

# 激光与光电子学进展

## 脉冲激光制备纳米材料研究进展

王莉萍<sup>1</sup>, 王彬<sup>2,3\*</sup>, 李光石<sup>1,4</sup>, 朱洪斌<sup>2,3</sup>, 鲁雄刚<sup>1,4,5</sup>

<sup>1</sup>上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;

<sup>2</sup>中国科学院微小卫星创新研究院, 上海 201203;

<sup>3</sup>上海微小卫星工程中心, 上海 201203;

<sup>4</sup>上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444;

<sup>5</sup>上海金属零部件绿色再制造工程技术研究中心, 上海 200444

**摘要** 纳米材料是 20 世纪末期发展起来的新型材料, 其以优异的特殊性能得到了广泛关注。纳米材料的制备是纳米科技中的重要领域。本文介绍了脉冲激光烧蚀法制备纳米材料的两个重要途径——脉冲激光沉积法和脉冲激光液相烧蚀法, 包括这两种方法的原理、特点、应用领域以及国内外的研究进展, 最后阐述了脉冲激光沉积法和脉冲激光液相烧蚀法在制备工艺和材料性能方面仍需面临的挑战以及未来的发展趋势。

**关键词** 材料; 纳米材料; 脉冲激光沉积法; 脉冲激光液相烧蚀法

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0900007

## Nanomaterials Prepared via Pulsed Laser Processes

Wang Liping<sup>1</sup>, Wang Bin<sup>2,3\*</sup>, Li Guangshi<sup>1,4</sup>, Zhu Hongbin<sup>2,3</sup>, Lu Xiong-gang<sup>1,4,5</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

<sup>2</sup>Innovation Academy for Microsatellites of Chinese Academy Sciences, Shanghai 201203, China;

<sup>3</sup>Shanghai Engineering Center for Microsatellites, Shanghai 201203, China;

<sup>4</sup>State Key Laboratory of Advanced Special Steel (Shanghai University), Shanghai 200444, China;

<sup>5</sup>Shanghai Metal Parts Green Remanufacture Engineering Technology Research Center, Shanghai 200444, China

**Abstract** Nanomaterials are emerging materials developed at the end of the 20th century that have attracted wide attention owing to their excellent and unique properties. Moreover, nanomaterial preparation is a key field in nanotechnology. In this paper, two important methods to prepare nanomaterials using pulsed laser ablation (pulsed laser deposition and pulsed laser liquid-phase ablation) are introduced, including their principles, characteristics, applications, and research progress at home and abroad. Finally, the challenges and development trends of pulsed laser deposition and pulsed laser liquid-phase ablation in terms of the preparation process and properties of nanomaterials are discussed.

**Key words** materials; nanomaterials; pulsed laser deposition; pulsed laser ablation in liquids

**OCIS codes** 160.4236; 350.3390

收稿日期: 2020-09-02; 修回日期: 2020-10-19; 录用日期: 2020-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(52004157, U1860203, 11772202)、中国博士后科学基金(2019M661462)、上海市“超级博士后”计划(2018079)、中国科学院创新交叉团队项目

\*E-mail: binwangustc@outlook.com

## 1 引言

纳米材料一般是指至少在一个维度上尺寸小于 100 nm 的材料。纳米材料的特殊结构决定了其具有一系列的特殊效应,包括小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,这些效应使得它在力学、光学、电学、磁学、生物学领域具有超越普通材料的优异性能。因此,纳米材料的应用领域也十分广泛,涉及工程材料、环境保护、电池能源和生物医学等各方面。纳米材料的制备方法多种多样,包括激光烧蚀法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法和水热合成法等<sup>[1-2]</sup>。其中激光烧蚀法作为最具特点的先进技术,是当下的研究焦点。

激光作为 20 世纪新发明的光源,具有亮度高、方向性强以及单色性和相干性好等突出特点,备受青睐。与其他热源相比,激光具有高能量密度、高精度、非接触、清洁无污染、对环境无选择性、可自动化控制等优势<sup>[3]</sup>。因此,它不仅在材料加工领域中具有不可替代的优势,而且在制备纳米材料方面也具有非常重要的研究价值<sup>[4]</sup>。

在气相环境和液相环境中进行脉冲激光烧蚀制备纳米材料的技术被分别称为脉冲激光气相烧蚀法[也被称为脉冲激光沉积(PLD法)]和脉冲激光液相烧蚀法(PLAL法)。本文将概述这两种技术的原理及特点,并针对这两种技术制备传统和新型纳米材料的国内外研究现状进行重点讨论,包括 PLD 制备传统半导体薄膜 ZnO、新型二维材料石墨烯和 MoS<sub>2</sub>、高温超导体 YBCO 及其他材料的研究进展,以及 PLAL 制备功能纳米材料(亚稳态纳米材料、表面修饰纳米

材料和复合型纳米材料)的研究进展。最后,本文总结了 PLD 和 PLAL 法目前困扰研究人员的工艺难题,并从研究进展以及亟需解决的挑战出发,对 PLD 法和 PLAL 法的未来发展进行了归纳和推测。

## 2 激光烧蚀原理

了解激光的烧蚀原理<sup>[5]</sup>有利于更好地认识 PLD 和 PLAL 技术。因此,本文首先简要阐述激光烧蚀原理。

与普通光束一样,激光束辐照物质的作用过程主要包括物质对激光的吸收、散射和透射,且遵循能量守恒定律。

激光照射材料表面后,一部分激光能量被核外电子吸收,使电子的动能迅速增加,电子温度远远高于晶格温度,整个系统处于非平衡态。如图 1(a)所示,温度极高的电子在皮秒时间内通过电子-声子相互作用将能量传递给晶格,晶格的能量通过热传导进一步向内部传递,形成温度场。如图 1(b)所示,当入射激光具有更高的功率密度时,材料表层温度升高至熔点,材料表层发生熔化。由于马兰格尼效应,熔体内部发生流动,形成熔池。图中的箭头表示熔体的流动方向。如图 1(c)所示,若激光功率达到  $10^6$  W/cm<sup>2</sup> 及以上时,材料温度急剧升高至沸点,材料发生蒸发。若入射激光持续与蒸气作用,蒸气将发生电离,在材料表面产生等离子体。如图 1(d)所示,若激光继续辐照或者具有更高的功率密度,蒸气形成的反冲压力能够使熔体喷射出去,此时能够观察到包含颗粒和液滴的飞溅物,此时熔区中间形成了一个孔。

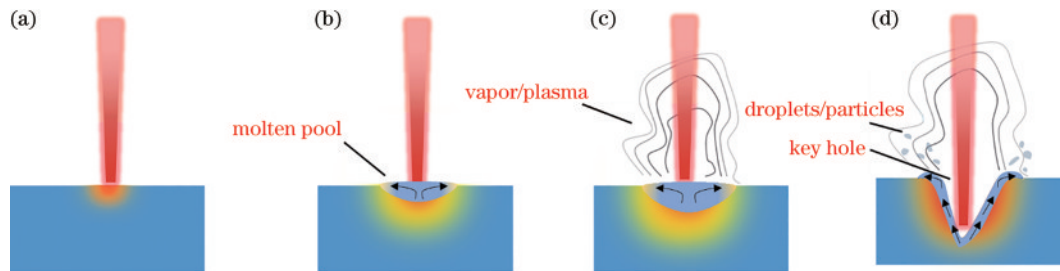


图 1 激光烧蚀过程示意图。(a)激光辐照与加热;(b)熔化;(c)蒸发;(d)气体喷射

Fig. 1 Schematics of laser ablation process. (a) Laser irradiation and heating; (b) melting; (c) evaporation; (d) gas jet

激光烧蚀伴随着材料的去除,材料的物理结构、化学性质和生物学性质也将发生巨大变化。激光烧蚀是各类激光加工和制备的基础,其理论模型众多,包括非平衡态的高温气化理论、非平衡态的高温熔化理论、库仑爆炸理论和静电场消融理

论<sup>[6-7]</sup>。PLD法和PLAL法均是利用脉冲激光更快的能量注入产生的等离子体与温度更低的介质接触后快速冷却,从而生成纳米材料的。但区别在于,液相介质的引入使得激光烧蚀过程变得更为复杂,因此二者又有着截然不同的物理化学变化。后

文将分别阐述 PLD 和 PLAL 的原理和过程。

### 3 PLD 法

PLD 装置示意图如图 2 所示。PLD 原理<sup>[8-10]</sup>如下:具有高强度的脉冲激光束轰击目标靶材,使靶材高温蒸发。由于反冲效应,急速高压的等离子体

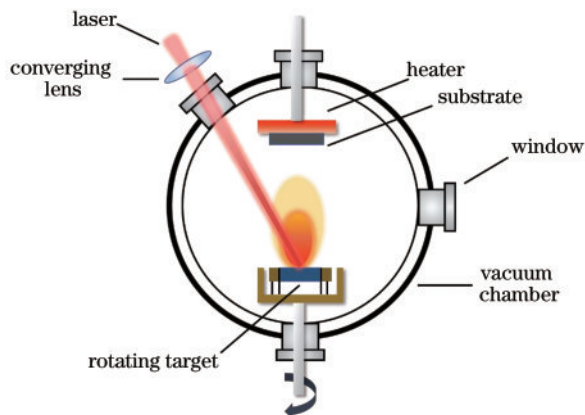


图 2 PLD 装置示意图。PLD 系统一般由脉冲激光器、光路系统(会聚透镜、激光窗等)、沉积系统(真空室、基片加热器、旋转靶材、真空泵等)和辅助设备(监控装置、电机冷却装置等)组成

Fig. 2 Experimental setup for PLD. PLD system is consist of pulsed laser, optical system (converging lens, windows, etc.), deposition system (vacuum chamber, heater, rotating target, vacuum pump, etc.) and auxiliary equipment (monitoring device, cooling equipment, etc.)

羽流从靶材中喷发而出。等离子体中包含从靶材中蒸发溅射出的大量原子、电子和离子。在脉冲激光照射过程中,等离子体中的各种粒子会迅速地冷却、成核,并被衬底收集,从而形成所需的纳米薄膜。纳米材料的不同结构和组成可以通过调整 PLD 工艺参数(见图 3)来获得。PLD 工艺参数众多,从整体上可分为 4 个方面(激光参数、基底与靶材、沉积环境和退火处理),每个方面又有影响薄膜质量(表面粗糙度和均匀性)、化学组成、沉积速率和晶体结构的关键参数。

相比其他薄膜制备技术,PLD 法具有如下优点:1)即使是化学成分复杂或者易挥发成分,也能精确控制化学计量比,实现薄膜与靶材的组成一致<sup>[1]</sup>,这是 PDL 技术最重要的特点;2)可制备的薄膜材料种类繁多,包括金属、陶瓷、半导体等各种无机物,以及有机物靶材<sup>[11]</sup>;3)通过换靶就可以实现多层异质薄膜<sup>[12]</sup>和超晶格薄膜的生长<sup>[13]</sup>;4)易于在较低温度下原位生长取向一致的结构<sup>[14]</sup>和外延单晶膜<sup>[15]</sup>;5)可引入活性气体或者惰性气体进行掺杂,提升薄膜质量<sup>[16]</sup>;6)可通过调整工艺参数(包括脉冲频率和能量以及环境压力等)控制薄膜厚度<sup>[17]</sup>;7)粒子的动能高,一般无需高温加热,避免了基底在高温下分解<sup>[8]</sup>。因此该技术已成为当前国际上最受关注和使用最广泛的薄膜制备技术之一。人们采用 PLD 技术已经成功制备出了 ZnO、

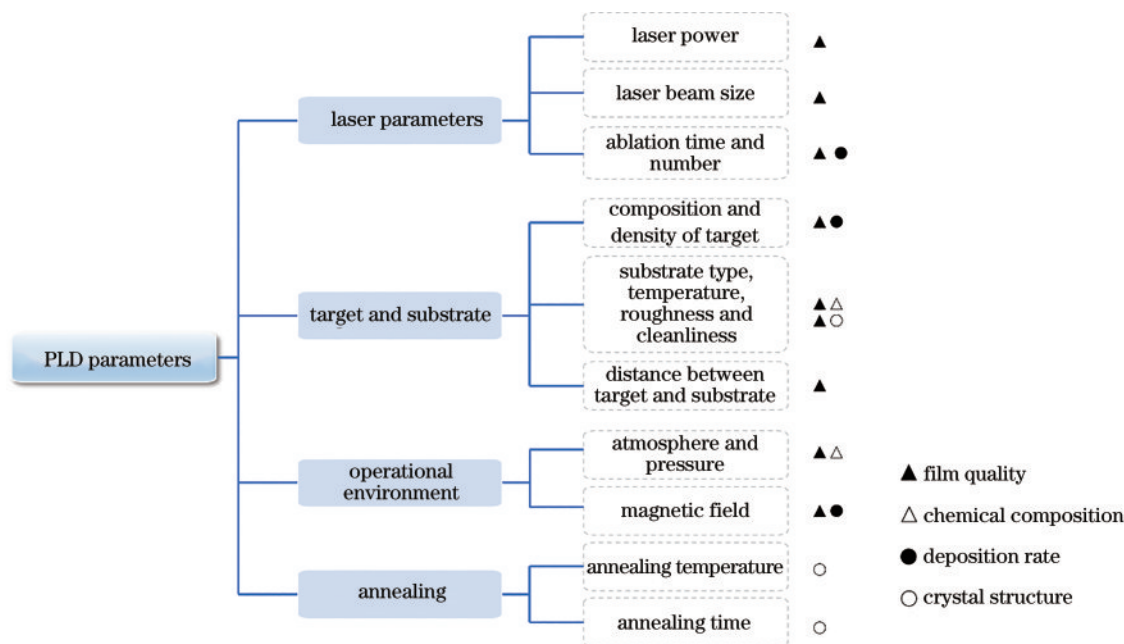


图 3 PLD 工艺参数及其对薄膜的影响

Fig. 3 PLD parameters and their influence on films



YBCO、石墨烯和 MoS<sub>2</sub> 等高性能、高质量的薄膜,从而不断促进集成电路、太阳能电池、精密传感器等设备的进步。

### 3.1 ZnO

ZnO 是一种新型半导体化合物,具有较高的激子束缚能(60 meV)、良好的热稳定性以及价格低廉、无毒无害等优势,在发光器件和太阳能电池上具有巨大的应用潜力<sup>[17-19]</sup>;同时,它也是采用 PLD 制备的最多的材料之一。利用 PLD 技术能够制备完全包覆住碳纤维的 ZnO 薄膜,而且薄膜厚度均匀(厚度波动在亚微米级别),结晶度高,但光电转换效率有待提高<sup>[20]</sup>。近年来,为了进一步提升 ZnO 薄膜的性能,国内外研究人员将焦点集中在攻克 PLD 法难以控制掺杂的问题上,在这一过程中涌现出了不少具有一定成效的工作,如:Saxena 等<sup>[21]</sup>采用 PLD 技术在硅衬底上制备了掺杂浓度为 1%~10% (质量分数)、厚度小于 100 nm 的掺铝氧化锌(AZO)薄膜,研究了一系列掺杂浓度下薄膜的结构演化以及光学、电学性能,结果发现掺杂铝的最佳质量分数为 5%;并且,该实验结论也得到了第一原理密度泛函理论(DFT)计算的支持。Darwish 等<sup>[22]</sup>首次采用同步脉冲激光沉积 AZO 薄膜和辅助脉冲激光蒸发聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的方法,在室温下制备了纳米复合薄膜;他们发现:PMMA 颗粒的加入增强了声子散射,降低了热导率;随着 PMMA 转变为具有导电能力的无定形碳,纳米复合薄膜的导电性能比纯 AZO 膜提高了 3 倍,热电效应增加了 1.5~3 倍。

### 3.2 石墨烯

石墨烯作为最具有代表性的二维材料,与其他二维材料一样,主要采用机械剥离法和化学气相沉积(CVD)法<sup>[9,23]</sup>制备。相比于剥离法和化学气相沉积法,PLD 法灵活快速,能够有效控制薄膜的厚度和形貌,且可在低温下生长<sup>[24]</sup>。PLD 法制备的石墨烯薄膜分为有金属催化层和无金属催化层。Maddi 等<sup>[25]</sup>首次在氮气环境中,以厚度为 150 nm 的镍作为催化层,使用飞秒激光烧蚀石墨,生成了三层掺氮石墨烯。扫描电镜的测试结果显示,掺氮石墨烯薄膜的厚度仅为 10 nm。虽然有金属催化的 PLD 是制备厚度均匀薄膜的最有效方法,但是需要进行酸刻蚀和基底转移等一系列后处理。2014 年,Kumar 等<sup>[26]</sup>首次在无催化金属的情况下,采用 PLD 法成功地在熔石英上沉积了多层石墨烯和少层石墨烯。

另一个重要的工作是 Xu 等<sup>[27]</sup>在无金属催化剂辅助下采用激光烧蚀有序热解石墨制备石墨烯,该石墨烯的高透射电镜结果显示其晶粒大小仅为 40 nm。

理论上,用 PLD 法可以制备掺杂石墨烯;然而,到目前为止,只有少数研究报道了 PLD 制备掺氮石墨烯和掺硼石墨烯<sup>[28]</sup>。掺杂对 PLD 制备石墨烯的影响可能是今后的一个潜在研究方向。

### 3.3 MoS<sub>2</sub>

MoS<sub>2</sub> 是一种有望应用于未来新型光电子器件中的二维半导体材料<sup>[29]</sup>。虽然传统的机械剥离法能够得到不同厚度的 MoS<sub>2</sub> 薄膜<sup>[30]</sup>,但是仍然无法制备大面积结晶性能良好的薄膜。所以近年来有学者寄希望于用 PLD 技术制备大面积、结晶度高的 MoS<sub>2</sub> 薄膜<sup>[31]</sup>。Serna 等<sup>[32]</sup>克服了 PLD 过程中元素损失、难以制备单原子/分子薄膜等困难,制备出了面积大、结晶度高、符合化学计量比的 MoS<sub>2</sub> 薄膜,其厚度仅为 1.33 nm(大概为两个单分子层),电阻率可达  $1.53 \times 10^4 \Omega/\text{cm}$ 。MoS<sub>2</sub> 块体是一种间接带隙半导体,禁带宽度为 1.2 eV。当它为单层时,量子限制效应会使其变成禁带宽度为 1.9 eV 的直接带隙半导体,导致其光致发光(PL)增强<sup>[33]</sup>。目前采用 PLD 制备单原子/分子层薄膜的工艺还在探索阶段,因此,MoS<sub>2</sub> 薄膜的 PL 性能还有待提高。Barvat 等<sup>[34]</sup>采用 PLD 技术在蓝宝石和 Si/SiO<sub>2</sub> 上生长了大面积的连续双层 MoS<sub>2</sub> 薄膜,其 PL 性能可与化学气相沉积法所得的薄膜相媲美;并且,对该薄膜进行退火处理能够提高其结晶质量和平整度。

### 3.4 YBCO

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> (YBCO)是一种超导体材料,因电流传输能力强、超导转变温度较高(高于液氮温度)、材料不可逆场高、价格低廉以及力学性能优良而获得了广泛关注<sup>[35]</sup>。对 YBCO 超导薄膜的研究主要集中在如何提高其临界温度( $T_c$ )和临界电流密度( $J_c$ )上。针对这一问题,相应的解决方法有以下四种。第一,营造适宜的生长环境,其中最重要的是氧分压<sup>[16,36]</sup>。只有当 YBCO 薄膜的晶体为正交结构时,薄膜才具有超导性;如果制备过程中的氧分压不充足,薄膜就会因缺氧而形成不导电的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sup>[37-38]</sup>。第二,掺杂。安特卫普大学和剑桥大学的研究人员<sup>[39]</sup>采用 PLD 法制备了掺杂纳米柱状双钙钛矿型 Ba<sub>2</sub>Y(Nb/Ta)O<sub>6</sub>(BYNTO)的 YBCO 薄膜,该薄膜的  $J_c$  较掺杂前有了很大提高。在 77 K 时,该薄膜的钉扎力密度为 25 GN/m<sup>3</sup>,这是目前报

道的 YBCO 钉扎力密度的最高值。第三,选择合适的缓冲层或者衬底。Panna 等<sup>[40]</sup>采用脉冲激光在 GaN 薄膜上沉积了纳米 YBCO 薄膜,制备了一种高温纳米超肖特基二极管。X 射线衍射仪(XRD)的测试结果显示,GaN 和 YBCO 都具有很高的结晶度,二者具有很强的外延关系,因此实现了高温超导体与半导体无缓冲直接生长。该实验对未来高临界温度超导体器件的大规模制备和集成打下了坚实的基础。第四,外场调控。通过电场效应调控载流子浓度来调整其基态,实现对超导性能的调控<sup>[41]</sup>;另外一种是离子液体调控,该方法可以实现 YBCO 薄膜从绝缘体到超导体的连续调控<sup>[42]</sup>。

### 3.5 其他

除了上面介绍的材料,还有其他的纳米薄膜也是采用 PLD 技术制备的,如  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜;同时,PLD 技术与其他技术相结合,开创了纳米薄膜制备的新方向。

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  是一种具有较高介电常数和很低漏电流的介电材料,其薄膜有望取代金属氧化物半导体(MOS)晶体管中的传统  $\text{SiO}_2$ ,同时也是超大规模集成电路中基本元件的理想材料。目前,PLD 技术已经可以制备出掺铟<sup>[43]</sup>和掺铪<sup>[44]</sup>的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜,稀土离子的加入提高了材料的相稳定性,从而显著地改善了其介电性能和光学性能。

PLD 技术与高通量技术相结合可以制备组合薄膜,可以在短时间内制造并检测成百上千的成分、结构均匀变化的新材料,提高实验效率,降低科研成本,促进科学技术的高速发展。采用 PLD 制备组合薄膜可以实现材料在生长方向上的成分梯度和成分离散<sup>[45-46]</sup>。Kneiß 等<sup>[47]</sup>采用一个径向分段的靶材,通过控制激光的径向移动,实现了  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜在生长方向上的成分变化,每层  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜的厚度为 20 nm,表面粗糙度为 0.5 nm。该方法避免了多束激光的使用以及可移动反射镜的复杂设置,而且薄膜结构和性能也达到了使用要求。

## 4 PLAL 法

PLAL 法是激光烧蚀法制备纳米材料的另一个突出的工艺。根据靶材的形态,PLAL 法可以分为固体脉冲激光液相烧蚀法、颗粒脉冲激光液相烧蚀法和前驱体脉冲激光液相烧蚀法。图 4 展示了三种 PLAL 靶材系统示意图。现以固体脉冲激光液相烧蚀法为例阐述 PLAL 的反应原理<sup>[48-50]</sup>:首先,如图 5(a)所示,

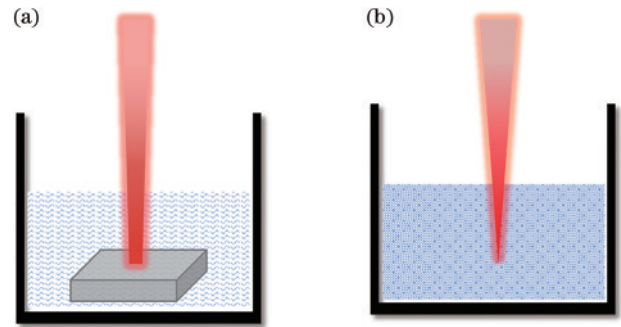


图 4 PLAL 靶材系统示意图。(a)块体靶材;(b)分散在溶液中的颗粒或前驱体

Fig. 4 Schematics for PLAL target system. (a) Bulk target; (b) particles or precursors in the liquid solution

脉冲激光穿过溶液到达固体靶材表面,并被固体靶材吸收。如图 5(b)所示,脉冲激光与固体靶材作用后产生的等离子体在冲击波的作用下扩散到溶液中,此时冲击波在液相的紧密束缚下,使等离子体内部呈高温高压的致密态。如图 5(c)所示,在等离子体膨胀过程中,其能量被周围温度较低的溶液吸收,环境温度升高并产生气泡;等离子体温度降低后,其包含的微观粒子开始冷却、成核、结晶,原子、分子团簇(即纳米材料)开始生成;空穴气泡会在溶液中继续膨胀,并在下一个冲击波的作用下崩塌消失,纳米材料完全扩散到周围溶液中。如图 5(d)所示,原子、分子团簇继续生长、结晶,纳米材料最终被制备合成。

PLAL 优于其他传统纳米材料制备方法的特点如下<sup>[48-50]</sup>:1)可以在室温下形成极端环境,有利于发生新反应和生成新物质,从而制备出传统方法无法制备的纳米材料;2)适用的材料广泛,包括金属、非金属和半导体;3)绿色环保,不需要准备复杂的前驱体和溶液介质,常用介质为去离子水和乙醇;4)高效便捷,PLAL 制备纳米材料操作简便、用时短;5)液体的密度大、冷却效果好,有力地抑制了纳米粒子的长大,从而生成新物质;6)在液相中加入表面活性剂,可以控制产物的尺寸、表面结构和形貌。

根据靶材是否发生化学变化从而生成纳米材料,可将 PLAL 分为非反应性液相烧蚀和反应性液相烧蚀。非反应性液相烧蚀是最基础、研究得最为成熟的一类 PLAL 方法,大多采用与溶液反应活性更低的金、银、铂作为原始靶材,制备对应材料的纳米颗粒;而反应性液相烧蚀是通过靶材与环境溶液发生化学反应,生成其金属氧化物、金属氢氧化物或



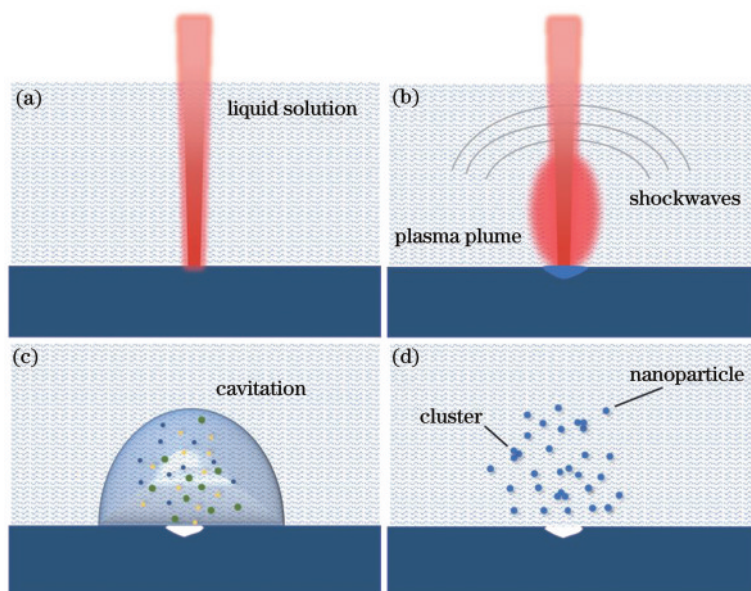


图5 PLAL主要过程示意图。(a)脉冲激光穿过溶液并被固体靶材吸收;(b)固体靶材烧蚀产生等离子羽流;(c)等离子羽流膨胀产生气泡,气泡膨胀并随后崩塌;(d)纳米材料长大和团聚

Fig.5 Schematics for the main stages of PLAL. (a) Pulse laser passes through the liquid and is absorbed by solid target; (b) plasma plume produced by ablating solid target; (c) plasma plume expands and cavitation bubbles form, and the bubbles expand and collapse; (d) nanomaterial grow and agglomerate

者其他化合物。此外,通过加入表面活性剂还能够控制反应速率以及纳米颗粒的胶体稳定性、尺寸和形状。因此,PLAL法能够获得更多组成丰富、结构多样、性能卓越的纳米材料。接下来本文将介绍PLAL法制备功能纳米材料的研究进展,包括亚稳态纳米材料、表面修饰纳米材料和复合型纳米材料。

#### 4.1 亚稳态纳米材料

在比较温和的环境下甚至是常温常压下实现高温高压纳米亚稳相的合成一直是纳米合成领域的一大难题。而在PLAL中,等离子气团的高温高压与室温下的环境溶液直接接触,等同于快速淬火处理,可能会生成亚稳态物质。因此,PLAL在制备高温高压相及亚稳相等领域具有广阔的应用前景。

纳米氧化铁相比于常规氧化铁具有许多独有的特性,如能大幅度吸收紫外线、对电磁波有强烈的吸收作用、对红外线有特殊的反射和吸收性能,以及具有较强的催化功能和透明着色、无毒等特点,已被用作涂料、吸收材料、磁性材料以及生物医学材料<sup>[51]</sup>。2008年,中国科学院固体物理研究所的研究人员<sup>[52]</sup>首次利用脉冲激光烧蚀乙炔基吡咯烷酮中的铁靶,得到了纳米尺度的FeO颗粒。之后,日本科学家<sup>[53]</sup>通过调整激光参数,精确地控制了产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和FeO的比例以及它们的磁性能。

Dadashi等<sup>[54]</sup>采用脉冲激光烧蚀丙酮溶液的铁靶,制得了纯铁纳米颗粒,并在相同的条件下采用脉冲激光烧蚀去离子水中的铁靶,制得了铁和FeO的纳米颗粒。

金刚石是一种典型的亚稳态碳基材料,兼具金刚石和纳米材料的双重优势,是一种热导率高、比表面积大、生物相容性好的重要的功能材料,在精密加工、润滑材料、生物医疗等领域具有极高的应用价值<sup>[55]</sup>。目前,使用PLAL方法制备金刚石的报道已有不少<sup>[56-59]</sup>,但普遍存在再现性差的问题。Amans等<sup>[60]</sup>为深入研究PLAL制备金刚石的机理,采用Nd:YAG纳米脉冲激光轰击去离子水中的碳靶,采用高速照相机原位同步观察了冲击波、气泡、高温高压等现象,并且结合前人的多项工作,给出了再现性差的原因:一是由于辐照后将纳米碳颗粒从溶液体系中分离出来的方法不同;二是与激光烧蚀过程的复杂性有关。

#### 4.2 表面修饰纳米材料

由于尺寸小、比表面积大,纳米材料容易团聚,甚至在溶液中沉淀,以降低其表面能。在不同的溶液(去离子水、有机溶剂)中或者加入表面活性剂进行表面修饰,有助于提高胶体的稳定性,解决团聚问题,从而获得尺寸更小、尺寸分布范围更窄的纳米材料<sup>[61-63]</sup>。

溶液对纳米材料的组成具有重要影响。例如,在其他条件相同的情况下,在不同的有机溶液(四氢呋喃、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲苯和乙醇)中烧蚀铁靶,可以分别得到  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}$  及包覆结构<sup>[64]</sup>。表面活性剂既可以提供元素来源又可以稳定胶体,如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),既是溴离子的来源,又是稳定剂,将它作为催化剂可以得到分散性良好的 AgBr 胶体<sup>[65]</sup>。另外,通过调整溶液的性质能够控制烧蚀产物的晶型和形貌。Chaturvedi 等<sup>[66]</sup>发现水环境有利于锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的生长,十二烷基硫酸钠(SDS)有利于金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的生长,这是由液体环境的热力学差异导致的。 $\text{TiO}_2$  胶体在异丙醇中经激光烧蚀后会形成中空结构<sup>[63]</sup>。

相比其他化学法,PLAL 可以一步实现纳米材料的制备和表面修饰<sup>[67]</sup>。因此,表面修饰纳米材料的制备和应用受到了越来越多的关注。

### 4.3 复合型纳米材料

科研人员利用 PLAL 制备纳米材料成分、结构可控,且无污染等优势,致力于制备组成多样、结构复杂、性能卓越的复合型纳米材料。目前,科研人员已成功合成了合金纳米材料<sup>[68-70]</sup>、金属-金属核壳结构<sup>[71-73]</sup>、非金属-金属核壳结构<sup>[74-77]</sup>和有机物-无机物复合材料<sup>[78-81]</sup>。但是由于反应物增多,其中的化学反应机理更为错综复杂。研究人员在开发新材料的同时,也在积极探索各种因素的影响机制,以精确控制反应产物。

Malviya 团队针对 Ag-Cu 烧蚀产物的组成、结构、大小以及形成机理进行了较为系统的研究。他们首先分析了一系列成分不同的 Ag-Cu 靶材对纳米颗粒形貌、结构的影响规律,结果发现,随着 Cu 含量增加,产物逐渐从合金转变为 Ag@Cu 核壳结构;针对这一现象,他们从合金的自由能和润湿性这两个角度进行了解释<sup>[82]</sup>;之后他们从实验和模拟两方面,深入研究了烧蚀产物的演化规律和热稳定性<sup>[83-85]</sup>。Zhang 等<sup>[86]</sup>分析了溶液配比对激光烧蚀铁锰合金靶材产物组成和形貌的影响。

研究人员使用 PLAL 技术制备了光学性能、电学性能和生物性能优异的纳米复合材料。Nancy 等<sup>[87]</sup>在氧化石墨烯(GO)溶液中采用激光烧蚀银靶一步生成了 Ag-GO 纳米复合材料,并将该材料作为表面增强拉曼(SERS)活性基底,其增强因子为  $1.42 \times 10^7$ 。有人采用 PLAL 技术成功合成了用靶

向剂和热响应聚合物修饰的金纳米颗粒,该纳米颗粒作为一种具有结构转变的热响应复合材料可用于检测癌症或炎症组织<sup>[81]</sup>。随着人们对 PLAL 调控机制认识的深入,合成的材料会愈加新颖,其应用领域也将大大拓宽。

## 5 面临的挑战

总的来说,人们对 PLD 和 PLAL 都存在激光与物质作用机理认识不足的问题,如:等离子如何在不同的环境下产生、形核和长大;激光参数、环境因素和外场辅助对纳米材料组成、大小、形貌和结构的内在影响机制;激光作用过程材料在微小时间尺度上发生的变化。虽然已有人通过大量的实验和理论分析对上述问题进行了一定研究,但是仍然没有统一的答案。另外,相关影响因素过于繁杂,工作量庞大,限制了 PLD 和 PLAL 的发展。

PLD 和 PLAL 这两种脉冲激光烧蚀法还有各自的发展局限有待突破。就 PLD 而言,对比化学气相沉积法,其制备单原子层二维材料薄膜的能力还处于初级阶段<sup>[9]</sup>。受当前工艺的限制,薄膜中颗粒的尺寸分布范围广,导致薄膜的厚度不均匀,而且所制得的薄膜的面积较小。PLD 法更倾向于制备多晶薄膜,但是相比于单晶薄膜,多晶薄膜具有较低的载流子迁移率,这对其在光电探测器上的应用不利<sup>[88]</sup>。PLAL 法的最主要问题是,相比其他化学法,其产量较低,仅有少数研究中的产量达到了克级别<sup>[89-90]</sup>,无法大批量生产,从而大大限制了它的工业应用。由于对 PLAL 的反应机理缺乏深入了解,而且影响因素较多,PLAL 的再现性较差,经常会由于激光诱导产生其他活性物质或者工艺参数不佳,产品不能达到预期要求。

## 6 展 望

根据目前的研究进展以及需要应对的挑战,PLD 和 PLAL 具有如下明显的发展趋势:

1) 两种技术的理论研究还需要进一步探索,包括激光烧蚀原理,等离子形成、成核长大,激光参数和液体环境对纳米产物的影响,以及产物在微观时间尺度上的演变等。针对上述问题,应通过实验、理论计算和数值模拟等手段,系统地对各种影响因素进行研究,提出完整成熟的理论模型,为实际工作进行科学有效的指导,降低实验的经济成本和时间成本,从而进一步推动 PLD 和 PLAL 的工业化

进程。

2)超短脉冲激光(如皮秒和飞秒激光)和高重复频率脉冲激光技术将在 PLD 和 PLAL 制备纳米材料领域发挥巨大作用。

超短脉冲激光具有极高的峰值功率,可以直接将靶材等离子化,因此几乎无热效应,避免了对靶材的热冲击,提高了纳米材料的质量。同时,超短脉冲激光易于精细控制,从而可以制备具有独特结构的纳米材料。

3)PLD 和 PLAL 可结合外场辅助手段,综合改善制备工艺,提升纳米材料的性能和质量,甚至开发新型纳米材料。

根据等离子体由带正电的多价离子、带负电的电子、中性原子、原子团簇甚至大颗粒组成这一基础,近年来,越来越多的研究通过结合磁场、电场或者电化学等辅助手段,进一步探究 PLD 和 PLAL 的机理,优化实验过程,获得性能更佳、结构更新颖的纳米材料。在 PLD 中引入磁场不仅能够加快沉积速率,而且离子在膜层中的含量增多,减小了大颗粒的影响,提高了薄膜的力学性能;通过外场辅助可以控制 PLAL 产物的微观形貌<sup>[91]</sup>、一步生成自组装结构甚至是花状等三维复杂结构<sup>[92-93]</sup>。因此,外场辅助也将成为 PLD 和 PLAL 技术的重要发展方向。

## 7 结束语

以激光作为热源,采用 PLD 和 PLAL 技术可以制备出各种性能优异的纳米材料。适用于上述技术的材料种类多样,结构丰富。利用该技术可以实现掺杂、包覆、有机物化、结构化等过程,从而不断地促进传统金属纳米材料(Ag、Au、Pt)、传统半导体材料(ZnO、TiO<sub>2</sub>)、二维材料(石墨烯、MoS<sub>2</sub>)、超导材料(YBCO 等)性能的提升,进一步推动半导体、环境保护、电池能源和生物医学等领域的发展。

但目前来说,PLD 和 PLAL 技术都存在理论研究不足和产量较低等缺陷,从而限制了它们的工业化。针对这些问题,近年来,研究人员不断地对 PLD 和 PLAL 的反应机理进行探索,尝试将超短脉冲激光作为热源,结合外场辅助技术来提升纳米材料的性能和质量,并积极开发新型纳米材料。

## 参 考 文 献

[1] Zhu S D, Zhou G S, Cai R, et al. Research of the nano-materials at home and abroad I : the structure,

specific effects and performance of the nano-materials [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2010, 31(3): 1-5, 26.

朱世东,周根树,蔡锐,等.纳米材料国内外研究进展 I: 纳米材料的结构、特异效应与性能[J]. 热处理技术与装备, 2010, 31(3): 1-5, 26.

[2] Zhu S D, Xu Z Q, Bai Z Q, et al. Research of the nano-materials at home and abroad II : the applications and preparation of the nano-material[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2010, 31(4): 1-8.

朱世东,徐自强,白真权,等.纳米材料国内外研究进展 II : 纳米材料的应用与制备方法[J]. 热处理技术与装备, 2010, 31(4): 1-8.

[3] Dubey A K, Yadava V. Laser beam machining: a review [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(6): 609-628.

[4] Zhong M L, Liu W J. Leading areas and hot topics on global laser materials processing research [J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(11): 1653-1659.

钟敏霖,刘文今.国际激光材料加工研究的主导领域与热点[J]. 中国激光, 2008, 35(11): 1653-1659.

[5] Zhou R, Li F P, Hong M H, et al. Laser interaction with materials and its applications in precision engineering [J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2017, 47(2): 25-34.

周锐,李峰平,洪明辉,等.激光与物质相互作用及其精密工程应用[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47(2): 25-34.

[6] Bulgakova N M, Stoian R, Rosenfeld A, et al. A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: the problem of Coulomb explosion [J]. Applied Physics A, 2005, 81(2): 345-356.

[7] Jiang L, Tsai H L. A plasma model combined with an improved two-temperature equation for ultrafast laser ablation of dielectrics [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(9): 093101.

[8] Cheng Y, Lu Y M, Guo Y L, et al. Development of function films prepared by pulsed laser deposition technology [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(12): 120003.

程勇,陆益敏,郭延龙,等.脉冲激光沉积功能薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(12): 120003.

[9] Bleu Y, Bourquard F, Tite T, et al. Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD) [J]. Frontiers in Chemistry,



- 2018, 6: 572.
- [10] Vanalakar S A, Agawane G L, Shin S W, et al. A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 109-121.
- [11] Wang L D, Kwok H S. Pulsed laser deposition of organic thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 363 (1/2): 58-60.
- [12] Rodríguez I O, Hernández R, Medel A, et al. TiO<sub>2</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 189-198.
- [13] Lorenz M, Wei H M, Jung F, et al. Two-dimensional Frank-van-der-Merwe growth of functional oxide and nitride thin film superlattices by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(21): 3936-3946.
- [14] Tian K, Tudu B, Tiwari A, et al. Growth and characterization of zinc oxide thin films on flexible substrates at low temperature using pulsed laser deposition [J]. *Vacuum*, 2017, 146: 483-491.
- [15] Luttrell T, Halpegamage S, Sutter E, et al. Photocatalytic activity of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> epitaxial thin film grown by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 564: 146-155.
- [16] Dai X H, Zhang Y S, Ge D Y, et al. Investigation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> film deposited in O<sub>2</sub>/Ar mixture atmosphere by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(8): 1464-1469.  
代秀红, 张宇生, 葛大勇, 等. 氧氩混合气氛下脉冲激光沉积法制备 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 薄膜的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(8): 1464-1469.
- [17] Deng Z C, Liu J D, Wang X, et al. Growth characteristics of Ag nanocrystalline thin films prepared by pulsed laser ablation in vacuum [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(9): 0903003.  
邓泽超, 刘建东, 王旭, 等. 真空环境中脉冲激光烧蚀制备纳米银晶薄膜的生长特性 [J]. *中国激光*, 2019, 46(9): 0903003.
- [18] Liu X F, Wang X P, Wang L J, et al. Research progress in transparent conducting films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(10): 100003.  
刘晓菲, 王小平, 王丽军, 等. 透明导电薄膜的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(10): 100003.
- [19] Guo D S, Chen Z N, Wang D K, et al. Effects of annealing temperature on crystal quality and photoelectric properties of Al-doped ZnO thin film [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(4): 0403002.  
郭德双, 陈子男, 王登魁, 等. 退火温度对铝掺杂氧化锌薄膜晶体质量及光电性能的影响 [J]. *中国激光*, 2019, 46(4): 0403002.
- [20] Krämer A, Engel S, Sangiorgi N, et al. ZnO thin films on single carbon fibres fabricated by pulsed laser deposition (PLD) [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 399: 282-287.
- [21] Saxena N, Manzhi P, Choudhary R J, et al. Performance optimization of transparent and conductive Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O thin films for opto-electronic devices: an experimental & first-principles investigation [J]. *Vacuum*, 2020, 177: 109369.
- [22] Darwish A M, Muhammad A, Sarkisov S S, et al. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO composite films with polymer nanoparticles prepared by pulsed laser deposition [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 167: 406-410.
- [23] He Y R, Tian X R, Zhao G C, et al. Research progress in preparation and application of graphene films [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(5): 5048-5060, 5077.  
何延如, 田小让, 赵冠超, 等. 石墨烯薄膜的制备方法及应用研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(5): 5048-5060, 5077.
- [24] Yuan Y J, Li X. Femtosecond laser processing of graphene and its application [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111414.  
原永玖, 李欣. 飞秒激光加工石墨烯材料及其应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111414.
- [25] Maddi C, Bourquard F, Barnier V, et al. Nano-architecture of nitrogen-doped graphene films synthesized from a solid CN source [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 3247.
- [26] Kumar I, Khare A. Multi- and few-layer graphene on insulating substrate via pulsed laser deposition technique [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 1004-1009.
- [27] Xu S C, Man B Y, Jiang S Z, et al. Direct synthesis of graphene on any nonmetallic substrate based on KrF laser ablation of ordered pyrolytic graphite [J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(9): 096001.
- [28] Kumar S R S, Nayak P K, Hedhili M N, et al. *In situ* growth of p and n-type graphene thin films and diodes by pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(19): 192109.
- [29] Hu P, Chen Z Y, Wang K S, et al. Present status and perspective of two-dimensional layered molybdenum

- disulfide and its composites [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(4): 1286-1298.
- 胡平, 陈震宇, 王快社, 等. 二维层状二硫化钼复合材料的研究进展及发展趋势[J]. *化工学报*, 2017, 68(4): 1286-1298.
- [30] Son Y, Wang Q H, Paulson J A, et al. Layer number dependence of MoS<sub>2</sub> photoconductivity using photocurrent spectral atomic force microscopic imaging[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2843-2855.
- [31] Serrao C R, Diamond A M, Hsu S L, et al. Highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(5): 052101.
- [32] Serna M I, Yoo S H, Moreno S, et al. Large-area deposition of MoS<sub>2</sub> by pulsed laser deposition with *in situ* thickness control[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6054-6061.
- [33] Chen C, Wang T, Bao X, et al. Progress in photoluminescence of MoS<sub>2</sub>[J]. *Electronic Components and Materials*, 2019, 38(4): 1-8.
- 陈聪, 王涛, 包翔, 等. 二硫化钼光致发光研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2019, 38(4): 1-8.
- [34] Barvat A, Prakash N, Satpati B, et al. Emerging photoluminescence from bilayer large-area 2D MoS<sub>2</sub> films grown by pulsed laser deposition on different substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(1): 015304.
- [35] Tao B W, Xiong J, Liu X Z, et al. Progress in research of coated conductors[J]. *Materials China*, 2009, 28(4): 16-22.
- 陶伯万, 熊杰, 刘兴钊, 等. YBCO 超导带材研究进展[J]. *中国材料进展*, 2009, 28(4): 16-22.
- [36] Din F U, Shaari A H, Kien C S, et al. Conversion of YBCO pellet into single layer thin film using pulse laser deposition[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1082: 012024.
- [37] Proyer S, Stangl E, Borz M, et al. Classification of particulates on pulsed-laser deposited Y-Ba-Cu-O films [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 96/97/98: 668-671.
- [38] Suh J D, Sung G Y. Crystal orientation control of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Physica C: Superconductivity*, 1997, 282/283/284/285/286/287: 579-580.
- [39] Opherden L, Sieger M, Pahlke P, et al. Large pinning forces and matching effects in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films with Ba<sub>2</sub>Y (Nb/Ta) O<sub>6</sub> nano-precipitates [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-10.
- [40] Panna D, Balasubramanian K, Bouscher S, et al. Nanoscale high-T<sub>c</sub> YBCO/GaN super-Schottky diode [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 5597.
- [41] Crassous A, Bernard R, Fusil S, et al. BiFeO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> heterostructures for strong ferroelectric modulation of superconductivity [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(2): 024910.
- [42] Leng X, Barriocanal J G, Yang B Y, et al. Indications of an electronic phase transition in two-dimensional superconducting YB<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films induced by electrostatic doping [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(6): 067004.
- [43] Kang L S, Kim J S, Sun J W, et al. Electrical properties of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films grown at low temperature by the pulsed laser deposition [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(6): G38.
- [44] Liang L R, Wang F, Qiu Z M, et al. Synthesis of (Bi, Er)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dielectric thin films by pulse laser deposition method and its up-conversion luminescence [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(1): 013101.
- 梁立容, 王凤, 邱泽敏, 等. 脉冲激光沉积法合成 (Bi, Er)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 介电薄膜及其上转换发光 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(1): 013101.
- [45] von Wenckstern H, Kneiß M, Hassa A, et al. A review of the segmented-target approach to combinatorial material synthesis by pulsed-laser deposition [J]. *Physica Status Solidi B*, 2019, 257(7): 1900626.
- [46] von Wenckstern H, Zhang Z P, Schmidt F, et al. Continuous composition spread using pulsed-laser deposition with a single segmented target [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(46): 10020.
- [47] Kneiß M, Storm P, Benndorf G, et al. Combinatorial material science and strain engineering enabled by pulsed laser deposition using radially segmented targets [J]. *ACS Combinatorial Science*, 2018, 20(11): 643-652.
- [48] Zeng H B, Du X W, Singh S C, et al. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(7): 1333-1353.
- [49] Amendola V, Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(9): 3027-3046.
- [50] Zhang D S, Gökce B, Barcikowski S, et al. Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117

- (5): 3990-4103.
- [51] Lu X G, Huang L C, Yang L Y, et al. Research progress of preparation methods of nano iron oxide[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(4): 741-743, 748. 鲁秀国, 黄林长, 杨凌焱, 等. 纳米氧化铁制备方法的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(4): 741-743, 748.
- [52] Liu P S, Cai W P, Zeng H B, et al. Fabrication and size-dependent optical properties of FeO nanoparticles induced by laser ablation in a liquid medium[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(9): 3261-3266.
- [53] Warkocka Z S, Kawaguchi K, Wang H Q, et al. Controlling exchange bias in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO composite particles prepared by pulsed laser irradiation [J]. Nanoscale Research Letters, 2011, 6(1): 1-7.
- [54] Dadashi S, Poursalehi R, Delavari H, et al. Structural and optical properties of pure iron and iron oxide nanoparticles prepared via pulsed Nd:YAG laser ablation in liquid [J]. Procedia Materials Science, 2015, 11: 722-726.
- [55] Yao K L, Dai B, Qiao P F, et al. Research progress of nano-diamond materials [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(11): 1977-1989. 姚凯丽, 代兵, 乔鹏飞, 等. 纳米金刚石材料的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(11): 1977-1989.
- [56] Ogale S B, Malshe A P, Kanetkar S M, et al. Formation of diamond particulates by pulsed ruby laser irradiation of graphite immersed in benzene[J]. Solid State Communications, 1992, 84(4): 371-373.
- [57] Wang Y H, Yu R Q, Liu Z Y, et al. Production of diamond nanospherulite at carbon-water interface by laser ablation and its characterization by TEM [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1997, 18(1): 124-126.
- [58] Yang L, May P W, Yin L, et al. Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid [J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(4/5/6/7): 725-729.
- [59] Amans D, Chenus A C, Ledoux G, et al. Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids [J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18(2/3): 177-180.
- [60] Amans D, Diouf M, Lam J, et al. Origin of the nano-carbon allotropes in pulsed laser ablation in liquids synthesis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 489: 114-125.
- [61] Tilaki R M, Zad A, Mahdavi S M, et al. Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media [J]. Applied Physics A, 2006, 84(1/2): 215-219.
- [62] Mendieta R T, Mondragón R, Juliá J, et al. Fabrication of high stable gold nanofluid by pulsed laser ablation in liquids [J]. Advanced Materials Letters, 2015, 6(12): 1037-1042.
- [63] Rubio G G, de Oliveira T M, Albrecht W, et al. Formation of hollow gold nanocrystals by nanosecond laser irradiation [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(3): 670-677.
- [64] Amendola V, Riello P, Meneghetti M, et al. Magnetic nanoparticles of iron carbide, iron oxide, iron@iron oxide, and metal iron synthesized by laser ablation in organic solvents [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(12): 5140-5146.
- [65] Chakraborty M, Hsiao F W, Naskar B, et al. Surfactant-assisted synthesis and characterization of stable silver bromide nanoparticles in aqueous media [J]. Langmuir, 2012, 28(25): 9906.
- [66] Chaturvedi A, Joshi M P, Mondal P, et al. Growth of anatase and rutile phase TiO<sub>2</sub> nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: influence of surfactant addition and ablation time variation [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 303-309.
- [67] Xiao J, Liu P, Wang C X, et al. External field-assisted laser ablation in liquid: an efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly [J]. Progress in Materials Science, 2017, 87: 140-220.
- [68] Mejía O O, Mondragón M F, de la Concha G R, et al. SERS-active Ag, Au and Ag-Au alloy nanoparticles obtained by laser ablation in liquids for sensing methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2015, 348: 66-70.
- [69] Musaev O R, Sutter E, Wrobel J M, et al. Structures of BiInSn nanoparticles formed through laser ablation [J]. Applied Physics A, 2013, 110(2): 329-333.
- [70] Vinod M, Gopchandran K G. Bimetallic Au-Ag nanochains as SERS substrates [J]. Current Applied Physics, 2015, 15(8): 857-863.
- [71] Zhang J, Post M, Veres T, et al. Laser-assisted synthesis of superparamagnetic Fe@Au core-shell nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry. B, 2006, 110(14): 7122-7128.
- [72] Serkov A A, Barmina E V, Simakin A V, et al. Generation of core-shell nanoparticles Al@Ti by laser ablation in liquid for hydrogen storage [J]. Applied Surface Science, 2015, 348: 71-74.
- [73] Sheykhifard Z, Ranjbar M, Farrokhpour H, et al.



- Direct fabrication of Au/Pd(II) colloidal core-shell nanoparticles by pulsed laser ablation of gold in PdCl<sub>2</sub> solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(17): 9534-9542.
- [74] Zeng H B, Cai W P, Hu J L, et al. Violet photoluminescence from shell layer of Zn/ZnO core-shell nanoparticles induced by laser ablation [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(17): 171910.
- [75] Liu P, Chen H J, Wang H, et al. Fabrication of Si/Au core/shell nanoplasmonic structures with ultrasensitive surface-enhanced raman scattering for monolayer molecule detection [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(2): 1234-1246.
- [76] Eskandari M J, Shafyei A, Karimzadeh F, et al. One-step fabrication of Au@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanoparticles by continuous-wave fiber laser ablation of thin gold layer on aluminum surface: structural and optical properties [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 126: 106066.
- [77] Xu X X, Gao L, Duan G T, et al. The fabrication of Au@C core/shell nanoparticles by laser ablation in solutions and their enhancements to a gas sensor [J]. *Micromachines*, 2018, 9(6): 278.
- [78] Makridis S S, Gkanas E I, Panagakos G, et al. Polymer-stable magnesium nanocomposites prepared by laser ablation for efficient hydrogen storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11530-11535.
- [79] He C, Sasaki T, Zhou Y, et al. Surfactant-assisted preparation of novel layered silver bromide-based inorganic/organic nanosheets by pulsed laser ablation in aqueous media [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(17): 3554-3561.
- [80] Karpukhin V T, Malikov M M, Borodina T I, et al. Synthesis of layered organic-inorganic nanocomposites of zinc and copper by laser ablation in liquid [J]. *Journal of Nanotechnology*, 2012, 2012: 1-9.
- [81] Mastrotto F, Caliceti P, Amendola V, et al. Polymer control of ligand display on gold nanoparticles for multimodal switchable cell targeting [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(35): 9846-9848.
- [82] Malviya K D, Chattopadhyay K. Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag-Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(24): 13228-13237.
- [83] Malviya K D, Chattopadhyay K. High quality oxide-free metallic nanoparticles: a strategy for synthesis through laser ablation in aqueous medium [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(2): 980-989.
- [84] Malviya K D, Chattopadhyay K. Temperature-and size-dependent compositionally tuned microstructural landscape for Ag-46 atom % Cu nanoalloy prepared by laser ablation in liquid [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(48): 27699-27706.
- [85] Malviya K D, Srivastava C, Chattopadhyay K, et al. Phase formation and stability of alloy phases in free nanoparticles: some insights [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(45): 35541-35550.
- [86] Zhang D S, Ma Z, Spasova M, et al. Formation mechanism of laser-synthesized iron-manganese alloy nanoparticles, manganese oxide nanosheets and nanofibers [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2017, 34(3): 1600225.
- [87] Nancy P, Nair A K, James J, et al. Green synthesis of graphene oxide/Ag nanocomposites via laser ablation in water for SERS applications [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2019, 2100(1): 020025.
- [88] Wang B, Zhang Z B, Zhong S P, et al. Recent progress in high-performance photo-detectors enabled by the pulsed laser deposition technology [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(15): 4988-5014.
- [89] Streubel R, Barcikowski S, Gökce B, et al. Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1486-1489.
- [90] Streubel R, Bendt G, Gökce B, et al. Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(20): 205602.
- [91] Liu P, Wang C X, Chen X Y, et al. Controllable fabrication and cathodoluminescence performance of high-index facets GeO<sub>2</sub> micro-and nanocubes and spindles upon electrical-field-assisted laser ablation in liquid [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(35): 13450-13456.
- [92] Liang Y, Liu P, Li H B, et al. ZnMoO<sub>4</sub> micro-and nanostructures synthesized by electrochemistry-assisted laser ablation in liquids and their optical properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4487-4493.
- [93] Liang Y, Liu P, Li H B, et al. Synthesis and characterization of copper vanadate nanostructures via electrochemistry assisted laser ablation in liquid and the optical multi-absorptions performance [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(9): 3291-3296.