



功能纳米粒子激光三维装配

顾敏^{1,2}

1. 上海理工大学, 光子芯片研究院, 上海 200093;

2. 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 人工智能纳米光子学中心, 上海 200093

E-mail: gumin@usst.edu.cn

3D printing of nanocrystals by photoexcitation-induced chemical bonding

Min Gu^{1,2}

¹ Institute of Photonic Chips, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

² Centre for Artificial-Intelligence Nanophotonics, School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

E-mail: gumin@usst.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2022-0992](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0992)

纳米粒子, 即零维纳米材料, 通常定义为尺寸在 1~100 nm 之间的颗粒。在该尺寸范围内, 材料表现出超越宏观尺度的特殊物理化学特性^[1,2], 如量子限域效应^[3]、高表面化学活性^[4]、金属纳米粒子局部表面等离子共振^[5]、磁性纳米粒子超顺磁性^[6]等, 在催化、生物、光学、微电子学、磁学等各领域具有潜在的应用价值。同时, 得益于近年来化学合成手段的迅速发展, 纳米粒子的尺寸、形貌、材料组分可以实现精细的调控, 形成了丰富多彩的纳米材料库, 包括各式各样的金属纳米粒子、氧化物纳米粒子、量子点等。然而, 由于这些化学合成的纳米粒子通常分散在溶剂中, 为了实现器件化应用, 需要解决这些纳米粒子在固体基底上的图案化成型问题^[7]。现有的解决方案之一是将纳米粒子与光敏有机物(如光刻胶)共混形成复合原材料, 通过激光诱导有机物的聚合反应形成交联的聚合物网络, 将纳米粒子嵌套在其中从而实现三维成型。但是聚合物的引入会降低纳米材料的纯度并阻碍纳米材料间的电荷传输, 影响纳米材料本身的物理化学特性和器件性能。针对以上难题, 清华大学精密仪器系孙洪波及林琳涵团队^[8]开发了一种光激发诱导化学键合的纳米粒子激光三维(3D)装配技术, 该技术可实现近100%功能纳米粒子组分的3D打印, 并具备任意复杂3D结构的高精度加工能力。相关成果近期发表在*Science*。

该团队以巯基丙酸包覆的CdSe/ZnS半导体核壳量子点(QDs)溶液为例, 利用780 nm飞秒激光实现对量子点的双光子激发。基于表面配体与纳米粒子能级匹配, 激发过程中产生的空穴从纳米晶内部迁移至表面, 促使量子点表面配体脱

附并形成活性化学位点, 进而诱导相邻量子点的表面化学键及组装(图1(a))。为了验证工作机制, 他们利用傅里叶变换红外光谱证实了印刷量子点间的键合信息(图1(b)), 并通过其他对照实验排除了光力和光热效应, 直接验证了电子-空穴对的激发在量子点打印过程中所起的重要作用。

该团队通过对聚焦激光的光斑扫描路径进行程序化编程, 实现了量子点精细图案的激光直写。他们打印了点阵密度超过20000 ppi的纳米柱阵列(图2(a)), 并利用红、绿、蓝三种颜色量子点分别实现了清华大学校徽的打印(图2(d))。通过对飞秒激光辐照剂量的调控与优化, 这项技术能够突破光学衍射极限的限制, 打印极限分辨率达到77 nm(图2(c))。该技术还展现出良好的3D加工能力, 可以实现复杂线性、弯曲和体结构等多种3D结构及阵列的高精度制造(图2(b), (c))。对打印的量子点结构进行荧光成像和阴极荧光表征, 结果表明该项打印技术不影响纳米粒子的本征发光性质。他们还展示了不同量子点构成的异质结构, 通过分别打印绿光量子点及红绿混合量子点, 得到了图2(e)的异质点阵图案, 其中“清华”发射黄色荧光, 而外围背景区域发射绿色荧光。打印的异质结构与设计的图案高度重合, 证明了该技术超高的加工精度。最后, 他们还展示了这项打印技术可以实现3D异质结构的精密加工。值得指出的是, 基于光激发诱导化学键合的制造机理, 该项技术可以通过选择激光波长, 对量子点实现选择性激发与打印。

光激发诱导化学键合是一个具有普适性的微纳制造理念, 通过利用光生高能载流子调控纳米颗粒的表面化学活性,

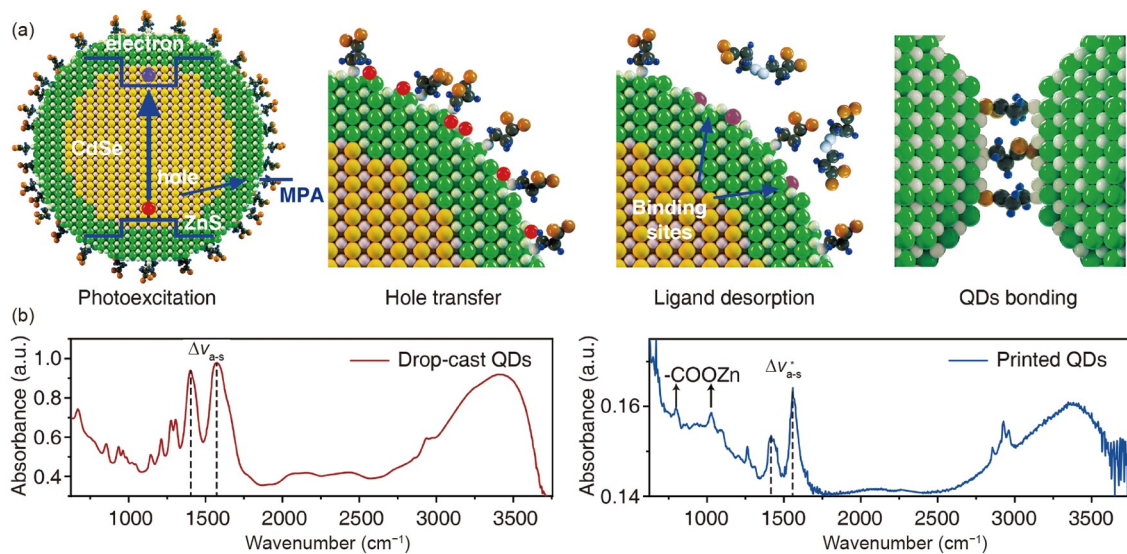


图 1 (网络版彩色)光激发诱导化学键合(PEB)原理及表征^[8]. (a) PEB示意图; (b) 傅里叶红外(FTIR)光谱图
Figure 1 (Color online) Working principle of PEB and FTIR spectroscopy characterization^[8]. (a) Schematics showing the underlying mechanism of PEB; (b) FTIR spectra of the drop-cast QDs and printed structure

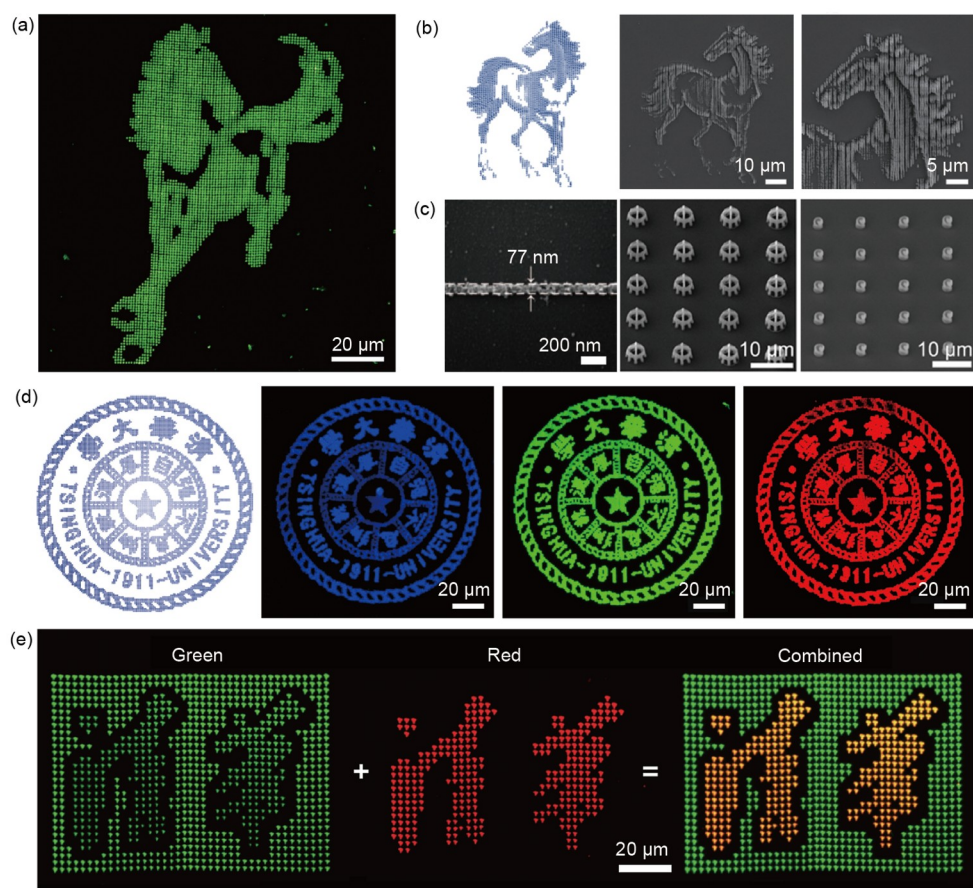


图 2 (网络版彩色)飞秒激光打印量子点结构^[8]. (a)~(c) 量子点结构化打印; (d) 三色量子点打印清华大学校徽; (e) 量子点异质打印
Figure 2 (Color online) Diverse QD structures fabricated by femtosecond laser^[8]. (a)~(c) Nano-pixel printing and 3D printing of QDs; (d) model and photoluminescence images of the badge of Tsinghua University consisted of blue, green and red QDs, respectively; (e) heterogeneous printing of QDs

可以实现各种纳米粒子之间的化学键合。由于该技术无需任何有机添加剂及后处理工艺,利用飞秒激光在纳米粒子分散溶液中直接辐照扫描即可实现高纯度、高分辨率的3D纳米

制造,并有效保持了纳米粒子的光学及光电特性,这为各种纳米器件的制备开辟了新途径,在片上光电器件集成、高性能近眼显示等领域有望获得广泛应用。

参考文献

- 1 Auffan M, Rose J, Bottero J Y, et al. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 634–641
- 2 Kreyling W G, Semmler-Behnke M, Chaudhry Q. A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today*, 2010, 5: 165–168
- 3 Takagahara T, Takeda K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys Rev B*, 1992, 46: 15578–15581
- 4 Campbell C T. The active site in nanoparticle gold catalysis. *Science*, 2004, 306: 234–235
- 5 Sun Q, Ueno K, Yu H, et al. Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy. *Light Sci Appl*, 2013, 2: e118
- 6 Mahmoudi M, Sant S, Wang B, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (spions): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Adv Drug Deliver Rev*, 2011, 63: 24–46
- 7 Pan J A, Talapin D V. 3D-printing nanocrystals with light. *Science*, 2022, 377: 1046–1047
- 8 Liu S F, Hou Z W, Lin L, et al. 3D nanoprinting of semiconductor quantum dots by photoexcitation-induced chemical bonding. *Science*, 2022, 377: 1112–1116