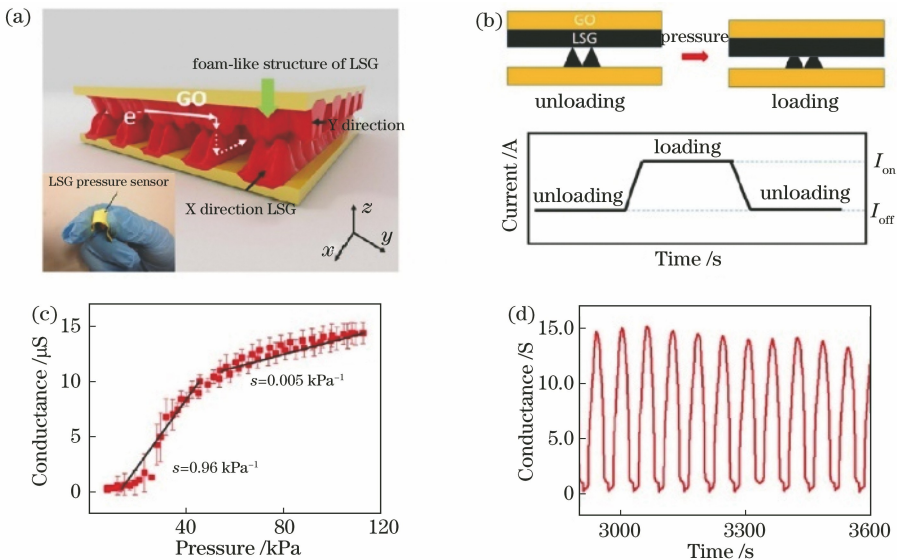


图 7 激光制备石墨烯压力传感器。(a)石墨烯压力传感器工作示意图;(b)石墨烯压力传感器的传感机理;(c) LSG 的电导与压力的关系[在低压(0~50 kPa)下,灵敏度为 0.96 kPa^{-1} ,在高压(50~113 kPa)下,灵敏度为 0.005 kPa^{-1}];(d)稳定性测试^[93]

Fig. 7 Graphene-based pressure sensor fabricated by laser. (a) Schematic diagram of graphene-based pressure sensor; (b) sensing mechanism of graphene-based pressure sensor; (c) relationship between conductivity and pressure of graphene-based pressure sensor [sensitivity is 0.96 kPa^{-1} at low pressure (0-50 kPa), and 0.005 kPa^{-1} at high pressure (50-113 kPa)]; (d) stability test of graphene-based pressure sensor^[93]

压力传感器是基于两片 LSG 薄膜之间的电阻变化而设计的,其传感机理可以用两片相互垂直的 LSG 薄膜之间、由外力引起的相关接触来解释。在器件上施加外力导致的压缩变形可以增强两 LSG 薄膜之间的接触,减小 LSG 的层间距离,使更多的导电通路通过横杆结构,此时若施加固定的电压偏置则会产生一增加的电流;当撤去外力时,两 LSG 薄膜都恢复到初始形状,接触面积减小,电流也随之减小,如图 7(b)所示。激光光雕还原 GO 制备的 LSG 具有层间距大和独特的 V 形结构,这有利于实现由于接触面积的巨大变化而产生的超灵敏压力传感,这个压力传感器在较宽的压力范围内(0~50 kPa)的灵敏度可达到 0.96 kPa^{-1} ,并保持良好的稳定性,如图 7(c)、(d)所示。Jin 等^[94]采用类似的方法,激光光雕还原 GO 制备石墨烯真空压力传感器,受叠层石墨烯多层膜间范德瓦耳斯力的影响,随着真空度的降低,相邻石墨烯层间的空隙空间减小,导致薄膜电阻减小,即传感器的电阻随真空度的下降而下降。此石墨烯真空压力传感器具有高灵敏度和快速响应时间,在真空测量领域具有广阔的应用前景。此外,Zhu 等^[95]使用波长 650 nm 的激光雕刻机还原制备在聚二甲基硅氧烷(PDMS)上的 GO 薄膜,通过调控还原形状制备不对称双层结构并组装成压力传感器,他们制备的压力传感器具有高灵敏度、快速响应时间、高循环稳定性、柔性等诸多优点。综上所述,基于此结构制备的压力传感器具有良好的性能,而且激光还原 GO 可以方便地对其结构进行合理的设计,在压力传感、健康监测甚至人机交互等领域有着巨大的应用潜力。

3.3 应变传感器

除了压力传感器,激光还原 GO 还可以制备应变传感器。Tian 等^[96]利用 LightScribe DVD 光驱还原 GO 薄膜制备柔性应变传感器,并通过制备石墨烯微带来增强器件性能,以适用于低应变应用。2018 年,Qiao 等^[97]也使用激光雕刻还原并图案化 GO 薄膜,而且他们提出可以在水的辅助下去除未还原的 GO,制备全石墨烯应变传感器(TGASSs)。他们对 TGASSs 施加不同方向的应变来探究其工作机理,并通过建立物理模型证实,平行或垂直于激光加工方向的裂纹会影响 TGASSs 拉伸过程中电阻的变化,从而使其性能产生差异。如图 8 所示,与普通的未移除 GO 的应变传感器相比,TGASSs 的机电性能有了很大提升。因为 TGASSs 可以将应力完全施加于石墨烯上,它的相对电阻变化与应变

的比值(GF)比未移除 GO 的应变传感器的更大[图 8(a)、(b)],灵敏度也更好[图 8(c)],而且在 0.1、0.25、0.5、1.25 Hz 的频率下,以 2% 的应变拉伸释放时 TGASSs 的相对电阻变化几乎保持不变,如图 8(d)所示。上述两个工作都是利用单一的激光技术还原 GO 制备应变传感器,在制备可拉伸三维结构器件方面仍然存在局限性,Jia 等^[98]提出预应变-激光还原方法,结合皱褶结构在提高传感器柔性方面的优势以及激光能够有效还原 GO 的优点,在可皱褶的 GO 薄膜中引入可调谐的、可拉伸的三维 LRGO 凸起结构,即通过预应变力诱导三维结构的形成,然后用激光还原叠层 GO 薄膜。这样制备的 3D-LRGO 薄膜可以制作不同类型的传感器件,包括弯曲、压力和拉伸响应的传感器等,且都能够保持较高的响应和灵敏度。由此可见,激光还原 GO 制备应变传感器解决了由石墨烯生长和图案化困难引起的应用阻碍,有望在生物传感、医疗传感、电子皮肤等诸多领域得到广泛应用。

3.4 超级电容器

激光还原氧化石墨烯除了可以制备传感器件,也可以制备超级电容器(ECs)这类储能器件。2011 年,Gao 等^[99]首先利用激光直写技术还原 GO 制备出全碳的平面及三明治结构的 LRGO-GO-LRGO 超级电容器,提出 GO 薄膜中结合的大量水分子使得它既可以做电解质又可以做电极分离器。El-Kady 等^[100]使用 LightScribe CD/DVD 光驱在 GO 薄膜上直接制造高分辨率的石墨烯微超级电容器,并可通过在柔性衬底上构建器件使其用于柔性电子器件和集成芯片。之后他们利用相同的方法将 GO 薄膜还原成 LSG,制备的 LSG 片具有机械强度高、导电率高(1738 S/m)和比表面积大($1520 \text{ m}^2/\text{g}$)的特点,这些特点使其具有制备高性能 ECs 的优势,比如说 LSG 的大比表面积能够产生相当大的电荷存储容量;开放的 LSG 网络有助于电解质进入电极表面;LSG 还具有优良的导电性,可以直接用作 EC 电极等。他们制备了由两个相同的 LSG 电极、离子多孔分离器和电解液构成的对称的 EC,如图 9(a)所示。采用聚乙烯醇(PVA)- H_3PO_4 聚合物凝胶电解质代替了液体电解质,它也起到了分离的作用,制备的 LSG 电化学电容器(LSG-ECs)如图 9(b)所示。凝胶电解质 LSG-EC 与液体电解质 LSG-EC 在不同电流密度下具有相似的电容值,如图 9(c)所示。此超级电容器表现出超高的能量密度值、高功率密度、良好的循环稳定性,以及在各种变

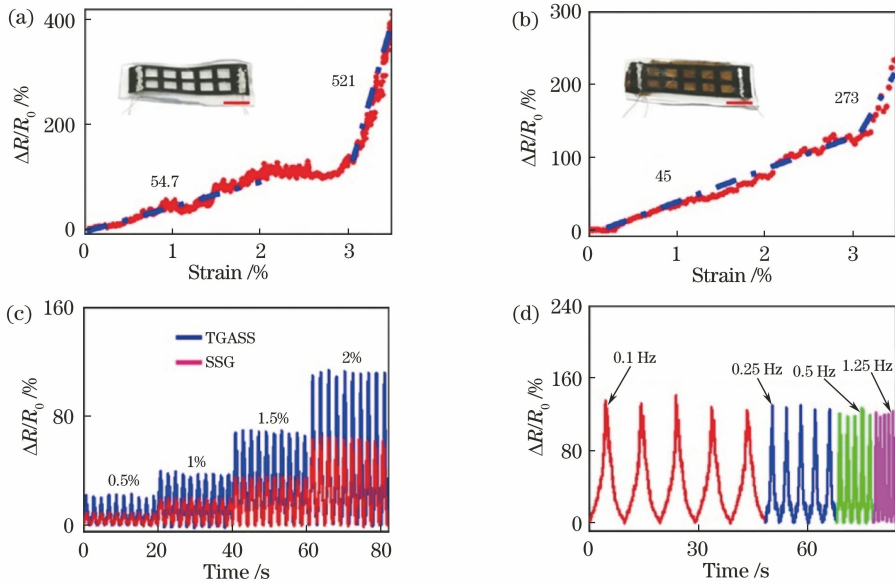


图 8 TGASSs 和 SSGs 的机电性能对比。(a) TGASSs 相对电阻随拉伸应变的变化；(b) SSGs 相对电阻随拉伸应变的变化(插图显示 TGASSs 和 SSGs 之间差异的实物照片,两幅图中的比例尺均为 1 cm)；(c) 在 0.5 Hz 频率时不同循环应变下 TGASSs 和 SSGs 的相对电阻变化比较；(d) 在 0.1、0.25、0.5 和 1.25 Hz 频率下,以 2% 的应变循环拉伸释放时 TGASS 的相对电阻变化^[97]

Fig. 8 Comparison of mechanical and electrical properties of TGASSs and SSGs. (a) Change of relative resistance of TGASSs with tensile strain; (b) change of relative resistance of SSGs with tensile strain (inset picture showing the difference between TGASSs and SSGs, with the scale of 1cm in both pictures); (c) change of relative resistance of TGASSs and SSGs under different cyclic strains at 0.5 Hz; (d) at 0.1, 0.25, 0.5, and 1.25 Hz, the change of relative resistance of TGASSs under cyclic tension release with 2%^[97]

曲角度下都能保持优异的电化学特性[图 9(d)]等优点^[75]。除此之外,Fu 等^[101]利用纳秒激光全息技术实现了 GO 薄膜的光还原和微纳结构化,在不使用任何化学物质或掩模的情况下,形成具有包括微尺度光栅和层状纳米多孔结构的多层微纳结构 LRGO 薄膜,将其作为超级电容器电极能够有效地增强离子传输能力,提高超级电容器的性能。激光还原 GO 制备超级电容器电极,除无掩模可编程的图案化、可制备柔性器件等优点外,LRGO 电极还引入了可设计的多孔结构,能够促进离子传输,有利于增强储能器件的性能。

3.5 发电机

在能源转换领域,激光还原 GO 制备发电机也得到了快速发展。Yang 等^[102]利用激光直写技术在 GO 薄膜上制备了 LRGO 叉指电极和预先设计的集成电路,并利用更高功率的激光对其裁剪,接着采用湿式电退火极化工艺构建了阴阳极间 GO 膜中含氧基团的梯度分布,构造了具有特殊结构的可滚动、可拉伸、甚至多维变换等多种功能的串联石墨烯湿度发电机(GHEGs),将水分子扩散的化学势能转换为电能。他们采用接触式极化法构建 GO 膜中含

氧基团的梯度分布,即用一对金电极物理接触 LRGO 叉指电极,如图 10(a)所示。当相对湿度(RH)周期性地从 15%变化到 95%时,GHEGs 可周期性地产生峰值约 0.18 V 的开路电压(V_{oc})和约 1.1 μA 的短路电流(I_{sc}),如图 10(b)、(c)所示。而且他们制备的 GHEGs 具有实际应用价值,在大气湿度变化的情况下,GHEGs 产生的电压很容易达到 1.5 V,可以为各种商用电子元件供电。此外,为了避免湿式电退火工艺需要的复杂的制备步骤(如在受控湿度和电流强度下对金电极之间的 GO 膜施加电压)以及减少外部金属电极的依赖,Cheng 等^[103]利用激光直写技术原位还原 GO 并图案化制备 LRGO 微电极阵列,这里他们采用在高 $R_{RH} \approx 100\%$ 的容器中给 LRGO 电极施加恒定偏压(5 V)的方法制备具有氧含量梯度的 LRGO/GO/LRGO 结构的柔性 GO 薄膜,可用于输出响应湿度变化的电信号。激光还原 GO 制备发电机克服了现有的设备严重依赖于外部金属电极的困难,而且 LRGO 电极使其具有良好的柔性,有利于集成和便携,促进了发电机在仿生或智能电子等领域的应用。

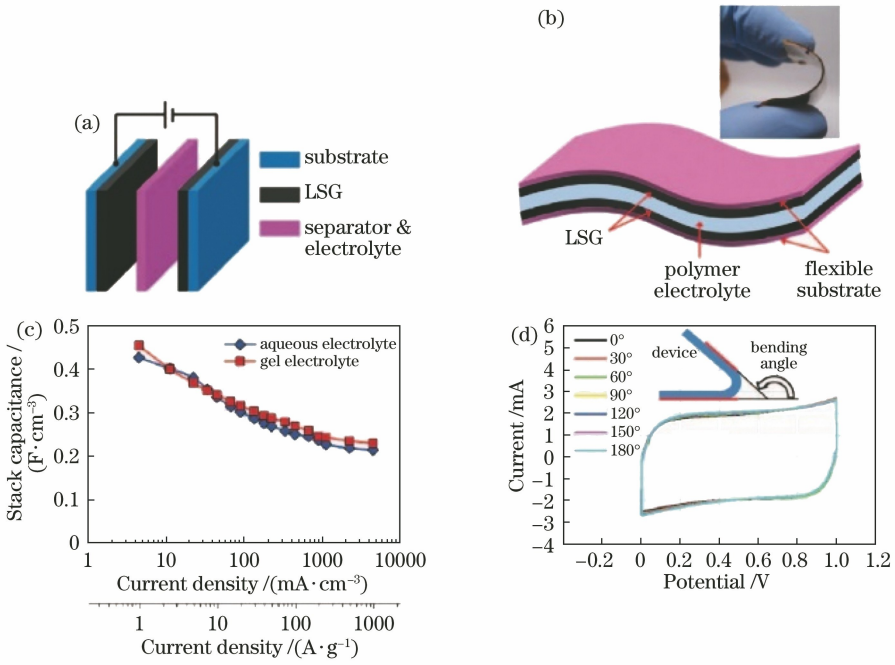


图 9 激光制备石墨烯超级电容器。(a) 超级电容器结构示意图；(b) 全固态 LSG-EC 的原理图展示了凝胶电解质既可以作为电解质又可以作为分离器(插图显示超级电容器柔性的实物照片)；(c) 凝胶电解质 LSG-EC 与液体电解质 LSG-EC 性能的比较；(d) 器件弯曲角度与其性能的关系^[75]

Fig. 9 Graphene-based supercapacitor fabricated by laser. (a) Structure schematic diagram of supercapacitor; (b) principle diagram of all solid state LSG-EC shows that the gel electrolyte can be used as electrolyte and can be used as a separator (inset photographs of the flexibility of supercapacitor); (c) comparison of properties of gel electrolyte and aqueous electrolyte LSG-EC; (d) relationship between the bending angle of the device and its performance^[75]

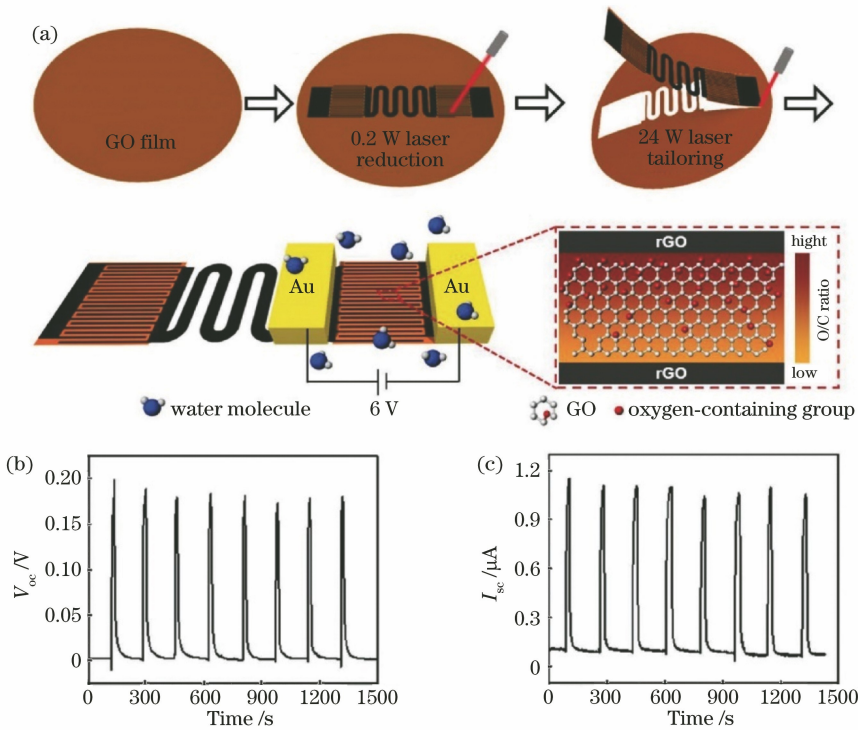


图 10 激光制备石墨烯发电机。(a) GHEG 制备示意图；(b) 相对湿度($\Delta R_{RH} = 80\%$)周期性变化时 GHEG 的 V_{oc} 和 I_{sc} ^[102]
 Fig. 10 Graphene-based GHEG fabricated by laser. (a) Schematic diagram of GHEG preparation; (b) V_{oc} and I_{sc} of GHEG under periodic relative humidity change ($\Delta R_{RH} = 80\%$)^[102]

4 结束语

石墨烯因其独特的性质,如高的载流子迁移率、导电性、柔性、透明度、机械强度、生物兼容性等,在现代电子设备方面展现了极大的应用潜力。而且,基于石墨烯的电子器件不依靠硅基半导体技术,甚至具有能够在任何柔性衬底上制备的特点,这使得石墨烯成为制备柔性电子器件最有优势的材料之一。而GO作为石墨烯最重要的衍生物之一,在制备石墨烯薄膜柔性电子器件领域发挥着重要的作用。GO可以在水中进行再分散,并可用于制备能与任意衬底集成的石墨烯薄膜。为了使GO恢复导电性,可以采取各种还原手段,其中激光加工GO一方面可以移除其中的OCGs,使得制备的LRGO导电性恢复,另一方面可以直接无掩模可编程的图案化制备各种电子器件,成为制备薄膜柔性电子器件的重要手段之一。

结合前文,激光还原GO制备薄膜柔性电子器件具有以下优点:1)利用激光还原GO易于通过调控还原条件调控材料的结构和性能,诸如氧含量和导电性等;2)激光还原GO制备薄膜柔性电子器件具有可无掩模可编程的图案化和高分辨率的优点;3)激光还原GO薄膜可引入微纳结构,使其在仿生电子学领域具备重要应用基础;4)激光还原GO薄膜易于杂原子掺杂。正是因为这些原因,基于LRGO的薄膜柔性电子器件在很多方面得到应用,如利用激光直写技术制备柔性气体传感器、发电机等,利用激光划刻还原GO的方法制备具有泡沫状结构的LSG压力传感器、应力传感器、超级电容器等,这说明激光还原GO制备薄膜柔性电子器件将在仿生电子学、生物医学、能源收集甚至智能设备等领域有巨大的应用前景。尽管激光还原GO制备薄膜柔性电子器件具备以上优点,也取得了显著的进展,但依然存在局限性,比如激光还原GO虽然可以去除GO片上的大部分OCGs,但这一过程可能会给制备的LRGO带来额外的缺陷,这使其在开发需要高载流子迁移率的电子器件方面受到限制,如果解决了这一问题,激光还原GO制备薄膜柔性电子器件的应用将进一步拓展,在集成电子学领域占据重要地位。

参 考 文 献

[1] Xin W, Li X K, He X L, et al. Black-phosphorus-based orientation-induced diodes [J]. *Advanced*

Materials, 2018, 30(2): 1704653.

- [2] Xin W, Jiang H B, Sun T Q, et al. Optical anisotropy of black phosphorus by total internal reflection[J]. *Nano Materials Science*, 2019, 1(4): 304-309.
- [3] Xin W, Jiang H B, Li X K, et al. Photoinduced orientation-dependent interlayer carrier transportation in cross-stacked black phosphorus van der waals junctions [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(20): 1800964.
- [4] Yu X H, Du K X, Yang P Z. Preparation of low-dimensional black phosphorus and its application in solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(14): 140001.
余夏辉, 杜凯翔, 杨培志. 低维黑磷制备及其在太阳电池中的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(14): 140001.
- [5] Chen J H, Tan J, Wu G X, et al. Tunable and enhanced light emission in hybrid WS₂-optical-fiber-nanowire structures [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 1-8.
- [6] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [7] Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [8] Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 491-495.
- [9] Wang F, Zhang Y, Tian C, et al. Gate-variable optical transitions in graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5873): 206-209.
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [11] Gusynin V P, Sharapov S G, Carbotte J P. Unusual microwave response of Dirac quasiparticles in graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(25): 256802.
- [12] Xin W, Chen X D, Liu Z B, et al. Photovoltage enhancement in twisted-bilayer graphene using surface plasmon resonance [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(11): 1703-1710.
- [13] Zhang X Y, Sun S H, Sun X J, et al. Plasma-induced, nitrogen-doped graphene-based aerogels for high-performance supercapacitors [J]. *Light: Science & Applications*, 2016, 5(10): e16130.
- [14] Li Z W, Lu H, Li Y W, et al. Near-infrared light

- absorption enhancement in graphene induced by the tamm state in optical thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(1): 0131001.
- 黎志文, 陆华, 李扬武, 等. 光学薄膜塔姆态诱导石墨烯近红外光吸收增强 [J]. *光学学报*, 2019, 39(1): 0131001.
- [15] Cao Z X, Yao B C, Qin C Y, et al. Biochemical sensing in graphene-enhanced microfiber resonators with individual molecule sensitivity and selectivity [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, (1): 1-10.
- [16] Li C, Lu X Q, Yu C B, et al. Fiber-optic acoustic sensor based on multi-layered graphene material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328017.
- 李晨, 陆雪琪, 庾财斌, 等. 基于多层石墨烯材料的光纤声波传感器 [J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328017.
- [17] 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(1): 016602.
- [18] 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.
- [19] Zeng B B, Huang Z Q, Singh A, et al. Hybrid graphene metasurfaces for high-speed mid-infrared light modulation and single-pixel imaging [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(1): 1-8.
- [20] Wang W H, Du R X, Guo X T, et al. Interfacial amplification for graphene-based position-sensitive detectors [J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6(10): e17113.
- [21] Qu D, Zheng M, Li J, et al. Tailoring color emissions from N-doped graphene quantum dots for bioimaging applications [J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(12): e364.
- [22] 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.
- [23] Han D D, Zhang Y L, Liu Y, et al. Bioinspired graphene actuators prepared by unilateral UV irradiation of graphene oxide papers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(28): 4548-4557.
- [24] Wu J F, Wang H T, Su Z W, et al. Highly flexible and sensitive wearable E-skin based on graphite nanoplatelet and polyurethane nanocomposite films in mass industry production available [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38745-38754.
- [25] Zhang Y L, Liu Y Q, Han D D, et al. Actuators: quantum-confined-superfluidics-enabled moisture actuation based on unilaterally structured graphene oxide papers [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(32): 1970231.
- [26] Han D D, Zhang Y L, Ma J N, et al. Sunlight-reduced graphene oxides as sensitive moisture sensors for smart device design [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(8): 1700045.
- [27] Wang Z A, Wang H T, Hao Z, et al. Tailoring highly flexible hybrid supercapacitors developed by graphite nanoplatelets-based film: toward integrated wearable energy platform building blocks [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(10): 5336-5346.
- [28] Zhang Y L, Ma J N, Liu S, et al. A "Yin"- "Yang" complementarity strategy for design and fabrication of dual-responsive bimorph actuators [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104302.
- [29] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.
- [30] Smith R J, King P J, Lotya M, et al. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(34): 3944-3948.
- [31] Coleman J N, Al E. ChemInform abstract: two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. *ChemInform*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [32] Penuelas J, Ouerghi A, Lucot D, et al. Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(3): 033408.
- [33] Somani P R, Somani S P, Umeno M. Planer nanographenes from camphor by CVD [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 430(1/2/3): 56-59.
- [34] Uz M, Jackson K, Donta M S, et al. Fabrication of

- high-resolution graphene-based flexible electronics via polymer casting[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 10595.
- [35] Zhang D, Chi B H, Li B W, et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217: 79-86.
- [36] Karim N, Afroj S, Malandraki A, et al. All inkjet-printed graphene-based conductive patterns for wearable e-textile applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(44): 11640-11648.
- [37] Geng D C, Wang H P, Wan Y, et al. Direct top-down fabrication of large-area graphene arrays by an in situ etching method [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(28): 4195-4199.
- [38] Han D D, Liu Y Q, Ma J N, et al. Biomimetic graphene actuators enabled by multiresponse graphene oxide paper with pretailored reduction gradient [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(12): 1800258.
- [39] Han D D, Zhang Y L, Ma J N, et al. Light-mediated manufacture and manipulation of actuators [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(38): 8328-8343.
- [40] Lu Z Y, Zhou G S, Song M S, et al. Magnetic functional heterojunction reactors with 3D specific recognition for selective photocatalysis and synergistic photodegradation in binary antibiotic solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 13986-14000.
- [41] Lu Z Y, He F, Hsieh C Y, et al. Magnetic hierarchical photocatalytic nanoreactors: toward highly selective Cd²⁺ removal with secondary pollution free tetracycline degradation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(3): 1664-1674.
- [42] Han D D, Zhang Y L, Jiang H B, et al. Graphene: moisture-responsive graphene paper prepared by self-controlled photoreduction [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 8328-8343.
- [43] Fang H H, Chen Q D, Yang J, et al. Two-photon pumped amplified spontaneous emission from cyano-substituted oligo(p-phenylenevinylene) crystals with aggregation-induced emission enhancement [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(27): 11958-11961.
- [44] Liu X Q, Chen Q D, Guan K M, et al. Dry-etching-assisted femtosecond laser machining [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(3): 1600115.
- [45] Jiang L, Wang A D, Li B, et al. Electrons dynamics control by shaping femtosecond laser pulses in micro/nanofabrication: modeling, method, measurement and application [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(2): 17134.
- [46] Wei C, Ma Y P, Han Y, et al. Femtosecond laser processing of ultrahard materials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(19): 190003. 魏超, 马玉平, 韩源, 等. 飞秒激光加工超硬材料的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(19): 190003.
- [47] Jalil S A, Lai B, ElKabbash M, et al. Spectral absorption control of femtosecond laser-treated metals and application in solar-thermal devices [J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 1-9.
- [48] Malinauskas M, Žukauskas A, Hasegawa S, et al. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry [J]. *Light: Science & Applications*, 2016, 5(8): e16133.
- [49] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers: reliable tools for advanced materials processing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(4): e149.
- [50] Wu D, Wu S Z, Chen Q D, et al. Facile creation of hierarchical PDMS microstructures with extreme underwater superoleophobicity for anti-oil application in microfluidic channels [J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(22): 3873-3879.
- [51] Wu D, Chen Q D, Niu L G, et al. Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices [J]. *Lab on a Chip*, 2009, 9(16): 2391-2394.
- [52] Jin Y, Feng J, Zhang X L, et al. Solving efficiency-stability tradeoff in top-emitting organic light-emitting devices by employing periodically corrugated metallic cathode [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1187-1191.
- [53] Wu D, Wang J N, Wu S Z, et al. Three-level biomimetic rice-leaf surfaces with controllable anisotropic sliding [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(15): 2927-2932.
- [54] Liu Y Q, Chen Z D, Mao J W, et al. Laser fabrication of graphene-based electronic skin [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 461.
- [55] Hummers W S Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [56] Ishikawa T, Kanemaru T, Teranishi H, et al. Composites of oxidized graphite material and expanded graphite material: US4094951 [P]. 1978-

- 06-13.
- [57] Touzain P, Yazami R, Maire J. Insertion compounds of graphite with improved performances and electrochemical applications of those compounds: US4584252[P]. 1986-04-22.
- [58] Mkhoyan K A, Contryman A W, Silcox J, et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1058-1063.
- [59] Ma J N, Mao J W, Han D D, et al. Laser programmable patterning of RGO/GO Janus paper for multiresponsive actuators [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(11): 1900554.
- [60] Liu Y Q, Mao J W, Chen Z D, et al. Three-dimensional micropatterning of graphene by femtosecond laser direct writing technology [J]. *Optics Letters*, 2020, 45(1): 113-116.
- [61] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8535-8539.
- [62] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4396-4404.
- [63] Bourlinos A B, Gournis D, Petridis D, et al. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids [J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6050-6055.
- [64] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(2): 155-158.
- [65] You R, Liu Y Q, Hao Y L, et al. Laser fabrication of graphene-based flexible electronics[J]. *Advanced Materials*, 2019: 1901981.
- [66] Huang L, Liu Y, Ji L C, et al. Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2011, 49(7): 2431-2436.
- [67] Bäuerle D. Laser processing and chemistry: recent developments[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 186(1/2/3/4): 1-6.
- [68] Trusovas R, Ratautas K, Ra Ac'iuikaitis G, et al. Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation[J]. *Carbon*, 2013, 52: 574-582.
- [69] Senyuk B, Behabtu N, Martinez A, et al. Three-dimensional patterning of solid microstructures through laser reduction of colloidal graphene oxide in liquid-crystalline dispersions [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7157.
- [70] Smirnov V A, Arbutov A A, Shul'ga Y M, et al. Photoreduction of graphite oxide [J]. *High Energy Chemistry*, 2011, 45(1): 57-61.
- [71] Zhou Y, Bao Q L, Varghese B, et al. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(1): 67-71.
- [72] 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.
- [73] Watanabe A, Aminuzzaman M, Cai J G, et al. Laser direct writing of microstructure on graphene oxide/metal oxide hybrid film [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2019, 32(2): 223-226.
- [74] Han B, Zhang Y L, Zhu L, et al. Soft robotics: plasmonic-assisted graphene oxide artificial muscles [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(5): 1970029.
- [75] 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.
- [76] Jiang H B, Zhang Y L, Han D D, et al. Bioinspired fabrication of superhydrophobic graphene films by two-beam laser interference [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(29): 4595-4602.
- [77] Li F, Jiang X, Zhao J J, et al. Graphene oxide: a promising nanomaterial for energy and environmental applications [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 488-515.
- [78] Cai W, Piner R D, Stadermann F J, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide [J]. *Science*, 2008, 321(5897): 1815-1817.
- [79] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, et al. Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device [J]. *Carbon*, 2012, 50(4): 1667-1673.
- [80] Silipigni L, Fazio M, Fazio B, et al. Tailoring the oxygen content of graphene oxide by IR laser irradiation [J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(8): 545.
- [81] Strong V, Dubin S, El-Kady M F, et al. Patterning

- and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1395-1403.
- [82] 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.
- [83] Guo L, Zhang Y L, Han D D, et al. Laser-mediated programmable N doping and simultaneous reduction of graphene oxides[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(2): 120-125.
- [84] Rodriguez R D, Murastov G V, Lipovka A, et al. High-power laser-patterning graphene oxide: a new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes[J]. *Carbon*, 2019, 151: 148-155.
- [85] Liu D X, Sun Y L, Dong W F, et al. Dynamic laser prototyping for biomimetic nanofabrication [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(6): 882-888.
- [86] Abid M I, Wang L, Chen Q D, et al. Angle-multiplexed optical printing of biomimetic hierarchical 3D textures [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1600187.
- [87] Jiang H B, Liu Y, Liu J, et al. Moisture-responsive graphene actuators prepared by two-beam laser interference of graphene oxide paper [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 464.
- [88] Zhang Y L, Chen Q D, Jin Z, et al. Biomimetic graphene films and their properties[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16): 4858-4869.
- [89] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X L, et al. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(2): 151-157.
- [90] You R, Han D D, Liu F M, et al. Fabrication of flexible room-temperature NO₂ sensors by direct laser writing of In₂O₃ and graphene oxide composites[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 277: 114-120.
- [91] Guo L, Hao Y W, Li P L, et al. Improved NO₂ gas sensing properties of graphene oxide reduced by two-beam-laser interference [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 4918.
- [92] Smith A D, Niklaus F, Paussa A, et al. Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3237-3242.
- [93] Tian H, Shu Y, Wang X F, et al. A graphene-based resistive pressure sensor with record-high sensitivity in a wide pressure range [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8603.
- [94] Jin F H, Pang Y, Cai W L, et al. High performance and low-cost graphene vacuum pressure sensor based on one-step laser scribing[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(8): 081602.
- [95] Zhu Y S, Li J W, Cai H B, et al. Highly sensitive and skin-like pressure sensor based on asymmetric double-layered structures of reduced graphite oxide [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 1262-1267.
- [96] Tian H, Shu Y, Cui Y L, et al. Scalable fabrication of high-performance and flexible graphene strain sensors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(2): 699-705.
- [97] Qiao Y C, Wang Y F, Tian H, et al. Multilayer graphene epidermal electronic skin [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 8839-8846.
- [98] Jia J, Huang G T, Wang M T, et al. Multifunctional stretchable sensors based on a 3D-rGO wrinkled microarchitecture [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(11): 4406-4414.
- [99] Gao W, Singh N, Song L, et al. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(8): 496-500.
- [100] El-Kady M F, Kaner R B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1475.
- [101] Fu X Y, Zhang Y L, Jiang H B, et al. Hierarchically structuring and synchronous photoreduction of graphene oxide films by laser holography for supercapacitors [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(7): 1714-1717.
- [102] Yang C, Huang Y X, Cheng H H, et al. Hygroelectric generators: rollable, stretchable, and reconfigurable graphene hygroelectric generators [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(2): 1970013.
- [103] Cheng H, Huang Y, Qu L, et al. Flexible in-plane graphene oxide moisture-electric converter for touchless interactive panel [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 37-43.