

利用飞秒激光照射调控氧化石墨烯表面的浸润性能 (特邀)

王飞跃^{1,2}, 邹婷婷^{1,2}, 辛巍^{1*}, 杨建军^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 基于飞秒激光照射的改形控性技术是近些年发展起来的新兴微纳加工技术, 其在快速、大面积、周期性亚波长结构的制备上展现出了独特优势。文中利用该技术在氧化石墨烯薄膜表面开展亚波长光栅结构的快速制备, 并针对其中的加工机理、形貌变化及其液体浸润性进行了详细研究。通过改变飞秒激光功率和扫描速度等参数, 实验获得了具有不同深宽比和表面“粗糙度”的还原氧化石墨烯样品, 实现了液体接触角在 15°~75° 范围内可控的浸润性, 并且其接触角在空气中放置 20 天后平均增加 20°。文中的理论和实验结果为飞秒激光微纳加工和改性处理技术的发展奠定了基础, 未来有望促进结构化石墨烯衍生材料在液滴收集、微流控等方面的应用。

关键词: 飞秒激光; 还原氧化石墨烯; 亚波长光栅结构; 表面浸润性

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20201064

Control of the wettability of graphene oxide surface with femtosecond laser irradiation (*Invited*)

Wang Feiyue^{1,2}, Zou Tingting^{1,2}, Xin Wei^{1*}, Yang Jianjun^{1*}

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130033, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract: Modification of material surface morphology and properties based on femtosecond laser irradiation is a novel processing technology developed in recent years, which has shown unique advantages in high-speed, large-area and periodic subwavelength structure fabrications. Here this method was employed to rapidly fabricate uniform subwavelength grating structures on the surface of GO film, and then the processing mechanisms, the change of morphology and liquid wettability were investigated comprehensively. Through using different experimental parameters such as the laser power and the scanning speed, the rGO grating structures with variable depth-width ratios and surface "roughness" were obtained, leading to the controllable wettability with the liquid contact angles in a range of 15° to 75°, and their contact angles were found to increase by an average of 20° after 20 days in the air. Our work lays a solid foundation for femtosecond laser micro/nano-processing of two-dimensional materials. It is expected to have the future applications in the field of droplet collection, microfluidic control, and so on.

Key words: femtosecond laser; rGO; subwavelength grating structure; surface wettability

收稿日期: 2020-09-15; 修订日期: 2020-10-25

基金项目: 中国科学院王宽诚率先人才计划 (GJTD-2018-08); 国家自然科学基金 (91750205, 11674178, 11804334); 吉林省科技发展计划项目 (20180414019GH)

作者简介: 王飞跃 (1996-), 男, 硕士生, 主要从事飞秒激光加工方面的研究。Email: wangfeiyue18@mails.ucas.ac.cn

通讯作者: 辛巍 (1987-), 男, 助理研究员, 主要从事二维材料的微纳加工、光电性能研究等方面的研究。Email: weixin@ciomp.ac.cn

杨建军 (1970-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事飞秒激光微纳制造方面的研究。Email: jjyang@ciomp.ac.cn

0 引言

近些年,石墨烯因具有优异的性能而受到广泛研究,但零带隙、低吸收率、难以大面积高质量制备等问题阻碍了其在众多领域的发展^[1]。相比之下,石墨烯衍生物(如氧化石墨烯 GO、还原氧化石墨烯 rGO 等)因既保留了石墨烯的部分性能,又拓展了石墨烯的物理化学性质而备受关注^[2]。不仅如此,通过对其表面微纳结构化的设计和制作,石墨烯衍生物的某些特性还可以得到进一步优化和提升。

传统的高精度微纳加工技术包括自组装、纳米压印、紫外光刻和电子束刻蚀等,但它们普遍存在耗时、昂贵和缺乏灵活性等问题。而飞秒激光加工技术因具有环境友好、灵活性高、加工成本低等特点而广受青睐^[3-7]。目前,常用的飞秒激光加工技术包括激光直写和多光束干涉等。前者虽然操控灵活,但受限于逐点扫描过程导致其效率较低;而后者虽可大面积加工,但扫描过程导致光斑交叠处微纳结构拼接质量往往较差。此外,由于两者都受光学衍射的限制,加工精度通常也只能在波长量级。

针对上述问题,笔者所在的课题组近期提出了一种新颖的微纳结构加工方法——飞秒激光等离子体光刻(femtosecond laser plasmonic lithography, FPL)技术^[8]。利用该技术不仅能够将 GO 还原成 rGO,并且还首次在材料表面实现了大面积高规整分布的亚波长光栅结构(rGO-laser induced periodic surface structures, rGO-LIPSS)。与激光直写技术相比,在相同激光参数(如脉冲重复频率、扫描速度等)下制备加工面积为 1 cm×1.2 cm、周期为 680 nm 的微纳结构,FPL 技术可以将加工效率提高 4 个数量级以上。同时,由于飞秒激光的非线性光学特性,FPL 技术在加工过程中表现出了很强的“自修复”能力,使得加工结构可以不受表面缺陷的干扰,因此便于利用传统的湿转移法将其高质量地转移至其他衬底上。此外,得益于新颖的表面结构产生机理,利用 FPL 技术制备的微纳结构特征尺寸通常小于入射光波长,可见 FPL 技术的众多优势在一定程度上弥补了现有飞秒激光加工技术的不足。随后,课题组对表面微纳结构化 rGO 材料的光电性能进行了测试,实验发现了该材料在光吸收、光热、光电响应方面都表现出了优异性能,从而使得其在微纳智能器件应用方面具有远大的发展前景。

在上述工作的基础上,文中针对 FPL 技术制备的结构化 rGO 材料的液体表面浸润性方面给予了进一步研究。众所周知,表面浸润性是材料的基本性质之一,广泛应用于自清洁、油水分离、抗腐蚀等方面^[9]。结构化 rGO 材料由于具备众多优点,已经在液体浸润性方面取得了一定的研究进展,然而在浸润性调控、性能保持等方面的研究还略显不足^[10]。文中针对 FPL 技术制备结构化 rGO 样品的加工过程、加工机制以及液体表面浸润性方面开展了深入研究。实验发现,样品表面的液体接触角(contact angle, CA)可以通过改变激光加工参数实现在 60°范围内的调控。同时,经过长时间的空气接触后,样品平均表现出了 20°的变化幅度。课题组的工作对 FPL 技术在结构化石墨烯微纳器件的制备和设计方面具有重要推动作用。

1 rGO-LIPSS 的样品制备

1.1 GO 薄膜制备

首先,笔者将 Hummers 法制备的 GO 粉末溶解于去离子水中,通过超声分散获得均匀的 GO 溶液(3 mg/ml);其次,利用氧等离子体清洗机对商用硅片(SiO₂, 300 nm)表面进行亲水处理;随后,将 GO 溶液滴于硅片表面,并置于旋胶机上进行旋涂(2500 r 和 30 s)以获得厚度约 10 nm 的薄膜。最后,通过多次重复旋涂操作,实现 GO 薄膜厚度的精确控制。文中制备的 GO 薄膜厚度约为 100 nm。

1.2 飞秒激光加工

飞秒激光加工系统如图 1 所示,光源为啁啾脉冲放大系统(Spitfire Ace, Spectra Physics),其重复频率为 1 kHz,脉冲宽度为 40 fs,中心波长为 800 nm。输出激光依次经过光阑、功率调节组件(半波片/格兰棱镜)、偏振调节元件(半波片)和聚焦元件(柱透镜,焦

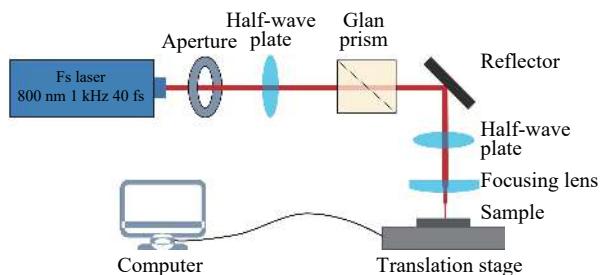


图 1 飞秒激光加工系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of fs laser processing system

距为 50 mm, 光斑长宽比约 800) 后垂直入射至样品表面。样品固定在三维移动平台上, 可通过软件操控而精密移动。实验发现, 当激光功率为 $P=35\sim 70$ mW、扫描速度为 $v=2\sim 30$ $\mu\text{m/s}$ 时, 样品表面均可形成亚波长光栅结构。

1.3 飞秒激光等离子光刻原理

目前, 人们通常是基于入射光与表面等离子体波 (surface plasmon polaritons, SPP) 的干涉理论来解释激光诱导物质表面周期性条纹的形成过程。简单的说, 就是飞秒激光入射到材料表面后可激发 SPP 产生, 随后入射激光与 SPP 发生干涉使得激光能量在空间上形成周期性沉积, 并通过材料烧蚀过程形成周期条纹结构雏形。结构雏形的存在将进一步提高入射激光与 SPP 的耦合效率, 使得烧蚀效果趋于增强, 并最终形成具有一定深度的周期性亚波长条纹结构。由于 SPP 通常为横磁波 (transverse magnetic wave, TM) 模式, 所以其形成的条纹结构方向一般与入射光偏振方向相垂直^[11]。

然而在笔者的实验中, 由于 GO 在被激光还原成 rGO 的过程中, 材料的介电常数逐渐形成了由表面至内部呈梯度的变化, 因此入射光将在材料表面激发横电波 (transverse electric wave, TE) 模式的表面波, 即 TE-SPP。这将导致 TE-SPP 与入射光发生干涉进而形成与入射光偏振态相平行的光栅结构^[8]。样品表面的结构形貌及其形成过程如图 2 所示。

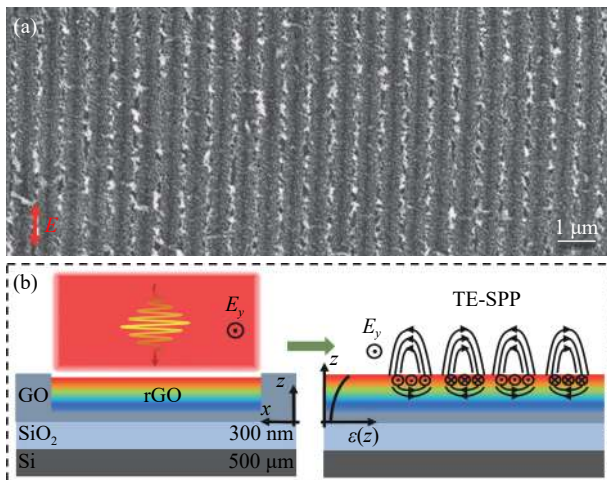


图 2 (a) rGO-LIPSS 的 SEM 图; (b) rGO-LIPSS 的形成机理示意图
Fig.2 (a) SEM image of the rGO-LIPSS; (b) Schematic diagram of rGO-LIPSS formation mechanism

2 形貌表征

2.1 不同激光功率下制备的 rGO-LIPSS

飞秒激光加工参数的改变对样品表面形貌具有显著的调控作用。在固定扫描方向、激光偏振方向的条件下, 首先固定扫描速度为 $v=10$ $\mu\text{m/s}$, 然后在不同的激光功率 ($P=35\sim 70$ mW) 下观察 rGO-LIPSS 的形貌变化, 如图 3(a) 中原子力显微镜 (AFM) 获得的图像所示。

首先, 实验发现随着入射光功率的增加, 光栅结构的深度从 $H=90$ nm 逐渐减小至 $H=48$ nm, 笔者认为这一反常变化与入射激光和 TE-SPP 的干涉过程有关。当激光功率较低时, 干涉导致的周期性分布的激光能量只在其较强位置处达到了 GO 的烧蚀阈值, 而在其较弱位置处则无法形成烧蚀。由于烧蚀过程伴随着材料的溅射, 因此能量较强位置处的材料将以微纳颗粒的形式被溅射至周围并形成堆积, 进而导致光栅结构较高深宽比的形成。此后随着功率的增加, 激光能量较弱区域处也会形成烧蚀, 因此 GO 薄膜将被均匀减薄并形成深度较浅的光栅结构。此过程伴随着材料表面“粗糙度”的增加。为了定量说明此过程, 通过二维快速傅里叶变换 (2D-FFT) 对不同 rGO-LIPSS 样品的规整度进行了分析。通过对其空间频谱的高斯拟合发现, 随着入射光强的增加, 样品拟合峰的半高全宽 (FWHM) 逐渐变宽, 说明光栅结构的规整度有所下降, 这也反映了材料表面的“粗糙度”有所增加。实验结果如图 3(b) 和 3(c) 所示。

2.2 不同扫描速度下制备的 rGO-LIPSS

实验进一步观察了在激光加工功率不变的情况下 ($P=50$ mW), 扫描速度从 $v=2$ $\mu\text{m/s}$ 逐渐增加至 $v=30$ $\mu\text{m/s}$ 过程中制备的 rGO-LIPSS 样品的形貌及 2D-FFT 变化, 实验结果如图 4 所示。

激光扫描速度的增加意味着扫描过程中光斑照射面积内脉冲累积数目的减少。对于实验中不同的激光扫描速度, 相应的脉冲累积数目由约 $N=6200$ 逐渐变为 $N=410$, 相应的 rGO-LIPSS 深度从 $H=36$ nm 逐渐增加到 $H=89$ nm, FWHM 则由 0.135 μm^{-1} 变为 0.12 μm^{-1} 。此变化过程呈现出与上述不同激光功率下制备的 rGO-LIPSS 相似的变化过程, 说明激光脉冲累积数目的增加也将导致所加工光栅结构深宽比的下降和表面“粗糙度”的增加。

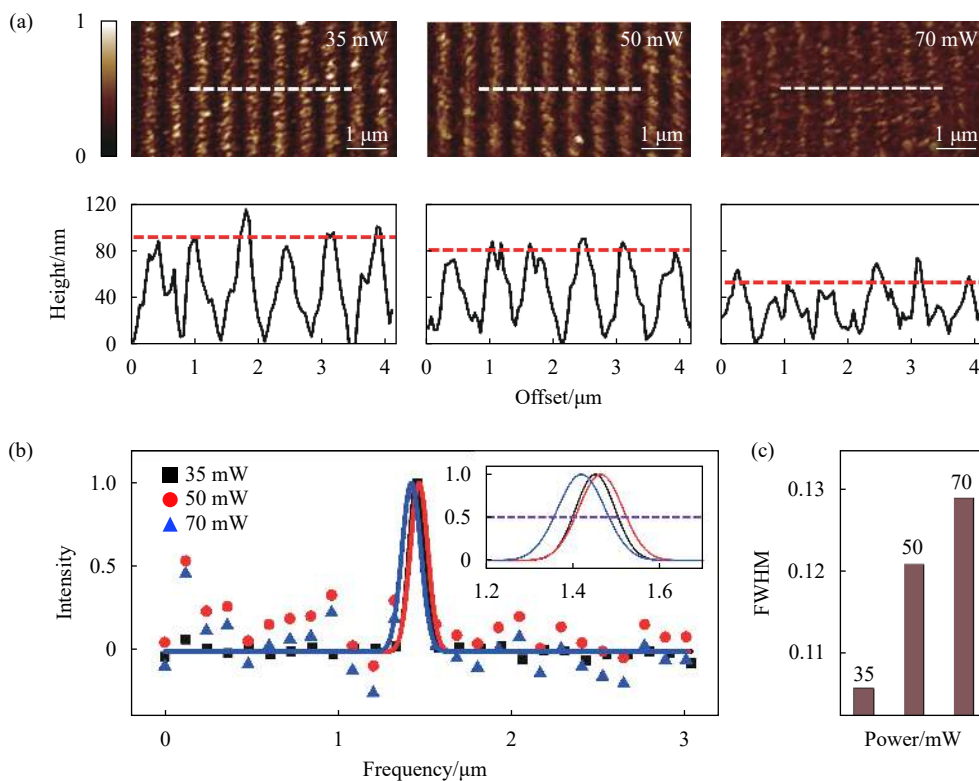


图 3 随着激光功率的增强, 制备 rGO-LIPSS 样品的 AFM 图 (a), 2D-FFT 光谱的高斯拟合曲线 (b) 及其半高全宽的变化 (c)

Fig.3 With the increase of laser powers, the AFM images (a), Gaussian fitting curve of the 2D-FFT spectra (b) and the full width at half maximum (c) of the prepared rGO-LIPSS samples

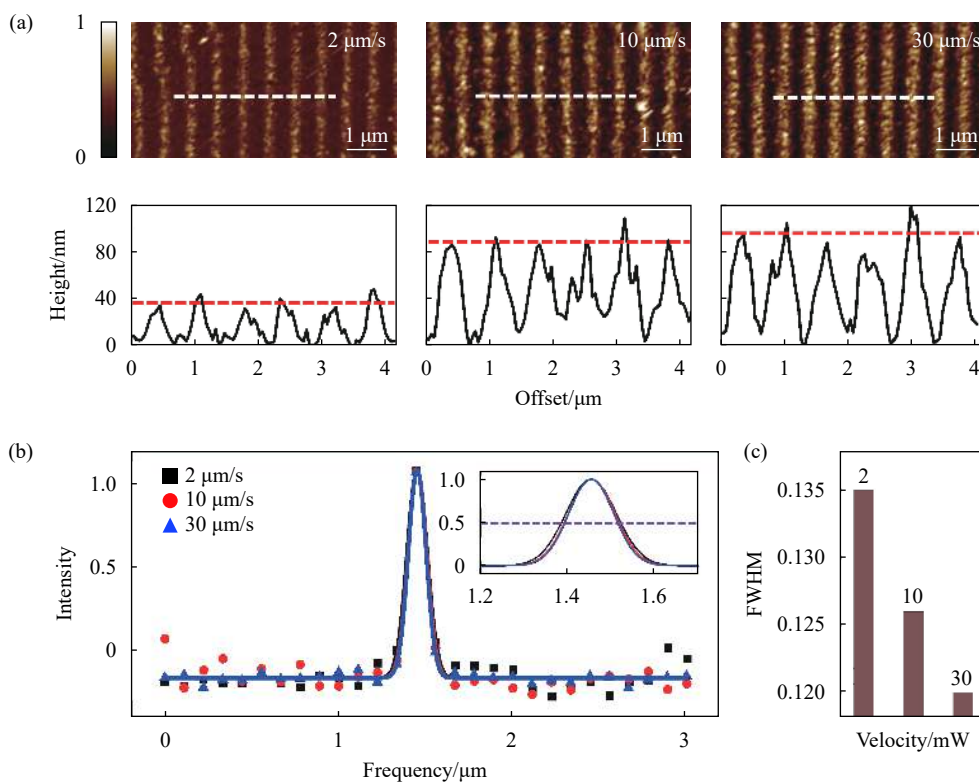


图 4 随着激光扫描速度的增加, 制备 rGO-LIPSS 样品的 AFM 图 (a), 2D-FFT 光谱的高斯拟合曲线 (b) 及其半高全宽的变化 (c)

Fig.4 With the increase of laser scanning speed, the AFM images (a), Gaussian fitting curve of the 2D-FFT spectra (b) and the full width at half maximum (c) of the prepared rGO-LIPSS samples

3 浸润性表征

3.1 不同激光功率下制备 rGO-LIPSS 的浸润性

rGO-LIPSS 样品形貌变化对材料表面的浸润性具有显著的影响。实验中,首先对不同激光功率下制备的 rGO-LIPSS 的接触角进行了观测,其具体变化情况如图 5 所示。可以发现,未经激光加工的 GO 薄膜的接触角约为 $CA=51^\circ$ 。而通过增加激光加工功率后,材料表面的接触角先稍微增加后又逐渐降低。

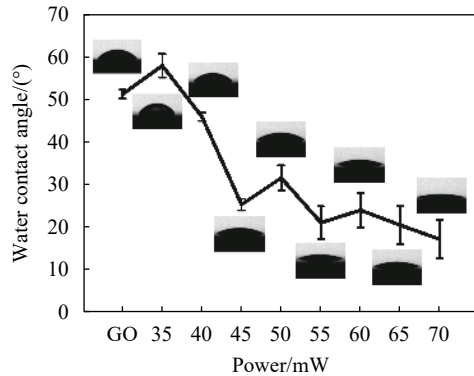


图 5 不同激光功率下制备的 rGO-LIPSS 样品的接触角变化

Fig.5 Dependence of contact angle on rGO-LIPSS samples prepared under different laser powers

此现象的出现主要由材料表面微观几何结构和表面化学组成两个因素共同决定。在飞秒激光对 GO 薄膜进行表面微纳加工的过程中,材料的表面能因 GO 被还原而逐渐降低;同时其表面形成的微纳结构又使得材料的“粗糙度”有所改变。根据 Wenzel 浸润性理论模型,亲水材料的接触角将随材料表面“粗糙度”增加以及表面能的升高而减小;随表面“粗糙度”减小及表面能的降低而增大^[10,12]。当激光加工功率较低时,接触角略高于未经加工的 GO 薄膜的接触角,此时可能由于表面能的作用占主导地位。激光加工过程中亲水的含氧官能团随着 GO 的还原而被逐渐移除,导致其表面能降低,亲水性下降,接触角变大。而当激光功率增加时,虽然 GO 材料的还原程度有所增加,但其表面的“粗糙度”也随之增加,这将进一步导致其亲水性的增强,接触角变小。可见,随着激光加工参数的变化,两种因素互相竞争、互相影响,最终导致材料表面浸润性的改变。

3.2 不同扫描速度下制备 rGO-LIPSS 的浸润性

激光扫描速度的变化也会对 GO 薄膜的表面形貌及化学组成造成影响,进而也会改变材料表面的浸

润性。图 6 给出了激光不同扫描速度下 rGO-LIPSS 样品接触角的变化过程。可以发现,随着激光扫描速度的增加(即脉冲累积数目的减少),样品表面的液体接触角呈现上升趋势。不仅如此,当扫描速度低于 $v=20 \mu\text{m/s}$ 时,样品表面的液体接触角也低于未经加工的 GO 样品;而在速度高于此数值时,情况则刚好相反。此变化过程与上述不同功率下制备的 rGO-LIPSS 样品的表面浸润性变化过程类似,因此同样可以利用上述的 Wenzel 理论模型进行合理解释。

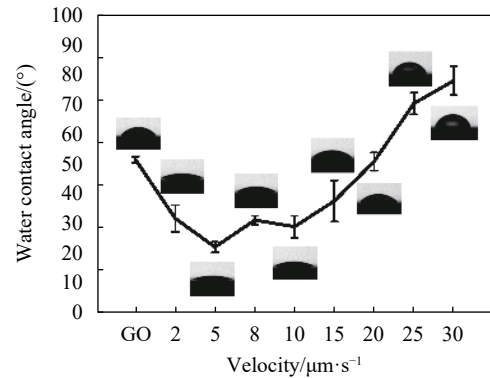


图 6 不同扫描速度下制备的 rGO-LIPSS 的接触角变化

Fig.6 Dependence of contact angle on rGO-LIPSS prepared under different scanning speeds

3.3 样品浸润性随时间的演变

rGO-LIPSS 样品表面浸润性的耐久性也是实验所要关注的重点。笔者将未经加工的 GO 样品和不同加工参数下制备的 rGO-LIPSS 样品分别放置在大气压强条件中,环境温度保持在 21°C ,湿度为 19%。实验发现,放置 20 天后 GO 和 rGO-LIPSS 样品的接触角均会有所增加,平均增长幅度约为 20° ,如图 7 所

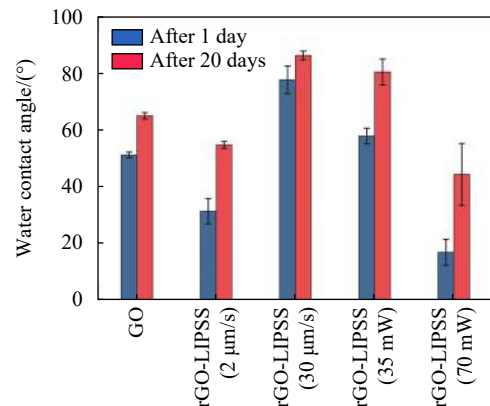


图 7 不同样品在空气中放置不同时间的接触角变化

Fig.7 Contact angle development of different samples stored in air for different time

示。此现象的产生可归因于样品表面吸附空气中的气体或有机分子导致其表面能降低^[13]。浸润性的耐久性是材料走向实用化普遍面临的挑战,可见,对于 GO 以及利用 FPL 技术制备的 rGO-LIPSS 样品而言,表面浸润性的保持仍然是材料实用化所需要解决的问题。

4 结 论

文中针对利用 FPL 技术在 GO 薄膜表面开展亚波长光栅结构制备的物理机制、加工形貌以及材料表面浸润性改变等进行了详细研究,给出了 FPL 技术加工过程的机理模型,观测了样品表面形貌随激光加工参数(主要为激光输出功率和扫描速度)的改变过程,分析了材料表面形貌及表面能对其浸润性的影响。实验发现,通过改变激光加工参数,样品表面的液体接触角可以在 15°~75°范围内进行改变;样品在空气中放置 20 天后接触角平均增加 20°。文中为 FPL 技术在结构化二维材料的制备及应用奠定了基础,所制备的结构化 rGO 材料在液滴收集、微流控等方面具有实际应用潜力。

参考文献:

- [1] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [2] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(9): 5464-5519.
- [3] Lu Yimin, Huang Guojun, Guo Yanlong, et al. Experiment research on the double-layer diamond-like carbon film prepared by double laser beams [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(11): 112103. (in Chinese)
陆益敏, 黄国俊, 郭延龙, 等. 双激光制备双层结构类金刚石膜的实验研究[J]. *红外与激光工程*, 2018, 47(11): 112103.
- [4] Zhang Chengyun, Liu Haiying, Man Wenqing, et al. Femtosecond laser induced micro-and nano-structures by orthogonal scanning processing [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(12): 3063-3069. (in Chinese)
张成云, 刘海英, 满文庆, 等. 飞秒激光正交线扫描诱导表面微纳结构[J]. *光学精密工程*, 2017, 25(12): 3063-3069.
- [5] Gu Yinwei, Chen Da, Li Jiurong, et al. Three-dimensional microstructure doped with water soluble graphene fabricated by laser pulse two-photon polymerization [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(10): 1006006. (in Chinese)
顾银炜, 陈达, 李久荣, 等. 飞秒激光双光子聚合构建水溶性石墨烯-光刻胶的3D微结构[J]. *红外与激光工程*, 2018, 47(10): 1006006.
- [6] Sun Shufeng, Wang Pingping. Micro/nano structures fabricated by two-photon photopolymerization of femtosecond laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(12): 1206009. (in Chinese)
孙树峰, 王萍萍. 飞秒激光双光子聚合加工微纳结构[J]. *红外与激光工程*, 2018, 47(12): 1206009.
- [7] Trtica M S, Gakovic B M, Radak B B, et al. Material surface modification by ns, ps and fs laser pulses [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, 19(02): 221-227.
- [8] Zou T, Zhao B, Xin W, et al. High-speed femtosecond laser plasmonic lithography and reduction of graphene oxide for anisotropic photoresponse [J]. *Light Sci Appl*, 2020, 9: 69.
- [9] Pan Rui, Zhong Minlin. Fabrication of superwetting surfaces by ultrafast lasers and mechanical durability of superhydrophobic surfaces [J]. *Chin Sci Bull*, 2019, 64(12): 1268-1289. (in Chinese)
潘瑞, 钟敏霖. 超快激光制备超疏水超亲水表面及超疏水表面机械耐久性[J]. *科学通报*, 2019, 64(12): 1268-1289.
- [10] Jiang H, Zhang Y, Han D, et al. Bioinspired fabrication of superhydrophobic graphene films by two-beam laser interference [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(29): 4595-4602.
- [11] Zhao Bo, Zheng Xin, Zou Tingting, et al. Control of subwavelength periodic surface structure formation with femtosecond laser pulses [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11). (in Chinese)
赵波, 郑昕, 邹婷婷, 等. 表面亚波长周期结构的飞秒激光调控制备[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11).
- [12] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28: 988-994.
- [13] Li Z, Wang Y, Kozbial A, et al. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite [J]. *Nat Mater*, 2013, 12(10): 925-931.