

超快激光加工二维材料研究进展

郭灵岚, 张弘昊, 张鑫泉, 朱利民, 沈道智

(上海交通大学, 上海, 200240)

摘要: 二维材料如石墨烯、六方氮化硼、过渡金属硫化物和黑磷, 因其优异特性在科研和工业领域备受关注, 在传感、催化、储能等领域具有巨大应用潜力. 超快激光加工技术以其高精度和广泛的材料适应性, 在二维材料的加工和器件制备中扮演着关键角色, 实现了材料的无损或低损加工, 在石墨烯的制备、还原氧化石墨烯、烧蚀和图案化转移等方面表现出优势. 对于过渡金属硫化物和其它二维材料, 超快激光同样能有效实现相变、剥离、减薄和表面沉积. 超快激光与二维材料的相互作用为微纳电子学、光电子学等高科技领域的应用提供了新机遇, 未来研究将聚焦于成本降低、量子器件性能提升和高性能微纳器件的开发.

创新点: (1) 从激光与物质相互作用的方面, 阐述了国内外超快激光加工二维材料的最新进展.

(2) 分析了超快激光加工不同二维材料的技术特点, 并阐述了其相关应用发展.

关键词: 超快激光; 二维材料; 微纳加工; 加工工艺; 纳米材料

中图分类号: TG 47

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20230613007

0 序言

自石墨烯被发现以来^[1], 二维材料因其独特的结构和优异的特性引起了学术界和工业界的广泛关注^[2], 以石墨烯^[3]、六方氮化硼^[4]、过渡金属硫化物^[5]、黑磷^[6]等为代表的二维材料相关研究层出不穷. 二维材料具有丰富的元素和结构组成, 既有绝缘体、半导体、导体、超导材料特性, 又展现出许多奇特的物理现象, 如室温量子霍尔效应^[7]、非零贝里相位^[8]及克莱因隧穿^[9]等, 使其在传感、催化、储能、计算等新兴领域有着广泛的应用前景.

随着微纳加工技术^[10]的发展, 多种加工技术被用来制备二维材料其器件, 如机械剥离、湿化学、气相沉积、旋涂、光刻、喷墨打印等. 近年来, 超快激光作为一种新型的能量源, 其加工精度高、材料选择范围广、工艺兼容度高, 由于脉宽短、峰值功率高及热效应小, 可实现无损或低损“冷”加工, 还可实现多维度纳米材料的合成^[11].

1 超快激光与材料作用

超快激光在与材料相互作用过程中, 由于其超短脉冲时间和超高峰值功率, 而展现出与长脉冲激光完全不同的作用机制. 超快激光的超短作用时间使得激光与材料相互作用时表现出强烈的非平衡特征, 超快激光的脉冲时间通常小于 1 ps, 远远小于材料中电子与晶格能量传递的弛豫时间 ($1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-12}$ s), 故而在材料晶格发生改变前, 材料已完成对激光能量的吸收, 由晶格诱发的热传导过程在超快激光作用过程中几乎可以忽略, 在这种情况下, 材料的重铸、热损伤 (如微裂纹) 和热影响区都极小, 其特征尺寸一般为亚微米级, 并且可以通过蒸气或液体辅助进一步减小. 超快脉冲激光加工工序简单, 且能覆盖块体材料、纳米材料到原子尺度的加工, 因而在二维材料加工与器件制备方面具有独特的优势^[12]. 超快激光加工二维材料类型如图 1 所示.

在长脉冲激光照射下, 热影响区较大, 易引起周围材料劣化及残渣产生, 如图 2a 所示. 当脉冲持续时间 $t_p < 1 \times 10^{-13}$ s 的超快激光作用于材料表面时, 由于吸收的能量不能在短的弛豫时间内从电子

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (52305388); 上海市浦江人才计划项目 (GJ0200057); 中船-交大前瞻基金项目 (ZCJDQZ202302 B03); 上海交通大学双一流建设项目 (WH220402021).

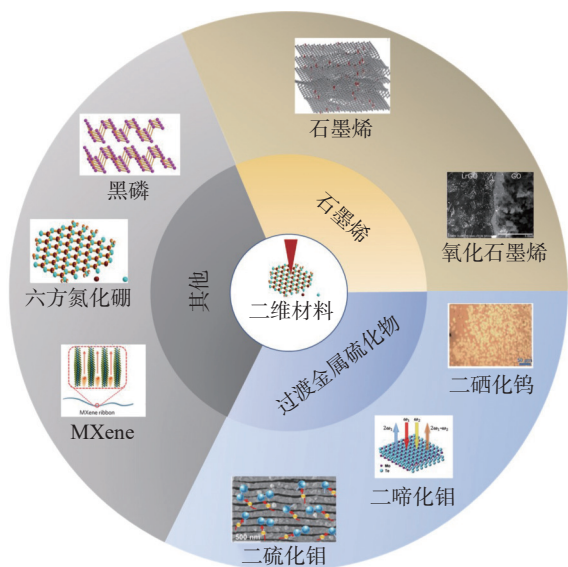


图 1 超快激光加工二维材料

Fig. 1 Ultrafast laser fabrication for 2D materials

转移到晶格, 电子与电子的相互作用导致局部电子温度增加, 原子主要局限于其晶格位置, 超快激光烧蚀发生了直接的固体-蒸气 (或固体-等离子体) 跃迁, 热影响区小, 如图 2b 所示, 超快激光制造的冷过程效应使材料表面精密工程成为可能。

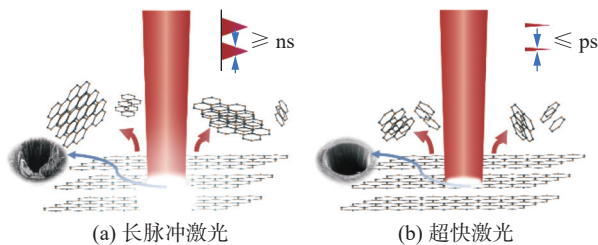


图 2 长脉冲与超快激光与物质的相互作用

Fig. 2 Long and ultrafast pulsed laser interaction with materials. (a) long laser; (b) ultrafast pulsed laser

超快激光照射二维材料还会在材料形成垂直于激光偏振方向的周期条纹, 在波长 200 ~ 2 500 nm 的超短脉冲下测量发现, 条纹周期与激光波长和材料的折射率的关系为 $\Lambda = \lambda/2n$, n 为材料折射率, 如图 3 所示。

用不同波长的超短脉冲照射氧化锌晶体表面, 发现当脉冲能量较大时, 且随着脉冲数的增加, 产生的条纹周期从 λ 逐渐变化为 $\lambda/2n$; 当脉冲能量远小于阈值时, 条纹周期从 $\lambda/10$ 趋近于 $\lambda/2n$, 且规则的纳米条纹通常出现在材料内层, 其原因主要是表面折射光、内部纳米等离子体散射光及电子密度波相互作用, 从而诱导形成了规则的短周期纳米条纹。

不同于长脉冲激光的线性吸收特征, 超快激光

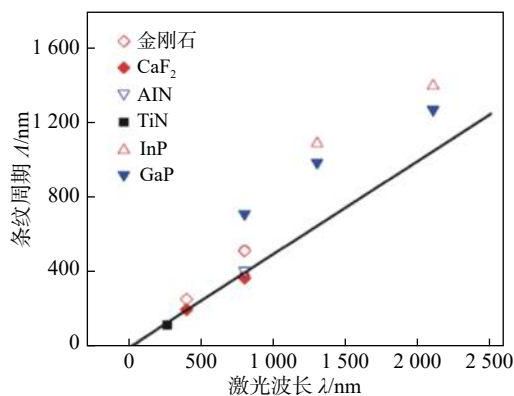


图 3 条纹周期与激光波长的依赖关系

Fig. 3 Relationship between fringe period and laser wavelength

由于峰值功率可以很容易达到 10^{12} W 量级, 在与材料相互作用时展现出强烈的非线性效应。雪崩效应 ($\sim 10^{12}$ W/cm²)、多光子电离 ($10^{13} \sim 10^{14}$ W/cm²) 和隧穿电离 ($>10^{15}$ W/cm²) 等非线性过程极易发生, 这些非线性过程不依赖材料种类和固有缺陷, 使得超快激光加工过程重复性高, 并且几乎可以加工任何种类的二维材料。超快激光加工二维材料过程受到激光通量、激光脉冲持续时间吸收系数和热导率等激光参数和目标材料特性的影响。在飞秒激光与二维材料相互作用的过程中, 在第一个脉冲后, 二维材料表面电子和空穴复合持续时间内, 第二个脉冲照射导致电离诱导的电荷积累增强, 几乎同时吸收两个频率相似或不同的光子, 二维材料获得的光子能量的总和足够高, 这种双光子或多光子作用, 可以使二维材料受激分子克服两个能级之间的能隙, 用于二级光剥落。

上述超快激光与物质相互作用时的极小热效应和周期性光强分布特征, 使得超快激光十分适合加工纳米材料, 并且具备常规激光难以达到的精度, 故而在原子层的二维材料加工过程中可以发挥独特的作用。

2 超快激光加工石墨烯

石墨烯是一种单层石墨, 是一种独特的纳米结构, 它结合了高机械、热和化学稳定性以及异常高的电子迁移率。超快激光对石墨烯的加工效果主要可分为石墨烯制备、还原氧化石墨烯、烧蚀以及转移等工艺 (图 4)。

2.1 石墨烯制备

使用超快激光脉冲可以从石墨表面无热剥离

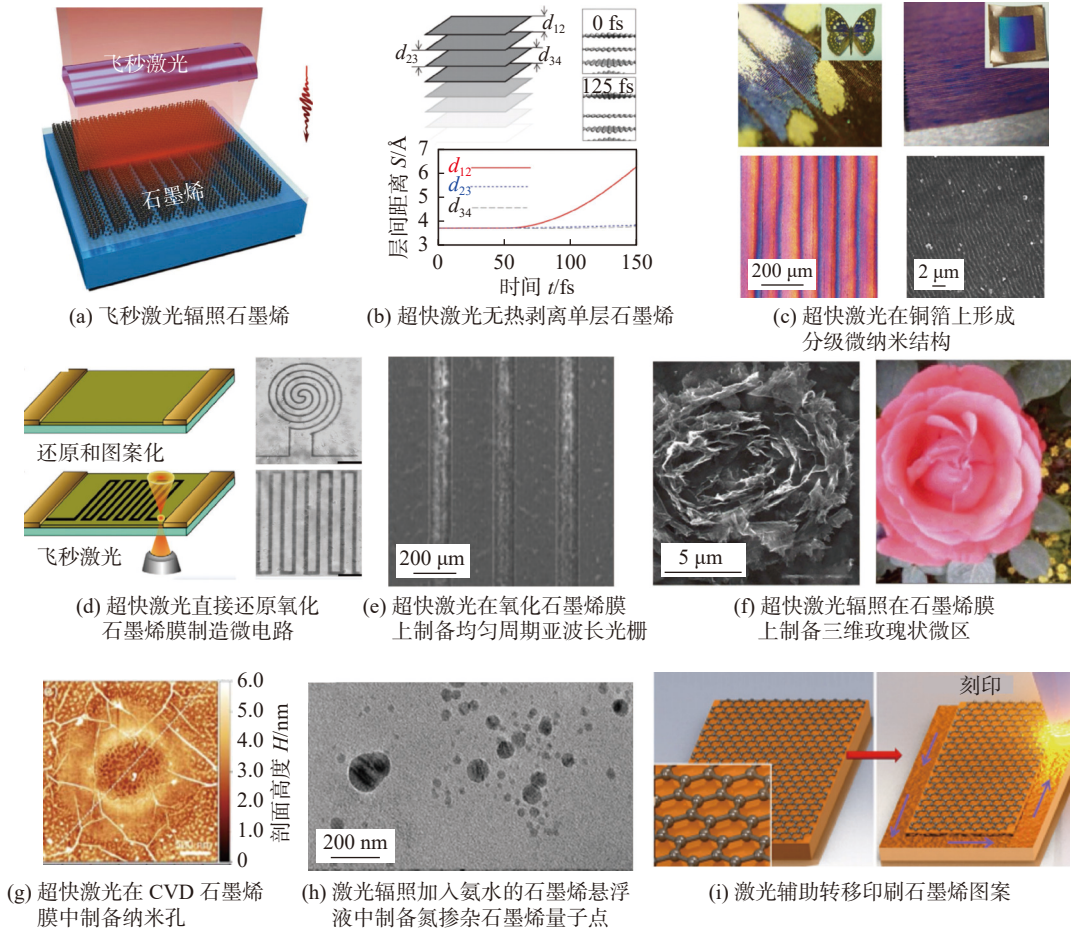


图 4 超快激光加工石墨烯

Fig. 4 Ultrafast laser fabrication of graphene materials. (a) femtosecond laser irradiation of graphene; (b) ultrafast laser non-thermal exfoliation of monolayer graphene; (c) ultrafast laser formation of hierarchical micro-nanostructures on copper foil; (d) ultrafast laser direct reduction of GO films to fabricate microcircuits; (e) ultrafast laser preparation of uniform subwavelength grating on GO films; (f) ultrafast laser irradiation to prepare three-dimensional rose-like microregions on graphene films; (g) ultrafast laser fabrication of nanopores in CVD graphene films; (h) laser irradiation in ammonia water added graphene suspension to prepare nitrogen-doped graphene quantum dots; (i) laser-assisted transfer printing of graphene patterns

分离完整的石墨烯单层,能够以高速率产生没有污染物和缺陷的石墨烯单层^[13],如图 4b 所示;除了剥离工艺^[14],还可以通过烧蚀石墨方法制备大量石墨烯^[15]. 经过简单的超快激光处理,可以在铜箔上形成分级微纳米结构^[16],如图 4c 所示;通过控制激光通量和扫描持续时间,可实现原子层精度的石墨烯减薄,生产出表面光滑、厚度可控的石墨烯^[17];在超快激光的照射下,木质素^[18-19]、电子束固化油墨^[20]、碳化硅纤维增强碳化硅复合材料表面^[21],甚至是环境中的自然落叶^[22]也可以诱导生成石墨烯。

2.2 还原氧化石墨烯

超快激光由于其纳米空间分辨率和三维原型制作能力的优势,已被广泛用于生产微米级特征和三维微器件。用超快激光通过直接还原和图案化氧化石墨烯膜可以用来制造微电路,在电学应用中表

现出良好的导电性^[12],如图 4d 所示;利用超快激光直写诱导还原氧化石墨烯图案化任意形状,还可以制备其它多种石墨烯基电子微器件^[23-29]和微光子器件^[30];Kasischke 等人^[31]在超快激光处理还原氧化石墨烯 (rGO) 在 GO 表面发现自组织周期性结构,其通量略高于还原 GO 所需的通量,该方法在印刷和柔性电子产品中提供了各种可能的应用;Zou 等人^[32]采用了一种新的超快激光光刻技术,在 GO 膜上高速大面积制造均匀周期的亚波长光栅,如图 4e 所示;Li 等人^[33]在高于氧化石墨烯还原阈值 ($\sim 9 \text{ mJ/cm}^2$) 的激光束照射下,获得了具有亚波长波纹和薄片的三维激光诱导周期性表面结构,并提出了激发的表面等离子体极化子和光化学效应,揭示具有纳米图案 Fs-LRGO 的形成和还原机制。

2.3 烧蚀石墨烯

为了优化超快激光图案化石墨烯,从而实现器件制造等工作,近年来,不乏探究超快激光对石墨烯的烧蚀阈值以及损伤的先行研究^[34-39],新型石墨烯图案化技术将为未来电子产品中基于石墨烯的微器件的开发提供技术支持^[40-42]. 通过超快激光微加工,可在石墨烯膜上制备具有可控尺寸、形状和密度的大面积三维玫瑰状微区,如图 4f 所示,该表面可以表现出粘附超疏水性^[43];而使用低功率超短激光脉冲,可在 CVD 石墨烯膜中设计纳米级孔^[44],如图 4g 所示;石墨烯量子点是一种具有独特性能的新型环保量子点^[45],以激光诱导石墨烯为碳源,通过向石墨烯悬浮液中加入氨水,可得到氮掺杂石墨烯量子点,其粒径小于 10 nm,如图 4h 所示^[46]. 在石墨烯分散体的电场辅助下,超快激光烧蚀液可制备双石墨烯量子点^[47].

2.4 石墨烯飞秒激光辅助转移印刷

通过聚焦和扫描超快激光脉冲,可以在没有预处理和(或)后处理的情况下容易形成任意荧光图案^[45]. 利用激光辅助转移印刷工艺,也可在石墨烯/金属基底上转移形成多尺度石墨烯图案^[48],如图 4i 所示. Paula 等人^[49]使用具有超快激光脉冲的激光诱导正向转移来创建用 GO 功能化的原硅酸四乙酯的高分辨率叉指状电极,成功地实现了宽度约为 2 μm 、阈值能量为 70 nJ 的线微图案化,以高效、可控和局部的方式制造 SiO_2/GO 膜,而不会导致材料退化.

超快激光制备加工石墨烯具有较为成熟的研究水平,利用超快激光还原氧化石墨烯制备微电路、烧蚀石墨烯制备微型电子器件,在微型电子器件、光学器件具有广泛的应用前景. 石墨烯优异的电学、光学、化学和物理性能已经使其具有了很好的应用前景,超快激光微纳米处理方法将使石墨烯在广泛的科学领域用作微器件时更具吸引力.

3 超快激光加工过渡金属硫化物

过渡金属硫族化合物 (transition-metal dichalcogenides, TMDs) 是类似于石墨烯等具有代表性的层状材料,作为一类新型半导体材料,具有非凡的机械、电学、光学性能,具有广泛的应用前景,已被广泛研究^[50]. 超快激光对过渡金属硫化物 TMDs 的加工效果主要可分为相变、剥离、减薄、烧蚀、表面沉

积和偏析,其中通过改变超快激光频率、波长、功率等参数,烧蚀又可用于激光直写和量子点制备等方面(图 5).

超快激光诱导过渡金属硫化物 TMDs 相变的过程如图 5a 所示,在合适参数的超快激光的照射下, MoTe_2 可由 2H 相转变为 1T'相^[51]. 为了制备具有高导电性和丰富的活性位点,适合应用于催化、储能和能源生产的金属 1T MoS_2 纳米片,通过超快激光烧蚀三价 Fe 离子溶液中的块状 2H 相 MoS_2 晶体,可制备 1T 相的 MoS_2 . 超快激光可诱导 MoS_2 发生化学键断裂,加入 Fe^{3+} 离子有利于 Fe 原子在 MoS_2 上的化学吸附和掺杂,最终获得 1T 相的 MoS_2 纳米片^[52]. Cheng 等人^[53]通过在不同水平和方案的飞秒光激发下,对 Weyl 半金属 Td 相的 MoTe_2 的薄片进行的时间分辨宽带飞秒瞬态吸收测量. 如图 5b 所示,超快激光照射改变了低温 Td 相的层间行为,在室温下脉冲超快激光照射可以将 T^* 转变为类似原始的 1T'相,冷却后转变为类似原始的 Td 态.

在制备 TMDs 层状材料方面,已有成熟的机械剥离、化学气相沉积和液相剥离法,但这些方法不容易以高速生产高质量的少层 TMDs. 通过超快激光在双水基溶剂中辐照大块二维材料 MoS_2 和 WS_2 等,在持续 60 min 后,可剥离得到约 3 层二维 TMD 材料,这种方法比其它剥离方法更快、更简单,相比纳秒激光,也可以最大限度地减少激光照射过程中可能产生的热缺陷^[54].

微型超级电容器作为可穿戴和便携式微电子设备的能量存储设备最杰出的候选者之一,在未来的电子设备中具有巨大的潜力. Xu 等人^[55]首次通过对脉冲进行时间整形的超快激光直接写入对 1T- MoS_2 薄膜进行处理,如图 5c 所示,在空气条件下获得具有超短离子转移距离的亚微米级微型超级电容器; Zuo 等人^[50]通过超快激光脉冲直接写入灵活微加工多层 MoS_2 薄片,利用聚焦超快激光束照射在材料表面诱导产生的等离子体与入射激光场的干涉,导致材料表面形成初始光栅结构,直接制备不同带隙的 MoS_2 纳米带阵列,并用超快激光对 MoS_2 薄片进行任意构图,形成单纳米带、迷宫阵列和交叉结构等微纳米结构,对制备的 MoS_2 纳米带阵列制造的场效应晶体管的电学测试发现,输出和传输特性表现出漏极-源极电流的强整流,这可能会在基于 MoS_2 的电子器件中实现新的应用,如逻辑

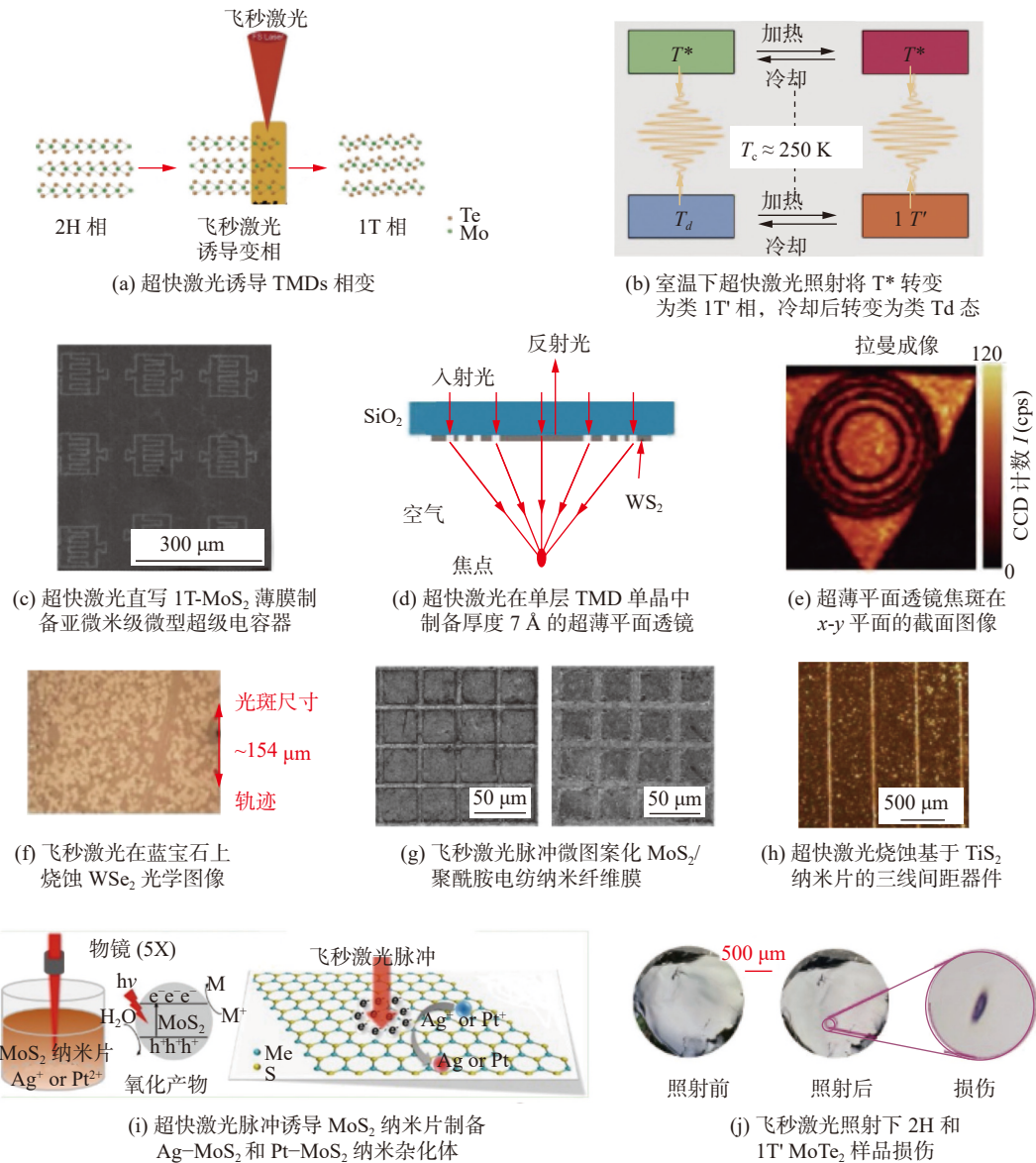


图 5 超快激光加工二维 TMDs 材料

Fig. 5 Ultrafast laser fabrication of TMDs materials. (a) ultrafast laser-induced phase transitions in TMDs; (b) ultrafast laser irradiation at room temperature transforms T^* into a quasi- $1T'$ phase, which changes to a quasi- T_d state upon cooling; (c) ultrafast laser direct writing of $1T$ - MoS_2 thin films for the fabrication of sub-micrometer scale micro-supercapacitors; (d) ultrafast laser fabrication of ultra-thin flat lenses with a thickness of $7 \text{ \AA}$ in monolayer TMD single crystals; (e) cross-sectional images of the focal spots of ultrathin flat lenses on the x - y plane; (f) femtosecond laser ablation of WSe_2 on sapphire with optical imaging; (g) ultrafast laser micro-patterning of MoS_2 -modified polyamide (PA6) electrospun nanofibers on electrospun nanofiber scaffolds; (h) ultrafast laser ablation of devices based on TiS_2 nanosheets with a three-line spacing; (i) ultrafast laser pulse-induced fabrication of Ag-MoS_2 and Pt-MoS_2 nanohybrids using MoS_2 nanosheets; (j) damage to $2H$ and $1T'$ MoTe_2 samples under femtosecond laser irradiation

电路、互补电路、化学传感器和 p - n 二极管。

单层过渡金属硫化物在可见光区具有非常大的折射率值, 虽然超大光程长度的多层 TMD 透镜结构能够弱聚焦光, 但由于单层 TMD 透镜的厚度极小, 相位调制原理不再有效。Lin 等人^[56] 采用超快激光写入方法, 在单层 TMD 单晶中制备了厚度为 $7 \text{ \AA}$ 的超薄平面透镜, 如图 5d 所示, 达到了材料

厚度的基本物理极限。焦斑在 x - y 平面和 x - z 平面的截面图像分别如图 5 e 所示, 沿 x 和 z 方向的半最大值全宽度分别为 0.6λ 和 2λ 。

超快激光烧蚀过渡金属硫化物, 在许多场景都有应用。Chen 等人^[57] 首次通过近红外飞秒烧蚀蓝宝石上的二硒化钨对激光诱导介电击穿或激光烧蚀进行了研究, 飞秒脉冲激光扫描在蓝宝石上, 烧

蚀 WSe_2 的光学图像如图 5f 所示; Xu 等人^[58]提出了一种基于超快激光烧蚀和超声辅助液体剥离制备高质量 MoS_2 和 WS_2 量子点的快速简便方法, 利用超快激光烧蚀切割成小的多层 MoS_2 和 WS_2 纳米颗粒, 再通过超声剥离制备成量子点, 该方法为过渡金属硫化物量子点和其它二维纳米材料量子点提供了一种简单而新颖的合成策略; Paula 等人^[59]采用在激光微加工前用 MoS_2 修饰纳米纤维和在微加工后用 MoS_2 修饰纳米纤维两种方法, 通过超快激光烧蚀对静电纺纳米纤维支架二硫化钼修饰聚酰胺静电纺纳米纤维的微图案化, 如图 5g 所示; Song 等人^[60]用超快激光烧蚀了基于 TiS_2 纳米片的三线间距器件, 如图 5h 所示, 通过进行了光泵太赫兹探针测量, 发现 TiS_2 纳米片在太赫兹波段具有超快的动力学和光电导率, 适合作为太赫兹波段应用的光电调制器。

超快激光在过渡金属硫化物的表面沉积和偏析等方面也有应用。Zuo 等人^[61]在利用超快激光脉冲诱导 MoS_2 纳米片的光生电子制备 Ag-MoS_2 和 Pt-MoS_2 纳米杂化体的绿色新方法, 如图 5i 所示, 所制备的 Ag-MoS_2 杂化物显示出优异的表面增强拉曼散射性能, 7.6% Pt-MoS_2 与 C 的杂化物表现出增强的析氢反应活性, 在化学/生物分子传感以及制氢应用中有显著前景; Fukuda 等人^[62]探索了在 30 ~ 45 飞秒脉冲激光的高强度照射下, 2H 和 1T' MoTe_2 样品的晶格动力学, 以深入了解在存在最小

热效应的情况下光控制 MoTe_2 结构多态性的可能性。试验表明, 即使在低激发和高激发的脉冲激光下, Te 偏析也是不可避免, 并伴有永久性损伤, 如图 5j 所示。

随着超快激光功率升高, 过渡金属硫化物可以发生烧蚀、剥离、偏析、相变等变化。在超快激光加工后的过渡金属硫化物产物, 因为其特殊的光电特性可以提供普通材料无法提供的性能。虽然现行的超快激光对 TMDs 的加工产物性能优异, 但是受限于飞秒激光的单点小范围加工, 在超快激光直写等方面实现周期性大规模、大面积生产仍然有广阔的探索空间。

4 超快激光加工其它二维材料

除了前述介绍的材料, 还有许多其它的二维材料, 例如 MXenes、黑磷、六方氮化硼等在超快激光下发生烧蚀、沉积等。如 MXenes 由于其高导电性、赝电容性和二维层状结构, 在电化学储能器件领域引起了极大的关注, 然而 MXene 薄片本质上倾向于平放和重新堆叠, 导致离子传输路径高度曲折, 离子可及性较差。超快激光烧蚀策略可制造柔性高性能 MXene 带状超级电容器电极, 具有多孔边缘和暴露的连续层状通道, 缩短了 H^+ 传输路径, 如图 6a 所示, 用足够的电解质浸渍, 有利于 H^+ 嵌入和离子存储^[63]。

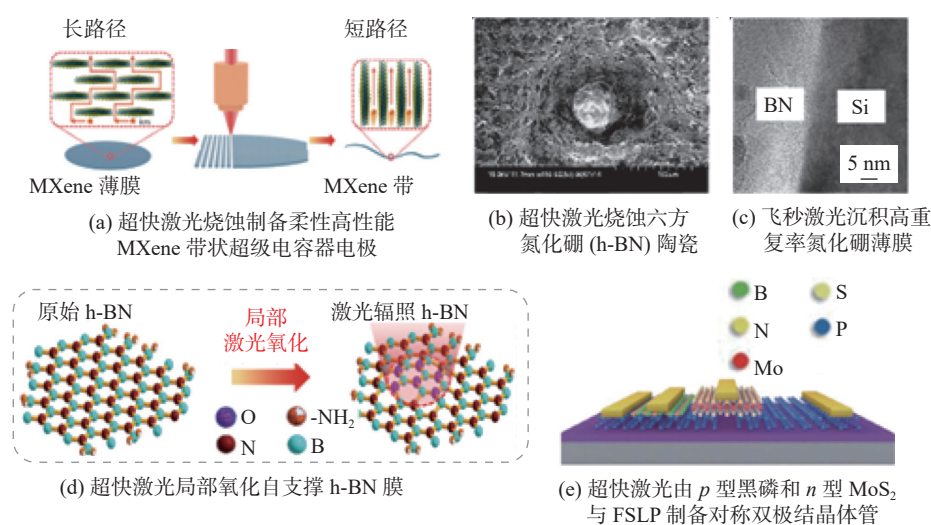


图 6 超快激光加工其它二维材料

Fig. 6 Ultrafast laser fabrication of other 2D materials. (a) ultrafast laser ablation for fabricating flexible, high-performance MXene ribbon supercapacitor electrodes; (b) ultrafast laser ablation of hexagonal boron nitride (h-BN) ceramics; (c) femtosecond laser deposition of high repetition rate boron nitride thin films; (d) ultrafast laser localized oxidation of self-supporting h-BN films; (e) ultrafast laser-assisted fabrication of symmetric bipolar junction transistors from p-type black phosphorus and n-type MoS_2 with FSLP

六方氮化硼 (h-BN) 由于其在产生光学稳定、超亮量子发射器方面的实用性,已成为一种很有前途的片上信息设备纳米光子平台. Hirayama 等人^[64]研究了超快激光脉冲对六方氮化硼陶瓷的烧蚀,烧蚀速率和激光通量之间的关系显示出 c-BN 和 h-BN 的半对数公式,并且观察到钛宝石超快激光器对 h-BN 的烧蚀速率与纳秒激光的烧蚀速率相似,使用飞秒钛宝石激光对氮化硼陶瓷进行微观加工,几乎没有热效应,如图 6b 所示,并且保持烧蚀表面的化学成分不变;Melaibari 等人^[65]研究使用飞秒脉冲激光沉积高重复率氮化硼薄膜,使用具有 2.4 mJ 脉冲能量和 1 kHz 高重复率的 800 nm, 100 fs 超快激光,使用 c-BN 靶在硅片上沉积氮化硼 (BN) 膜,如图 6c 所示;Ren 等人^[66]利用定制的超快激光,自支撑的 h-BN 膜可以被局部氧化,如图 6d 所示,进一步增强了三阶非线性,尤其是非线性折射率,提高 20 倍以上.

具有范德华异质结构的二维双极结晶体管在未来纳米电子学的发展中发挥着重要作用. Su 等人^[67]提出了一种用超快激光加工由 p 型黑磷和 n 型 MoS₂ 与 FSLP 制备的对称双极结晶体管的简便方法,如图 6e 所示. 与其它复杂的生长过程和繁琐的转移过程相比,利用超快激光加工的优势,通过单个堆叠步骤生产双极结晶体管.

由于黑磷、六方氮化硼、MXenes 有导热性好、特殊的光电特性等优势,在微纳电子学、微纳光子学等领域都具有较为广阔的前景. 超快激光的高瞬时峰值能量、低损失的特性也有利于对二维材料进行加工,而保持其非加工区域的性质不变. 超快激光微纳米处理方法将使这些用作微纳光电学的材料在广泛的科学领域中更具适用性.

5 结束语

(1) 当前二维材料价格昂贵,超快激光加工成本高昂,探索低成本批量化材料合成方法和激光加工方法是重要课题.

(2) 二维材料由于其原子层厚度而展现出许多奇特的量子特性,在新奇物理和量子器件方面展现出巨大潜力. 利用超快激光调控制备二维材料,进而提高量子器件的性能是具有潜力的前沿方向.

(3) 与实际应用相结合,探索超快激光加工二

维器件示范应用,为高性能微纳器件应用打开突破口.

参考文献

- [1] Li Chen, Zheng Cun, Zhang Yongqi, *et al.* The development trend of graphene derivatives[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51: 4107 – 4114.
- [2] Joseph S, Mohan J, Lakshmy S, *et al.* A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 297: 127332.
- [3] 朱强,周佳顶,赵天晖,等. 垂直取向石墨烯包覆泡沫镍复合中间层钎焊 C/C 复合材料与 Nb 的工艺及性能 [J]. *焊接学报*, 2022, 43(12): 79 – 83.
Zhu Qiang, Zhou Jiading, Zhao Tianhui, *et al.* Process and properties of vertically aligned graphene coated Ni foam composite interlayer for brazing C/C composite and Nb[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2022, 43(12): 79 – 83.
- [4] 杨景红,刘甲坤,付曦,等. SiO₂-BN 复相陶瓷润湿性及其接头微观组织 [J]. *焊接学报*, 2022, 43(10): 31 – 36.
Yang Jinghong, Liu Jiakun, Fu Xi, *et al.* Study on the wettability and the microstructure of SiO₂-BN multiphase ceramics[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2022, 43(10): 31 – 36.
- [5] Liang Zizhan, Shen Rongchen, Ng Yun Hau, *et al.* A review on 2D MoS₂ cocatalysts in photocatalytic H₂ production[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 56: 89 – 121.
- [6] Kim H, Uddin S Z, Lien D H, *et al.* Actively variable-spectrum optoelectronics with black phosphorus[J]. *Nature*, 2021, 596: 232 – 237.
- [7] Von Klitzing K, Chakraborty T, Kim P, *et al.* 40 years of the quantum Hall effect[J]. *Nature Review Physics*, 2020, 2: 397 – 401.
- [8] Lempicka-Mirek K, Król M, Sigurdsson H, *et al.* Electrically tunable Berry curvature and strong light-matter coupling in liquid crystal microcavities with 2D perovskite[J]. *Science Advances*, 2022, 40(8): eabq7533.
- [9] Chen Shugang, Zhang Binyuan, Yang Ziwei, *et al.* Anomalous Klein tunneling in two-dimensional black phosphorus heterojunctions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25: 23836 – 23846.
- [10] Wei Guo, Yan Cai. Effect of laser remelting on microstructure and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy[J]. *China Welding*, 2021, 30(2): 1 – 10.
- [11] Wang Xiaoduo, Yu Haibo, Li Peiwen, *et al.* Femtosecond laser-based processing methods and their applications in optical device manufacturing: A review[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 135: 106687.
- [12] Zhang Yonglai, Guo Li, Wei Shu, *et al.* Direct imprinting of mi-

- crocircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 15 – 20.
- [13] Miyamoto Y, Zhang H, Tomanek D. Photoexfoliation of graphene from graphite: an ab initio study[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(20): 208302.
- [14] Abramov D, Arakelian S, Kochuev D, *et al.* Interaction of femtosecond laser radiation with carbon materials: exfoliation of graphene structures and synthesis of low-dimensional carbon structures[J]. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, 7(1): 220 – 225.
- [15] Gadde R K, Srikanth G, Byram C, *et al.* Eco-friendly synthesis of wrinkle-free ultra-flat multi-layer graphene by femtosecond laser irradiation of graphite under ambient conditions[J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2023, 22: 252 – 259.
- [16] Jiang Haobo, Zhang Yonglai, Liu Yan, *et al.* Bioinspired few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition on femtosecond laser-structured Cu foil[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(3): 441 – 450.
- [17] Li Dawei, Zhou Yunshen, Huang Xi, *et al.* In situ imaging and control of layer-by-layer femtosecond laser thinning of graphene[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(8): 3651 – 3659.
- [18] Lin Yan, Zhang Qijun, Deng Yongjun, *et al.* Fabricating graphene and nano diamonds from Lignin by femtosecond laser irradiation[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(49): 33995 – 34002.
- [19] Kim Y J, Le T S D, Nam H K, *et al.* Wood-based flexible graphene thermistor with an ultra-high sensitivity enabled by ultraviolet femtosecond laser pulses[J]. *CIRP Annals*, 2021, 70(1): 443 – 446.
- [20] Zhai Zhaoyang, Wang Fangcheng, Mei Xuesong, *et al.* Preparation of graphene directly on liquid EB curing ink film by femtosecond laser[J]. *Optik*, 2020, 223: 165485.
- [21] Zhai Zhaoyang, Wu Ningqiang, Wang Zhilong, *et al.* Fabrication of LIG coating on SiC/SiC composites with femtosecond laser[J]. *Optik*, 2021, 245: 167628.
- [22] Le T S D, Lee Y A, Nam H K, *et al.* Green flexible graphene-inorganic-hybrid micro-supercapacitors made of fallen leaves enabled by ultrafast laser pulses[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(20): 2107768.
- [23] Bobrinetskiy I I, Emelianov A V, Smagulova S A, *et al.* Laser direct 3D patterning and reduction of graphene oxide film on polymer substrate[J]. *Materials Letters*, 2017, 187: 20 – 23.
- [24] He Yan, Zhu Linghui, Liu Yan, *et al.* Femtosecond laser direct writing of flexible all-reduced graphene oxide FET[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(18): 1996 – 1999.
- [25] Liu Zhibo, Li Li, Xu Yanfei, *et al.* Direct patterning on reduced graphene oxide nanosheets using femtosecond laser pulses[J]. *Journal of Optics*, 2011, 13: 085601.
- [26] Kang S, Evans C C, Shukla S, *et al.* Patterning and reduction of graphene oxide using femtosecond-laser irradiation[J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 103: 340 – 345.
- [27] Bi Yangang, Feng Jing, Li Yunfei, *et al.* Arbitrary shape designable microscale organic light-emitting devices by using femtosecond laser reduced graphene oxide as a patterned electrode[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(8): 690 – 695.
- [28] Guo Li, Shao Ruiqiang, Zhang Yonglai, *et al.* Bandgap tailoring and synchronous microdevices patterning of graphene oxides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(5): 3594 – 3599.
- [29] Chen Haoyan, Han Dongdong, Tian Ye, *et al.* Mask-free and programmable patterning of graphene by ultrafast laser direct writing[J]. *Chemical Physics*, 2014, 430: 13 – 17.
- [30] Low M J, Lee H, Lim C H J, *et al.* Laser-induced reduced-graphene-oxide micro-optics patterned by femtosecond laser direct writing[J]. *Applied Surface Science*, 2020(526): 146647.
- [31] Kasischke M, Maragkaki S, Volz S, *et al.* Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445: 197 – 203.
- [32] Zou Tingting, Zhao Bo, Xin Wei, *et al.* Birefringent response of graphene oxide film structurized via femtosecond laser[J]. *Nano Research*, 2021, 15(5): 4490 – 4499.
- [33] Li Qiang, Ding Ye, Yang Lijun, *et al.* Periodic nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser to construct high-performance micro-supercapacitors[J]. *Carbon*, 2021(172): 144 – 153.
- [34] Currie M, Caldwell J D, Bezares F J, *et al.* Quantifying pulsed laser induced damage to graphene[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(21): 211909.
- [35] Roberts A, Cormode D, Reynolds C, *et al.* Response of graphene to femtosecond high-intensity laser irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(5): 051912.
- [36] Sahin R, Akturk S, Simsek E. Quantifying the quality of femtosecond laser ablation of graphene[J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(2): 555 – 560.
- [37] Gil-Villalba A, Meyer R, Giust R, *et al.* Single shot femtosecond laser nano-ablation of CVD monolayer graphene[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 14601.
- [38] Dong Tianqi, Sparkes M, Durkan C, *et al.* Evaluating femtosecond laser ablation of graphene on SiO₂/Si substrate[J]. *Journal of Laser Applications*, 2016, 28(2): 022202.
- [39] Beltaos A, Kovačević A, Matković A, *et al.* Damage effects on multi-layer graphene from femtosecond laser interaction[J]. *Physica Scripta*, 2014, T162: 014015.
- [40] Zhang W, Li L, Wang Z B, *et al.* Ti: sapphire femtosecond laser direct micro-cutting and profiling of graphene[J]. *Applied Physics A*, 2012, 109(2): 291 – 297.
- [41] Kalita G, Qi L, Namba Y, *et al.* Femtosecond laser induced micro-patterning of graphene film[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(11): 1569 – 1572.
- [42] Ye Xiaohui, Qi Ming, Yang Yifan, *et al.* Pattern directive sensing selectivity of graphene for wearable multifunctional sensors via femtosecond laser fabrication[J]. *Advanced Materials Technology*

- gies, 2020, 5(11): 2000446.
- [43] Shi Xuesong, Li Xin, Jiang Liangti, *et al.* Femtosecond laser rapid fabrication of large-area rose-like micropatterns on freestanding flexible graphene films[J]. Science Report, 2015, 5: 17557.
- [44] Katsiaounis S, Chourdakis N, Michail E, *et al.* Graphene nanosieves by femtosecond laser irradiation[J]. Nanotechnology, 2022, 34(10): 105302.
- [45] Hayashi S, Tsunemitsu K, Terakawa M. Laser direct writing of graphene quantum dots inside a transparent polymer[J]. Nano Letters, 2022, 22(2): 775 – 782.
- [46] Shen Li, Zhou Sikun, Huang Fei, *et al.* Nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by femtosecond laser ablation in liquid from laser induced graphene[J]. Nanotechnology, 2021, 33(11): 115602.
- [47] Li Xiaojie, Li Xin, Jiang Lan, *et al.* Preparation of twin graphene quantum dots through the electric-field-assisted femtosecond laser ablation of graphene dispersions[J]. Carbon, 2021, 185: 384 – 394.
- [48] Park J B, Yoo J H, Grigoropoulos C P. Multi-scale graphene patterns on arbitrary substrates via laser-assisted transfer-printing process[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(4): 043110.
- [49] Paula K T, Santos S N C, Facure M H M, *et al.* Fabrication of interdigitated electrodes of graphene oxide/silica by femtosecond laser-induced forward transfer for sensing applications[J]. Journal of Applied Physics, 2023, 133(5): 053103.
- [50] Zuo Pei, Jiang Lanjiang, Li Xin, *et al.* Maskless micro/nanopatterning and bipolar electrical rectification of MoS₂ flakes through femtosecond laser direct writing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(42): 39334 – 39341.
- [51] Wang Kangpeng, Feng Yanyan, Chang Chunxia, *et al.* Broad-band ultrafast nonlinear absorption and nonlinear refraction of layered molybdenum dichalcogenide semiconductors[J]. Nano-scale, 2014, 6(18): 10530 – 10535.
- [52] Zuo Pei, Jiang Lan, Li Xin, *et al.* Phase-reversed MoS₂ nanosheets prepared through femtosecond laser exfoliation and chemical doping[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(15): 8304 – 8313.
- [53] Cheng Meixin, Zhong Shazhou, Rivas N, *et al.* Persistent photo-generated state attained by femtosecond laser irradiation of thin Td-MoTe₂[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(32): 13840 – 13846.
- [54] An Sung Jin, Kim Yong Hwan, Lee Chanwoo, *et al.* Exfoliation of transition metal dichalcogenides by a high-power femtosecond laser[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 12957.
- [55] Xu Chenyang, Jiang Lan, Li Xin, *et al.* Miniaturized high-performance metallic 1T-Phase MoS₂ micro-supercapacitors fabricated by temporally shaped femtosecond pulses[J]. Nano Energy, 2020, 67: 104260.
- [56] Lin Han, Xu Zaiquan, Bao Qiaoliang, *et al.* Laser fabricated ultrathin flat lens in sub-nanometer thick monolayer transition metal dichalcogenides crystal [C]// The 2016 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), USA: San Jose, 2016.
- [57] Chen Yu Ling, Tseng Ya Hsin, Chen Yen Chun, *et al.* Femtosecond-laser ablation of monolayer tungsten diselenide (WSe₂) on sapphire [C]// The 2018 Conference on lasers and electro-optics (CLEO), USA: San Jose, 2018.
- [58] Xu Yanmin, Yan Lihe, Li Xiaoyun, *et al.* Fabrication of transition metal dichalcogenides quantum dots based on femtosecond laser ablation[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 2931.
- [59] Paula K T, Mercante L A, Schneider R, *et al.* Micropatterning MoS₂/polyamide electrospun nanofibrous membranes using femtosecond laser pulses[J]. Photonics, 2019, 6(1): 3.
- [60] Song Qi, Chai Lu, Chen Junqi, *et al.* Optically tuned wide-band terahertz modulation, charge carrier dynamics and photoconductivity of femtosecond laser ablated titanium disulfide nanosheet devices[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2021, 27(3): 1 – 6.
- [61] Zuo Pei, Jiang Lan, Li Xin, *et al.* Metal (Ag, Pt)–MoS₂ hybrids greenly prepared through photochemical reduction of femtosecond laser pulses for SERS and HER[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(6): 7704 – 7714.
- [62] Fukuda T, Kaburauchi R, Saito Y, *et al.* Photo-induced tellurium segregation in MoTe₂[J]. Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2022, 16(9): 2100633.
- [63] Zheng Xianhong. Enhancing the ion accessibility of Ti₃C₂Tx MXene films by femtosecond laser ablation towards high-rate supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 899: 163275.
- [64] Hirayama Y, Obara M. Ablation of BN ceramics by femtosecond and picosecond laser pulses [C]//XIII International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference, Florence, Italy: SPIE, 2000: 586-589.
- [65] Melaibari A, Eltaher M A. High repetition rate deposition of boron nitride films using femtosecond pulsed laser[J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 096401.
- [66] Ren Jun, Lin Han, Zheng Xiaorui, *et al.* Giant and light modifiable third-order optical nonlinearity in a free-standing h-BN film[J]. Opto-Electronic Science, 2022, 1(6): 210013.
- [67] Su Baowang, Yao Binwei, Zhang Xilin, *et al.* A gate-tunable symmetric bipolar junction transistor fabricated via femtosecond laser processing[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(4): 1733 – 1740.

第一作者: 郭灵岚, 博士研究生; 主要研究方向为超快激光微纳加工; Email: guo.ling.lan@sjtu.edu.cn.

通信作者: 沈道智, 博士, 副教授; Email: dzshen@sjtu.edu.cn.

(编辑: 郑红)