

## 超快激光制备金属表面微纳米抗反射结构进展

范培迅, 钟敏霖

(清华大学 材料学院 激光材料加工研究中心, 北京 100084)

**摘要:** 材料表面抗反射性能在太阳能利用、光电子产品、红外传感和成像、军事隐身、以及航空航天等领域均具有重要应用价值。文中对材料表面抗反射特性的重要用途、人工实现路径、表面抗反射结构的研究现状及存在的问题等做了详细的论述。目前, 国内外学者已经利用碳纳米管涂层和硅表面针状纳米结构实现了优异的超宽波谱抗反射性能。但迄今为止, 金属表面微纳米结构的抗反射能力仍有很大的改善空间。作者所在的清华大学材料学院激光加工研究团队运用新一代高功率高频率超快激光, 在金属表面制备出多种类型的特征微纳米结构, 对其抗反射性能进行系统研究, 实现了紫外-可见、紫外-近红外、紫外-中红外与紫外-远红外分别为 2%、6%、5% 和 8% 的超宽光谱超低反射率, 并且在  $0\sim 60^\circ$  入射角度范围内无明显变化。进一步在微纳米结构基础上发展了“宏-微纳-纳米线”多级多尺度复合结构, 在  $16\sim 17\ \mu\text{m}$  波长处的总反射率低至 0.6%, 在  $14\sim 18\ \mu\text{m}$  波长处总反射率不超过 3%。上述优异超宽光谱抗反射性能预期具有良好应用前景。

**关键词:** 抗反射; 微纳米结构; 超快激光

中图分类号: TN249 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.0621001

## Progress on ultrafast laser fabricating metal surface micro-nano antireflection structures

Fan Peixun, Zhong Minlin

(Laser Materials Processing Research Center(LMPRC), School of Materials Science and Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Surface antireflection properties are of great value in many fields including solar utilization, optoelectronic products, infrared sensing/imaging, stealth, aerospace technologies, etc. Here, the applications, the artificial realization routines of surface antireflection properties were summarized, as well as the state of the art in the surface antireflection structures. Currently, scientists have achieved ultra-broad-band antireflection performances through carbon nanotube coatings and silicon nanotip array structures. However, there is still much room for the improvement of the antireflection properties of metal surface micro/nano structures. Based on the next generation high power high repetition rate ultrafast laser system, the Laser Materials Processing Research Group in Tsinghua University has successfully fabricated diverse metal surface micro-nano structures and conducted systematic research on their antireflection properties. The average reflectance of metal surfaces in the UV-VIS, UV-NIR, UV-MIR,

收稿日期: 2015-11-10; 修订日期: 2015-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(51210009, 51575309); 国家 973 课题(2011CB013000)

作者简介: 范培迅(1987-), 男, 博士, 主要从事激光成形加工及激光微纳制造方面的研究。Email: fpx@tsinghua.edu.cn

导师简介: 钟敏霖(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光成形加工及激光微纳制造方面的研究。Email: zhml@tsinghua.edu.cn

and UV-FIR regions are reduced down to around 2%, 6%, 5%, and 8%, respectively, exhibiting ultra-broad-band highly effective antireflection properties. Besides, these antireflection performances show little change within the incident angle range of 0–60°. Further, "macro-micronano-nanowire" hierarchical structures are also developed, reaching an ultralow total reflectance of 0.6% at the infrared wavelength around 16–17 μm and keeping steadily below 3% over a broad band of 14–18 μm. The outstanding ultra-broad-band spectrum antireflection properties are anticipated to have good prospects in various applications in future.

**Key words:** antireflection; micro-nano structure; ultrafast laser

## 0 引言

材料表面科学是材料科学研究领域的前沿和热点之一。材料表面的物理、化学特征,特别是材料表面对于外来光、电、磁、热、声、力、化学等能量的响应,对于材料的诸多功能和特性的实现,如光学吸收/反射性能、传热性能、流体力学性能、摩擦学性能、润湿性能、界面结合/吸附性能、化学/电化学催化性能、生物医学性能等等,具有决定性作用。通过对材料表面的化学成分、电子结构、原子排布,以及微纳米形貌等特征进行设计和调控,在材料表面获得宏观体材料所不具有的特殊功能,对于实现材料的多功能集成,以及产品和器件的结构功能一体化制造,具有重要价值。

具体地,材料表面对入射光波的响应,是材料表面光电特性研究中的基础和关键科学问题之一。当电磁辐射的能量投射到材料表面时,会发生反射、吸收和透射。材料表面的抗反射特性,反映的即为材料表面对入射电磁波产生较低反射率的能力。材料表面抗反射特性的研究目的,则是为了减少材料表面对入射电磁波的反射,使投射到其表面的辐射能量被更多地吸收或透过。

材料表面抗反射特性的研究是仿生学与纳米科技的融合与交叉,蕴含大量的自然奥秘和科学原理。早在数百万年前,自然界的生物就已经通过其自身的各种精细复杂的微纳米结构产生了各种奇妙的光学性能,如:蛾眼的夜视特性,蝴蝶翅膀的结构色特性,等等<sup>[1]</sup>。这些光学特性的实现都在一定程度上归功于表面微纳米结构的抗反射性能。

## 1 材料表面抗反射特性的重要用途

材料表面抗反射性能,一方面有助于提高材料

表面对特定电磁辐射的耦合和利用效率以及对特征电磁信号的辨别能力,另一方面可以屏蔽或消除有害电磁波的干扰,在太阳能高效吸收和利用、光电子产品、红外传感和成像、军事隐身、以及机载/星载设备等诸多领域均具有广阔的应用前景,吸引了国内外研究者的高度关注。

电磁辐射涵盖从紫外到远红外以及无线电波的超宽波谱范围。其中,太阳所辐射的能量中,能够透过大气层到达地面的主要集中在紫外、可见和近红外波谱区。材料表面宽波谱抗反射特性的实现,有助于提高太阳能电池、集热板等对不同波长的太阳辐射光子的捕获能力,从而进一步提高其能量转化效率和产出功率,如图 1(a)所示。如:Tsui<sup>[2]</sup>等将带有纳米抗反射结构的 PDMS 薄膜贴覆于 CdTe 太阳能电池的表面,使其电输出能力提高 7%。

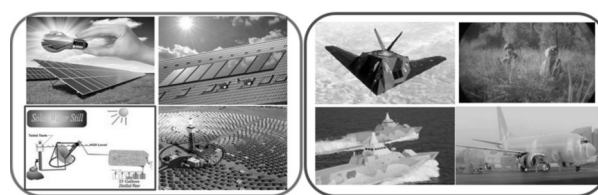


图 1 材料表面抗反射特性的应用

Fig.1 Applications of antireflection properties on material surfaces

红外电磁辐射在军事、国防及航空航天领域有着非常重要的用途,如 3~5 μm 波段常用于红外成像、红外夜视,8~12 μm 波段常用于红外探测、红外侦察,14~16 μm 波段常用于红外地球敏感器,等等,如图 1(b)所示。红外传感、红外探测等元件表面抗反射特性的实现,有助于提高红外成像仪、红外夜视仪、红外探测器等红外仪器设备的灵敏度和分辨率,改善其响应性能。如:Weng<sup>[3]</sup>等在 PbSe 中红外探测器表面制备了 CaF<sub>2</sub> 纳米结构抗反射涂层,使其在 3~

5 μm 波长范围内的响应率提高 200%。此外,飞机、舰艇、导弹、坦克等表面抗反射特性的实现,有助于增加其对侦察电波的吸收,从而有效减小反射截面,最终实现武器装备和军事设施等重要目标的隐身;特别是宽波谱宽角谱抗反射特性的实现,有利于其实现多波段和多方位的隐身,从而使其安全性得到极大提高。

## 2 材料表面抗反射特性的实现路径/方法

多年来,科学家尝试了不同的方法以实现材料表面的抗反射性能,归纳起来主要分为两类:

(1) 抗反射涂层:即通过在基体材料的表面引入特殊材料的涂层来达到降低其反射率的目的,根据涂层的形式,具体又包括单层薄膜涂层、多层薄膜涂层、以及纳米材料涂层等;

(2) 抗反射结构:通过在材料表面原位加工出特定形式的微观结构来达到降低其反射率的目的,根据微观结构的尺度,具体又包括亚波长抗反射结构、微米抗反射结构、以及微纳米复合抗反射结构等。

涂层法是发展最早和最为成熟的降低材料表面反射率的方法,迄今为止已经发展出了多种涂层类型,包括炭黑涂层<sup>[4]</sup>、金黑涂层<sup>[5]</sup>、多层薄膜涂层<sup>[6]</sup>、镍磷合金涂层<sup>[7]</sup>、由纳米材料构成的梯度折射率涂层<sup>[8]</sup>、以及由碳纳米管构成的涂层<sup>[9-10]</sup>,等等。其中尤以碳纳米管涂层的抗反射性能最为引人注目。Yang<sup>[11]</sup>等利用 CVD 生长的方法制备了垂直排布的碳纳米管涂层,如图 2 所示。在 633~457 nm 波长范围内,其总反射率仅为 0.045%~0.07%。科学家们进一步对碳纳米管涂层在紫外到远红外超宽波谱范围内的抗反射

效果进行了研究,发现其在紫外和可见光波谱的吸收率高达 99.5%,在近红外以至远红外波谱内的吸收率也达到了 98%<sup>[12]</sup>。迄今为止,碳纳米管涂层仍为人类已知最黑的材料之一。

然而,涂层法通常对涂层材料的选择及其厚度具有严格要求,涂层与基体之间、多层薄膜之间存在热力学不匹配、附着力差等问题。自从人们认识到材料表面微观结构的抗反射作用之后,通过在材料表面制备出不同形式和尺度的微纳米结构来达到抗反射的目的,成为了科学家们新的研究方向。材料表面微纳米结构是指材料表面微米、纳米或微纳米双尺度规则排列或随机分布的特殊凸起/凹陷结构。特殊的空间拓扑形式以及微纳米尺度带来的独特光电响应,有助于实现优异的抗反射性能。与外加涂层相比,在材料表面原位形成的微纳米结构,与基体之间具有更高的结合强度以及热力学稳定性,为实现材料表面抗反射性能提供了更好的选择。历年来国内外学者对材料表面微纳米结构的制备及其抗反射特性的实现进行了大量研究,并在半导体如 Si<sup>[13-15]</sup>, Ga<sup>[16-17]</sup>等表面抗反射结构的基础和应用研究方面取得了显著进步。

其中,作为应用最为广泛的半导体,硅也成为表面抗反射结构研究中涉及最多的材料之一。哈佛大学 Mazur 研究组<sup>[13-14]</sup>,用飞秒激光脉冲在卤素气氛下处理单晶硅表面,得到了密集的微锥阵列结构,在紫外到近红外波谱范围内,其反射率下降到 10%以下,显著提高了硅表面对入射光的吸收能力。这种微锥阵列结构使硅表面在肉眼观察下时呈现为黑色,因此被称为“黑硅”。

国立台北科技大学的研究者<sup>[15]</sup>用通过等离子体刻蚀在硅表面制备了纳米针簇结构,其平均直径约为 200 nm,高度可达 1~16 μm,如图 3(a)所示。这种纳米针簇结构可在硅与空气之间形成了折射率的梯

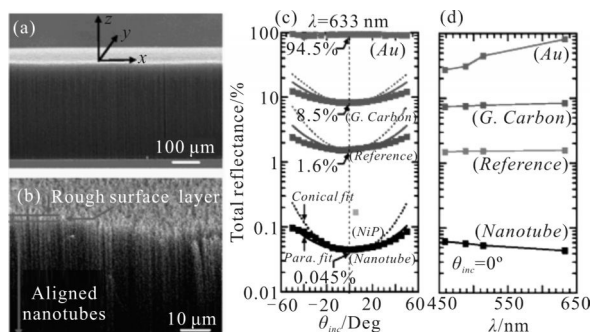


图 2 VACNTs 涂层的结构(a)(b)及其抗反射性能(c)(d)<sup>[11]</sup>

Fig.2 Structure(a)(b)and antireflection properties(c)(d)of the VACNTs coating<sup>[11]</sup>

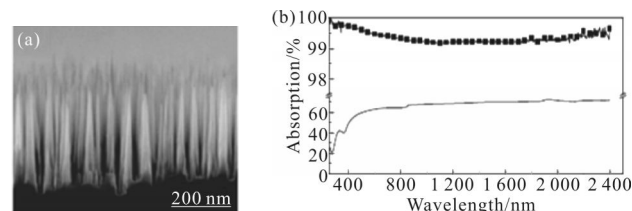


图 3 Si 纳米针簇结构(a)及其抗反射性能(b)<sup>[15]</sup>

Fig.3 Si nanotip arrays(a)and their antireflection properties(b)<sup>[15]</sup>

度过渡,从而使其反射率大幅降低。在 0.25~2.5  $\mu\text{m}$  波谱范围内,其吸收率高于 99%,如图 3(b)所示;在 2.5~200  $\mu\text{m}$  波谱范围内,其镜面反射率不超过 30%;并且其抗反射性能对入射光的偏振状态和入射角度不敏感。

### 3 金属表面抗反射结构研究现状

金属材料,如 Au、Ag、Pt、Cu、Ti、Al、W, 不锈钢等,既是许多光子以及光电子产品的结构用材,同时又是实现太阳能选择性吸收体、红外传感、辐射传热、生物光学器件、表面拉曼增强等领域中关键零部件功能的重要材料。金属表面抗反射特性的实现,既可以进一步改善相关产品和部件的功能,同时又可以为其外观的设计提供更多的可选元素。因此,金属表面抗反射结构的研究同样引起了国内外学者的广泛关注。

#### 3.1 金属表面纳米/微米/微纳米抗反射结构

金属纳米结构可通过激发表面等离子激元和形成局域表面等离子激元共振来达到降低反射,强化吸收的效果。通常,特定尺度的金属纳米结构只能在特定波长周围较窄的波谱范围内形成等离子激元共振吸收峰<sup>[16]</sup>。Aydin<sup>[17]</sup>等制备了厚度仅为 260 nm 的 Ag-SiO<sub>2</sub>-Ag 三层堆栈,并在表面银层中加工出周期为 300 nm 的梯形阵列结构。该结构体系将金属纳米结构的共振吸收波段扩展到整个可见光谱范围,在 400~700 nm 的波长内,其总反射率均不超过 30%,且其抗反射特性对入射光的偏振状态和入射角度不敏感。

微米尺度的金属结构主要通过“陷光”和多次内反射机制来降低其表面的反射率。Tang<sup>[18]</sup>等用纳秒脉冲激光扫描刻蚀的方法,在 Cu 的表面制备了周期为 50~70  $\mu\text{m}$  的微米尺度的锥状阵列结构,如图 4(a)所示。在 250~750 nm 的波谱范围内,其总反射率均小于 3%;但从 750 nm 开始,其反射率出现了线性增加,在 2500 nm 处达到了 30%,如图 4(b)所示。

微纳双尺度复合的结构,可以同时发挥纳米结构的表面等离子体吸收作用,以及微米结构的几何陷光作用,为抗反射性能的实现提供了全新的思路。美国罗切斯特大学郭春雷研究组<sup>[19-20]</sup>用飞秒激光处理高反射金属表面(如 Au、Ag、Pt、Ti、Al、W 等),制备了周期约 100  $\mu\text{m}$  的沟槽结构,沟槽表面覆盖有发达的纳米颗粒团簇,从而构成了微纳双尺度复合的表面结构形式。在 250~2500 nm 的波谱范围内,其

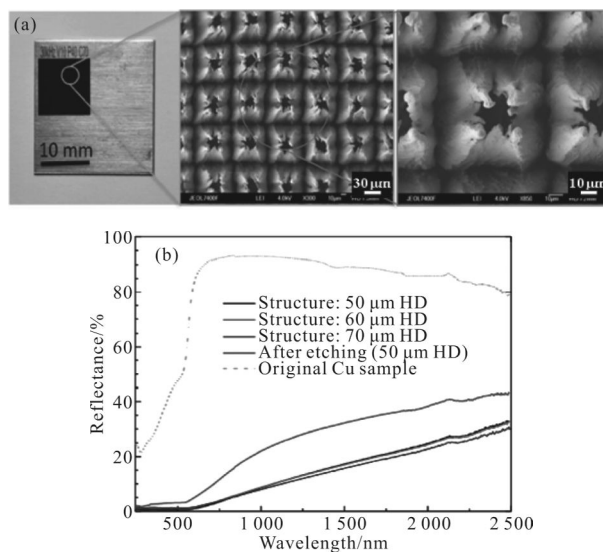


图 4 纳秒激光制备的 Cu 表面微米结构(a)及其反射光谱(b)<sup>[18]</sup>

Fig.4 Nanosecond laser fabricated Cu surface microscale structures (a) and their reflection spectra (b)<sup>[18]</sup>

总反射率下降到 5%~10%,使原本高反射的光泽金属表面在可见光下呈现为黑色,被称作“黑色金属”。进一步,郭春雷研究组还对“黑色金属”在中红外波段的抗反射性能进行了分析,发现在 2.5~16  $\mu\text{m}$  的波谱范围内,其表面反射率相对于抛光的金属表面也有大幅度的降低。但随着波长增长,其表面反射率迅速增加到 40%,如图 5 所示。

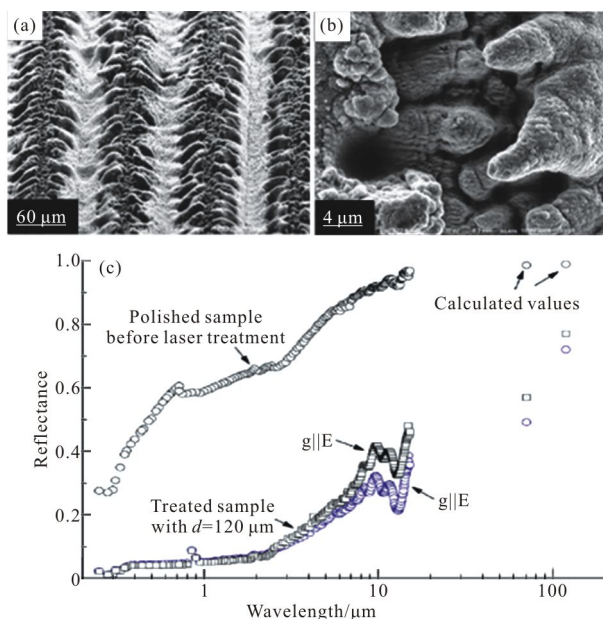


图 5 飞秒激光制备的 Ti 表面微纳结构(a)(b)及其反射光谱(c)<sup>[20]</sup>

Fig.5 Femtosecond laser fabricated micro-nano structures on Ti surface (a)(b) and their reflection spectra (c)<sup>[20]</sup>

### 3.2 金属表面抗反射结构研究现状分析

通过上述分析可知,材料表面抗反射特性的研究有两个主要目标:一是拓宽材料表面抗反射的有效范围,实现宽波长以及宽角度范围内的抗反射性能;二是提高材料表面抗反射的效率和能力,实现材料表面对特定入射光能的近全吸收。

目前,人工实现超宽谱带(如紫外-远红外)抗反射性能的最优方案为碳纳米管涂层,如图 6 中曲线 a 所示。除涂层方法外,科学家们目前已在半导体,特别是 Si 表面制备出了独特的微观结构特征,并且达到了优异的宽谱高效抗反射效果,如图 6 中曲线 b 所示。然而迄今为止,对金属表面抗反射结构的制备和性能研究仍很不充分,主要表现在金属表面微纳米结构实现抗反射性能的波谱范围仍然有限:基于等离子共振效应的金属纳米结构,其抗反射性能的有效波谱主要局限在可见光区<sup>[17]</sup>,如图 6 中曲线 f 所示;金属微米以及微纳米复合结构的抗反射波谱虽然有了很大拓展,但仍集中在紫外-可见-近红外区<sup>[18,20]</sup>,进入长波区域后,其抗反射能力迅速下降,如图 6 中曲线 e 和 d 所示;而具有中远红外以及太赫兹波段的宽谱抗反射性能的金属表面微纳米结构尚未见诸报道。此外,在其已经实现抗反射特性的紫外-可见-近红外波谱范围内,金属表面微纳米结构的抗反射能力较之上述硅纳米针抗反射结构以及碳纳米管抗反射涂层仍有很大的提升空间,特别是目前尚无金属表面的总反射率低于 1% 的报道。

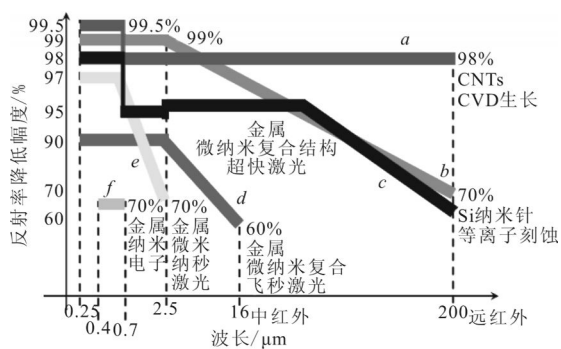


图 6 人工抗反射表面的研究现状

(图中黑色线为清华大学激光加工研究团队目前所取得的水平)

Fig.6 State of art of the artificial antireflection surfaces

## 4 新一代超快激光制备金属表面微纳米抗反射结构的研究

近年,随着超快激光技术的迅速发展,具有高平均功率(百瓦级)和高重复频率(MHz 级)特征的超快激光系统已经研发成功。此类激光系统既保留了超短脉冲激光诱导形成纳米结构的能力,同时具有高的烧蚀效率和微米结构成形能力,被称为新一代的超快激光系统。在其作用下,材料表面可能产生全新的微纳结构形成机理,并有望制备出全新的微纳结构特征,从而达到前所未有的优异的光学特性。但此类激光系统的应用目前主要局限于切割、打孔等加工领域。在表面微纳米结构,特别是表面微纳米光学功能结构的制备领域,其潜能尚未得到足够的认识。

清华大学材料学院激光加工研究团队(以下简称“研究团队”)在国际上率先装备了最先进的高平均功率高重复频率工业级皮秒以及飞秒加工系统,同时配备了高精度的光学平台、机械加工平台、以及振镜扫描系统。以此为依托,对材料表面微纳米结构的超快激光直写和复合制备及其功能化应用展开了系统研究。

针对金属表面微纳米独特的微观结构与光学性能所揭示出的重要应用前景,以及目前研究所存在的不足,研究团队提出利用新一代高功率高频率超快激光系统,探索研究金属表面功能化微纳米结构的大面积制备新方法,寻求制备原理和方法上的创新,以期在金属表面制备出独特的微纳米功能结构,发挥表面微米结构几何“陷光”和表面纳米结构的等离子共振吸收机制的协同作用,对金属表面从紫外到远红外超宽波谱范围内的抗反射特性进行有效调控。

研究团队立足于对高平均功率高重复频率超快激光与金属表面相互作用的分析和理解,深入研究了超快激光加工工艺对金属表面微纳米结构形成过程的影响,成功制备出了表面纳米颗粒结构,纳米波纹结构,平滑的微米沟槽和微米周期规则孔洞结构,覆盖有不同程度的纳米亚结构的多孔嵌套结构、不规则孔阵列结构、开放式喇叭口阵列结构、以及不同尺寸的颗粒结构等多种拓扑形式和几何尺度的表面微纳米结构,并对其在不同波谱范围的抗反射性能



进行了系统分析,在金属表面实现了紫外-远红外超宽波谱高效抗反射特性、可见光谱选择性抗反射及结构色特性、线性变化的抗反射特性、跃变的抗反射特性、以及带通滤波特性等等不同光学性能。

经过多年的科研实践和持续的开拓创新,目前,研究团队已经在材料表面微纳米结构的超快激光制备及其功能化应用探索等领域取得了突破性进展,发表了多篇高水平的学术论文,在国内外引起了良好反响,并在超快激光调控金属表面抗反射特性、超快激光复合制备金属表面“宏-微纳-纳米线”多级多尺度复合结构并实现高效抗反射特性、以及超快激光制备微纳尺度金属模具实现大面积抗反射自清洁功能薄膜等技术方面掌握了多项国家发明专利。

#### 4.1 纳米结构的选择性抗反射及结构色特性

在激光能量密度、脉冲频率、以及扫描间隔等工艺参数优化的条件下,通过连续调整超快激光扫描速度,可以引发铜表面纳米结构尺度的连续变化,特别是使铜表面纳米颗粒的分布密度产生连续改变<sup>[21-22]</sup>。如图 7 所示,随着扫描速度从 2 000 mm/s

增大到 5 000 mm/s,表面纳米颗粒的平均间距逐渐增加,即表面纳米颗粒的分布越来越疏松。金属纳米颗粒主要是通过激发表面等离子激元和形成局域表面等离子激元共振来实现抗反射效果。共振发生的波长处,其反射率会出现谷值。纳米颗粒分布密度的变化,会引发谷值波长的漂移,导致其表面反射光谱中所包含的不同颜色组分的比例不同,从而呈现出不同的色彩。

研究表明,在优化的工艺参数下,当超快激光的扫描速度在 100、200、500、1 000、2 000、3 000 和 5 000 mm/s 之间连续调整时,铜表面可以呈现出黑色、棕色、黄色、绿色、蓝色、紫色和粉红色之间的连续变化,如图 8 所示。

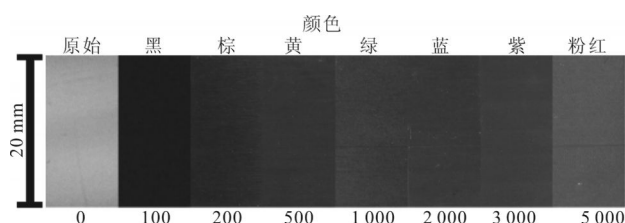


图 8 铜表面色彩随激光扫描速度的连续变化<sup>[21]</sup>

Fig.8 Sequential color change of copper surfaces with laser speed<sup>[21]</sup>

除铜外,研究团队同样成功实现了钢表面纳米颗粒结构的制备以及对其色彩的连续和高效调控,如图 9 所示。采用此工艺处理 1 cm<sup>2</sup> 的金属表面只需要数秒钟的时间。

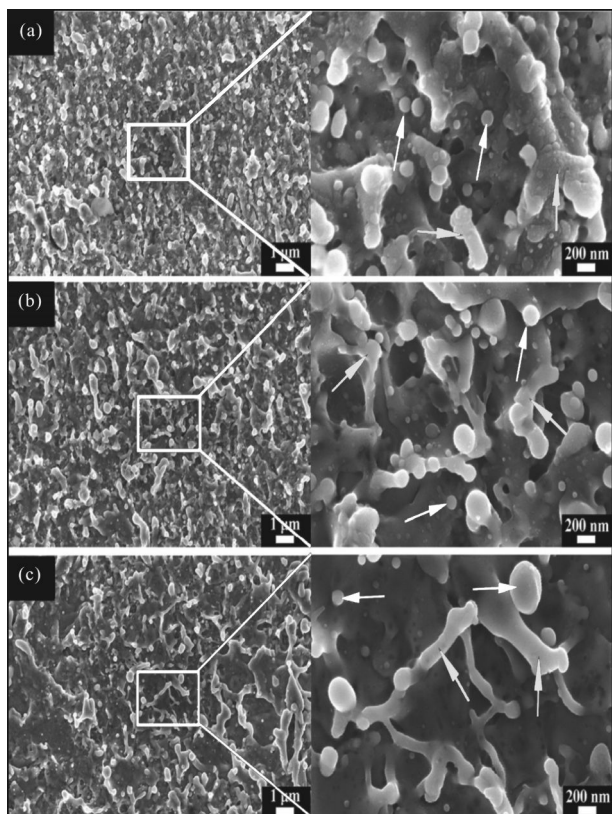


图 7 铜表面纳米结构随超快激光扫描速度的连续变化<sup>[21]</sup>

Fig.7 Sequential evolution of nanostructures on copper surfaces with ultrafast laser scanning speed<sup>[21]</sup>

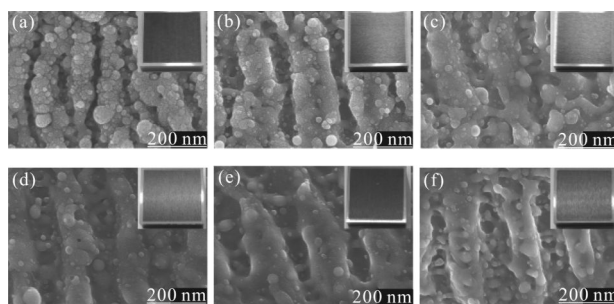


图 9 钢表面结构和色彩随超快激光扫描速度的连续变化,(a)-(f) 的速度分别为 1 000,1 500,2 000,2 500,3 000,3 500 mm/s<sup>[23]</sup>

Fig.9 Sequential color change of steel surfaces with ultrafast laser scanning speed. The speeds for(a)-(f) were 1 000, 1 500, 2 000, 2 500, 3 000 and 3 500 mm/s, respectively<sup>[23]</sup>

纳米颗粒结构由于具有各向同性,因此其产生的结构色特性不受光线入射角度或观察角度的影响,在不同的角度下,其表面颜色保持基本一致<sup>[22]</sup>。与此形成对照的是材料表面的周期性纳米波纹结构,该结构通过干涉效应同样可使材料表面呈现出

不同的色彩,如图 10 所示。然而,周期性结构对波长的选择性响应通常表现出明显的角度依赖性,当光线以不同的入射角度入射时,其色彩也呈现明显变化,并使材料表面呈现出鲜艳的彩虹效果<sup>[24]</sup>。

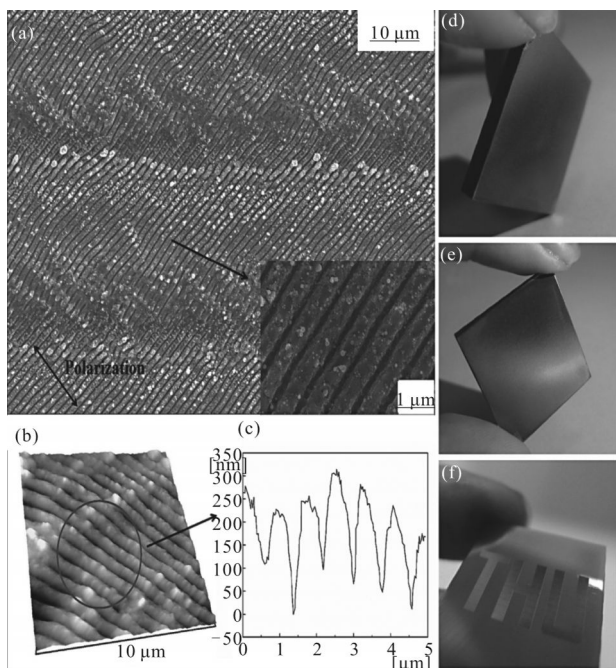


图 10 超快激光所制备铜表面纳米波纹结构及其彩虹效果<sup>[24]</sup>

Fig.10 Ultrafast laser fabricated nanoripples on copper surface and its rainbow-like color effect<sup>[24]</sup>

### 4.2 不同尺度颗粒结构对抗反射特性的调控

除纳米颗粒外,随着超快激光脉冲能量和脉冲数的变化,铜表面可以形成尺度连续变化的颗粒特征结构,包括纳米颗粒(几十到几百 nm)、亚微米颗粒(0.5~1 μm)、细微米颗粒(1~10 μm)、微米颗粒(10~50 μm)、以及粗微米颗粒(>50 μm)等,如图 11 和 12 所示。对不同尺度的颗粒结构在紫外到中红外波长范围

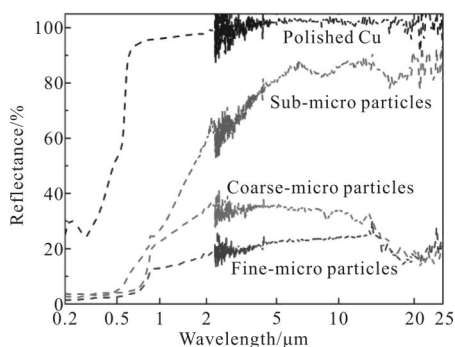


图 11 超快激光制备的颗粒结构在紫外-中红外波段的反射光谱<sup>[25]</sup>

Fig.11 Reflection spectra of the laser fabricated particle structures<sup>[25]</sup>

内的抗反射性能进行了详细的对比研究,发现不同尺度的颗粒结构呈现出截然不同的光学响应特性。

在 4.1 中已经论述,纳米尺度的颗粒结构在可见光谱内具有选择性抗反射特性。此外,由图 11 可以发现,亚微米颗粒结构在 500~2 000 nm 波长范围内呈现出反射率线性变化的特征,变化率约为 3.7%/100 nm,在光学传感和光子探测领域具有潜在用途;细微米颗粒结构在紫外到中红外的波谱范围内均保持了最低的反射率,是一种宽波段的抗反射特征结构;粗微米颗粒结构在 1 μm 以下和 15 μm 以上波长范围内具有低的反射率,但在 1~15 μm 之间,其反射率曲线出现明显的隆起,隆起高度超过 20%,是一种具有带通/带阻抗反射特征的表面微纳米结构形式。

对颗粒结构尺寸随超快激光输入能量,以及表面抗反射性能随颗粒结构尺寸的演变趋势进行了分析,如图 12 所示:随着超快激光脉冲注入数量的不断增加,表面颗粒的尺寸呈现连续增大的趋势,然而表面的抗反射性能并没有随之线性变化,而是在颗粒尺寸适中时,达到最优的抗反射性能;颗粒尺寸过小,“陷光”等效效应发挥不充分,颗粒尺寸过大,会形成更多的反射面,二者都会导致抗反射能力的减弱。

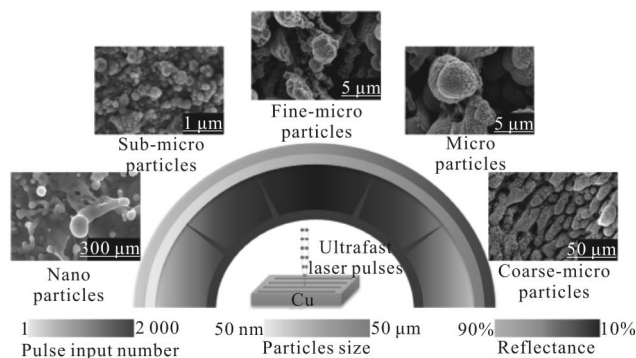


图 12 超快激光制备的表面颗粒结构的尺寸及抗反射特性演变<sup>[25]</sup>

Fig.12 Evolution of sizes as well as antireflection properties of the ultrafast laser fabricated surface particle structures<sup>[25]</sup>

### 4.3 微纳米复合结构的超宽光谱抗反射特性

研究团队对不同拓扑形式和不同几何尺寸的微纳米复合结构的抗反射特性进行了深入和系统的研究与分析。图 13 所示为超快激光所制备的三种具有典型分布特征微纳米复合结构形式。其中,多孔嵌套结构由大尺寸的凹坑里嵌套着小尺寸的孔洞构成,其直径从 1 到 100 μm 不等,孔壁的形状不规则,取向不一,周围被微米尺度的颗粒所环绕;周期孔阵

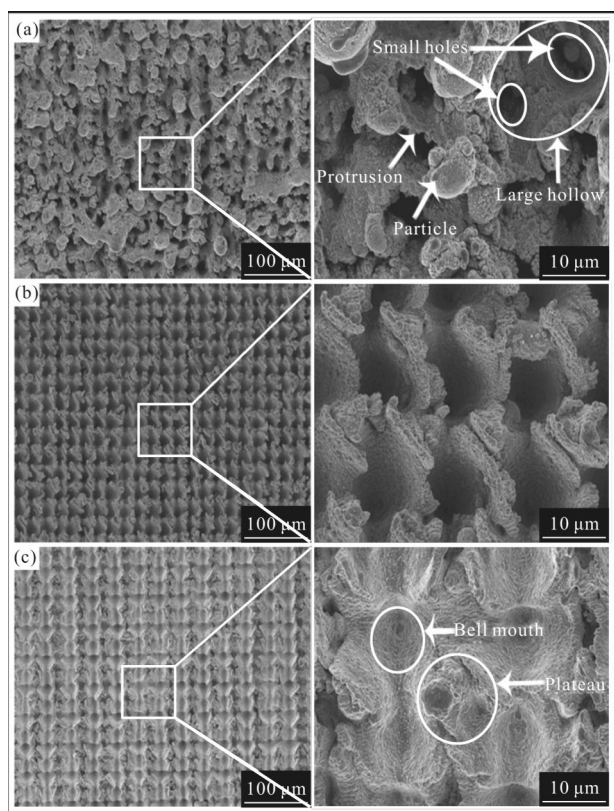


图 13 超快激光所制备不同微纳米复合结构的 SEM 图片<sup>[26]</sup>

Fig.13 SEM of ultrafast laser fabricated micro-nano structures<sup>[26]</sup>

列结构由直径约为  $20\ \mu\text{m}$ ，周期约为  $30\ \mu\text{m}$  的孔洞规则排列构成，孔洞取向一致，均垂直于样品表面；开放式的凹坑阵列结构由微米的凹坑和平台间隔排布构成，凹坑深度较浅，向外开放呈喇叭口状，喇叭口的直径约为  $20\ \mu\text{m}$ 。三种结构的表面均覆盖有发达的纳米波纹及纳米颗粒亚结构。

与结构形式的分类变化趋势相对应，上述三种微纳米结构表面的反射率曲线也分别达到了三个不同的高度水平，如图 14 所示。其中，得益于表面的多孔结构形式、跨尺寸的孔径范围、以及无序的结构分布状态，多孔嵌套结构在  $250\sim 2\ 250\ \text{nm}$  波谱范围内的反射率始终保持在 10% 以下，表现出了良好的宽谱抗反射性能。由于在整个可见光谱范围内，多孔嵌套结构表面的反射率都下降到了很低的水平，使得其表面呈现出黑色，如图 14 插图所示。

除铜外，对铝、钛、钢等金属表面进行高功率高频率超快激光处理，均实现了宽谱抗反射效果，使原始闪亮的金属表面转变成成为黑色，如图 15 所示。反射率测量结果表明，“黑”铝表面在  $250\sim 2\ 250\ \text{nm}$  的

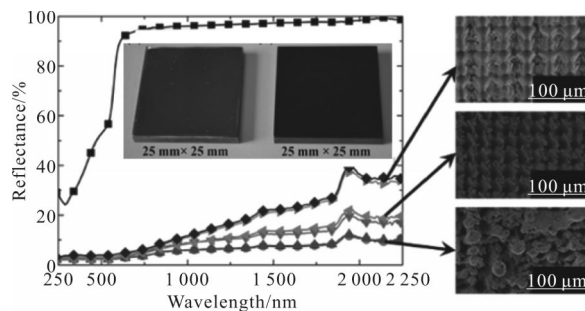
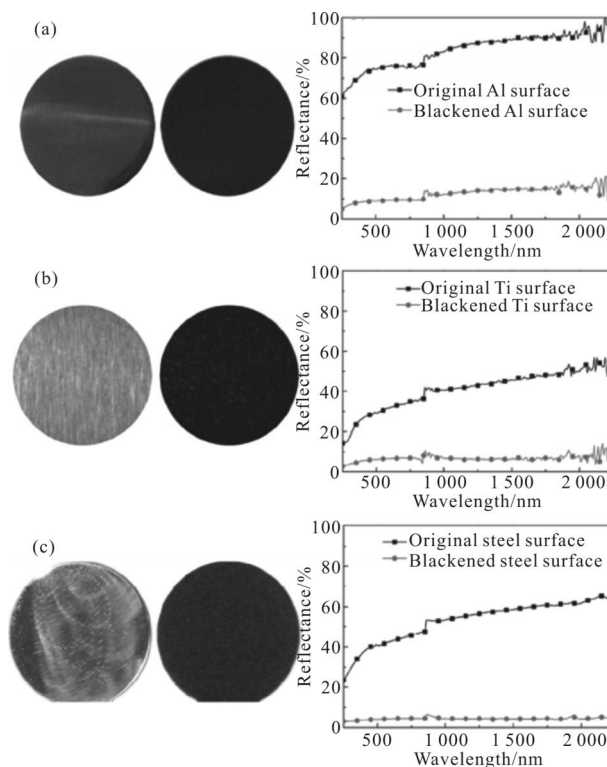


图 14 不同的微纳米结构的抗反射特性<sup>[26]</sup>

Fig.14 Antireflection properties of different micro-nano structures<sup>[26]</sup>



(a)“黑”铝(b)“黑”钛(c)“黑”钢

(a)“Black” Al(b)“Black” Ti(c)“Black” Steel

图 15 超快激光制备的黑色金属及其反射光谱<sup>[27]</sup>

波谱范围内的总反射率降至 10% 左右，为原始铝表面反射率的  $1/12\sim 1/5$ ，如图 15(a)所示；“黑”钛表面在  $250\sim 2\ 250\ \text{nm}$  的波谱范围内的总反射率降至 5% 左右，为原始钛表面反射率的  $1/10\sim 1/5$ ，如图 15(b)所示；“黑”钢表面在  $250\sim 2\ 250\ \text{nm}$  的波谱范围内的总反射率始终保持在 5% 左右，为原始 H13 钢表面反射率的  $1/13\sim 1/5$ ，如图 15(c)所示。

进一步地，以铜为例，对上述金属表面宽波谱抗反射微纳米结构在中红外以及更长波长范围内的抗反射特性进行了研究。从图 16 可以看出，铜表面无



序的多孔嵌套结构延续了其在紫外-近红外波谱内反射率曲线的变化趋势。在 2.5~25 μm 波谱范围内,其总反射率保持在 10%左右,表现出了中红外波谱范围内的宽波谱抗反射特性;在远红外波谱范围内,该结构仍然保持了较强的抗反射能力,其在 25~75 μm 波谱范围内的镜面反射率保持在 10%以下,在 25~100 μm 波谱范围内的镜面反射率不超过 20%,在 25~200 μm 波谱范围内的镜面反射率不超过 30%,相对于原始的铜表面均具有大幅度的下降,具有显著的远红外宽波谱抗反射性能。

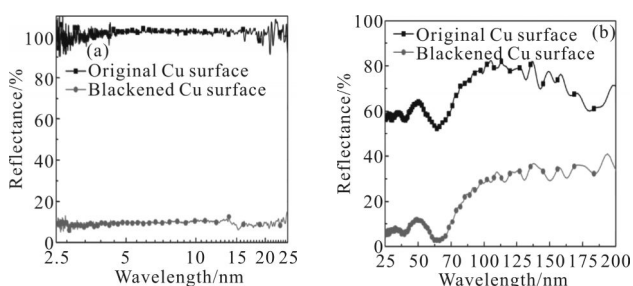


图 16 原始铜和“黑”铜表面在长波范围的反射光谱<sup>[27]</sup>

Fig.16 Reflection spectra of original Cu and “black” Cu surfaces in long wavelength regions<sup>[27]</sup>

#### 4.4 “宏-微纳-纳米线”多级复合结构的中红外近全抗反射特性

除通过超快激光直写的方法制备金属表面微纳结构外,研究团队提出将“自上而下”的超快激光表面微纳结构制造方法与“自下而上”的热氧化纳米线生长方法有机结合,发展出了一种原创性的金属氧化物纳米线多尺度图案化激光复合制备新思路,如图 17 所示。

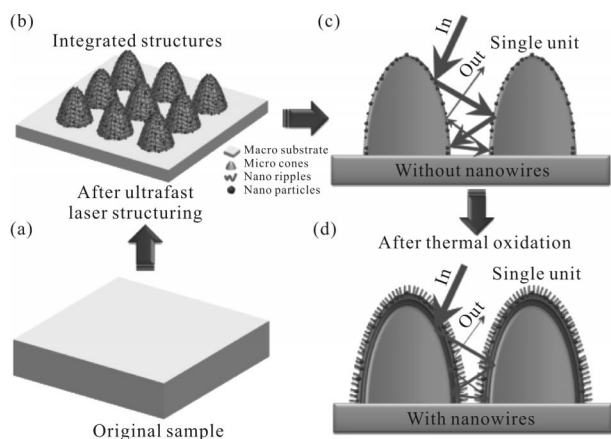


图 17 超快激光结构化表面生长纳米线的技术路径<sup>[28]</sup>

Fig.17 Strategy for growing nanowires on laser structured surfaces<sup>[28]</sup>

通过优化超快激光直写以及热氧化生长纳米线工艺过程,研究团队成功实施了在超快激光所制备的 Cu 表面微纳结构基体上进一步密集生长氧化物纳米线的技术方案,所得纳米线的直径低于 100 nm,长度可达 10 μm 以上。宏观尺度的 Cu 基体,激光制备的表面微纳结构,以及热氧化生成的纳米线,共同构建成为一种独特的“宏-微纳-纳米线”多尺度多级复合结构。对其抗反射性能进行测试分析发现,生长纳米线后,铜表面的抗反射性能较之激光直写得到的微纳结构表面有大幅的提升,如图 18 所示。

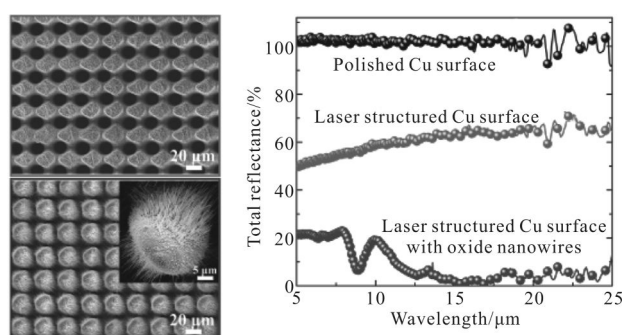


图 18 “宏-微纳-纳米线”复合结构及其其中红外抗反射特性<sup>[29]</sup>

Fig.18 “Macro-Micronano-Nanowire” hierarchical structures and their MIR antireflection properties<sup>[29]</sup>

具体地,在周期排布的微米锥状结构表面进一步生长氧化物纳米线,所得复合结构体系在 16~17 μm 波长处的总反射率低至 0.6%,具有对此波段入射光的近全吸收性能;在 14~18 μm 波长处其总反射率不超过 3%,在 5~25 μm 波长范围内其平均总反射率仅为 12.5%,如图 19 所示,是一种优化的中红外宽谱抗反射结构体系。对上述优化结构体系在不同入射角度下的中红外抗反射性能进行了研究,发现在 0~60°入射角范围内,所得反射光谱均未出现明显变

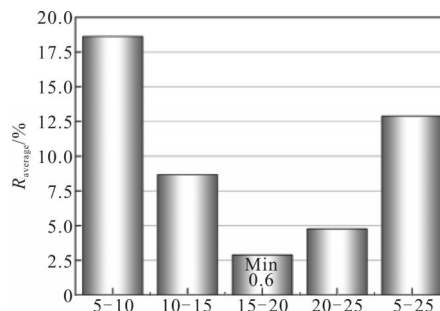


图 19 “宏-微纳-纳米线”复合结构在不同波段的平均反射率<sup>[29]</sup>

Fig.19 Average reflectance of the “Macro-Micronano-Nanowire” hierarchical structure in different wavelength ranges<sup>[29]</sup>

化,表明该优化结构的中红外宽谱抗反及近全吸收性能具有宽角谱的适用性。

#### 4.5 超快激光制备金属模具大面积压印抗反射结构薄膜的研究

为进一步提高材料表面微纳米功能结构的制备效率,降低其大面积工程化应用成本,研究团队提出并发展了一种表面微纳米双尺度金属模具的激光制备及表面微纳米结构大面积压印制造的技术路线:通过高功率高频率超快激光直写在金属表面制备出设定的微纳米结构,将其作为模板,压印聚合物、橡胶、轻合金等,压印轻金属、玻璃、橡胶、塑料、有机物等,可以将完整地将微米以及纳米尺度的特征结构复制到目标材料表面,从而赋予目标材料优异的光学和润湿性能,具有制备效率高,微纳米压印模具耐高温、高压,压印材料范围广等技术优势<sup>[29-30]</sup>。基于此技术路线,研究团队在 PDMS、PTFE 等柔性材料表面压印得到了具有优异抗反性能的微纳米特征结构。将柔性的抗反射薄膜帖覆于太阳能电池的表面,使得其表面的吸光能力得到明显改善;将抗反射薄膜贴覆于铜、铝、钛、钢等金属的表面,同样取得了显著的抗反射效果。

#### 4.6 研究成果小结

目前,利用高功率高频率超快激光系统制备的微纳米双尺度复合结构,研究团队已经实现了紫外-远红外超宽波谱范围内的高效抗反射特性,使本征高反光亮的金属表面在紫外-可见、紫外-近红外、紫外-中红外、以及紫外-远红外的波谱范围内的平均反射率分别下降到 2%、6%、5%和 8%左右,如图 20 所示。其抗反射能力已经达到了与前文所述硅表面等离子体刻蚀所得纳米针簇结构相当的水平,如图 6 中

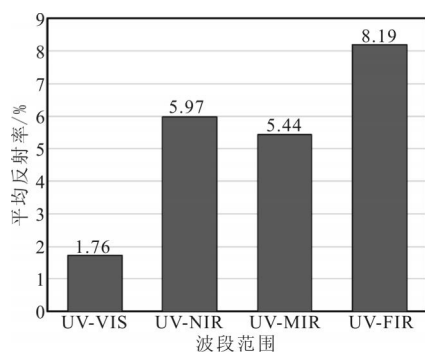


图 20 研究团队所制备的微纳结构在不同波段的平均反射率

Fig.20 Average reflectance of the LMPRC made micro-nano structures

黑色线所示。

同时研究表明,上述优化结构的宽谱抗反射性能在 0~60°入射角度范围内都不会出现明显下降,具有显著的多入射角度适应性;并且在高温、盐雾喷淋、氙灯辐照等老化测试中其性能均未见明显衰减,表现出良好的稳定性和耐久性;微纳米双尺度复合的结构特征还赋予了其突出的超疏水和自清洁能力,使其在非洁净的实际工作条件下仍能充分发挥光学抗反及吸收性能。

通常,由于金属自身的物理性质,其表面的反射率会随着波长的增加而迅速增大。比如,抛光的金属铜表面只在紫外和可见光谱范围内有较低的反射率,进入红外波谱后,其反射率迅速增加至近 100%。如前文所述,通过在金属表面形成一定的微观结构,虽然可以使其反射率大幅度下降,但仍无法消除反射率随着波长迅速增加的趋势。而研究团队基于对超快激光与金属表面的相互作用过程,以及入射电磁波与微纳米尺度特征的相互耦合过程的理解,经过系统的工艺优化和结构调整,使得金属表面在紫外-远红外的超宽波谱范围内均保持了优异并且稳定的抗反射特性,未见反射率随波长增加的趋势出现,具有重要的研究价值和广阔的应用前景。

### 5 材料表面抗反射特性研究展望

材料表面抗反射特性的研究,蕴含大量的自然奥秘、科学原理和重大应用价值,是材料表面科学研究的前沿和热点之一。通过超快激光制备独特的微纳米特征结构是实现材料表面抗反射特性的有效途径,目前已经在超宽波长范围以及宽入射角度范围高效抗反射特性的研究中取得了显著进展。然而,在多尺度复合抗反射结构的理论分析和优化设计,以及特定尺度和拓扑形式的抗反射结构的精确制备和性能调控方面,仍存在不足。此外,需要加快理论基础和工艺研究与实际应用探索之间的结合,推动材料表面微纳米结构制备与抗反射技术的工程化和实用化发展。实验表明,研究团队所制备的金属表面超宽谱带抗反射结构在太阳光辐照下可以实现高效光热转化,在红外成像等方面也表现出明显潜力。目前,关于所制备金属表面微纳米抗反射结构在太阳能高效吸收以及光热/光电转化、新型光电探测/传感

器件、红外成像、隐身等方面的应用研究正在进一步展开,有望将相关的基础和应用研究推向新的更高水平。

### 参考文献:

- [1] Lee L P, Szema R. Inspirations from biological optics for advanced photonic systems [J]. *Science*, 2005, 310: 1148–1150.
- [2] Tsui K H, Lin Q F, Chou H T, et al. Low-cost, flexible, and self-cleaning 3D nanocone anti-reflection films for high-efficiency photovoltaics[J]. *Adv Mater*, 2014, 26: 2805–2811.
- [3] Weng B, Qiu J, Yuan Z, et al. Responsivity enhancement of mid-infrared PbSe detectors using CaF<sub>2</sub> nano-structured antireflective coatings [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 021109.
- [4] Betts D B, Clarke F J J, Cox L J, et al. Infrared reflection properties of five types of black coating for radiometric detectors[J]. *J Phys E: Sci Instrum*, 1985, 18: 689–696.
- [5] Nelms N, Dowson J. Goldblack coating for thermal infrared detectors[J]. *Sens Actuator A-Phys*, 2005, 120: 403–407.
- [6] Corrigan T D, Park D H, Drew H D, et al. Broadband and mid-infrared absorber based on dielectric-thin metal film multilayers[J]. *Appl Optics*, 2012, 51(8): 1109–1114.
- [7] Brown R J C, Brewer P J, Milton M J T. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2749–2754.
- [8] Xi J Q, Schubert M F, Kim J K, et al. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection[J]. *Nat Photonics*, 2007, 1: 176–179.
- [9] Yang Z P, Ci L, Bur J A, et al. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(2): 446–451.
- [10] Mizuno K, Ishii J, Kishida H, et al. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes [J]. *PNAS*, 2009, 106(15): 6044–6047.
- [11] Wu C, Crouch C H, Zhao L, et al. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(13): 1850–1852.
- [12] Her T H, Finlay R J, Wu C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(12): 1673–1675.
- [13] Huang Y F, Chattopadhyay S, Jen Y J, et al. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures [J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 770–774.
- [14] Song Y M, Bae S Y, Yu J S, et al. Closely packed and aspect-ratio-controlled antireflection subwavelength gratings on GaAs using a lenslike shape transfer [J]. *Opt Lett*, 2009, 34(11): 1702–1704.
- [15] Chiu C H, Yu P, Kuo H C, et al. Broadband and omnidirectional antireflection employing disordered GaN nanopillars[J]. *Opt Express*, 2008, 16(12): 8748–8754.
- [16] Teperik T V, García de Abajo F J, Borisov A G. Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces [J]. *Nat Photonics*, 2008, 2: 299–301.
- [17] Aydin K, Ferry V E, Briggs R M, et al. Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers [J]. *Nat Commun*, 2011, 2: 517.
- [18] Tang G, Hourd A C, Abdolvand A. Nanosecond pulsed laser blackening of copper[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 231902.
- [19] Vorobyev A Y, Guo C. Femtosecond laser blackening of platinum[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104: 053516.
- [20] Vorobyev A Y, Topkov A N, Gurin O V, et al. Enhanced absorption of metals over ultrabroad electromagnetic spectrum [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 121106.
- [21] Fan P X, Zhong M L, Li L, et al. Sequential color change on copper surfaces via micro/nano structure modification induced by a picosecond laser [J]. *J Appl Phys*, 2013, 114: 083518.
- [22] Fan P X, Zhong M L, Li L, et al. Angle-independent colorization of copper surfaces by simultaneous generation of picosecond-laser-induced nanostructures and redeposited nanoparticles[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115: 124302.
- [23] Fan P X, Zhong M L, Lin C, et al. Sequential colorization of steel surface by ps laser texturing [C]//32nd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALAO, 2013: 700–705.
- [24] Long J Y, Fan P X, Zhong M L, et al. Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 311: 461–467.
- [25] Fan P X, Zhong M L, Bai B F, et al. Tuning the optical reflection property of metal surfaces via micro-nano particle structures fabricated by ultrafast laser [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 359: 7–13.
- [26] Fan P X, Zhong M L, Li L, et al. Rapid fabrication of surface micro/nano structures with enhanced broadband

- absorption on Cu by picosecond laser[J]. *Opt Express*, 2013, 21(10): 11628–11637.
- [27] Fan P X, Long J Y, Jiang D F, et al. Study on ultrafast laser fabrication of UV-FIR ultra-broad-band antireflection surface micro-nano structures and their properties[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(8): 0806005. (in Chinese)
- [28] Fan P X, Bai B F, Long J Y, et al. Broadband high-performance infrared antireflection nanowires facilely grown on ultrafast laser structured Cu surface [J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 5988–5994.
- [29] Gong D W, Long J Y, Fan P X, et al. Thermal stability of micro-nano structures and superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene films formed by hot embossing via apicosecond laser ablated template [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 331: 437–443.
- [30] Lin C, Zhong M L, Fan P X, et al. Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41 (9): 0903007. (in Chinese)