

激光与光电子学进展

基于飞秒激光微纳结构化聚四氟乙烯材料的
表面增强拉曼散射基底刘絮飞¹, 韩丹翱², 郭慧³, 张永来^{2*}¹国网吉林省电力有限公司, 吉林 长春 130000;²吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;³国网吉林省电力有限公司电力科学研究院, 吉林 长春 130021

摘要 利用飞秒激光烧蚀聚四氟乙烯材料表面, 制备具有微纳结构的聚四氟乙烯材料衬底, 然后在结构化聚四氟乙烯表面蒸镀银, 形成纳米银岛膜, 用于表面增强拉曼散射光谱测试。通过调谐飞秒激光的扫描图案, 分别制备了具有一维光栅结构和二维光栅结构的聚四氟乙烯材料表面。经过蒸镀银纳米粒子, 二维光栅结构的聚四氟乙烯材料衬底表现出更优的表面增强拉曼散射性能, 与一维光栅结构的聚四氟乙烯材料表面相比, 性能提高约 3 倍。

关键词 激光技术; 聚四氟乙烯; 表面增强拉曼散射衬底; 微结构

中图分类号 V261.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2314011

Surface Enhanced Raman Scattering Substrates Based on Femtosecond
Laser Structured PolytetrafluoroethyleneLiu Xufei¹, Han Dan'ao², Guo Hui³, Zhang Yonglai^{2*}¹State Grid Jilin Electric Power Co., Ltd., Changchun, Jilin 130000, China;²College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin, 130012, China;³State Grid Jilin Electric Power Research Institute, Changchun, Jilin 130021, China

Abstract The surface of polytetrafluoroethylene (PTFE) was ablated by femtosecond laser, and then the surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate was prepared by depositing silver nanoparticles on the surface of laser structured PTFE substrate. By adjusting the scanning path of femtosecond laser, PTFE substrates with one-dimensional grating structure and two-dimensional grating structure are obtained, respectively. After coating a thin layer of silver nanoparticles, the two-dimensional grating structure of polytetrafluoroethylene substrate can serve as a SERS substrate, which shows much better SERS enhancement, about three times higher than that based on one-dimensional grating structure.

Key words laser technology; polytetrafluoroethylene; surface enhanced Raman scattering substrate; microstructure

OCIS codes 140.7090; 140.3390

1 引言

表面增强拉曼散射光谱是一种功能强大且灵

敏的分析工具, 在化学、生物分子分析和环境监测等领域有着广泛的应用^[1-5]。自 20 世纪 70 年代初发现以来, 从贵金属到纳米结构材料(如: 金、银、铜、

收稿日期: 2021-08-09; 修回日期: 2021-09-05; 录用日期: 2021-10-29

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104600)、国家自然科学基金(61935008、61775078、61590930)

通信作者: *yonglaizhang@jlu.edu.cn

石墨烯、复合材料等),一直被用作表面增强拉曼散射(SERS)衬底^[6-11]。SERS的增强效应可以归结为电磁增强和化学增强,电磁增强效应源于贵金属纳米结构强烈的电场放大效果,化学增强效应源于极化率的改变^[12-14]。其中,电磁增强效应的增强效果要远大于化学增强效应的效果,因此,电磁增强效应是决定SERS增强性能的关键因素^[15-17]。

飞秒激光加工技术具有脉冲时间短、瞬态功率高、加工精度高等优点^[18-23],已被广泛应用于各种材料的二维、三维(3D)微纳结构加工,在科学研究和工业应用领域均具有广阔的应用前景^[24-31]。鉴于飞秒激光微纳加工强大的技术优势,该技术也被用于SERS衬底的制备。例如,Xu等^[32]提出偏振的飞秒激光还原银纳米粒子可编程组装生长技术,制备三重微图案,用于SERS检测。Bai等^[33]提出一种全飞秒激光加工技术,用于在三维玻璃微流控通道中制备二维周期性Cu-Ag金属纳米结构,并将其应用于实时SERS。Ran等^[34]创新地提出在固液界面通过激光烧蚀原位制备金属纳米结构的方法。由于激光照射和未照射区域之间的表面张力梯度,金属纳米颗粒可以自组装成银纳米片和金纳米球,用于SERS痕量检测。Lao等^[35]成功利用飞秒激光打印技术制备微柱阵列,通过超临界干燥和毛细管力驱动的自组装相结合的方法来制备三维纳米间隙等离子体结构的SERS衬底。上述系列工作充分表明飞秒激光加工技术在SERS衬底制备方面具有一定的技术优势。但如何基于化学稳定性更好的材料体系,通过更加简单、高效的结构设计来制备高性能SERS衬底,一直是该领域追求的目标。

聚四氟乙烯(PTFE)材料是一种具有耐酸、耐碱、绝缘特点的材料,其化学稳定性好、成本低廉,被广泛应用于电器、航空、机械等领域^[36-38]。激光与PTFE材料相互作用时,光热效应使得作用部分PTFE以气体形式分解,PTFE薄膜表面产生纳米孔结构,有利于后续金属纳米粒子的沉积,从而得到了具有显著拉曼散射信号增强的SERS基底,但是基于PTFE材料的SERS衬底仍鲜有报道。综上,本文利用飞秒激光微纳加工技术,系统地研究了PTFE材料表面微纳结构制备方法,制备基于激光处理的PTFE材料的SERS衬底。通过激光的不同扫描路径,调控光栅结构,实现SERS衬底信号的进一步增强。

2 实验部分

2.1 实验材料与设备

聚四氟乙烯薄膜购买于金城塑胶有限公司。激光器采用飞秒光纤放大器,激光器的波长为1030 nm,重复频率为90 kHz,脉冲宽度为400 fs,功率为100 mW,条纹间距为25 μm ,利用10倍物镜使激光聚焦到PTFE表面,扫描速度为10 mm/s。利用激光共聚焦显微镜(OLS4100,日本OLYMPUS)、场发射扫描电子显微镜(JSM-7500F,日本电子株式会社)对材料表面进行形貌表征,并利用激光共聚焦显微镜对测试的表面形貌进行分析,获得材料表面粗糙度。利用热蒸发设备(SD400B-Multisource Organic Molecular Vapor Deposition System)对PTFE材料表面进行银纳米粒子的蒸镀,利用拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, HORIBA公司)表征材料激光处理后拉曼信号增强效果。

2.2 表面增强拉曼散射衬底的激光制备

首先将PTFE材料分别用丙酮、乙醇、去离子水清洗,并在自然条件下晾干。然后将PTFE材料放置于激光加工位移台表面,并进行固定。调平位移台,调节合适激光加工功率、脉冲宽度,对PTFE材料表面进行加工,得到激光处理后的具有一维光栅条纹结构的PTFE材料(L-PTFE-1)。然后改变激光加工的路径,垂直于光栅条纹结构进行第二次的加工,获得具有二维光栅条纹结构的PTFE材料(L-PTFE-2)。

3 分析与讨论

3.1 制备过程

图1为激光烧蚀PTFE材料表面,制备SERS衬底的加工示意图。将PTFE材料(厚度为100 μm)固定在位移台表面,调节物镜使激光聚焦到PTFE材料的表面,激光首先在一个方向进行扫描加工,设置激光两条线的间距为25 μm 。当激光扫描完一维的光栅条纹结构后,重新设定程序,对L-PTFE-1材料表面进行另外一个方向的烧蚀加工,制备具有二维光栅条纹类似网格状的结构(L-PTFE-2)。L-PTFE-2材料表面由于两次的烧蚀,在网格的交接处有利于产生更为丰富的微结构,从而更有利于获得具备高性能的SERS衬底。然后利用热蒸发设备在L-PTFE-1和L-PTFE-2表

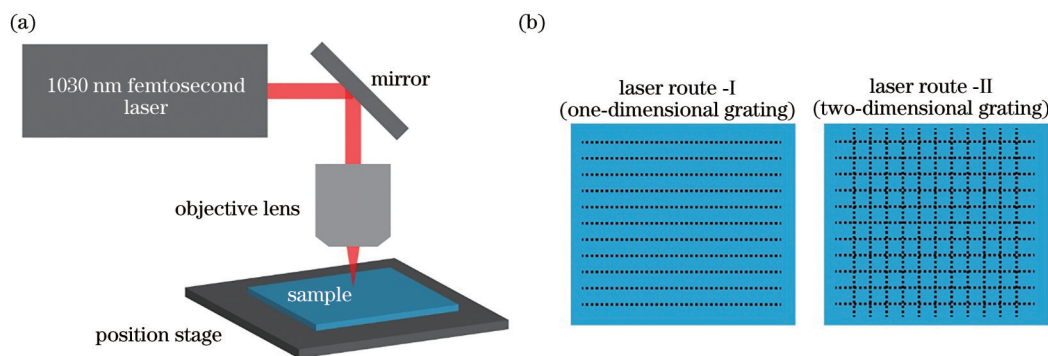


图 1 表面增强拉曼散射衬底的激光制备。(a)样品加工示意图;(b)激光加工路径

Fig. 1 Laser preparation of surface enhanced Raman substrate. (a) Illustration of sample processing; (b) laser processing route

面蒸镀约 20 nm 厚度的银纳米粒子,获得微纳复合结构,通过金属纳米粒子等离子体增强效应提高 SERS 的性能。在蒸镀过程中,气相状态的银沉积,银纳米粒子的尺寸可以通过调控蒸镀时的真空状态、蒸镀电流、蒸镀时间等,随着蒸镀条件的不同可以实现粒子大小的可控变化。相对于传统硬质材料的基底而言,柔性 PTFE 基底可以贴附在任意复杂的表面以及实现不同形状基底的任意剪裁,最终可以实现与其他电子器件的集成一体化,因而选择 PTFE 衬底有利于制备柔性的大面积的 SERS 衬底。

3.2 表面形貌表征

图 2 为一维光栅结构表面的共聚焦显微镜照片。图 2(a)为 L-PTFE-1 的俯视图,黑色部位为激光烧蚀处理过的区域,灰白的区域为激光未处理的区域。两种区域均已蒸镀银纳米粒子。此外,可以观察到激光烧蚀制备的条纹结构整体一致性好,每个条纹的间距约 25 μm ,符合激光加工的预期程序设计值。图 2(b)为从共聚焦显微镜软件中提取的 PTFE 蒸镀银纳米粒子后的表面起伏轮廓曲线,可以观察,仍保持 PTFE 表面平整结构,粗糙度约为 0.066 μm 。图 2(c)为 L-PTFE-1 垂直激光扫描方向

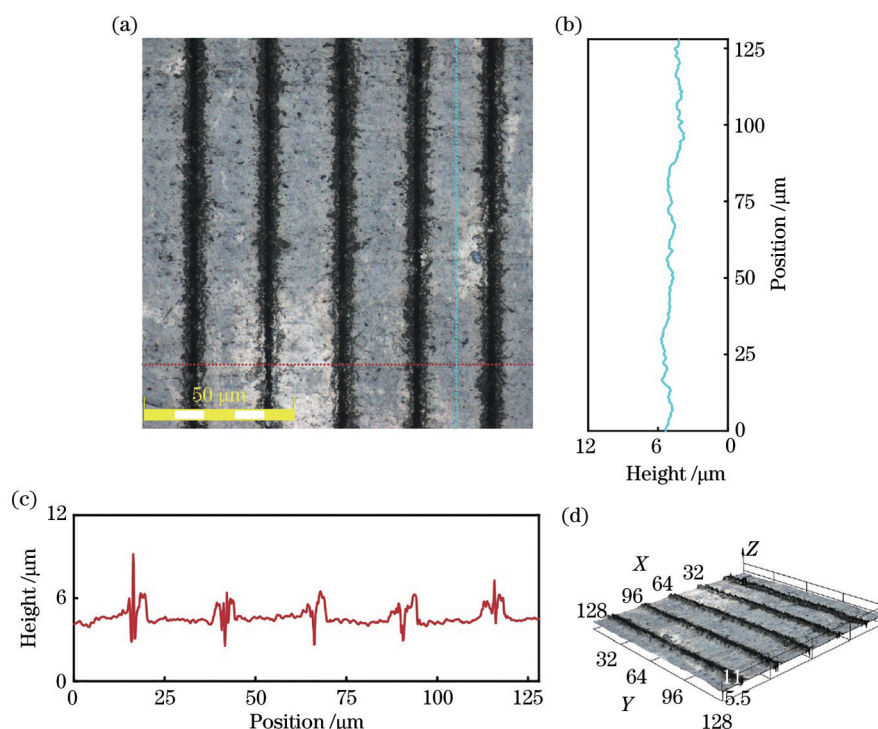


图 2 共聚焦显微镜照片。(a)材料表面;(b)(c)材料表面的高度起伏;(d)三维图片

Fig. 2 Confocal laser scanning microscopy images. (a) Surface of material; (b)(c) height profile of surface of material; (d) 3D topography

的材料表面高度起伏的曲线,通过对曲线的分析,线条间距约为 $25\ \mu\text{m}$,粗糙度约为 $0.17\ \mu\text{m}$ 。较图 2(b)内的曲线有一定提升。粗糙度的提高,主要源于激光与 PTFE 处理时,PTFE 材料内部激光的分解,产生微结构所致。图 2(d)为整个表面的三维轮廓图片,可以观测到明显的结构起伏。

图 3 为具有二维光栅条纹结构的 L-PTFE-2 材料的共聚焦显微镜表征。图 3(a)为 L-PTFE-2 材料表面的俯视图,可以观察到明显的二维光栅条纹结构(类似网格状)。黑色的区域为激光扫描处理过的区域,由于激光的高能量烧蚀作用,将 PTFE 材料分解,颜色由白色加深。图 3(b)和(c)为 L-PTFE-2 材料表面纵向、横向的剖面轮廓曲线,条纹间距为

$25\ \mu\text{m}$,粗糙度约为 $1.501\ \mu\text{m}$ 。与 L-PTFE-1 材料表面的粗糙度相比,提高约 $0.779\ \mu\text{m}$ 。粗糙度提高的原因,主要是激光的两次烧蚀作用进一步提高 L-PTFE-1 材料表面的粗糙度。L-PTFE-2 材料表面粗糙度的提高,将有利于提升整体 L-PTFE 材料作为 SERS 衬底性能增强的效果。图 3(d)为 L-PTFE-2 材料表面的三维图片,可以更为直观地观察到激光与 PTFE 相互作用后,整体微结构的起伏更为明显,表面微结构更为粗糙。

图 4 为 L-PTFE-1 和 L-PTFE-2 材料蒸银之后的扫描电子显微镜照片。从图 4(a)中可以观察到激光处理过的位置具有明显的凹槽,凹槽间距约 $25\ \mu\text{m}$ 。图 4(b)为具有二维光栅条纹结构的

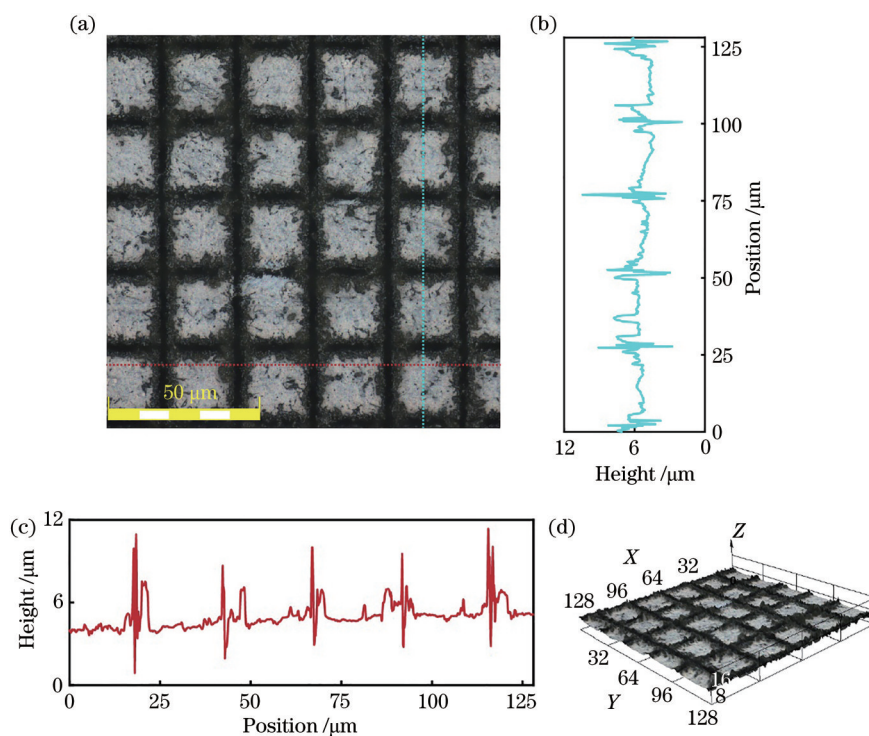


图 3 共聚焦显微镜照片。(a)材料表面;(b)(c)材料表面的高度起伏;(d)三维图片

Fig. 3 Confocal laser scanning microscopy images. (a) Surface of material; (b)(c) height profile of surface of material; (d) 3D topography

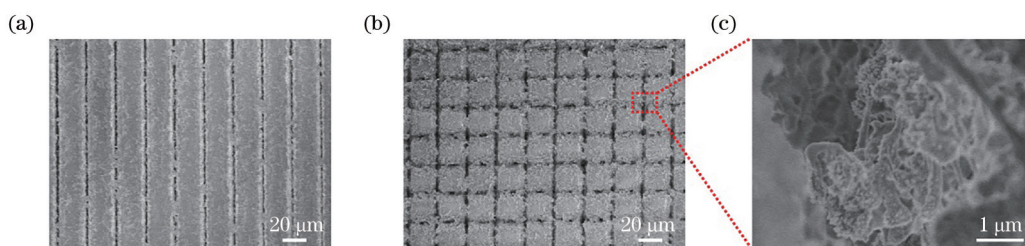


图 4 扫描电子显微镜照片。(a) L-PTFE-1-Ag;(b) L-PTFE-2-Ag;(c) L-PTFE-2-Ag 局部放大图

Fig. 4 Scanning electron microscope images. (a) Surface of L-PTFE-1-Ag; (b) surface of L-PTFE-2-Ag; (c) enlarged image of L-PTFE-2-Ag

L-PTFE-2 蒸银之后的扫描电子显微镜照片。从图 4(b) 可以观察到具有网格状的微观结构, 且整体结构比图 4(a) 更为粗糙。特别是在两条线条的交接处, 通过激光的两次处理, 微纳结构更为明显。丰富的粗糙结构将有利于提供更多的活性位点, 提高 SERS 的性能。图 4(c) 为激光两次处理交接处的局部放大的扫描电子显微镜照片。激光的两次处理导致此处具有更为丰富的微纳结构。可以在图 4(c) 材料薄膜表面观察到银纳米粒子。

图 5 为 PTFE、具有一维光栅条纹结构的 L-PTFE-1、具有二维光栅条纹结构的 L-PTFE-2 材料的蒸银之后进行表面浸润性的表征, 其中 PTFE-Ag 的接触角约为 100° , L-PTFE-1-Ag 的接触角约为 133° , L-PTFE-2-Ag 的接触角约为 152° 。L-PTFE-1-Ag 和 L-PTFE-2-Ag 材料表面水滴接触角的提高主要是因为激光处理后产生的微纳结构。L-PTFE-2-Ag 材料表面水滴的接触角大于 L-PTFE-1-Ag 材料表面水滴的接触角, 这主要是由于激光两次的处理引入更为丰富的微纳结构。微纳结构的产生会对 SERS 增强起到促进作用。此外, 较高的接触角也会显著减小液体与基底的接触

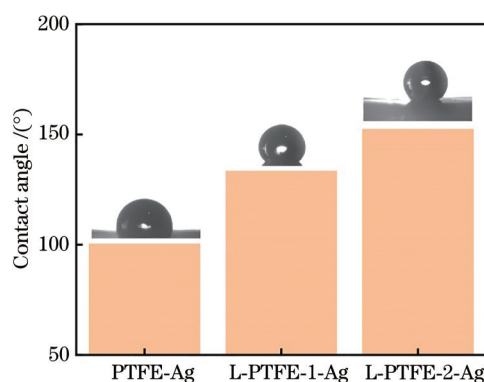


图 5 接触角数据

Fig. 5 Contact angle data

面积, 有助于待测液体的浓缩和富集, 进而增强 SERS 检测信号的强度。

3.3 表面增强拉曼散射信号比较

图 6 为利用 L-PTFE-1 和 L-PTFE-2 材料蒸镀银纳米粒子之后进行 SERS 增强性能的测试结果。本文选取 532 nm 波长的光作为测试光, 选取罗丹明 6G (R6G, 浓度为 10^{-4} M) 材料作为探针分子。利用移液枪, 抽取 $5 \mu\text{L}$ 10^{-4} M 的 R6G 溶液, 滴在蒸镀银的结构化的 PTFE 材料表面。30 min 后, 液滴浓缩

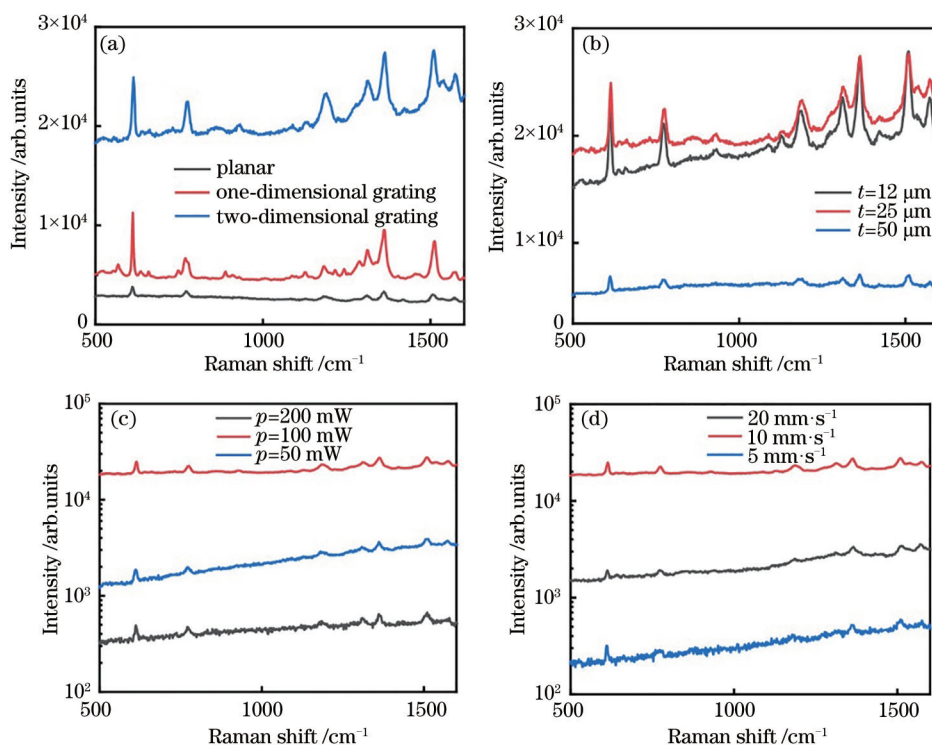


图 6 拉曼信号增强效果。(a) 一维光栅结构与二维光栅结构的拉曼信号增强效果; (b) 条纹间距、(c) 激光功率、(d) 扫描速度对拉曼信号增强效果的影响

Fig. 6 Raman signal enhancement effect. (a) Raman signal enhancement effect of one-dimensional and two-dimensional grating structure; effects of (b) period, (c) power, and (d) scanning speed on SERS performance

变干,将样品放置在拉曼光谱仪的样品台进行表面增强拉曼散射性能的测试。在图 6 中,L-PTFE-1 和 L-PTFE-2 两种材料制备的 SERS 衬底均可以测试出 R6G 的拉曼光谱信号,特别是在 611,770,1181,1309,1361,1509 cm^{-1} 处均可以观察到显著的拉曼信号。L-PTFE-2 材料衬底的 SERS 信号增强效果较 L-PTFE-1 材料衬底的 SERS 信号增强约 3 倍 [图 6(a)]。本文中选取的 L-PTFE 激光加工参数是经过对不同激光加工参数(如:扫描速度、能量、间距)优化测试后确定的参数(扫描速度为 10 mm/s,激光功率为 100 mW,条纹间距为 25 μm)。其中,当扫描速度变慢(如:5 mm/s)、激光加工能量变大(如:200 mW)时,激光对样品表面的烧蚀能力将变强,破坏样品表面的微纳复合结构,SERS 性能衰减较大。当扫描速度变快(如:20 mm/s)、激光加工能量变小(如:50 mW)时,激光对样品表面的烧蚀能力将变弱,不利于产生丰富的微纳复合结构,SERS 性能衰减较大。当间距变小(如:间距 12 μm)时,SERS 性能并没有显著的提升,但是需要消耗更多的加工时间。当间距变大(如:间距 50 μm)时,L-PTFE 表面的微纳复合结构将减少,SERS 性能衰减较大。因此,经过综合考虑,本文中选取上述的激光加工参数 [图 6(b)~(d)]。通过对 L-PTFE-1-Ag 和 L-PTFE-2-Ag 材料表面分别进行共聚焦显微镜、扫描电子显微镜表征,可以得出材料表面具有丰富的微纳结构,与 L-PTFE-1 材料表面的粗糙度相比,L-PTFE-2 材料表面的粗糙度提高约 0.779 μm 。L-PTFE-2 材料衬底信号增强的主要原因是 L-PTFE-2 材料具有更为丰富的微观结构和具有更大的粗糙度,而较大的粗糙度则会产生更多的 SERS 活性位点。对 L-PTFE-1-Ag 和 L-PTFE-2-Ag 材料表面接触角进行测量,L-PTFE-2-Ag 的接触角高达 152°,进一步验证微纳结构的存在能提高水滴的接触角。疏水表面将有利于待测液滴的浓缩,进一步提高 SERS 性能。基于激光微纳结构化的聚四氟乙烯 SERS 基底具有较大的粗糙度和较好的超疏水特性,这是取得更好 SERS 增强的关键。

4 结 论

本文利用飞秒激光加工技术在 PTFE 衬底表面烧蚀出微结构,用以制备柔性的 SERS 衬底。通过调节激光扫描路径,分别制备出具有二维光栅条纹结构(L-PTFE-1)和具有二维条纹结构(L-PTFE-2)

的 L-PTFE 表面。由于激光与 PTFE 材料相互作用过程,PTFE 材料分解,形成微结构。L-PTFE-1 材料的粗糙度约为 0.722 μm ,L-PTFE-2 材料的粗糙度约为 1.501 μm 。最后,分别在 L-PTFE 材料表面蒸镀银纳米粒子,制备 SERS 衬底,L-PTFE-2 材料衬底的 SERS 信号增强效果高于 L-PTFE-1 材料衬底的 SERS 信号约 3 倍。

参 考 文 献

- [1] Lane L A, Qian X M, Nie S M. SERS nanoparticles in medicine: from label-free detection to spectroscopic tagging[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19): 10489-10529.
- [2] Granger J H, Schlotter N E, Crawford A C, et al. Prospects for point-of-care pathogen diagnostics using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(14): 3865-3882.
- [3] Sinha S S, Jones S, Pramanik A, et al. Nanoarchitecture based SERS for biomolecular fingerprinting and label-free disease markers diagnosis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(12): 2725-2735.
- [4] Zhu Y M, Zheng W, Wang W L, et al. Raman tensor of layered black phosphorus[J]. *PhotonIX*, 2020, 1(1): 1-9.
- [5] 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.
- [6] Cardinal M F, Ende E V, Hackler R A, et al. Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 3886-3903.
- [7] Balčytis A, Nishijima Y, Krishnamoorthy S, et al. From fundamental toward applied SERS: shared principles and divergent approaches[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(16): 1800292.
- [8] Lee H K, Lee Y H, Koh C S L, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(3): 731-756.
- [9] Liang X, Li N, Zhang R H, et al. Carbon-based SERS biosensor: from substrate design to sensing and bioapplication[J]. *NPG Asia Materials*, 2021,

- 13: 8.
- [10] Ma Q, Cui T J. Information metamaterials: bridging the physical world and digital world[J]. *Photonix*, 2020, 1(1): 1-32.
- [11] Bi Y G, Feng J, Li Y F, et al. Broadband light extraction from white organic light-emitting devices by employing corrugated metallic electrodes with dual periodicity[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(48): 6969-6974.
- [12] Xu K C, Zhou R, Takei K, et al. Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16): 1900925.
- [13] Huang J A, Zhang Y L, Ding H, et al. SERS-enabled lab-on-a-chip systems[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(5): 618-633.
- [14] Gwo S, Wang C Y, Chen H Y, et al. Plasmonic metasurfaces for nonlinear optics and quantitative SERS[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(8): 1371-1384.
- [15] Wang Z Y, Zong S F, Wu L, et al. SERS-activated platforms for immunoassay: probes, encoding methods, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(12): 7910-7963.
- [16] Kannan P K, Shankar P, Blackman C, et al. Recent advances in 2D inorganic nanomaterials for SERS sensing[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): e1803432.
- [17] Wang J, Koo K M, Wang Y L, et al. Engineering state-of-the-art plasmonic nanomaterials for SERS-based clinical liquid biopsy applications[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(23): 1900730.
- [18] Sun Y L, Dong W F, Yang R Z, et al. Dynamically tunable protein microlenses[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(7): 1558-1562.
- [19] Yin D, Feng J, Ma R, et al. Efficient and mechanically robust stretchable organic light-emitting devices by a laser-programmable buckling process[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11573.
- [20] Fang H H, Ding R, Lu S Y, et al. Distributed feedback lasers based on thiophene/phenylene co-oligomer single crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(1): 33-38.
- [21] Han D D, Cai Q, Li J C, et al. Preparation of laser induced graphene based underwater superoleophobic bionic surface[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(15): 151408.
韩冬冬, 蔡青, 李纪超, 等. 激光诱导石墨烯水下超疏油仿生表面的制备[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 151408.
- [22] Chen Z D, Li J C, Xiao S L, et al. Laser reduced graphene oxide for thin film flexible electronic devices [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111428.
陈招弟, 李纪超, 萧善霖, 等. 激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111428.
- [23] Li J C, Chen Z D, Han D D, et al. Laser processing of polyvinylidene fluoride with superhydrophobicity [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202002.
李纪超, 陈招弟, 韩冬冬, 等. 超疏水聚偏氟乙烯的激光加工[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202002
- [24] 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: 17134.
- [25] Serien D, Sugioka K. Fabrication of three-dimensional proteinaceous micro- and nanostructures by femtosecond laser cross-linking[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2018, 1(3): 18000801-18000818.
- [26] Zhang B, Wang L, Chen F. Recent advances in femtosecond laser processing of LiNbO₃ crystals for photonic applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 14(8): 1900407.
- [27] Zou T, Zhao B, Xin W, et al. High-speed femtosecond laser plasmonic lithography and reduction of graphene oxide for anisotropic photoresponse[J]. *Light, Science & Applications*, 2020, 9: 69.
- [28] Sakakura M, Lei Y H, Wang L, et al. Ultralow-loss geometric phase and polarization shaping by ultrafast laser writing in silica glass[J]. *Light, Science & Applications*, 2020, 9: 15.
- [29] Liu Y Q, Chen Z D, Han D D, et al. Bioinspired soft robots based on the moisture-responsive graphene oxide[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(10): 2002464.
- [30] 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.
- [31] Zhang Y L, Liu Y Q, Han D D, et al. Quantum-confined-superfluidics-enabled moisture actuation based on unilaterally structured graphene oxide papers [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(32): e1901585.
- [32] Xu B B, Wang L, Ma Z C, et al. Surface-plasmon-

- mediated programmable optical nanofabrication of an oriented silver nanoplate[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6682-6692.
- [33] Bai S, Serien D, Hu A M, et al. 3D microfluidic surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) chips fabricated by all-femtosecond-laser-processing for real-time sensing of toxic substances[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1706262.
- [34] Ran P, Jiang L, Li X, et al. Femtosecond photon-mediated plasma enhances photosynthesis of plasmonic nanostructures and their SERS applications[J]. *Small*, 2019, 15(11): e1804899.
- [35] Lao Z X, Zheng Y Y, Dai Y C, et al. Nanogap plasmonic structures fabricated by switchable capillary-force driven self-assembly for localized sensing of anticancer medicines with microfluidic SERS[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(15): 1909467.
- [36] Dhanumalayan E, Joshi G M. Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE): a review[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2018, 1(2): 247-268.
- [37] Xu Z, Wang L, Yu C M, et al. *In situ* separation of chemical reaction systems based on a special wettable PTFE membrane[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(5): 1703970.
- [38] Xue X Y, Fu Y M, Wang Q, et al. Outputting olfactory bionic electric impulse by PANI/PTFE/PANI sandwich nanostructures and their application as flexible, smelling electronic skin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3128-3138.