等离激元气泡直接激光写入表面微穹顶

Lihua Dong[1,4], Fulong Wang[1], Buyun Chen[1], Chenliang Xia[1,4], Pengwei Zhu[2], Zhi Tong[2],Huimin Wang[2], LijunYang[3,4], 和 YuliangWang[1,4,*]

[1] 北京航空航天大学机械工程与自动化学院，北京市海淀区学院路37号，邮编100191，中国

[2] 国家材料服役安全科学中心，北京科技大学，中国北京市100083

[3] 北京航空航天大学宇航学院，中国北京市100191[4] 北京航空航天大学宁波创新研究院，中国宁波市315832 * 电子邮箱：wangyuliang@buaa.edu.cn

关键词： 直接激光写入，等离激元气泡，物理化学流体动力学，表面微结构，溶剂热分解

摘要 由激光照射金纳米颗粒（GNP）在各种液体中产生的等离激元微气泡，已在众多创新应用中崭露头角。这些气泡的成核过程本身涉及丰富的现象。本文系统研究了连续波（CW）激光照射硝酸铁溶液中金纳米颗粒修饰的样品表面时，等离激元气泡的物理化学流体动力学。令人惊讶的是，我们观察到样品表面直接形成了轮廓清晰的微穹顶。这表明，等离激元气泡成核与溶液中硝酸铁的溶剂热分解有关。等离激元气泡充当氧化铁纳米颗粒沉积的模板。它首先形成边缘，随后形成微壳，最终变为实心微穹顶。实验结果表明，微穹顶半径 R_d 呈现出明显的 $R_d \propto t^{1/3}$ 对时间 t的依赖关系，且可由理论很好地解释。我们的发现揭示了可热分解溶液中等离激元气泡成核所涉及的丰富现象，并为利用普通连续波激光器制备三维微结构开辟了一种基于等离激元气泡的方法。

1. 引言

得益于增强的等离激元效应，连续波（CW）激光照射贵金属纳米颗粒时，可迅速产生大量热量，使周围液体汽化，进而形成所谓的等离激元气泡。等离激元气泡已应用于众多领域，例如催化反应、[1] 生物医学诊断与治疗、[2, 3]微流控、[4] 太阳能采集、[5] 以及溶剂热化学。[6] 了解其成核与生长动力学并探索相关现象，对这些应用至关重要。等离激元气泡的生长动力学受到多种因素的显著影响，例如金属纳米颗粒的排列、[7, 8] 激光功率、[9] 气体浓度和压力、[10,11] 以及液体类型。[12] 此外，研究表明，水中等离激元气泡的成核可分为四个阶段：[13, 14] 瞬态且爆发式生长的气泡（阶段1）、振荡气泡（阶段2），以及两个稳定生长阶段（阶段3和阶段4，分别以蒸发和气体扩散为主导）。

等离激元气泡的成核本质上与丰富的物理化学反应密切相关。从物理角度来看，在激光器照射由金纳米颗粒（GNP）修饰的样品表面后，激光光斑区域附近会迅速形成强烈的温度梯度，进而诱发表面张力梯度，导致等离激元气泡周围产生对流和马兰戈尼力。[15-18] 在此背景下，生长中的等离激元气泡促进微/纳米材料在固液界面的定向组装，以气泡为模板实现微/纳米结构的形成。不同材料，如聚苯乙烯颗粒、[19] 量子点、[20, 21] Ag/Au颗粒、[22, 23] 导电聚合物[24] 和蛋白质[25, 26]，可在强对流作用下聚集于等离激元气泡的三相接触线处，从而形成微/纳米结构。通过调节等离激元气泡的生长动力学、[19] 尺寸、[23, 24] 以及位置[27]，可以灵活控制这些微/纳米结构的形貌。

从化学角度来看，研究表明，随着等离激元气泡的生长，会发生化学溶剂热反应，例如溶剂热分解[28, 29] 和溶剂热合成。[30-35] 这些反应主要由等离激元气泡周围光热诱导的高温触发。当温度超过阈值时，它将

促进周围液体发生热驱动反应，从而在固液界面的三相接触线处形成微结构。

本文报告了一种以等离激元气泡为模板形成三维微穹顶的方法，而非在三相接触线处形成微结构。在硝酸铁溶液中对金纳米颗粒修饰的样品表面进行激光照射时，我们观察到伴随热分解的等离激元气泡丰富的生长动力学。有趣的是，溶剂热分解产生的纳米颗粒附着在成核的等离激元气泡上，从而形成三维微穹顶。通过调节激光功率、硝酸铁浓度以及聚焦物镜的放大倍率等关键控制参数，我们系统地研究了微穹顶形成的详细过程、机理及其可控性。我们认为，这一发现揭示了等离激元气泡成核过程中丰富的物理化学过程，并为三维微结构制造开辟了一种由等离激元气泡辅助的方法。

2. 结果与讨论

2.1 射流羽流与微穹顶形成的观察

本研究在硝酸铁溶液中进行了实验。与水中等离激元气泡的生长动力学相比，[13] 我们在溶液中观察到两种新现象，它们取决于激光功率 P_l 和溶液中的硝酸铁浓度 c。在激光功率和硝酸铁浓度相对较高时，我们观察到了第一种现象：随着激光照射，会快速升起一股射流羽流。**图1a(I)**展示了一个典型射流羽流的详细形成过程，其条件为 P_l = 48.47 mW、c = 10.0%，并使用放大倍率为 m = 20× 的聚焦物镜。激光照射 163 ms 后，我们在激光光斑处观察到一个小凸起状结构（t = 250 ms）。约在 t = 350 ms 时，该凸起从基底上喷出，其下方形成了清晰的射流羽流结构。在射流羽流顶部，存在一种壳状微结构。激光照射一旦关闭，羽流便立即停止生长，随后逐渐消散。我们还发现，射流羽流的高度随激光照射时间 t_d 的增加而升高。如图1b所示，射流羽流的高度随 t_d 线性增加。生长动力学的详细情况

可在补充信息中的影片 S1 中看到，其中从侧视图展示了五种不同的射流羽流，其激光照射周期 t_d 分别为 0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8 s。在影片 S2 中，我们从底视图展示了另一股羽流。从视频中可以清楚地看到，首先有一个微壳结构从基底上喷出。激光照射关闭后，微壳结构留在了基底上。

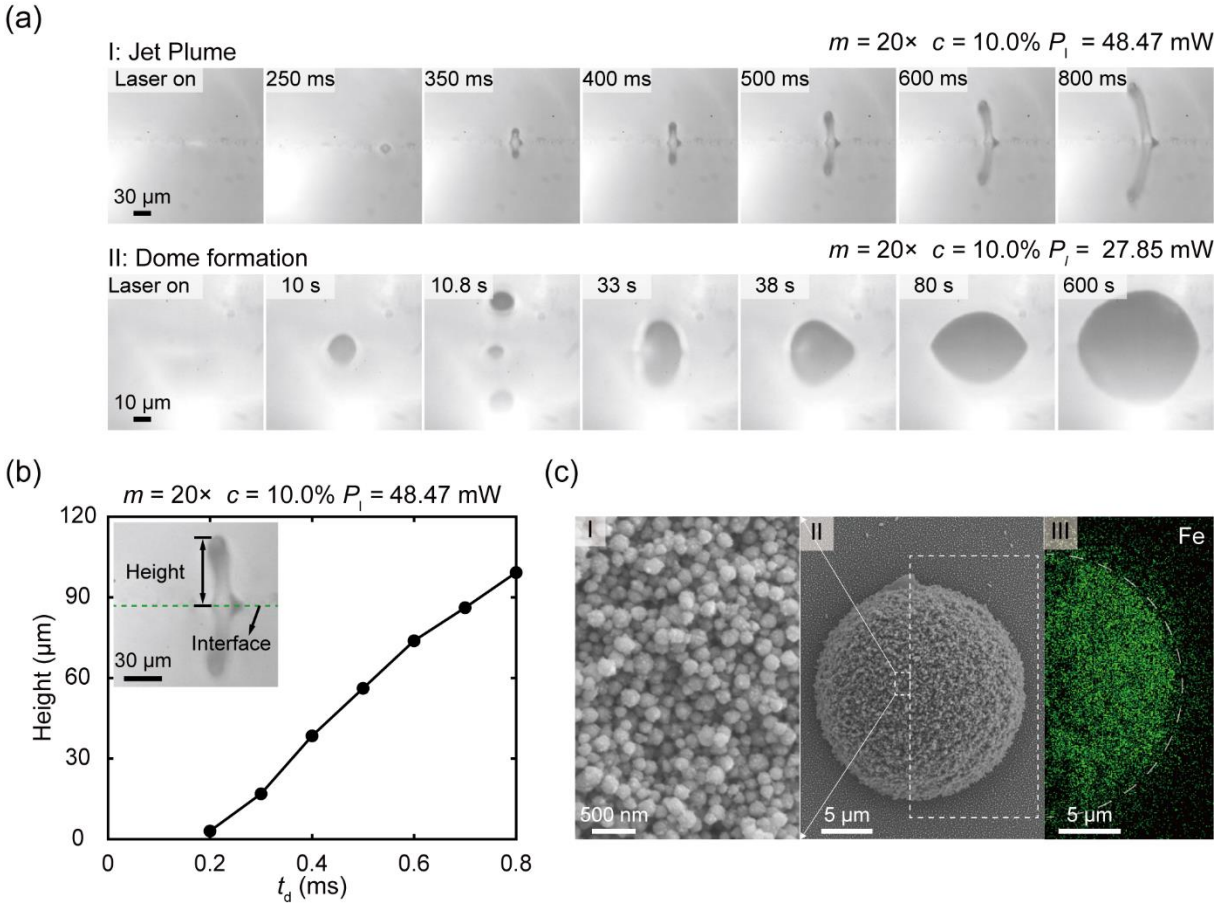


图1。硝酸铁溶液中，连续波激光器照射金纳米颗粒修饰的样品表面时的射流羽流与穹顶形成。(a) 连续拍摄的上升射流羽流 (I) 和激光照射触发的微穹顶 (II) 侧视图图像。(b) 图 (a-I) 所示射流羽流的高度随激光照射周期 t_d 的变化。(c，中) 获得的微穹顶的扫描电子显微镜（SEM）图像。该微穹顶呈现出轮廓清晰的半球形。(c，左) 对中间扫描电子显微镜图像中矩形框选区域的放大 SEM 图像。图像清晰显示，微穹顶表面密集覆盖着纳米颗粒。(c，右) 能量色散光谱（EDS）图像，显示了 SEM 图像右侧虚线框选区域内铁元素的分布，表明这些颗粒实际上是氧化铁纳米颗粒。

施加适中的激光功率 P_l 和硝酸铁浓度 c后，我们

观察到了第二种现象。未观察到喷射射流羽流，而是在激光光斑区域观察到微穹顶的形成。图1a(II)展示了微穹顶在P_l = 27.85 mW、c = 1.0% 和 m = 20× 条件下的生长过程。详情请参阅同步俯视和仰视视频（Movie S3）以及补充信息中的图S1。激光照射开始一段时间后，首先出现了一个摆动气泡。同步俯视和仰视视频显示，气泡表面覆盖着黑色颗粒。成核后的气泡从基底脱离，随后新的摆动气泡反复出现。这一过程可能重复数次。逐渐地，一个气泡在基底上稳定下来，不再摆动。起初，稳定气泡横向扩展，尺寸远大于最初出现的摆动气泡。它呈半透明状，可以看到颗粒在气泡表面快速移动（Movie S3 中约 56.0 s 处的底视视频）。随着时间推移，气泡变得不透明，并形成微穹顶。微穹顶的尺寸逐渐增大，接触角也略有增加。关闭激光器后（t = 600 s），一些颗粒从微穹顶上滑落。此后，微穹顶在基底上保持不变。

图1c中间的图展示了所获得微穹顶的扫描电子显微镜（SEM）图像。图中清楚地显示，基底上形成了形貌清晰的微穹顶。图1c左侧的图展示了中间图中矩形框选区域的放大扫描电子显微镜图像。有趣的是，微穹顶表面密布纳米颗粒，这些颗粒应为溶液中的硝酸铁经溶剂热分解后形成的氧化铁颗粒。当水温超过 348 K 时，硝酸铁会分解为 NO_2, O_2 和氧化铁颗粒。[36] 为进一步验证这些纳米颗粒确实是氧化铁，我们进行了能量色散谱仪（EDS）扫描。图1c右侧的图展示了中间图中虚线框选区域内铁元素的分布。图中清楚地显示，铁元素密集分布于微穹顶表面，表明微穹顶表面覆盖着氧化铁纳米颗粒。若进一步降低激光功率 P_l 和硝酸铁浓度 c，则未观察到明显反应。

2.2 微穹顶形成机制

通过调节激光照射周期 t_d，揭示微穹顶形成的潜在机制。**图 2a(I)**展示了不同 t_d 下固液界面处最终形成的微结构的俯视光学图像。结果表明，随着 t_d 增大，所形成的微结构形状由微环边（t_d =50 s）变为半闭合微结构（t_d = 150、180 和 200 s），最终变为完全闭合的微穹顶（t_d = 400 和 600 s）。图 2a(II)展示了图 2a(I)中相同微结构对应的等轴测扫描电子显微镜图像。所有微结构均使用焦距为20× 的物镜，在P_l =27.85 mW 激光功率和c = 1.0% 硝酸铁浓度下制备。有关微结构同步拍摄的侧视和底视光学图像，以及等轴测和俯视扫描电子显微镜图像的详细信息，请参阅图 S2。

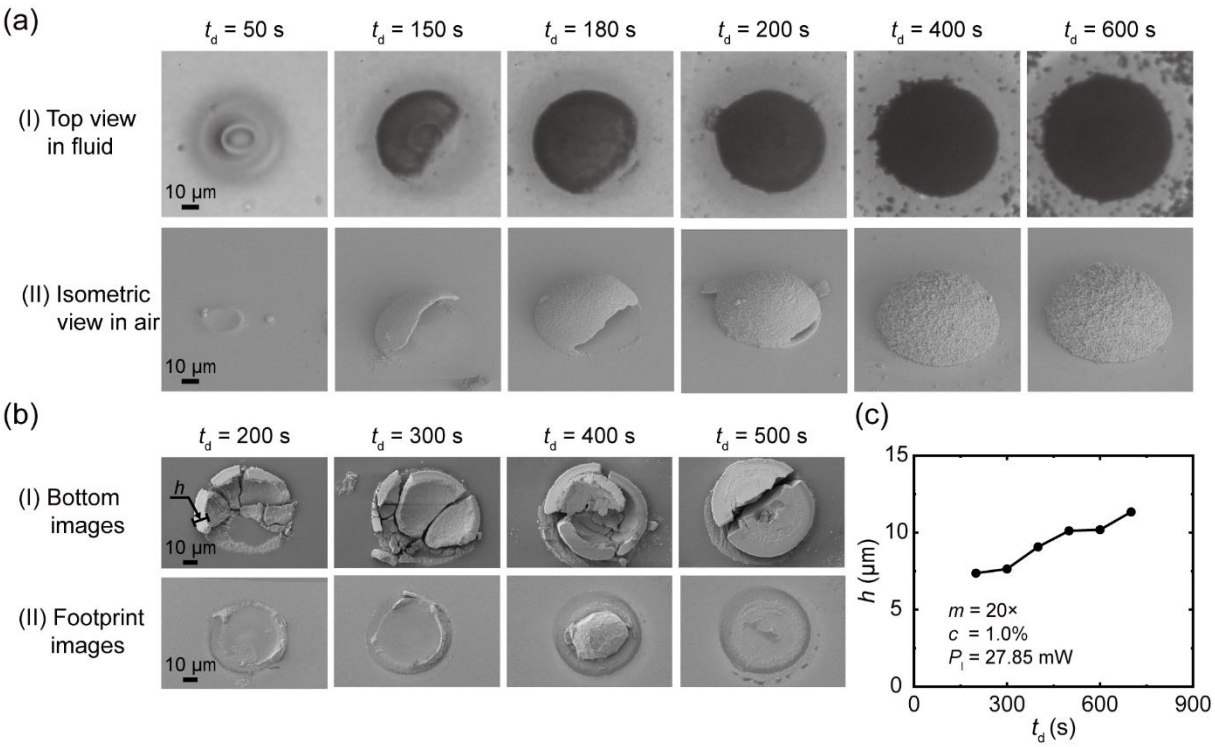


图 2。揭示微穹顶逐步形成过程的扫描电子显微镜图像和光学图像。(a) 不同激光照射周期t_d下获得的若干微结构的俯视光学图像（I）和等轴测扫描电子显微镜图像（II）。微结构最初呈边缘状（t_d：50 s），随后形成半封闭的微壳体（t_d：150 s、180 s 和 200 s），最终形成封闭的微穹顶（t_d：400 s 和 600 s）。(b) 翻转后的微结构的扫描电子显微镜图像（I），以及从基底上移除微穹顶后相应占地面积的扫描电子显微镜图像（II）。从t_d = 400 s开始，形成完全实心的穹顶。

(c) 微壳厚度 h 随 t_d 的变化。即使微结构已转变为实心微穹顶，仍可辨认出微壳的存在，其厚度随 t_d 增加。

在较短的激光照射周期 t_d = 50 s 内，摆动气泡间歇性脱离后，我们观察到一个逐渐稳定的气泡，其界面呈半透明状。气泡下方的基底上出现了一个微环结构（Movie S3 中的 t = 50 s）。关闭激光照射后，半透明界面立即消失，激光光斑周围散落着颗粒。基底上仅留下微边缘结构（图 2a(I)，t_d = 50 s）。在图 2a(II) 的扫描电子显微镜图像中也能清楚辨认出该微边缘结构（t_d = 50 s）。我们系统地研究了微环边缘的形成，发现其尺寸受激光光斑大小限制。激光照射期间，环边随时间逐渐增大，其最大尺寸与基底上的激光光斑尺寸相同。详情请参见图 S3。

接下来，将t_d 增加至 150 s。起初，其现象与t_d = 50 s 时完全相同。关闭激光照射后，微结构并未完全消失（图 S4 和 Movie S4）。颗粒散开后，约有一半穹顶结构留在基底上（图 2a(I)，t_d = 150 s）。等轴测视图中的扫描电子显微镜图像（图 2a(II)，t_d = 150 s）清楚地显示，基底上留有壳结构。这表明，在关闭激光照射之前，已经形成了一个封闭壳体。关闭激光器后，部分微壳随散开的颗粒一同消失。当t_d 增加至 180 s 时，关闭激光照射后，大部分穹顶仍留在基底上。当t_d = 200 s 时，穹顶几乎完全封闭，仅有一处极小的开口。进一步将t_d 增加至 400 和 600 s 后，得到的微穹顶完全封闭。此外，其横向尺寸随t_d增加而增大。

我们还研究了微穹顶内部随t_d的演变情况。将制备得到的微穹顶翻转后，便可表征其内部以及在基底上的占地面积，如图 2b(I) 和 (II)所示。从扫描电子显微镜图像可以看出，当t_d 小于 300 s 时，微穹顶呈壳结构。随着t_d增加，微穹顶变为实心微结构，其内部填充了颗粒。我们测量了不同t_d下制备的微穹顶的微壳厚度h。结果如图 2c 所示。结果表明，h随t_d增加。从

从翻转后的微穹顶可以看出，最初，稳定气泡充当模板以形成壳结构。随着时间推移，微壳的中空部分被氧化铁颗粒填满，整个微穹顶变成实心结构。

基于上述分析，我们提出了如下微穹顶形成机制，如**图 3**所示。该过程主要包括三个阶段：微环边（I-III）、微壳（IV-VI）和微穹顶（VII-IX）。第一阶段，激光照射使激光光斑附近的液体温度迅速升高。这导致硝酸铁溶液发生溶剂热分解，生成由 NO_2, O_2 和氧化铁纳米颗粒组成的混合物。生成的气体促进摆动气泡的形成，其横向尺寸受激光光斑尺寸限制。由于三相接触线处的温度在整个气泡表面最高，溶剂热分解主要发生在三相接触线处。这就是我们观察到环边结构形成的原因（图 3(I)）。这一过程与其他研究报道的过程相似。[28, 34]

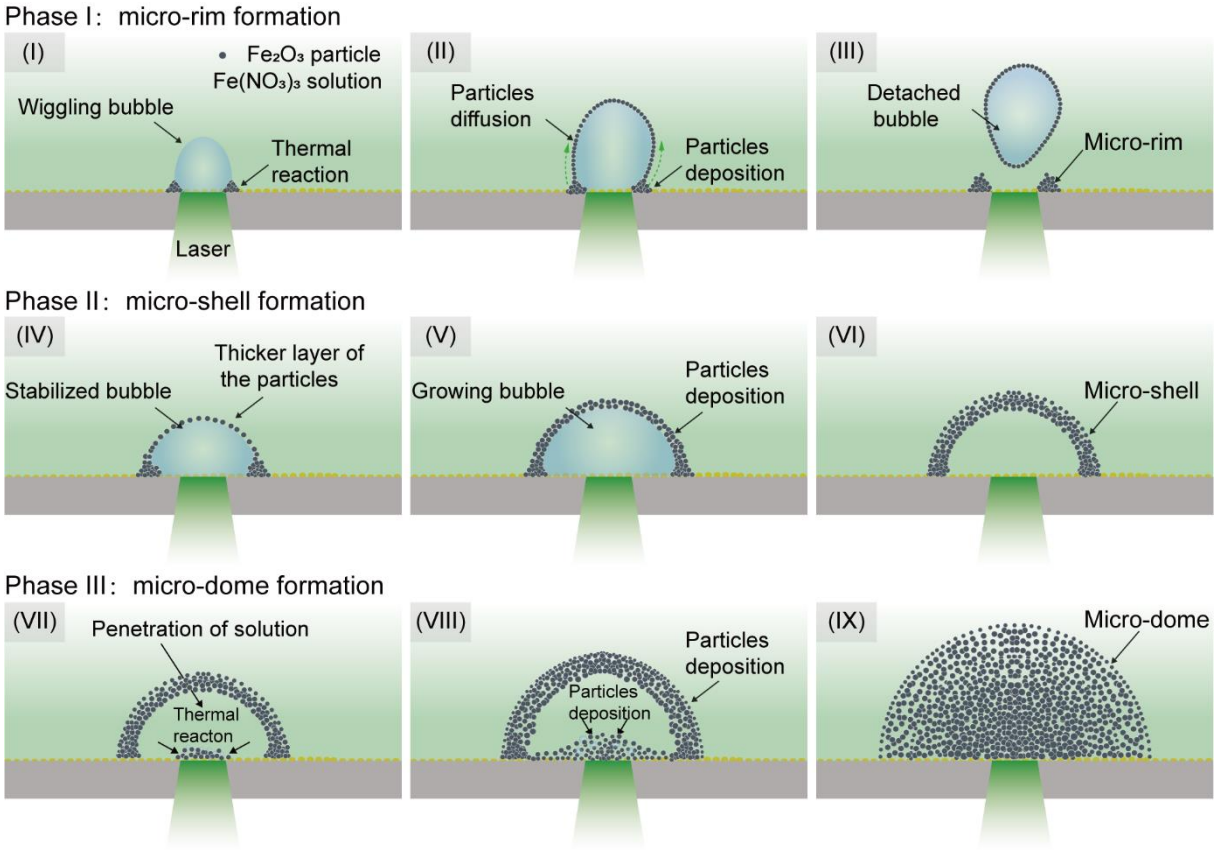


图 3。以等离激元气泡为模板的微穹顶形成详细过程示意图。该过程包括三个主要阶段。第一阶段是沿间歇生成的摆动气泡的三相接触线形成微环边（I - III）。

第二阶段是以稳定的等离激元气泡为模板形成微壳（IV - VI）。第三阶段是在微壳结构内外持续生长，最终形成实心微穹顶结构（VII - IX）。

此外，由于基底处的温度远高于气泡顶点处的温度（图 S5a），气泡表面存在向上的对流，将氧化铁纳米颗粒带到气泡表面的上部（图 3(II)）。关于热梯度诱导的对流详情，请参阅图 S5(b)，该对流是通过 COMSOL 软件进行数值模拟得到的。一旦纳米颗粒接触到气泡界面，便会被捕获并沉积在气泡表面。不稳定的摆动气泡很容易从基底脱离（图 3(III)）。摆动气泡的成核和脱离过程可以重复多次。在此过程中，边缘尺寸逐渐增大。

在第二阶段，摆动气泡逐渐在界面处稳定下来（图 3(IV)）。由于持续输入激光能量，溶剂热分解继续进行。纳米颗粒附着在稳定气泡上，在气泡表面形成一层薄薄的纳米颗粒壳层（图 3(V)）。此时，纳米颗粒之间尚未牢固结合。如果关闭激光照射，气泡便会解体，激光光斑周围散落着纳米颗粒。随着时间推移，越来越多的纳米颗粒附着到气泡表面，使纳米颗粒壳层逐渐增厚（图 3(VI)）。由于内部压力较高且局部温度较高，壳层中的纳米颗粒逐渐融合，形成固体壳层。因此，即使关闭激光照射，壳结构也不会解体。只有一部分新附着/成核的纳米颗粒会从壳结构上脱落。

在第三阶段，随着固体壳层形成，气液界面将消失。稳定气泡完全转变为固体壳结构（图 3(VII)）。硝酸铁溶液渗透微壳并进入内部中空部分。通过对固体壳结构进行温度模拟（详情见图 S5c），可以发现微壳表面的温度约为 360 K，超过了硝酸铁分解所需的温度。因此，新的纳米颗粒不断在外表面和内部中空部分形成。微壳的内部和外部同时生长（图 3(VIII)）。此外，一旦液气界面消失，

对流将显著减弱（图 S5d）。因此，这一阶段由对流引起的纳米颗粒运动不起任何作用。相反，纳米颗粒在微壳表面直接成核，主导了微穹顶的生长动力学。随着时间推移，越来越多的纳米颗粒在微壳内部生成，最终形成完全实心的微穹顶（图 3(IX)）。

上述揭示的微穹顶形成机制也可以解释前文提到的射流羽流的形成。更高的激光功率会加速热分解。因此，固体壳体会迅速形成。在微壳内部，剧烈的溶剂热分解随之发生，并迅速产生大量气体，导致压力快速升高。一旦压力超过阈值，形成的微壳便会喷出，形成射流羽流。

2.3 微穹顶生长动力学建模

稳定的微壳形成后，硝酸铁溶液的溶剂热分解会继续在微壳表面发生。因此，新成核的氧化铁纳米颗粒附着在微壳表面，使其尺寸增大。本文研究了这一过程中微穹顶的生长动力学。为此，采用了50× 物镜。与20× 物镜相比，50× 物镜的激光光斑更小，因此激光功率密度更高。因此，早期两个阶段中的摆动气泡和微壳形成过程显著缩短。这使微穹顶的生长动力学具有很高的重复性，如图 S6 所示。

图 4a展示了在使用 50× 聚焦物镜、激光功率固定为 7.85 mW 时，以三种不同浓度c（0.3%、0.5% 和 1.0%）进行激光照射，反复形成的微穹顶的曲率半径R_d 随时间t的变化。图中清楚显示，当t小于 200 s 时，R_d 明显依赖于t，即$R_d \propto t^{1/3}$。如图 4b 所示，通过不同激光照射周期t_d获得的微穹顶最终尺寸也进一步证实了这种依赖关系。

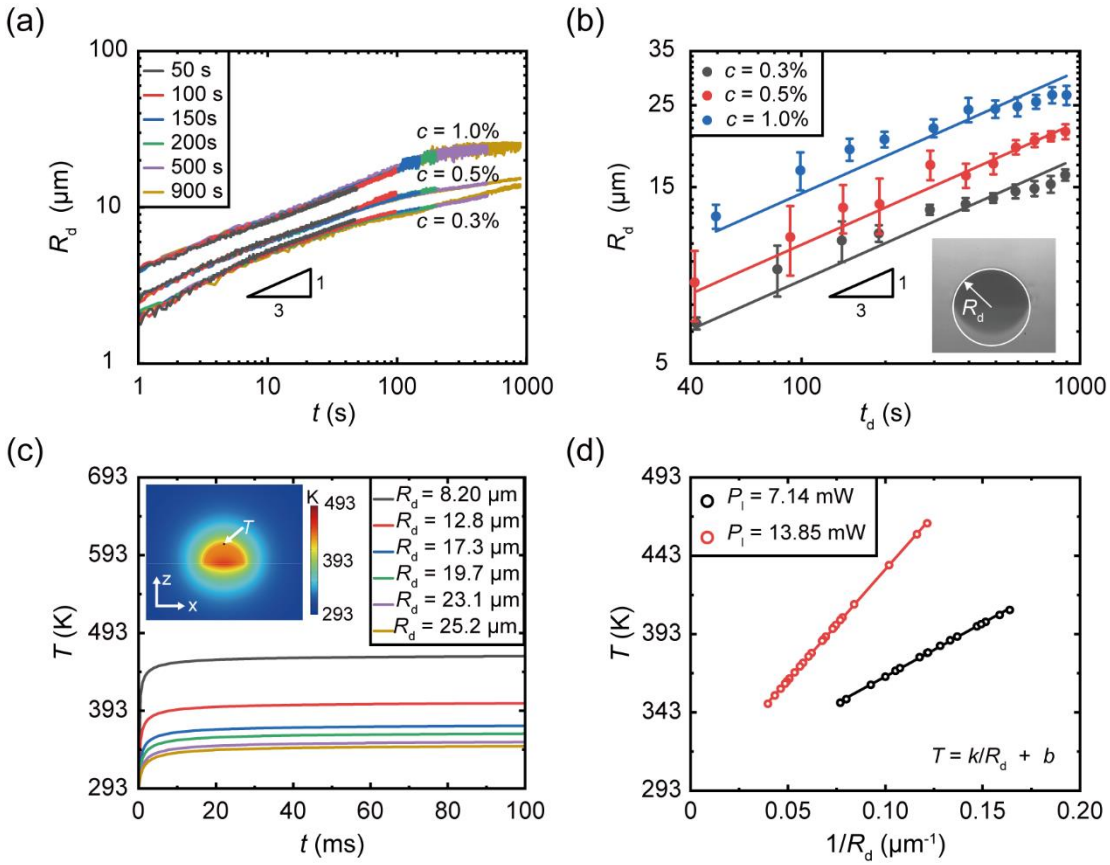


图 4。使用 50× 物镜获得的微穹顶生长动力学。(a) 曲率半径以双对数图形式展示激光照射过程中微穹顶的R_d随t的变化。对于$t \leq 200$ s，呈现出明显的$R_d \propto t^{1/3}$依赖关系。(b) 关闭激光照射后，不同激光照射周期t_d所获得的微穹顶最终尺寸。结果呈现出相同的$R_d \propto t_d^{1/3}$依赖关系。(c) 数值模拟持续激光输入所产生的温度场，得到不同曲率半径R_d的微穹顶顶点处温度随时间的变化。插图为构建的温度场。激光照射后，温度在不到 10 ms 内迅速达到稳态值。(d) 数值计算得到的微穹顶顶点处稳态温度T随 $1/R_d$的变化。在相同激光功率P_l下，T大致随 $1/R_d$ 线性增加。

观察到的 $R_d \propto t^{1/3}$ 依赖关系颇为有趣。这是球形物体在恒定生长速率下典型的生长受生成速率限制的情况，[14] 即 $\mathrm{d}V_d/\mathrm{d}t = b$，其中 V_d 是微穹顶的体积，b 是一个前因子。这会得出以下关系：

$$V_d(t) \propto t \text{ or } R_d(t) \propto t^{1/3} \tag{1}$$

在这种情况下，微穹顶的生长是由溶液中硝酸铁的溶剂热分解所致。这需要激光照射持续输入能量。

恒定生产速率 dV_d/dt表明，在此过程中，激光能量向微穹顶表面热能的转换始终保持恒定。这里对此进行了理论和数值验证。

理论上，我们首先假设微穹顶形成过程中存在稳态温度场，即 $\partial_t T = 0$。由此得到以下线性傅里叶热传导方程：

$$\partial_t T(r,t) = \kappa \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r T(r,t)) = 0 \tag{2}$$

其中，$\partial_t T(r, t)$ 表示微穹顶沿径向的温度梯度，r 是从微穹顶中心起算的径向坐标，而 κ 是氧化铁的热扩散率。在 $r = R_d$处求解方程 2，得到：

$$\partial_r T\Big|_{r=R_d} = \frac{-k}{R_d^{\,2}} \tag{3}$$

其中，$\partial_r T\,|_{r=Rd}$ 表示微穹顶表面的温度梯度，k 是一个前因子。

通过使用 COMSOL 软件对实心微穹顶周围的温度演化进行数值模拟，进一步验证了这种 $\partial_r T|_{r=Rd} \propto R_d^{-2}$ 依赖关系。模拟中采用了与实验相同的参数。图 4c 插图展示了构建的一种温度场。基于构建的温度场，我们测量了微穹顶顶点处的温度。图 4c 展示了不同 R_d 的微穹顶在P_l = 13.85 mW 下，测得温度T随激光照射时间t的变化。结果表明，激光照射后T随t迅速升高，并在约t = 10 ms 时达到稳态值。达到稳态温度场所需的时间至少比微穹顶形成所需的时间短三个数量级。这表明方程 2 中采用的稳态温度场假设是有效的。此外，数值模拟表明，微穹顶表面的T稳态值随R_d增大而降低。我们进一步研究了T随R_d的变化，结果如图 4d 所示。可以看出，稳态温度T随 $1/R_d$线性增加，即 $T \propto 1/R_d$。因此，我们得到 $\partial_r T \propto 1/R_d^2$，这与方程 3 一致。此外，结果表明，对于给定的$R_d$，较高的$P_l$ 会带来较高的稳态温度T。

With 根据微穹顶界面处得到的温度梯度方程 3，可以 n

得到微穹顶表面上的热流率 q，该热流率驱动微穹顶表面发生溶剂热分解。

$$q = \kappa \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R_d} 2\pi R_d^{\,2} \tag{4}$$

当T超过阈值时，微穹顶表面会发生以下化学反应（方程 5），从而形成氧化铁纳米颗粒。

$$4Fe(NO_3)_3 \triangleq 2Fe_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow \tag{5}$$

这里假设q到溶剂热分解的转化效率f（其中 $0 < f < 1$）保持不变，并假设 1 摩尔硝酸铁的溶剂热分解热等于 ΔH.。根据赫斯定律，单位时间内氧化铁颗粒的生成速率可表示为:

$$\dot{m}_d = \frac{fq}{2\Delta H} M \tag{6}$$

其中，m_d 是微穹顶的质量，M是氧化铁的相对分子质量。

将微穹顶视为半球，其质量生长速率也可用下式表示:

$$\dot{m}_d = \rho \dot{V}_d = 2\pi\rho R_d^2 \dot{R}_d \tag{7}$$

其中，V_d 是微穹顶的体积，ρ 是氧化铁的密度。结合方程 3、4、6 和 7，可得以下关系:

$$dR_d^{\,3} = \frac{3\kappa\, kfM}{\Delta H\, \rho}\, dt \tag{8}$$

由方程 8 可轻易得出方程 1 所示的关系，这与图 4(a)、4(b) 和图 S6(b) 所示的实验结果一致。

我们还研究了微穹顶表面上的氧化铁纳米颗粒如何随时间演变。我们选择相同的硝酸铁浓度 $c = 0.3\%$ 和激光功率 $P_l = 4.05$ mW。图 5a(I) 和 5a(II) 分别展示了由 50× 和 100× 物镜拍摄的氧化铁纳米颗粒扫描电子显微镜图像。图 5b 显示了纳米颗粒的平均尺寸如何随t_d变化。图中清楚地表明，对于每个物镜，纳米颗粒半径R_p 都会随t_d 增大。这被认为是奥斯特瓦尔德熟化所致。随着溶剂热分解时间延长，这些纳米颗粒会经历奥斯特瓦尔德熟化过程，[37, 38] 从而导致

纳米颗粒尺寸增大。由于表面能较高，先前存在的小纳米颗粒会充当新生成的氧化铁颗粒的晶核。同时，小颗粒的溶解速率较快。在溶解—沉淀机制下，随着热反应的进行，氧化铁纳米颗粒会逐渐长大。

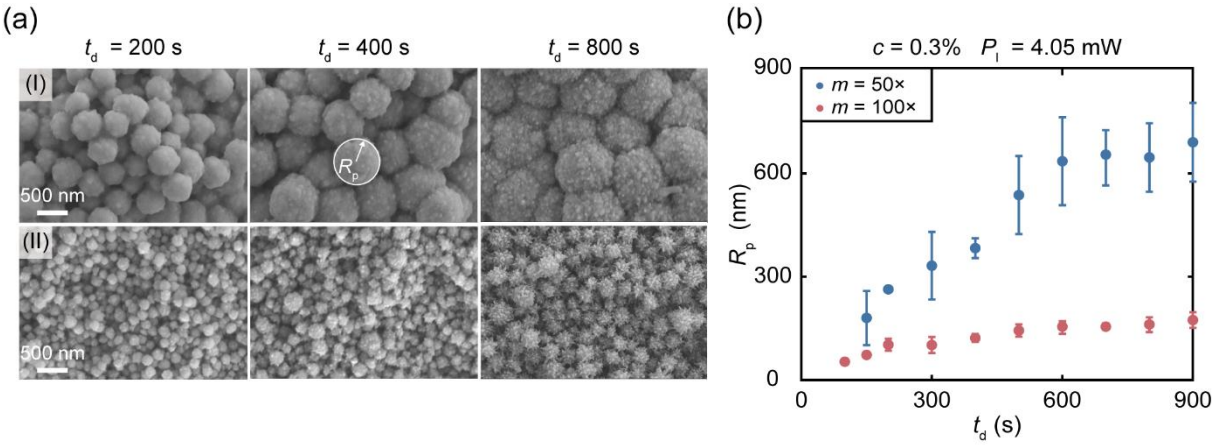


图 5。氧化铁纳米颗粒随微穹顶生长的演变。（a）使用 50× (I) 和 100× (II) 物镜，在 P_l= 4.05 mW 和 c = 0.3% 条件下，微穹顶表面氧化铁纳米颗粒的扫描电子显微镜图像。纳米颗粒的尺寸随 t_d 增大。（b）通过 50× 和 100× 物镜获得的纳米颗粒半径 R_p 随激光辐照周期 t_d 的变化关系。R_p 随 t_d 增大。

此外，通过 50× 物镜获得的纳米颗粒远大于通过 100× 物镜获得的纳米颗粒。这可能是因为，与 50× 透镜相比，使用 100× 聚焦透镜时溶剂热分解更加剧烈。这导致快速成核，从而使氧化铁纳米颗粒的浓度大幅提高。因此，与使用 50× 物镜时由奥斯特瓦尔德熟化主导的纳米颗粒生长相比，颗粒成核速率更高。新纳米颗粒的成核在该过程中占主导地位。

2.4 制备微穹顶的可控性

在本部分中，我们首先探讨形成微穹顶的控制参数范围。随后，通过调节不同的控制参数来研究微穹顶的可控性。如前所述，存在三种典型的实验现象。这里，我们定量研究了这些现象与所选控制参数之间的关系，即激光功率 P_l、硝酸铁浓度 c以及聚焦物镜的放大倍率 m。**图 6a**展示了20× 物镜的结果。参数空间可以

划分为三个状态区间：无反应、穹顶形成和射流羽流形成。对于特定浓度 c，当激光功率 P_l较低时，不会发生反应。这是因为诱导温度不足以引发热分解。随着 P_l增加，体系首先进入穹顶形成状态区间。随着 c增加，触发微穹顶形成的阈值会降低。这可能是因为硝酸铁浓度增加促进了热分解，从而降低了阈值温度和激光功率P_l。如果进一步提高 P_l，体系便会进入射流羽流状态区间。较高的激光功率会加快热分解。因此，微壳会迅速形成。在微穹顶内部，气体剧烈产生。随着内部压力升高，微壳从基底上喷出，形成射流羽流。我们还发现，触发射流羽流形成的 P_l 阈值几乎不随 c变化。

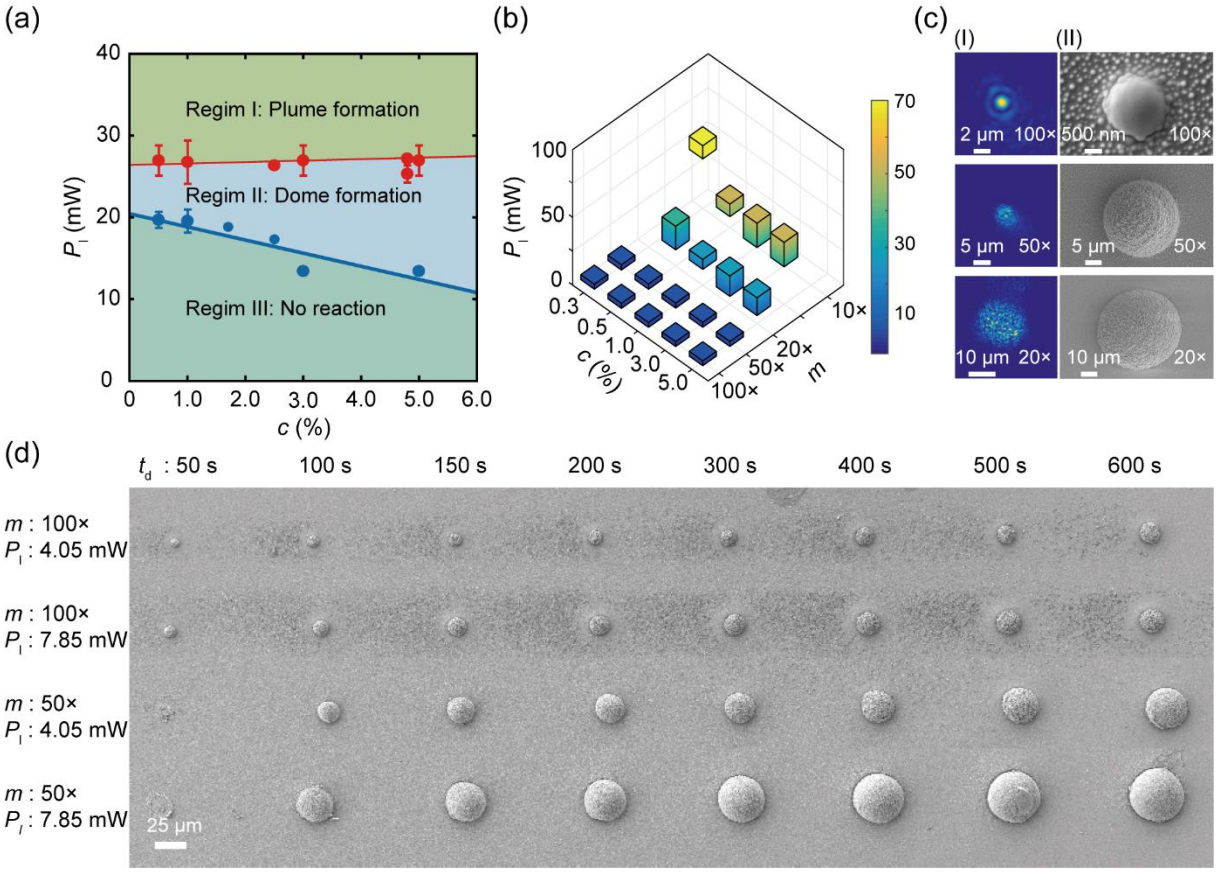


图6。微穹顶形成对控制参数的依赖关系。(a) c - P_l 参数

使用20× 物镜的空间可划分为三个状态区间：无反应、穹顶形成和射流羽流形成。（b）在c、m 和P_l 3D 参数空间中确定的微穹顶形成状态区间。每个条形代表可触发微穹顶形成的 P_l 可用范围。（c，I）激光光斑区域的光学图像，以及（c，II）使用 100×、 50×和20× 物镜制备的微穹顶

。激光光斑的直径分别为使用100×、 50×和20× 物镜时的 5.0、11.0 和 40.0 μm。（d）在硝酸铁浓度均为 1.0% 的条件下，使用50×和100× 物镜制备的、尺寸逐渐增大的微穹顶阵列。

除了激光功率外，聚焦物镜的放大倍率m也会显著影响激光光斑附近的温度场。[39] 因此，三个状态区间的划分与m密切相关。图 6b 展示了使用不同m值的物镜时，所确定的穹顶形成状态区间。在图中，每个柱形表示在c和m特定组合下触发微穹顶形成所对应的P_l 范围。显然，随着c和m减小，P_l 的范围会扩大。请注意，当c较低（= 0.3%）时，使用10× 和20× 物镜均无反应。

关于微穹顶尺寸的可控性，我们已表明，通过调节t_d 可以很好地调控其尺寸（图 4(a, b)）。由于微气泡最初充当微穹顶形成的模板，因此可以预期，通过调节微气泡的尺寸（其尺寸与激光光斑区域直接相关），便能很好地控制微穹顶的尺寸。图 6c(I) 展示了使用不同聚焦物镜获得的激光光斑区域的光学图像。使用100×、 50×和 20× 物镜时，激光光斑区域的直径分别为 5.0、11.0 和 40μm。不同m值的物镜可产生尺寸分布范围较大的微气泡，因此我们可以在较大范围内调节微穹顶的尺寸。如图 6c(II) 所示，使用100×物镜获得了直径为 1.7μm 的微穹顶。对于m = 10×值较低的物镜，可轻松获得直径超过 100μm 的大型微穹顶。此外，通过调节激光功率P_l也可以很好地调控微气泡的尺寸。[14] 图 6d 展示了通过调节m、t_d和P_l获得的微穹顶阵列。该阵列中，微穹顶的直径由 5.0μm 调节至 40.0μm。这表明微穹顶具有良好的可控性。

3. 结论

总之，我们展示了在硝酸铁溶液中，经激光照射的 GNP 修饰基底上存在三种典型的物理化学响应：无反应、穹顶形成和射流羽流形成。我们揭示了微穹顶形成的详细过程。

这一过程经历三个主要阶段，即微环边、微壳和实心微穹顶。激光照射后发生溶剂热分解，进而形成摆动微气泡并促使氧化铁纳米颗粒成核。纳米颗粒首先聚集在反复脱离的摆动微气泡的三相接触线上，从而形成环边结构。随着时间推移，逐渐稳定的摆动气泡成为纳米颗粒沉积的模板，形成中空微壳。溶剂热分解持续发生在中空微壳的外表面和内部，随后形成实心微穹顶。实验结果和建立的理论模型均表明，微穹顶的半径R_d随时间呈现明显的$R_d \propto t^{1/3}$依赖关系，其中时间为t，这表明在给定激光功率P_l下，氧化铁纳米颗粒在微穹顶外表面以恒定速率生成。通过调节关键控制参数，可将微穹顶的直径精确调控在 1 至 100 μm，展现出良好的可控性。

4. 实验部分

光学装置

图7a展示了为实验搭建的光学装置示意图。实验中，将金纳米颗粒修饰的样品表面置于比色皿中。比色皿中完全充满了硝酸铁（$Fe(NO_3)_3$）溶液，该溶液由硝酸铁九水合物颗粒（$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$，Sigma Aldrich）溶于去离子水（18.2MΩ）配制而成。使用波长为532 nm的连续波（CW）激光照射样品表面。通过偏振片和半波片调节样品表面的激光功率。使用光电二极管功率计测量激光功率。使用两台高速相机（Nova & SAZ，Photron，日本）对激光光斑区域进行同步成像，以观测气泡成核和微穹顶形成的过程，并获取底视图和侧视图。使用50× 长工作距离物镜（LMPLFLN，Olympus）进行侧视成像。为调节激光光斑区域的大小，使用三种放大倍率分别为20×、50×和100× 的长工作距离物镜，将激光束聚焦到样品表面。成像帧率为100 kfps。

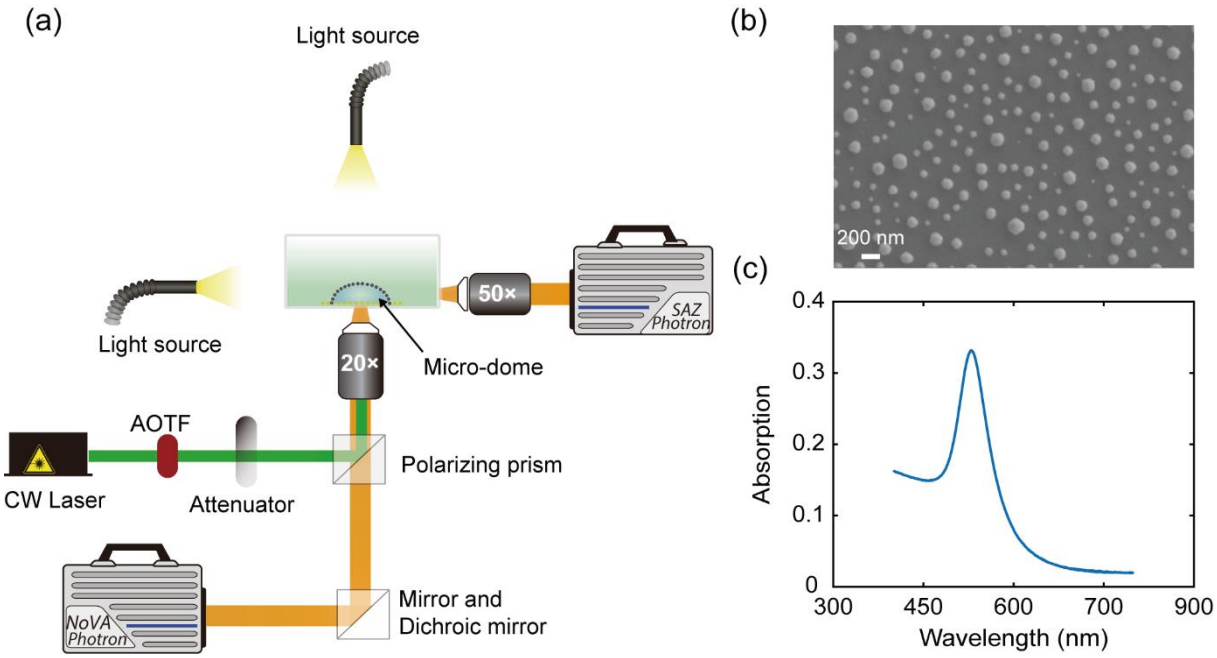


图 7。 (a) 为实验设计的光学装置。(b) 金纳米颗粒修饰的样品表面的扫描电子显微镜（SEM）图像。(c) 金纳米颗粒修饰的样品表面的吸收光谱。

金纳米颗粒修饰的样品表面的制备

采用热去润湿法制备金纳米颗粒修饰的样品表面。具体而言，首先使用溅射镀膜仪（108 Auto，Cressington，英国）在清洁后的熔融石英基底上镀覆一层厚度为10 nm的金膜。随后，将样品表面置于马弗炉中，在1000 oC的退火温度下进行热去润湿，持续1小时。之后，将样品表面从马弗炉中取出，并冷却至室温。图7b展示了制备所得样品表面的扫描电子显微镜（SEM）图像。图像显示，熔融石英基底上形成了平均直径为122 nm的金纳米颗粒。使用紫外-可见分光光度计（U-3900H，日立，日本）测量制备所得基底的光吸收光谱。样品的吸收光谱如图7c所示。结果清楚显示，在529 nm波长处，吸收峰值达到0.33，与所用激光的532 nm波长非常接近。有关样品制备的详细信息，请参阅我们近期发表的一篇论文。[40]

微穹顶周围温度场和流场的数值模拟

我们使用商业软件（COMSOL 6.0 版，COMSOL 有限公司，瑞典）进行数值模拟，以构建微穹顶附近的温度场和流场。在模拟中，将激光照射建模为具有高斯分布的恒定热通量。热通量施加在基底上并作为热源。为简化计算，模拟区域采用二维轴对称柱坐标系建模，半径为 1.0 mm。模拟区域内水和熔融石英的高度均为 1.0 mm。 水、熔融石英和氧化铁的热力学参数（如热容、密度、热导率等）取自该软件的材料库。氧化铁的热导率设为 12 W/(m·K)[41]。

针对三种微结构进行了模拟：等离激元气泡、中空微壳和实心微穹顶。前两种结构的模拟结果收录于补充信息中，用于研究等离激元气泡或微壳周围的温度场和流场。实心微穹顶的模拟用于研究微穹顶周围温度场的时空演化，从而对微穹顶的生长动力学进行建模。

补充信息

S补充信息可从 Wiley 在线图书馆或作者处获取 r.

致谢

作者感谢国家自然科学基金委员会（资助项目编号 52075029）以及“中央高校基本科研业务费”提供的经费支持

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

参考文献

[1] J. R. Adleman, D.A. Boyd, D. G. Goodwin, D. Psaltis, Nano Lett., 2009, 9, 4417.[2] A. Shakeri-Zadeh, H. Zareyi, R. Sheervalilou, S. Laurent, H. Ghaznavi, H. Samadian, J. Control. Release, 2021, 330, 49.[3] D. Lapotko, Nanomedicine, 2009, 4, 813.[4] H. T. Kim, H. Bae, Z. J Zhang, A. Kusimo, M. Yu, Biomicrofluidics, 2014, 8, 054126.[5] O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal, P. Nordlander, N. J. Halas, ACS Nano, 2013, 7, 42.[6] S. Fujii, R. Fukano, Y. Hayami, H. Ozawa, E. Muneyuki, N. Kitamura, M. A. Haga, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 8413.[7] F. Tantussi, G. C. Messina, R. Capozza, M. Dipalo, L. Lovato, F. De Angelis, ACS Nano, 2018, 12, 4116.[8] L. Mohan, R. Hattori, H. P. Zhang, Y. Matsumura, T. S. Santra, T. Shibata, S. J. Ryu, M. Nagai, Surfaces and Interfaces, 2022, 30, 101820.[9] S. C. Yang, W. J. Fischer, T. L. Yang, Appl. Phys. Lett., 2016, 108, 183105.[10] X. L. Li, Y. L. Wang, M. E. Zaytsev, G. Lajoinie, H. L. The, J. G. Bomer, J. C. T. Eijkel, H. J. W. Zandvliet, X. H. Zhang, D. Lohse, J. Phys.Chem. C, 2019, 123, 23586.[11] B. L. Zeng, Y. L. Wang, M. E. Zaytsev, Ch. L. Xia, H. J. W. Zandvliet, D. Lohse, Phys. Rev. E, 2020, 102, 063109.[12] M. E. Zaytsev, G. Lajoinie, Y. L. Wang, D. Lohse, X. H. Zhang, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 28375.[13] Y. L. Wang, M. E. Zaytsev, G. Lajoinie, T. H. The, J. C. T. Eijkel, A. Van Den Berg, M. Versluis, B. M. Weckhuysen, X. H. Zhang, H. J. W. Zandvliet, D. Lohse, Proc. Natl. Acad. Sci., 2018, 115, 7676.[14] Y. L. Wang, M. E. Zaytsev, H. L. The, J. C. T. Eijkel, H .J. W. Zandvliet, X. H. Zhang, D. Lohse, ACS Nano, 2017, 11, 2045.[15] Y. Yamamoto, S. Tokonami, T. Iida, ACS Appl. Bio Mater., 2019, 2, 1561.[16] B. L. Zeng, K. Lo. Chong, Y. L.Wang, C., Li Diddens, X. L. Li, M. Detert, H. J. W. Zandvliet, D. Lohse, Proc. Natl. Acad. Sci., 2021, 118, e2103215118.

[17] S. Jones、D. Andren、T J. Antosiewicz、A. Stilgoe、H. Rubinsztein-Dunlop、M. Kall, ACS Nano, 2020, 14, 17468。[18] K. Setoura、S. Ito、H. Miyasaka, Nanoscale, 2017, 9, 719。[19] L. H. Lin、X. L. Peng、Z. M. Mao、W. Li、M. N. Yogeesh、B. B. Rajeeva、E. P. Perillo、A. K. Dunn、D. Akinwande、Y. B. Zheng, Nano Lett., 2016, 16, 701。[20] B. B. Rajeeva、L. H. Lin、E. P. Perillo、X. L Peng、W. W. Yu、A. K. Dunn、Y. B. Zheng, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 16725。[21] B. B. Rajeeva、M. A. Alabandi、L. H. Lin、E. P. Perillo、A. K. Dunn、Y. B. Zheng, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 5693。[22] E. H. Hill、C. Goldmann、C. Hamon、M. Herber, J. Phys. Chem. C, 2022, 126, 7622。[23] S. Moon、Q. S. Zhang、D. Z. Huang、S. Senapati、H. C. Chang、E. Lee、T. F. Luo, Adv. Mater. Interfaces, 2020, 7, 200597。[24] E. Edri、N. Armon、E. Greenberg、E. Hadad、M. R. Bockstaller、H. Shpaisman, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 22278。[25] T. Uwada、S. Fujii、T. Sugiyama、A. Usman、A. Miura、H. Masuhara、K. Kanaizuka、M. Haga, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4, 1158。[26] B. Roy、M. Arya、P. Thomas、J. K. Jurgschat、K. V. Rao、A. Banerjee、C. M. Reddy、S. Roy, Langmuir, 2013, 29, 14733。[27] N. Armon、E. Greenberg、M. Layani、Y. S. Rosen、S. Magdassi、H. Shpaisman, ACS Appl. Mater. I nterfaces, 2017, 9, 44214。[28] E. Edri、N. Armon、E. Greenberg、S. Moshe-Tsurel、D. Lubotzky、T. Salzillo、I. Perelshtein、M. Tkachev、O. Girshevitz、H. Shpaisman, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 36416。[29] H. Kong、H. Kim、S. Hwang、J. Mun、J. Yeo, ACS Appl. Nano Mater., 2022, 5, 4102。[30] B. B. Rajeeva、P. Kunal、P. S. Kollipara、P. V. Acharya、M. Joe、M. S. Ide、K. Jarvis、Y. Y. Liu、V. Bahadur、S. M. Humphrey、Y. B. Zhang, Matter, 2019, 1, 1606。[31] H. M. L. Robert、F. Kundrat、E. Bermudez-Urena、H. Rigneault、S. Monneret、R. Quidant、J. Polleux、G. Baffou, ACS Omega, 2016, 1, 2。[32] B. B. Rajeeva、Z. L. Wu、A. Briggs、P. V. Acharya、S. B. Walker、X. L. Peng、V. Bahadur、S. R. Bank、Y. B. Zheng, Adv. Optical Mater., 2018, 6, 1701213。

[33] S. Ghosh、S. Das、S. Paul、P. Thomas、B. Roy、P. Mitra、S. Roy、A. Banerjee, *J. Mater.Chem. C*, **2017**, *5*, 6718。[34] E. Greenberg、N. Armon、O. Kapon、M. Ben-Ishai、H. Shpaisman, *Adv. Mater. Interfaces*, **2019**, *6*, 1900541。[35] N. Armon、E. Greenberg、E. Edri、A. Kenigsberg、S. Piperno、O Kapon、O Fleker、I Perelshtein、G Cohen-Taguri、I Hod、H. Shpaisman, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 12773。[36] K. Wieczorek-Ciurowa、A. J. Kozak, *J. Therm. Anal. Cal.*, **1999**, *58*, 647。[37] C. W. Lee、P. C. Wu、I. L. Hsu、T. M. Liu、W. H. Chong、C. H. Wu、T. Y. Hsieh、L. Z. Guo、Y. Tsao、P. T. Wu、J. S. Yu、P. J. Tsai、H. S. Huang、Y. C. Chuang、C. C. Huang, *Small*, **2019**, *15*, 1805086。[38] Q. L. Kang、Y. Z. Qin、J. W. Shi、B. R. Xiong、W. Y. Tang、F. Gao、Q. Y. Lu, *J. ColloidInterface Sci.*, **2022**, *622*, 780。[39] I. W. Un、Y. Sivan, *Nanoscale*, **2020**, *12*, 17821。[40] CH. L. Xia、R. Wang、P. W. Zhu、F. L. Wang、L. H. Dong、H. M. Wang、Y. L. Wang, *Surfaces and Interfaces*, **2023**, *36*, 102591。[41] M. Takeda、T. Onishi、S. Nakakubo、S. Fujimoto, *Materials Transactions*, **2009**, *50*, 2242。

补充信息

Dire通过等离激元气泡直接激光书写表面微穹顶 s

Lihua Dong[1,4], Fulong Wang[1], Buyun Chen[1], Chenliang Xia[1,4], Pengwei Zhu[2], Zhi Tong[2],Huimin Wang[2], LijunYang[3,4], 和 YuliangWang[1,4,*]

[1] 北京航空航天大学机械工程与自动化学院，海淀区学院路 37 号，

中国北京 100191[2] 国
家材料服务安全中心，
北京科技大学，中国北京 100083 ，

中国

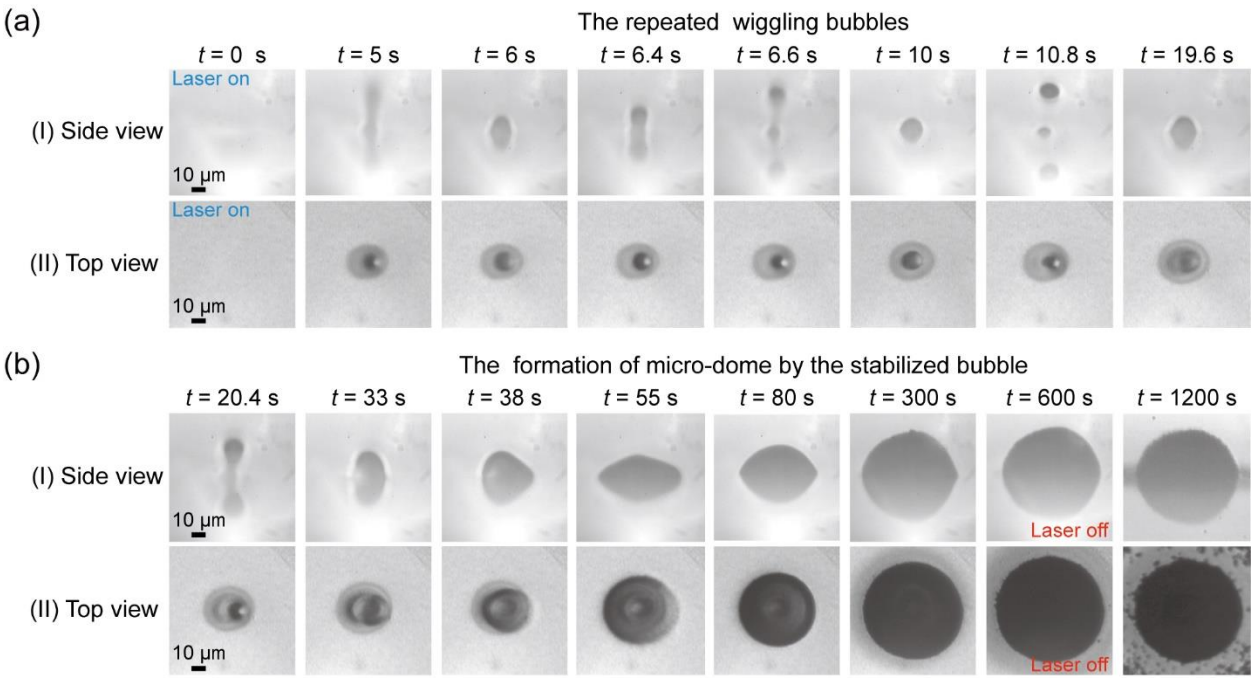
[3] 北京航空航天大学，北京 100191，中国宇航学院

[4] 北京航空航天大学宁波创新研究院，北京航空航天大学，宁波 315832，中国

* 电子邮箱：wangyuliang@buaa.edu.cn

1. 微穹顶的形成过程

图S1展示了微穹顶的详细形成过程。在激光照射开始后的前30 s内，首先成核形成一个摆动气泡（t = 6 s），随后从基底脱离（t = 10.8 s）。这一过程可能重复数次，直至摆动气泡逐渐稳定在基底上（t = 33 s）。随着时间推移，逐渐稳定的气泡变得不透明（t = 55 s），并形成微穹顶。当在t = 600 s关闭激光器时，形成的微穹顶上散布着纳米颗粒。



图S1. 激光照射金纳米颗粒修饰的样品表面时，反复成核的摆动气泡（t = 0 –的侧视图与俯视图同步图像

33 s）以及微穹顶（t = 38 – 600 s）（P_l =27.85 mW，c = 1.0%，以及m = 20× ）。激光照射的前30 s是反复成核的摆动气泡阶段。此后，一个摆动气泡逐渐在基底上稳定下来。以该气泡为模板，微穹顶结构逐渐形成。

2. 微穹顶形成机理

图 S2展示了在不同条件下获得的若干微结构的光学图像和扫描电子显微镜图像，

激光照射周期t_d分别为 50、150、180、200、400 和 600 s。图 S2(a) 和 S2(b) 分别为这些微结构的侧视图和俯视图，图 S2(c) 和 S2(d) 则分别为相同微结构的等轴测视图和俯视图。从图中可以看出，开始时首先形成微环边（t_d = 50 s），随后形成微壳结构（t_d = 150、180 和 200 s）。随着时间推移，微壳被完全封闭，形成微穹顶（t_d =400 s）。所得微穹顶的直径随时间增加（t_d = 600 s）。

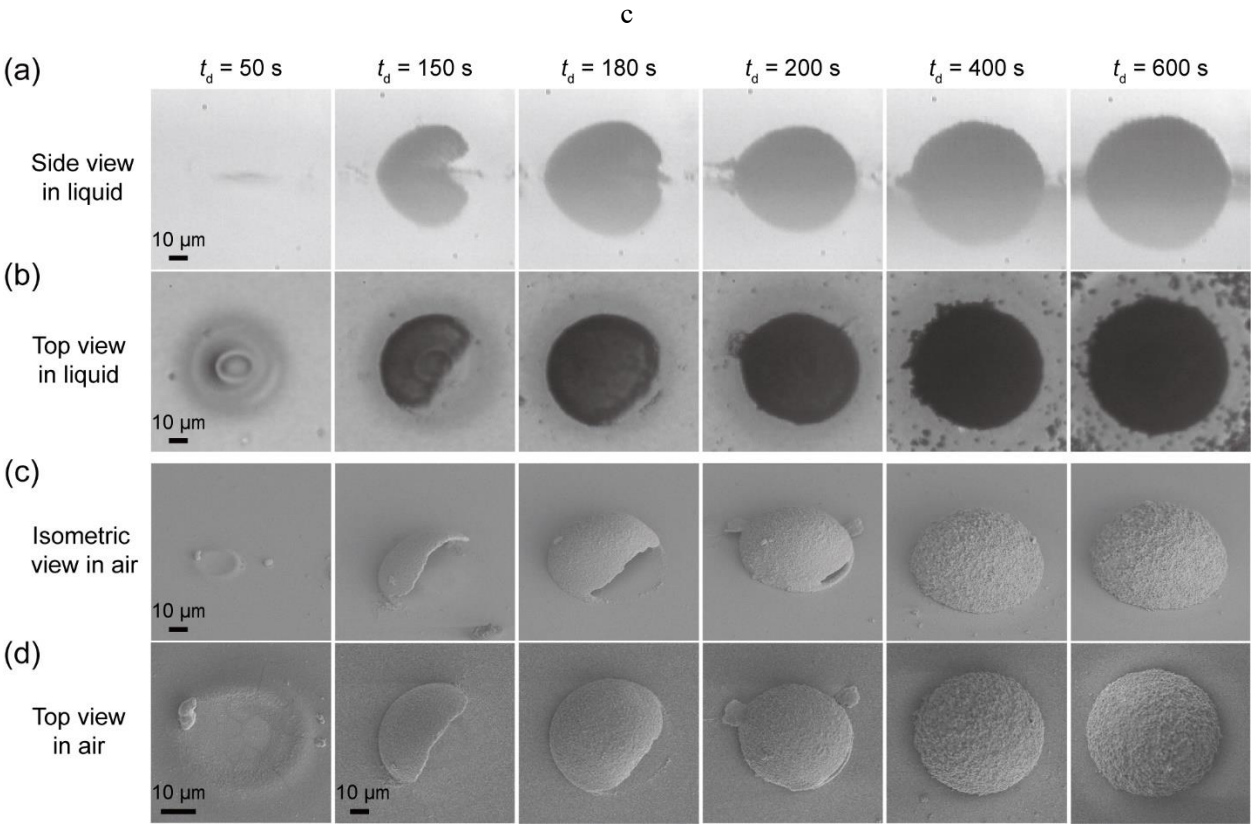


图 S2. 展示微穹顶逐步形成过程的光学图像和扫描电子显微镜图像（P_l = 27.85 mW，c = 1.0%，以及 m = 20× ）。对液体进行不同时间的激光照射t_d后拍摄的侧视图 (a) 和俯视图 (b) 光学图像。同一微结构的等轴测图 (c) 和俯视图 (d) 扫描电子显微镜图像，如 (a) 和 (d) 所示。

图 S3展示了激光照射初期形成的微环边缘的演变。图 S3(a, I) 和图 S3(a, II) 分别展示了在不同激光照射周期 t_d下获得的若干微环边缘的扫描电子显微镜图像及对应的俯视光学图像。图 S3(b)描绘了微环边缘的占地直径 L_r 随t_d的变化关系。显然，L_r

随t_d, 增大，其最大值等于激光直径。这表明微环边缘是受激光光斑限制的微结构。

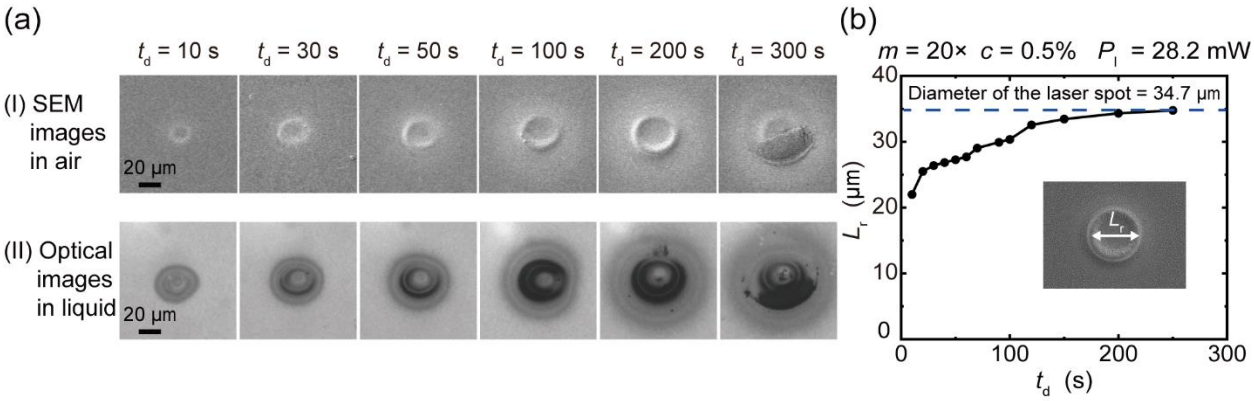


图 S3。 微环边尺寸对激光照射周期 t_d 的依赖关系（P_l = 28.2 mW，c = 0.5%，以及 m = 20×）。(a) 在空气中拍摄的扫描电子显微镜图像（I）以及在液体中拍摄的对应光学图像（II），展示了以不同激光照射周期 t_d 生成的多个微环边。(b) 微环边的占地直径 L_r 随 t_d 的变化。微环边的尺寸受激光光斑限制。

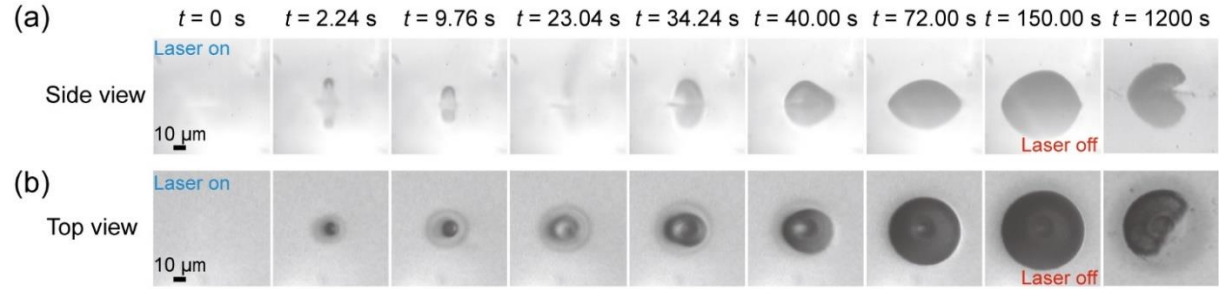


图 S4。 按顺序同步拍摄的激光光斑区域侧视图（a）和俯视图（b）光学图像，展示了半闭合微壳结构的生成过程。

图 S4展示了在P_l = 27.85 mW、c = 1.0% 条件下，使用20× 聚焦物镜依次拍摄并同步记录的半闭合微结构侧视图和俯视图光学图像。在t = 34.24 s 时，等离激元气泡固定在基底上。起初，它持续摆动（t = 40.0 s），随后逐渐稳定。氧化铁颗粒沉积在稳定气泡的表面，使所得微结构的尺寸增大（t= 72.0 s）。在 150 s 时关闭激光器后，由于颗粒与微结构表面之间结合较弱，部分颗粒从微结构上脱落。

3. 等离激元微气泡和微壳周围温度场的模拟

为了研究微气泡和微壳周围的表面温度及流体流动，使用 COMSOL 软件进行了数值模拟。根据实验测得的结果，模拟中将微气泡和微壳的半径分别设为 22 μm 和 30 μm。微壳的厚度设为 8.0 μm。模拟结果如 **图 S5**所示。对于微气泡，结果显示，三相接触线处的温度可达 387 K，远高于硝酸铁溶液热分解所需的温度（图 S5(a)）。此外，还存在强烈的向上对流（最高达 500 mm/s，图 S5(b)）。这有助于氧化铁纳米颗粒从三相接触线沿气泡表面向上迁移。

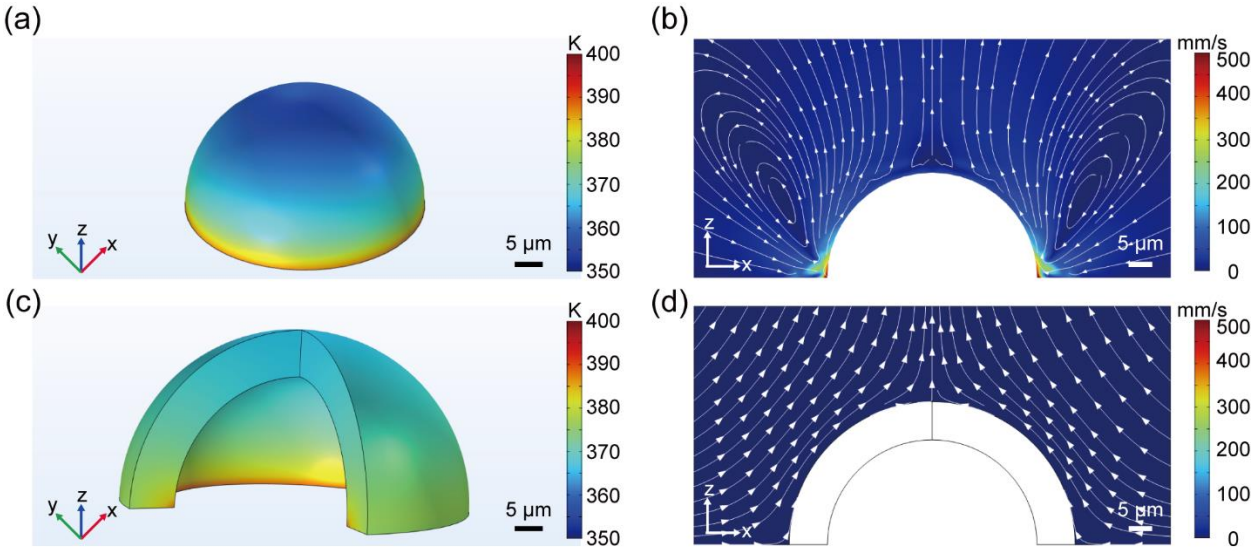


图 S5. 微气泡和微壳周围温度场与流场的 COMSOL 模拟。

(a) 和 (b) 分别为微气泡表面周围的温度场和流场。(c) 和 (d) 为微壳周围的温度场和流场。

对于微壳结构，其顶点处的温度约为 360 K，这也足以触发硝酸铁溶液的热分解（图 S5(c) ）。这确保了微壳表面持续形成纳米颗粒。我们还发现，微壳周围的流速

与微气泡周围相比显著降低（图 S5(d)）。这表明，微壳的生长被认为主要由微壳表面的直接纳米颗粒成核主导，而非从三相接触线迁移而来。

4. 微穹顶生长动力学的可重复性

图 S6(a)和图 S6(b)展示了在不同硝酸铁浓度下，反复制备的微穹顶的半径R_d 和体积V_d 随时间t的变化，其中P_l = 7.85 mW，且m = 50× 。无论硝酸铁浓度如何，结果均具有良好的可重复性。此外，图 S6(c)是图 S6(b)中所选区域的放大图。图中清楚显示，V_d 随t线性增加，表明$V_d(t) \propto t$或$R_d(t) \propto t^{1/3}$关系具有良好的可靠性。

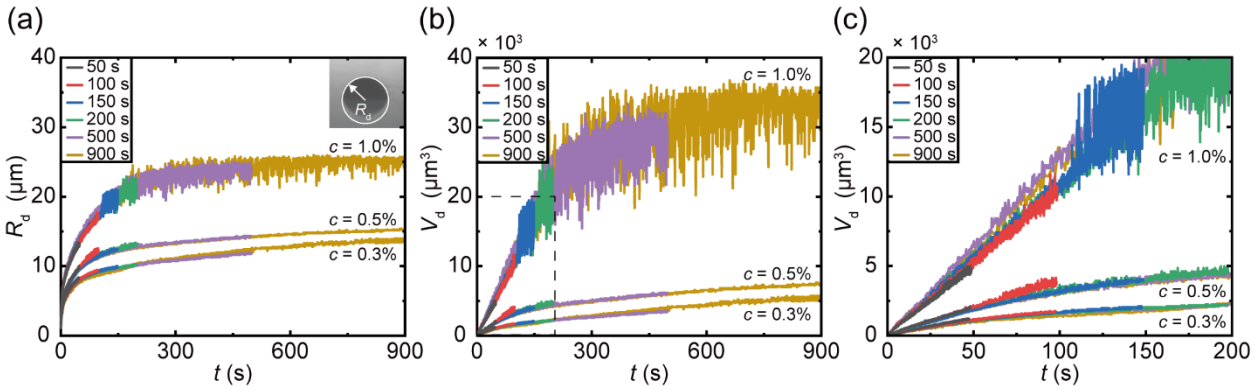


图 S6. 不同硝酸铁浓度和激光照射周期下微穹顶的生长动力学，条件为P_l = 7.85 mW且m = 50×。(a) 激光照射过程中微穹顶的曲率半径R_d 和 (b) 体积V_d 随t的变化。结果具有良好的可重复性。(c) (b)中所选区域的放大图。图中清楚显示，对于 t ≤ 200 s，V_d 随t线性增加。

5. 补充影片

补充材料包括四部影片：

影片 S1 展示了在 P_l = 48.47 mW 和 c = 10.0% 条件下，使用 20× 聚焦物镜时，不同激光照射周期 t_d 下射流羽流的生长动力学。

影片 S2 展示了在 P_l = 55.0 mW 和 c = 10.0% 条件下，使用 20× 聚焦物镜从底视图观察到的羽流动态：壳体先被喷出，随后落在基底上。

Movie S3 是侧视图和底视图的同步视频，展示了在 P_l = 27.85 mW 和 c = 1.0% 条件下，使用 20× 聚焦物镜形成微穹顶的过程。

Movie S4 是侧视图和底视图的同步视频，展示了在 P_l = 27.85 mW 和 c =1.0% 条件下，使用 20× 聚焦物镜从侧面和底部观察半封闭微壳体形成的过程。