

激光与光电子学进展

基于皮秒激光的石墨表面亚微结构加工方法

何娟, 曹杰, 钱伟, 霍坤, 安春桥, 戴峰泽

江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 低反射率和超亲水性是提高电子器件性能的理想条件, 石墨烯作为一种新型超导材料在电子信息领域得到了广泛的应用。目前实现低反射和超亲水性多依赖飞秒激光对石墨表面进行微结构设计和加工, 较高的加工成本限制了其进一步的发展。因此, 提出了一种基于皮秒激光的低成本、低反射率石墨表面微结构制备方法。通过实验系统地研究了激光加工参数对石墨表面微观形貌及其反射率和亲水性的影响。结果表明, 经激光加工后, 具有微结构表面的石墨样品反射率明显降低。此外还实现了样品接触角的有效调控, 同时验证了加工后石墨样品表面氧化石墨烯的生成。利用紫外皮秒激光器在石墨表面制备微结构的方法具有高效可控、低成本等优点, 为制备表面功能组件方面的潜在应用提供了技术支撑。

关键词 皮秒激光; 抗反射; 表面浸润性; 氧化石墨烯

中图分类号 TB34; TQ127.11

文献标志码 A

DOI: [10.3788/LOP230897](https://doi.org/10.3788/LOP230897)

Processing Method of Graphite Surface Submicrostructure Based on Picosecond Laser

He Juan, Cao Jie, Qian Wei, Huo Kun, An Chunqiao, Dai Fengze

School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China

Abstract Low reflectivity and superhydrophilicity are ideal conditions for improving the performance of electronic devices, graphene as a new superconducting material has been widely used in the field of electronic information. At present, the realization of low reflection and superhydrophilicity mostly depends on the microstructure design and processing of graphite surface by femtosecond laser, and the high processing cost limits its further development. Therefore, we propose a low-cost, low-reflectivity graphite surface microstructure processing method based on picosecond laser. The effects of laser processing parameters on the micro-morphology, reflectivity and hydrophilicity of graphite surface are systematically studied through experiments. The results show that the reflectance of graphite samples with microstructured surfaces is significantly reduced after laser processing. In addition, the contact angle of graphite samples is effectively regulated, and the generation of graphene oxide on the surface of graphite samples after processing is verified. Using ultraviolet picosecond laser prepare microstructures on the graphite surface has the advantages of high efficiency, controllability and low cost, and provides technical support for its potential application in the preparation of surface functional components.

Key words picosecond laser; anti-reflection; surface wettability; graphene oxide

1 引言

自然界中多种生物凭借其体表特殊的微结构而具有减阻、吸附/脱附、防雾和抗菌等功能。近些年来, 科研人员通过模仿、优化仿生学结构在材料表面加工出特定的微细形貌, 进而实现优化材料特性和功能的目的。自组装、化学气相沉积、阳极氧化、软

蚀刻和激光加工等技术是制备微结构的常用方法。其中激光加工方法高效可控, 它通过将脉冲能量聚焦在材料表面使指定区域发生非线性吸收、膨胀、相变等变化, 进而满足样品表面微观结构制备和加工的需求。此外, 激光加工参数可根据不同的需求灵活调整, 这些优势使激光加工技术在材料表面微结构制备领域得到了广泛的应用。

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2023-04-16; 录用日期: 2023-04-28; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(51875265)

通信作者: dfz@ujs.edu.cn

石墨烯由于具有高迁移率、高导热性和可调的光学性能等优点,在表面光学调控和表面润湿性方面具有广阔的应用前景^[11,15]。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的衍生物,具有优异的润湿性。利用激光在石墨表面制备具有超亲水作用、高减反能力的多功能表面对光学器件和光电子器件的性能提升至关重要^[16,18]。迄今为止,利用飞秒激光制备微结构已经满足了散热器、探测器、传感器等众多器件对于减磨、减反、超亲/疏水等性能的需求^[19,22]。然而,相对于皮秒激光加工系统,飞秒加工系统的造价更高,仪器价格更加昂贵,基于飞秒激光加工/制备微结构的方法成本较高,且基于皮秒激光的石墨表面微结构制备的研究工作较少。因此研究一种高效可控、低成本的基于皮秒激光的微结构制备/加工方法具有重要的意义。

基于上述分析,本工作提出了一种基于紫外皮秒激光器的石墨表面微结构制备方法。采用控制变量法系统地研究了激光功率、扫描速度、扫描次数和扫描间距对石墨表面微观形貌以及反射率和亲水性的影响。结果表明:一定范围内增加激光功率会提高加工位置沟槽的宽度和深度;扫描速度为 1000 mm/s 时会得到亚 μm 级结构;扫描次数增加会使沟槽变深但宽度变窄。此外,经激光加工后具有微结构表面的石墨样品反射率明显降低,且石墨表面浸润性得到明显改善。进一步地,通过拉曼光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对激光加工之后的石墨表面进行分析,确定了 GO 的生成。

2 实验

2.1 材料

首先将纯石墨切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的尺寸,然后分别利用丝绒和丝绸抛光布进行磨抛处理,使石墨表面光滑平整;接着将抛光后的石墨样品置于乙醇溶液中超声清洗 2 min 以去除材料表面的杂质;最后将超声清洗好的样品置于干燥箱中烘干。烘干后的石墨样品放置于密封袋中。

2.2 加工及表征设备

利用高功率紫外皮秒激光五轴加工系统(LZSHAPE)在石墨样品表面进行微结构制备,^[16]图 1 分别为皮秒激光加工系统^[16](a)及石墨加工前与加工后的对比图^[18](b)。激光加工参数如下:波长为 355 nm;激光功率范围为 0.5~12.5 W;脉宽小于 15 ps;聚焦光斑直径约为 50 μm 。利用接触角测量仪(DCAT 11, Data Physics, 美国)对材料的润湿性进行表征;利用冷场扫描电镜(SU8020, 日立, 日本)以及钨灯丝扫描电子显微镜(SEM, S-3400N, Hitachi, 日本)对激光加工后的石墨表面形貌进行表征分析;利用激光共聚焦显微镜(VK-X250, Keyence, 日本)完成激光加工后石墨样品的三维形貌、深度、宽度的测量分析;利用紫外可见近红外

分光光度计(UV3600, 岛津, 日本)完成反射率的测量;利用共焦显微拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, HORIBA JY 公司, 法国)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析仪(Nexsa, Thermo Scientific, 美国)完成激光加工后石墨样品表面化学元素的分析。

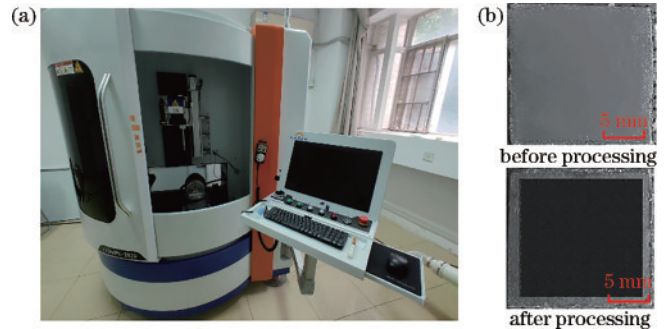


图 1 加工与表征。(a)皮秒激光加工系统照片;(b)石墨加工前与加工后对比

Fig. 1 Processing and characterization. (a) Image of picosecond laser processing system; (b) comparison of graphite before and after processing

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

采用控制变量法研究激光加工参数对石墨表面结构形貌的影响规律。在激光加工参数为扫描间距 100 μm 、扫描次数 1 次、加工功率 2.5 W 并保持不变的情况下,激光器的扫描速度从 500 mm/s 逐渐增加至 3000 mm/s,加工的石墨表面形貌特征具有明显的差异。^[16]图 2(a)~(d)分别是利用冷场扫描电镜拍摄的扫描速度为 500, 1000, 1500, 2000 mm/s 的石墨表面微观形貌图。^[18]表明,在其他条件不变的情况下,皮秒激光扫描速度的变化对石墨表面形貌有显著的影响。

增大激光扫描速度就意味着石墨受到的激光脉冲能量冲击位置的间距变大,单位面积石墨表面的脉冲累积数目减少,热累积也相应减少。当扫描速度为 500 mm/s 时,石墨表面沟槽明显,沟槽内部粗糙且均匀分布着较深的“黑洞”,沟槽边缘由于烧蚀过程伴随着材料的膨胀和溅射形成了完整度较好的层状石墨薄层。扫描速度增加至 1000 mm/s 时,沟槽的内外溅射出许多大小不一、杂乱无序的石墨薄层,且向外喷溅范围远大于沟槽的宽度,约为沟槽宽度的 5~6 倍,形成了复杂的亚 μm 结构,此外由于沟槽外部石墨薄层的堆积使得织构的宽深比增大。而随着扫描速度进一步增加至 1500 mm/s,单位面积石墨表面的激光脉冲累积数目进一步减少,石墨表面形貌的沟槽深度减小,向外溅射数量变少且范围变窄,因此织构的深宽比变小,且内部光滑,“粗糙度”降低。当速度达到 2000 mm/s 时,由于热累积的减少以至于没有出现明显的沟槽,伴

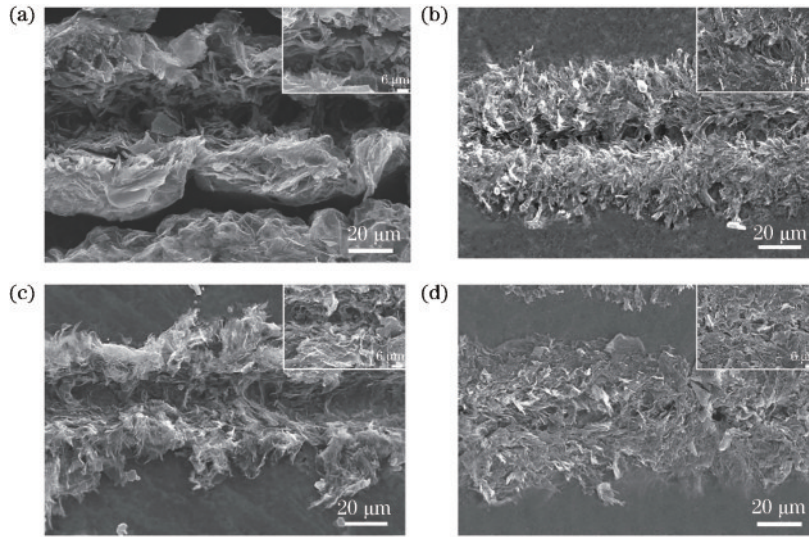


图2 不同扫描速度下石墨表面形貌特征。(a) 500 mm/s; (b) 1000 mm/s; (c) 1500 mm/s; (d) 2000 mm/s
Fig. 2 Morphological characteristics of graphite surface under different scanning speeds. (a) 500 mm/s; (b) 1000 mm/s; (c) 1500 mm/s; (d) 2000 mm/s

随着较浅的石墨薄层溅射,但没有明显的高度累积。

激光加工功率是影响石墨表面织构形貌的重要因素,在上部分实验探究的基础上进一步探究了皮秒激光加工功率对表面形貌的影响规律。当激光器的扫描速度为 1000 mm/s 时,加工的石墨表面形貌效果较好,因此,选取 1000 mm/s 作为扫描速度,在扫描间距为 100 μm 、扫描次数为 1 次的条件下,利用不同激光加工功率对石墨表面进行加工,观察不同功率在石墨表面形成的微结构形貌变化。[图 3](#) (a) 为通过激光共聚焦显微镜得到的石墨表面微结构深度和宽度随功率变化关系图。在这个实验中,激光加工功率从 0.5 W 增大到 11.5 W,步长为 1 W。结果表明,随着激光加工功率的逐渐增加,石墨表面微观形貌的深度和宽度均呈增加趋势。在激光功率从 1.5 W 逐渐增加至 6.5 W 的过程中,沟槽宽度呈“抛物线”式上升,由 10.5 μm 增大至 33.0 μm ;沟槽深度在这个过程中由 3.5 μm 增大到 13.6 μm 。当激光功率增加至大于 6.5 W 后,石墨表面织构的沟槽宽度在 30 μm 上下波动,而沟槽深度稳定在约 14 μm 。激光功率从 1.5 W 到 6.5 W 变化的过程中,石墨表面织构沟槽深度的上升速度大于宽度的上升速度,然后二者均逐渐趋于稳定。当激光功率较低时,正态分布的激光能量只能在其较强位置处达到石墨的烧蚀最低值,因此织构沟槽的深度和宽度会随着加工功率的增大而增大并最终趋于稳定。

激光加工功率为 2.5 W 得到的石墨表面微观形貌图(放大 5000 倍)和局部放大图(放大 15000 倍)如 [图 3](#) (b)、(c) 所示,[图 3](#) (d)、(e) 分别为激光加工功率为 3.5 W 得到的石墨表面微观形貌图(放大 5000 倍)和局部放大图(放大 15000 倍)。从 [图 3](#) 可以看出,2.5 W 和 3.5 W 加工功率下的沟槽内

壁也有由大量剥落的石墨薄层组成的亚 μm 结构。由于 3.5 W 的脉冲能量较大,热累积更多,因此出现了少量融化后快速凝固的 μm 级石墨块。另外值得注意的是,加工功率为 2.5 W 时石墨表面织构沟槽的底部较为平滑,而加工功率为 3.5 W 时的沟槽底部更复杂。

激光扫描次数作为重要的加工参数之一,对石墨表面织构形貌具有显著的影响。不同扫描次数下石墨表面织构形貌特征如 [图 4](#) (a)~(d) 所示,分别对应扫描速度为 1000 mm/s、功率为 2.5 W、扫描间距为 100 μm 时,扫描 2、3、8 和 50 次的 SEM 图。当扫描次数为 2 次时,石墨表面织构沟槽较浅,且沟槽中间积聚大量“毛刺”,沟槽的边缘也比较毛躁,有脱落的薄层,这是因为扫描次数少,激光在石墨表面产生的热效应并不足以将扫描路径完全烧蚀。当扫描次数增加至 3 次时,石墨表面织构沟槽深度明显加深,宽度略微增大。另外,由于热累积增加使得织构经历了熔化再凝固的过程,导致沟槽边缘出现了“毛刺”融化后联结以及边缘柔和的现象。随着扫描次数进一步增加至 8 次时,沟槽深度进一步加深且宽度变窄,沟槽内部“毛刺”数量减少,体积变大,沟槽的边缘也开始出现联结现象,边缘趋于光滑,两侧局部出现微小的熔融颗粒物和裂纹。当扫描次数为 50 次时,大量的热累积以及扩大的热影响区使得石墨表面织构沟槽内部经过多次重熔,沟槽宽度变窄,边缘更为光滑,裂纹和剥落的薄层也因重融而消失,且沟槽边缘分布了更多的熔融颗粒物。

为了进一步了解石墨表面织构沟槽的宽度、深度与激光扫描次数的关系,利用激光共聚焦显微镜对不同加工功率(1.5, 2.5, 3.5 W)、不同扫描次数生成的石墨表面织构沟槽的宽度和深度进行了对比表征,对比结果如 [图 4](#) (e)、(f) 所示。由对比结果可

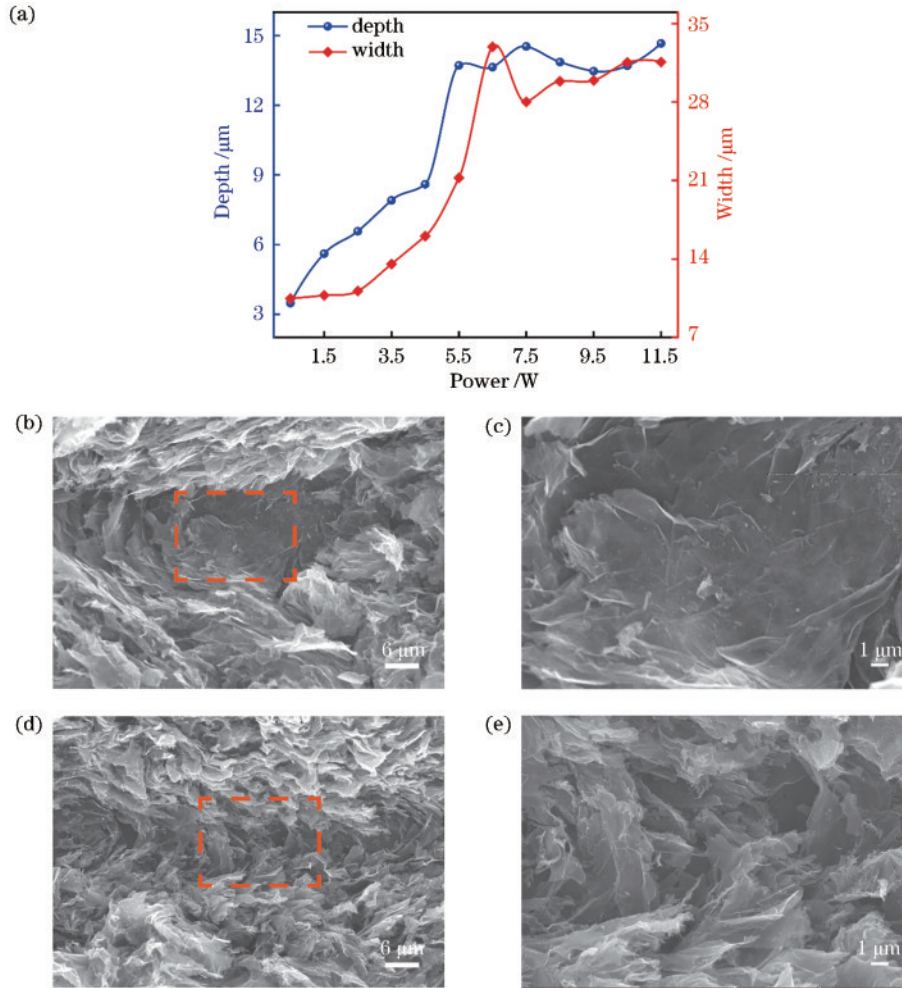


图3 不同加工功率下石墨表面形貌特征。(a)不同功率下石墨表面织构的深度和宽度变化;(b)加工功率为2.5 W时样品表面沟槽形貌图;(c)对应的局部放大图(2.5 W);(d)加工功率为3.5 W时样品表面沟槽形貌图;(e)对应的局部放大图(3.5 W)

Fig. 3 Morphological characteristics of graphite surface under different processing powers. (a) Change of depth and width of graphite surface texture under different powers; (b) surface groove topography of the sample surface when the processing power is 2.5 W; (c) corresponding partial enlarged view (2.5 W); (d) surface groove topography of the sample surface when the

知:当扫描次数小于5次时,沟槽深度会随着扫描次数的增多而显著增大;当扫描次数大于5次后,沟槽深度趋于稳定;与石墨表面织构沟槽深度相比,沟槽宽度变化不明显,整体呈先增大后减小的趋势,这与表面织构的微观形貌图的特征一致。

3.2 表面反射率

在研究了激光加工参数对石墨表面形貌特征的影响规律后,进一步探究了激光加工参数对石墨表面反射率的影响。对比了不同激光加工参数包括扫描速度、加工功率、扫描次数和扫描间距对石墨表面反射率的影响。不同激光参数对应的石墨表面反射率对比如图5所示。实验结果表明,经激光加工后具有微结构表面的石墨的反射率相对于原始未加工的石墨表面反射率明显降低,说明激光加工制备表面微结构形貌能起到显著的减反效果。图5(a)为不同激光扫描速度下石墨表面反射率的变化,其中,origin

数据为未经过激光处理的石墨表面反射率。固定激光加工功率2.5 W、扫描间距100 μm、扫描次数1次不变,将扫描速度从500 mm/s逐渐增加至3000 mm/s。随着扫描速度的增加,石墨表面反射率先减小后增大,最佳扫描速度为1000 mm/s(向上三角形数据)。根据前文扫描速度对织构形貌的探索可知,复杂的亚μm结构和沟槽外部石墨薄层的堆积提高了织构的宽深比,导致在扫描速度为1000 mm/s时可以获得最佳的减反效果。在该加工参数下,改变加工功率可使石墨表面在紫外和可见以及近红外区域(250~2250 nm波长)平均反射率低于10.3%,且在可见光范围内平均反射率低于8.2%。图5(b)显示了激光加工功率对石墨表面反射率的影响。在扫描间距为100 μm、扫描次数为1次、扫描速度为1000 mm/s的条件下,不同的激光加工功率制备的石墨表面的反射率也发生了明显的变化,减反效果随着激光功率的增加先

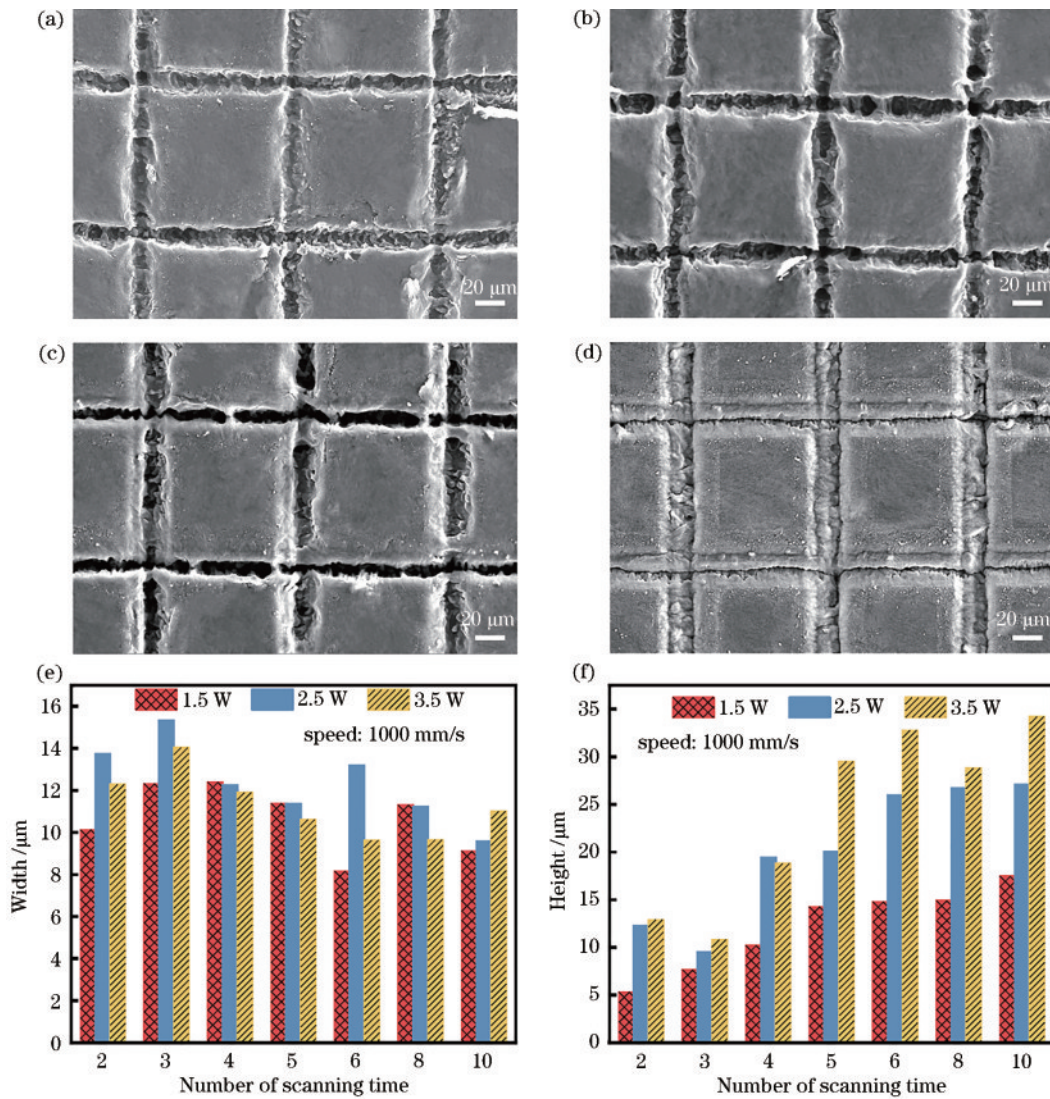


图4 不同扫描次数下石墨表面形貌特征、结构的宽度对比及深度对比。(a) 扫描次数为2次的石墨表面形貌;(b) 扫描次数为3次的石墨表面形貌;(c) 扫描次数为8次的石墨表面形貌;(d) 扫描次数为50次的石墨表面形貌;(e) 石墨表面结构的宽度对比;(f) 石墨表面结构的深度对比

Fig. 4 Morphological characteristics, width comparison and depth comparison of graphite surface under different number of scanning times. (a) Morphological of graphite surface under 2 scanning times; (b) morphological of graphite surface under 3 scanning times; (c) morphological of graphite surface under 8 scanning times; (d) morphological of graphite surface under 50 scanning times; (e) width comparison of graphite surface texture; (f) depth comparison of graphite surface texture

升高后降低。当激光功率为 1.5 W 时,石墨表面的反射率与原始样品相比降低大约 10 个百分点,由 25.8% 降至 16.1%。加工功率为 3.5 W 时获得了最佳的减反效果(实心圆数据),在可见光谱区域内反射率低于 7.3%,在紫外和可见以及近红外区域(250~2250 nm 波长)平均反射率低于 7.9%。这是因为当功率为 3.5 W 时,沟槽内部包括内壁和底部都有丰富的亚 μm 结构,可以有效地汇集来自各个方向的广谱并在凹槽内部进行多次反射,增强光的吸收。当激光功率为 2.5, 5.5, 7.5 W 时,在整体测量区域内不仅平均反射率非常相近,分别为 9.8%、10% 和 9.9%,而且各区域的表面反射率也相似。

(c) 为功率为 5.5 W、扫描速度为

2000 mm/s 时,扫描次数对反射率的影响规律。与未经处理的石墨相比,图中所有参数的反射率都大大降低。随着扫描次数的增加,反射率先降低再升高,且在扫描次数为 5 时,获得了最低反射率,在 250~2250 nm 的广谱范围内的平均反射率为 6.7%,在可见光范围内的平均反射率低于 6.1%。这是因为石墨表面结构的深度在扫描次数为 1~5 次时与扫描次数正相关,而宽度比较稳定,导致表面结构的深宽比增大,入射光在沟槽中反射次数增加,光吸收增强。而当扫描次数大于 5 次时,石墨表面结构的深度趋于稳定,且随着结构重熔凝固,趋于光滑,导致内部和边缘的亚 μm 结构减少,反射次数减少,因此反射率升高。图(d)展示了激光扫描间距对石墨表面反射率的影

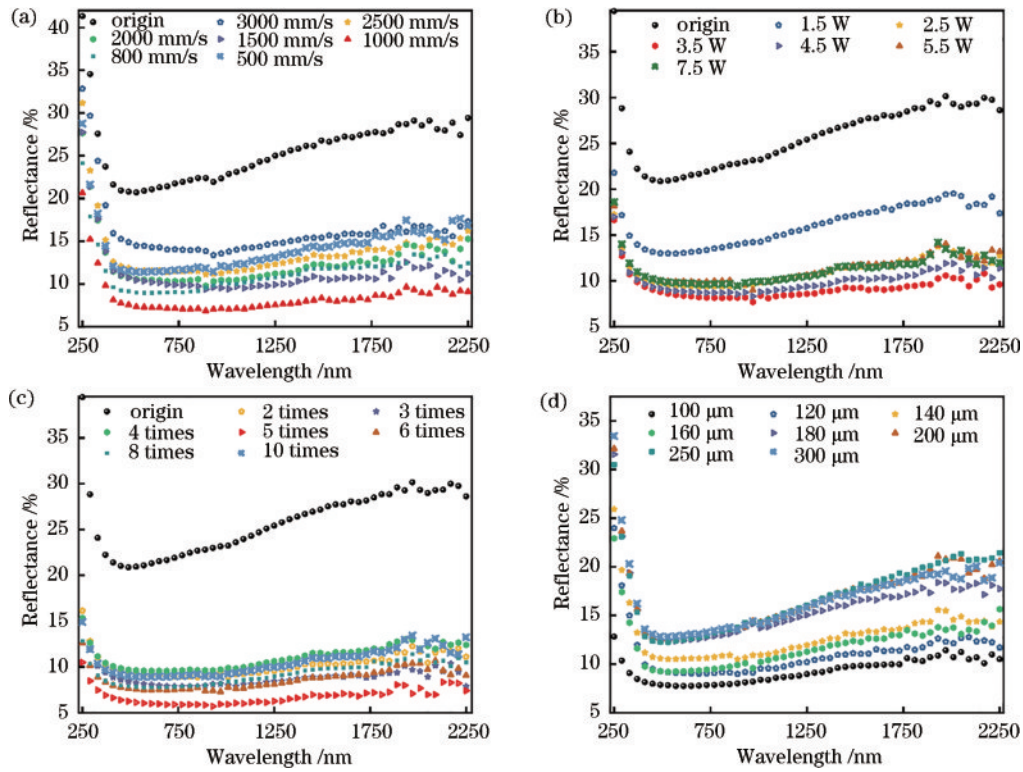


图5 不同激光加工参数下的石墨表面漫反射特性。(a)不同扫描速度;(b)不同加工功率;(c)不同扫描次数;(d)不同扫描间距

Fig. 5 Diffuse reflection properties of graphite surface under different laser processing parameters. (a) Different scanning speeds;

响关系。在激光加工功率为5.5 W、扫描速度为2000 mm/s、扫描次数为8次的条件下,随着扫描间距从100 μm 增加至300 μm ,石墨表面反射率逐渐降低。扫描间距

3.3 表面浸润性

上述研究结果表明,经激光加工后,石墨表面具有微结构,对反射率有显著的影响。浸润性对石墨表面的微观结构也有很强的依赖性。如图6(a)所示,在激光加工功率为2.5 W、扫描速度为1000 mm/s、扫描间距为100 μm 的条件下,探究了室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下石墨材料的静态接触角对扫描次数的依赖性。将未经处理的石墨表面的静态接触角作为对照,初始接触角为69.85 $^{\circ}$,随着扫描次数由2次增至10次,接触角显著减小,并且在扫描次数为3次时静态接触角达到0,此时就可获得很好的润湿性效果,体现为测试过程中液滴接触到表面后会快速消失。

为进一步探究石墨表面由疏水向超亲水转变的原因,通过测试拉曼光谱和XPS来确定皮秒激光加工的石墨表面是否生成了GO。用拉曼光谱仪对经激光扫描不同次数后的石墨表面织构的沟槽内部进行扫描,测试结果如图6(b)所示。石墨烯只有碳原子,且杂化方式皆为 sp^2 ;GO是石墨烯的氧化物,它是石墨烯的 sp^2 杂化方式遭到破坏,并与氧原子形成共价键生成的。从图6可以看到,与原始石墨1580 cm^{-1} 处的G波段和2700 cm^{-1} 处的2D波段相比,经激光加工后石墨表面的拉曼光谱多了一个位于

距为100 μm 时反射率达到最低值,在紫外和可见以及近红外区域平均可达9.2%;扫描间距为300 μm 时反射率最高,平均反射率约为16.9%。

1350 cm^{-1} 处的D波段峰。其中D波段就是因 sp^2 碳原子的无序或缺陷而产生的 I_D/I_G 代表了碳纳米材料的缺陷程度或石墨化程度,从图6(c)可以看出,增加扫描次数后样品表面 I_D/I_G 值跟未加工的原样相比有了显著的提高,且当扫描次数为10次时,比值由0.172提高至0.685,这说明了石墨材料经皮秒加工后表面缺陷增多。

为了进一步验证经激光加工后的石墨表面生成了GO这一推论,对原始石墨样品和经激光加工过的石墨样品进行了XPS测试。对不同激光扫描次数(origin-2-3-4-5-6-8-10)石墨样品的XPS测试结果(C1s)进行分峰拟合,拟合结果分别如图7(a)~(h)所示。其中:C—O和C=O键由于极性高而具有亲水性;C—C键为非极性键因而具有疏水性。进一步对XPS测试结果进行了全谱分析,如图7(i)所示。结果显示,随着扫描次数的增加,C元素的含量由93.83%降至82.99%,而O元素的含量由6.71%上升至17.01%。不同激光扫描次数对应的官能团占比变化趋势如图7(j)所示。结果显示:当扫描次数由0增至4次,C—C官能团的含量从67.62%降低到49.80%,C—O官能团的含量从25.04%增加到38.24%,C=O官能团的含量从

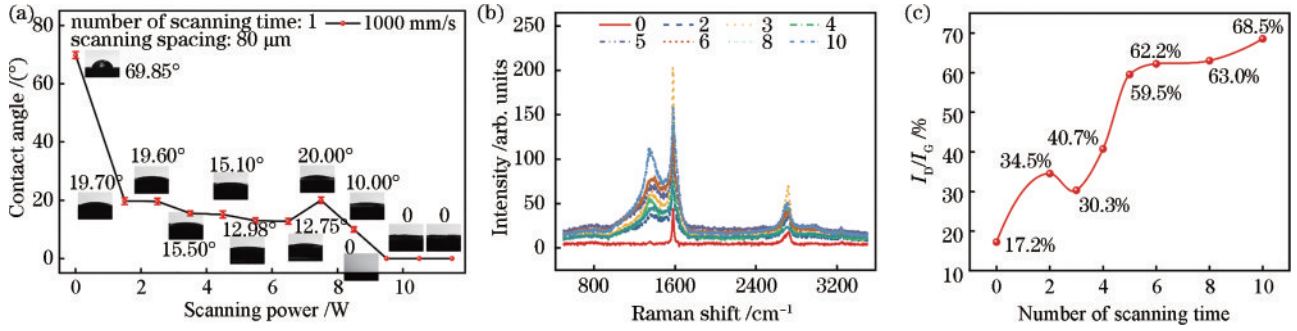


图 6 加工前后石墨表面的亲/疏水性表征。(a)不同扫描次数下的静态接触角;(b)不同扫描次数下石墨表面沟槽处的拉曼光谱;(c)不同扫描次数下的 I_D/I_G

Fig. 6 Hydrophilic/hydrophobic characterization of graphite surface before and after processing. (a) Static contact angles at different scanning

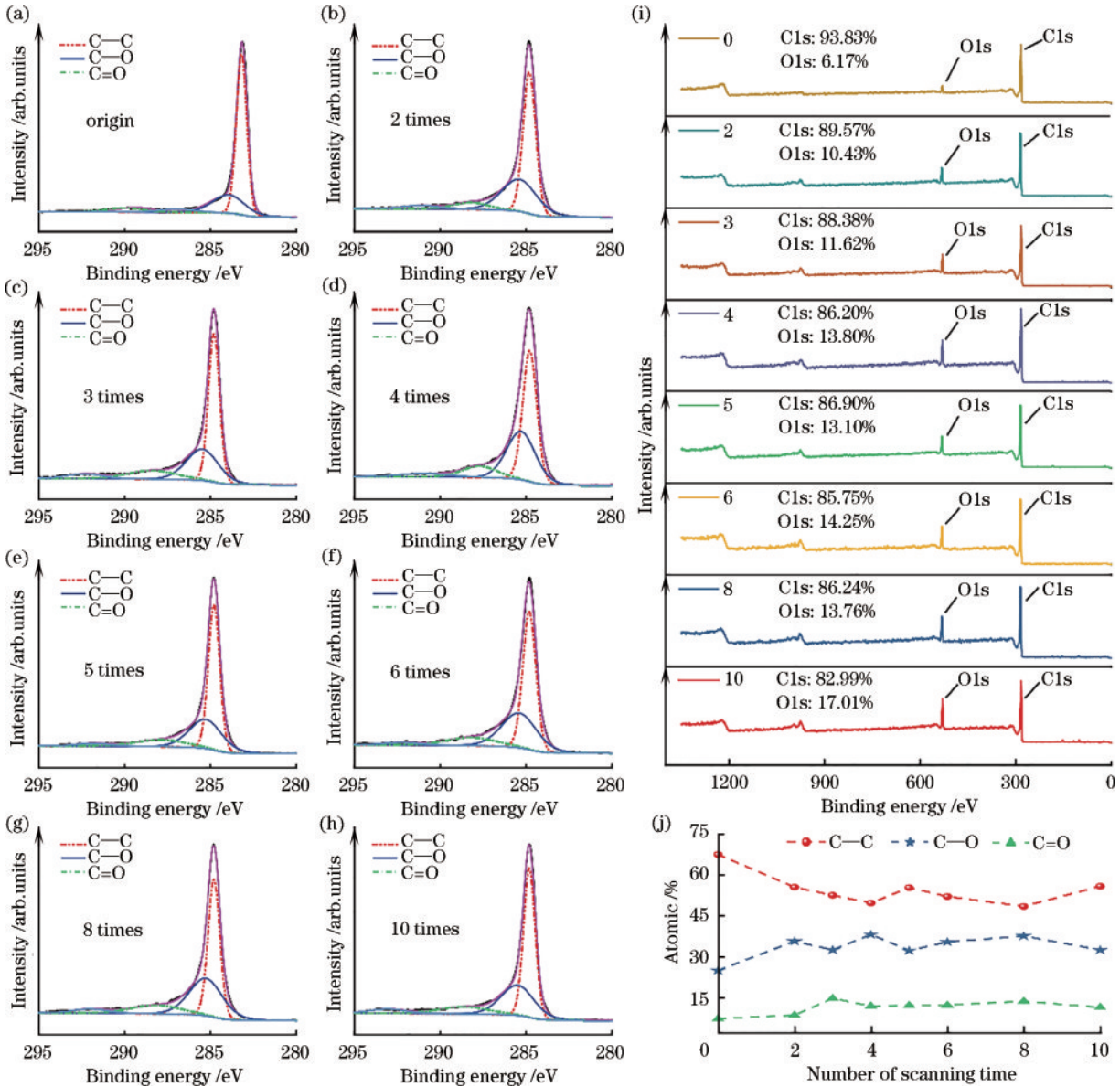


图 7 不同扫描次数下石墨 C1s 的 XPS 能谱图。(a) 未经处理的石墨表面;(b)~(h) 扫描次数为 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 次;(i) XPS 全谱图;(j) 三种官能团含量随扫描次数的变化关系

Fig. 7 XPS spectrum of graphite C1s at different number of scanning times. (a) Original graphite surface; (b)~(h) number of scanning time is 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, respectively; (i) full XPS spectrum; (j) relationship between the content of three functional groups and the number of scanning times

7.34% 增至 11.96%, 该结果表明皮秒激光加工可以在石墨表面生成 GO, 这与拉曼光谱测试的结论一致; 随着激光扫描次数增至 5 次, sp^2 杂化的 C—C 官能团增至 55.47%, C—O 官能团的含量从 38.24% 下降到 32.36%, C=O 含量基本不变; 当激光扫描次数由 5 次增至 10 次, C—C 官能团的含量先降低后增加, C—O 官能团的含量先增加后降低, C=O 官能团的含量虽有一定的波动, 但基本稳定。值得注意的是, 扫描次数为 5 次和 10 次的各官能团含量近乎一致。可能是因为经过一定次数的热累积后, 一些已经形成的 GO 会被皮秒激光还原去除部分含氧基团, 生成了石墨烯。综合以上结果, 石墨由疏水到超亲水的转变是皮秒激光加工后石墨表面形成的亚 μm 结构和生成的 GO 共同导致的。

4 结 论

提出了一种基于紫外皮秒激光加工的具有超亲水特性和高减反能力的双功能石墨微结构表面加工方法并验证了其可行性。由于石墨材料本身结构的特殊性, 该方法可成功实现石墨表面亚 μm 结构的高效加工和调控。与造价昂贵的飞秒激光加工方法相比, 该方法极大地降低了微结构制备成本。通过实验对石墨表面微观形貌的特征影响参数进行了探究, 确定了皮秒激光各加工参数对表面形貌及反射率的影响规律。实验结果表明: 加工后的石墨样品在广谱范围内的平均反射率由 25.8% 降低到 7.9%; 在 2.5 W 的加工功率下, 扫描 3 次可使得样品表面的接触角从初始的 69.85° 降为 0, 实现从疏水性到超亲水性的改变; 通过拉曼光谱仪和 XPS 分析仪对激光加工后的样品进行分析确定了石墨样品表面 GO 的生成。

参 考 文 献

- [1] He Z R, Wang D C, Fan Z Q, et al. Fabrication of Fe-[ref](#) Al coatings with micro/nanostructures for antifouling applications [ref](#) [J]. *Coatings*, 2020, 10(9): 902.
- [2] Li S, Cui Z Q, Zhang W, et al. [ref](#) Biocompatibility of micro/nanostructures nitinol surface via nanosecond laser circularly scanning [ref](#) [J]. *Materials Letters*, 2019, 255: 126591.
- [3] Zhang D N, Jiang S, Tao K, et al. Fabrication of inverted pyramid structure for high-[ref](#) efficiency silicon solar cells using metal assisted chemical etching method with CuSO_4 etchant [ref](#) [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111200.
- [4] Tomasini P. [ref](#) Thermodynamic theory of silicon chemical vapor deposition [ref](#) [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(6): 2147-2154.
- [5] Kawamoto H, Higashitarumizu N, Nagamura N, et al. Micrometer-[ref](#) scale monolayer SnS growth by physical vapor deposition [ref](#) [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(45): 23274-23281.
- [6] Zarei S, Zahedinejad M, Mohajerzadeh S. Metal-[ref](#) assisted chemical etching for realisation of deep silicon microstructures [ref](#) [J]. *Micro & Nano Letters*, 2019, 14(10): 1083-1086.
- [7] Wang T, Li C, Ren B, et al. High-power femtosecond laser generation from an all-[ref](#) fiber linearly polarized chirped pulse amplifier [ref](#) [J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2023, 11(2): e25.
- [8] Feng R Y, Qian J Y, Peng Y J, et al. [ref](#) Femtosecond infrared optical vortex lasers based on optical parametric amplification [ref](#) [J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2022, 10(5): e29.
- [9] 占小红, 李悦, 赵艳秋, 等. [ref](#) 纳米颗粒对 2195 铝锂合金激光焊微观组织的影响 [ref](#) [J]. *中国激光*, 2023, 50(12): 1202101.
Zhan X H, Li Y, Zhao Y Q, et al. Influence of nanoparticles on laser weld microstructure of 2195 Al-Li alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(12): 1202101.
- [10] 刘晓东, 陈亮, 王曦照, 等. [ref](#) 皮秒激光旋切制孔工艺研究 [ref](#) [J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(7): 0714005.
Liu X D, Chen L, Wang X Z, et al. Study on technology of picosecond laser making micro-hole with helical drilling [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(7): 0714005.
- [11] Liu J B, Liu H L, Lin N, et al. Facile fabrication of super-hydrophilic porous graphene with ultra-[ref](#) fast spreading feature and capillary effect by direct laser writing [ref](#) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 251: 123083.
- [12] Drogowska-Horna K A, Mirza I, Rodriguez A, et al. [ref](#) Periodic surface functional group density on graphene via laser [ref](#) -induced substrate patterning at Si/SiO₂ interface [J]. *Nano Research*, 2020, 13(9): 2332-2339.
- [13] Giannuzzi G, Gaudio C, Di Mundo R, et al. [ref](#) Short and long term surface chemistry and wetting behaviour of stainless steel with 1D and 2D periodic structures induced by bursts of femtosecond laser pulses [ref](#) [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 1055-1065.
- [14] Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiok I V, et al. [ref](#) Water desalination using nanoporous single [ref](#) -layer graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 459-464.
- [15] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. [ref](#) Graphene photonics and optoelectronics [ref](#) [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622.
- [16] Folguas L C, Alves M A, Rezende M C. [ref](#) Evaluation of a nanostructured microwave absorbent coating applied to a glass fiber/polyphenylene sulfide laminated composite [ref](#) [J]. *Materials Research*, 2014, 17(suppl 1): 197-202.
- [17] Weickert J, Dunbar R B, Hesse H C, et al. [ref](#) Nanostructured organic and hybrid solar cells [ref](#) [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(16): 1810-1828.
- [18] Wu T, Xu W H, Li X L, et al. [ref](#) Bioinspired micro/nanostructured polyethylene/poly(ethylene oxide)/graphene

- films with robust superhydrophobicity and excellent antireflectivity for solar [ref](#)-thermal power generation, thermal management, and afterheat utilization[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 16624-16635.
- [19] Shen X D, Zou B S, Huang C W, et al. Femtosecond laser and oscillation induced large-[ref](#) scale periodic micro/nanostructures on copper surfaces [ref](#)[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 161: 109166.
- [20] Bai X E, Gou X D, Zhang J L, et al. [ref](#) A review of smart superwetting surfaces based on shape [ref](#)-memory micro/nanostructures[J]. Small, 2023, 19(15): 2206463.
- [21] 王翼猛, 管迎春. [ref](#)飞秒激光诱导医用金属材料表面功能微纳结构的研究进展 [ref](#)[J]. 中国激光, 2022, 49(10): 1002601.
- Wang Y M, Guan Y C. Progress in preparation of medical functional surfaces by femtosecond laser-induced micro/nanostructures[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(10): 1002601.
- [22] Wang Q H, Wang H X. [ref](#) Laser surface functionalization to achieve extreme surface wetting conditions and resultant surface functionalities [ref](#) [J]. Journal of Central South University, 2022, 29(10): 3217-3247.
- [23] 郭莉. [ref](#)纳秒激光改性氧化石墨烯膜及其气体分离研究 [ref](#)[J]. 当代化工研究, 2022(10): 41-43.
- Guo L. Nanosecond laser modified graphene oxide gas separation membran[J]. Modern Chemical Research, 2022(10): 41-43.
- [24] Yan Z Q, Sun Z H, Yue K C, et al. CoO/ZnO nanoclusters immobilized on N-[ref](#) doped 3D reduced graphene oxide for enhancing lithium storage capacity [ref](#) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 836: 155443.