

紫外-远红外超宽谱带高抗反射表面微纳米结构的超快激光制备及功能研究

范培迅^{1,2} 龙江游¹ 江大发¹ 张红军¹ 钟敏霖¹

¹清华大学材料学院激光材料加工研究中心, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084

²清华大学精密仪器系, 北京 100084

摘要 材料表面抗反射特性在太阳能利用、传感、隐身、航天、军事等领域均具有重要应用价值。基于超快皮秒激光与材料的相互作用,在Cu、Al、Ti、H13钢4种金属材料表面制备出独特的微纳米复合结构,实现从紫外-远红外超宽谱带的高抗反射特性。在Al、Ti、H13钢表面制备出的微纳复合结构使该三种金属在紫外-可见-近红外波段的全反射率分别下降到10%、5%、5%。在Cu表面制备出的覆盖发达纳米颗粒的无序多孔嵌套结构在紫外-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3%、6%、9%和10%左右,具有优异的超宽谱带抗反射特性。探讨了超宽谱带抗反射特性的形成机理及与表面微纳米结构之间的关系。

关键词 激光光学; 微纳米结构; 超宽谱带; 抗反射; 皮秒激光; 金属

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0806005

Study on Ultrafast Laser Fabrication of UV-FIR Ultra-broad-band Antireflection Surface Micro-Nano Structures and Their Properties

Fan Peixun^{1,2} Long Jiangyou¹ Jiang Dafa¹ Zhang Hongjun¹ Zhong Minlin¹

¹Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Laser Materials Processing Research Centre, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

²Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Antireflection properties on material surfaces are of great value in many fields including solar utilization, sensing, stealth, aerospace technology, military, etc. Through the interaction of picosecond laser with metallic materials, unique micro/nano hierarchical structures are produced on Cu, Al, Ti, and H13 steel surfaces, realizing significant antireflection properties through the ultra-broad spectrum band from ultraviolet (UV) to infrared (FIR) region. Wherein the total reflectance of the micro/nano structured Al, Ti, and H13 steel surfaces in the UV-VIS-NIR region are reduced down to around 10%, 5%, and 5%, respectively. The average reflectance of the disordered porous structures covered by abundant nanoparticles on Cu surface in the UV-VIS, UV-NIR, UV-MIR, and UV-FIR regions are reduced down to around 3%, 6%, 9%, and 10%, respectively, exhibiting extraordinary ultra-broad-band antireflection property. The formation mechanisms of the ultra-broad-band antireflection property as well as its relationship with surface micro/nano structures are discussed.

Key words laser optics; micro/nano structure; ultra-broad-band; antireflection; picosecond laser; metal

OCIS codes 160.4236; 160.3380; 140.3380

收稿日期: 2015-01-27; 收到修改稿日期: 2015-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(51210009)

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等方面的研究。

E-mail: fpx@tsinghua.edu.cn

导师简介: 钟敏霖(1961—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事激光成形加工及激光微纳制造等方面的研究。

E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn(通信联系人)

1 引言

材料表面抗反射特性,在光子、光电子、隐身、传感、以及机载/星载设备等领域,具有广泛的应用潜力^[1-5]。特别地,金属材料,如 Au、Ag、Pt、Cu、Ti、Al、W,不锈钢等,是实现太阳能选择性吸收体、红外传感、热辐射源、辐射传热设备、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,对于进一步增强和改善其功能具有重要意义^[6-7]。多年以来,金属表面抗反射特性的研究引起了国内外学者的广泛关注,研究者们尝试了多种方法以实现金属表面的抗反射效果。其中,表面微纳米结构,由于具有独特的几何“陷光”,表面等离子共振等光学吸收特性,成为降低金属表面反射率的有效手段。金属表面抗反射结构,根据结构尺度的不同,具体包括三大类:1) 亚波长抗反射结构,如加州理工学院的研究者^[8]制备了厚度仅为 260 nm 的 Ag-SiO₂-Ag 三层堆栈,并通过电子束刻蚀的方法,在表面的银层中加工出了周期为 300 nm 的梯形阵列结构,在 400~700 nm 的波长范围内,其总反射率均不超过 30%;2) 微米抗反射结构,如 Paivasaari 等^[9-10]通过四光束干涉飞秒激光烧蚀方法,在不锈钢和铜表面制备出了微孔阵列结构。虽然在不锈钢表面达到了很好的抗反射效果,但在铜表面,其反射率呈现出了随波长而增加的趋势,且在 800 nm 波长处已达到 50%。英国敦提大学的研究者^[11]用纳秒激光扫描刻蚀的方法,在 Cu 表面制备了周期为 50~70 μm 的微米锥状阵列结构。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%;3) 微纳米复合抗反射结构,如美国罗切斯特大学郭春雷研究组^[12-14]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 μm 的沟槽结构,沟槽表面还覆盖有发达的纳米颗粒团簇,从而构成了一种微纳米复合的表面结构形式。在 250~2500 nm 的波谱范围内,其总反射率下降到 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”。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 μm 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%。

由上可知,目前金属表面微纳米结构能够实现抗反射效果的波谱范围仍然有限:金属亚波长结构抗反射性能的有效波谱范围主要局限在可见光区^[8];金属微米以及微纳米复合结构的抗反射波谱范围虽然有了很大的拓展,但仍集中在紫外-可见-近红外区^[9-14];而关于中远红外以及太赫兹波段宽谱抗反射金属表面微纳米结构的研究目前仍很不充分。金属表面微纳米复合结构较之金属表面的纳米或微米结构,更有利于实现宽谱范围的抗反射特性。而飞秒激光烧蚀是目前金属表面微纳米复合抗反射结构的主流制备手段。然而,常规的飞秒激光系统,其脉冲频率只能达到几千赫兹,加工效率受到很大限制。通常,飞秒激光的处理速度低于 1 mm/s^[12-17],加工效率很低,不适于大面积工程化应用。

近些年,高功率高频率飞秒/皮秒激光技术发展迅速,被称为工业级的飞秒/皮秒脉冲激光系统应运而生^[18-20]。其平均功率可达百瓦,激光频率可达兆赫兹以上,有望成为表面微纳米结构的大面积工程化制备方法。但此类激光系统的应用,目前主要集中于切割、打孔等加工领域^[18-19]。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。

基于高功率高频率皮秒激光与金属表面的相互作用过程,在多种金属表面制备出独特的微纳米复合结构,并对其在紫外到远红外超宽波谱范围内的抗反射特性进行系统表征。同时,对不同金属表面具有宽波谱抗反射特性的微纳米功能结构的结构形式进行了观察和分析,讨论了有助于实现宽波谱抗反射性能的微纳米结构的共同特征,并对其超宽谱带抗反射特性的形成机理进行了探讨。

2 实验

表面微纳米结构的激光制备通过德国 Edgewave 公司生产的 Nd:YVO₄ 半导体抽运皮秒脉冲固体激光系统完成。该系统产生的激光脉冲宽度约为 10 ps,中心波长为 1064 nm,重复频率最高达 2 MHz,平均功率最高约为 100 W。激光经过扩束镜和多级反射镜后进入振镜系统,并经振镜系统聚焦到样品表面。所用振镜为 Scanlab 公司生产的 hurrySCAN 系列振镜系统,所用 $f-\theta$ 场镜的焦距为 100 mm,所得焦斑直径约为 30 μm。激光在 X-Y 平面内相对于样品表面的二维运动由振镜的偏转实现。实验材料为 TU1 无氧铜、L2(1060)工业纯铝、Ti6Al4V,以及合金工具钢 H13(4Cr5MoSiV1)。在激光处理之前,样品表面均经机加工和抛光成镜面,

再经超声清洗后置于工作台上;在结构观察及性能测试之前,再次对激光处理过的样品进行超声清洗。

样品表面抗反射特性的测试覆盖从紫外到远红外(0.25~200 μm)的超宽波谱范围,在不同的波谱范围采用了相应的测试设备进行了分段测试,具体为:采用PerkinElmer LAMBDA950分光光度计对样品表面在紫外-可见-近红外(250~2250 nm, UV-VIS-NIR)波谱范围的抗反射特性进行测试,利用其积分球附件测量入射角为 8° 条件下样品表面的全反射率;采用Bruker TENSOR 27傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),对样品表面在中红外(2.5~25 μm , MIR)波谱范围的抗反射特性进行测试,利用其积分球附件测量正入射条件下样品表面的全反射率;由于在远红外(25~200 μm , FIR)波谱范围内,目前尚无可靠的积分球可用,因此只进行了镜面反射率的测试,所用测试系统为BRUKER VERTEX 80 V傅里叶变换红外光谱仪。

采用LEO-1530热场发射扫描电子显微镜(SEM),对样品表面的微观组织和形貌进行观察。采用Rigaku SmartLab X射线衍射仪(XRD),对样品表面进行物相分析与表征,并对分析结果进行定量计算,得到样品表面各物相的质量分数。

3 结果与讨论

皮秒激光加工过程涉及到多个不同的工艺因素,包括激光的脉冲能量密度(F)、脉冲频率(f)、激光扫描速度(V)以及扫描图案和扫描线间距(D)等。工艺参数的选择,决定了皮秒激光处理后,金属表面所形成微纳结构的形貌和尺度特征,并进一步决定了其所呈现出的光学性能。

经过系统的参数优化发现,在 $F=25 \text{ J/cm}^2$, $f=200 \text{ kHz}$, $V=50 \text{ mm/s}$,扫描图案为交叉线, $D=5 \mu\text{m}$ 的条件下,经皮秒激光处理后,原始呈现出紫红色光泽的铜表面转变成为黑色,如图1(a)所示。经反射率测量可知,“黑铜”表面的反射率较之原始的铜表面呈现出大幅度下降,在250~2250 nm的波谱范围内,其全反射率始终保持在10%以下,如图1(b)所示,表现出了良好的宽波谱抗反射特性。对“黑铜”表面进行显微观察发现,在皮秒激光处理下,其表面形成了复杂且无序的多孔结构,多孔结构由大尺寸的凹坑里嵌套着小尺寸的孔洞构成,是一种多孔嵌套的结构形式,如图1(c)所示。孔洞和凹坑的直径从1~100 μm 不等,具有较大的尺寸跨度。孔壁的形状不规则,周围被微米尺度的颗粒所环绕。孔洞和凹坑在样品表面随机排布,且取向不一,部分垂直于样品表面,部分受到孔壁或周围颗粒的遮蔽,呈斜向分布。在微米凸起、微米颗粒,以及微米孔壁的表面,均覆盖有发达的纳米颗粒结构,颗粒直径从1 μm 到几十纳米不等,如图1(d)所示。

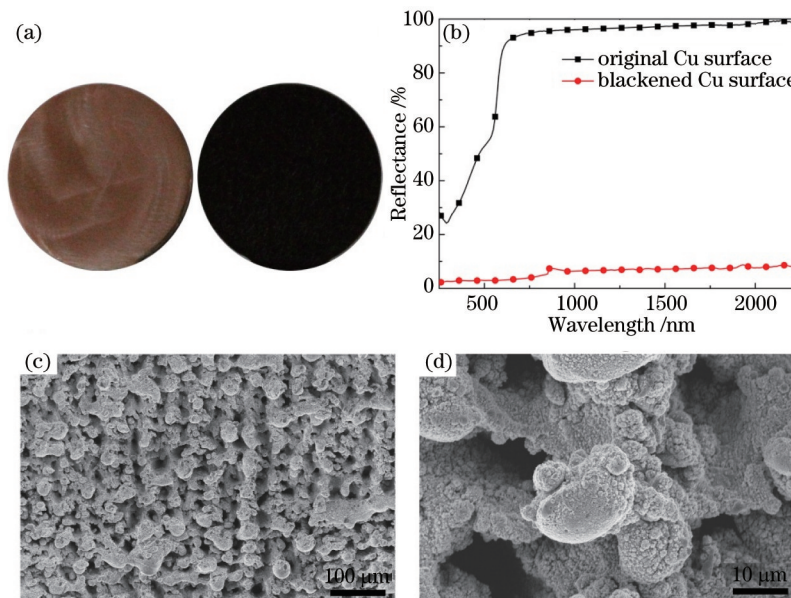


图1 皮秒激光处理得到的“黑铜”表面。(a)原始铜(左侧)和“黑铜”(右侧)表面的照片;(b)原始铜和“黑铜”表面在紫外-近红外波段的反射率曲线;(c)“黑铜”表面的低倍SEM图片;(d)“黑铜”表面的高倍SEM图片

Fig.1 Picosecond laser fabricated “black Cu” surface. (a) Photos of original Cu (left) and “black Cu” (right) surfaces; (b) total reflectance curves of original Cu and “black Cu” surfaces in UV-NIR region; (c) SEM image of “black Cu” surface in low magnification; (d) SEM image of “black Cu” surface in high magnification

除铜外,对其他的金属表面进行激光处理,也观察到了类似的结果:在 $F=25 \text{ J/cm}^2$, $f=200 \text{ kHz}$, $V=200 \text{ mm/s}$, 扫描图案为交叉线, $D=5 \mu\text{m}$ 的工艺条件下,经皮秒激光处理后,原始闪亮的铝表面转变成黑色,如图 2(a) 所示。反射率测量结果显示,“黑铝”表面在 250~2250 nm 的波谱范围内的全反射率降至 10% 左右,如图 2(b) 所示,为原始铝表面反射率的 1/12~1/5,是一种高效的宽谱抗反射结构。对“黑铝”表面进行显微观察发现,在皮秒激光处理下,其表面形成了微米凹坑随机分布的特征结构,凹坑直径约为 10~20 μm ,如图 1(c) 所示。在凹坑内壁和凹坑之间的区域覆盖有发达的亚微米和纳米尺度的亚结构,如图 2(d) 所示。

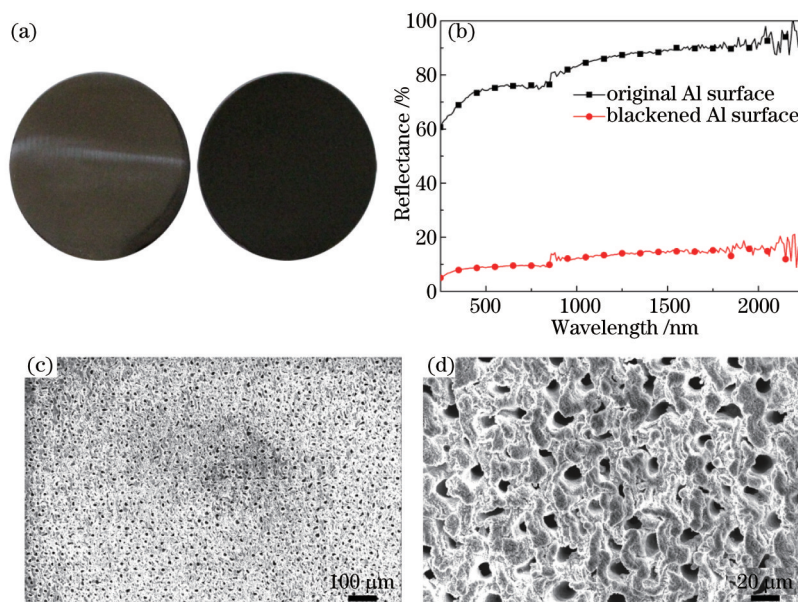


图 2 皮秒激光处理得到的“黑铝”表面。(a) 原始铝(左侧)和“黑铝”(右侧)表面的照片;(b) 原始铝和“黑铝”表面在紫外-近红外波段的反射率曲线;(c) “黑铝”表面的低倍 SEM 图片;(d) “黑铝”表面的高倍 SEM 图片

Fig.2 Picosecond laser fabricated “black Al” surface. (a) Photos of original Al (left) and “black Al” (right) surfaces; (b) total reflectance curves of original Al and “black Al” surfaces in UV-NIR region; (c) SEM image of “black Al” surface in low magnification; (d) SEM image of “black Al” surface in high magnification

同样地,在 $F=25 \text{ J/cm}^2$, $f=200 \text{ kHz}$, $V=50 \text{ mm/s}$, 扫描图案为交叉线, $D=10 \mu\text{m}$ 的工艺条件下,经皮秒激光处理后,原始闪亮的钛表面转变成了黑色,如图 3(a) 所示。经反射率测量可知,“黑钛”表面在 250~2250 nm 的波谱范围内的全反射率降至 5% 左右,如图 3(b) 所示,为原始钛表面反射率的 1/10~1/5,同样具有明显的宽波谱抗反射特性。对“黑钛”表面进行显微观察发现,在皮秒激光处理下,其表面形成了不规则微米凹坑随机分布的特征结构,凹坑尺寸约为 10~50 μm ,如图 3(c) 所示。在微米凹坑内壁和凹坑之间的区域覆盖有发达的纳米颗粒结构,如图 3(d) 所示。

除上述三种有色金属外,对钢铁材料表面也进行了相应的皮秒激光微纳结构化处理。H13 是一种常用的模具钢材料,在其表面加工出微纳米结构,便于通过后续的复型工艺把微纳米结构转移到其他的材料上,从而实现微纳米功能结构的大批量工程化制造。

与有色金属表面的皮秒激光处理过程类似,通过调控和优化皮秒激光加工过程中的各个工艺因素,使得原始闪亮的 H13 钢表面转变成了黑色,如图 4(a) 所示。其所用工艺参数为 $F=25 \text{ J/cm}^2$, $f=200 \text{ kHz}$, $V=50 \text{ mm/s}$, 扫描图案为交叉线, $D=5 \mu\text{m}$ 。经反射率测量可知,“黑钢”表面在 250~2250 nm 的波谱范围内的全反射率始终保持在 5% 左右,如图 4(b) 所示,为原始 H13 钢表面反射率的 1/13~1/5。经显微观察发现,“黑钢”表面为随机分布的不规则微米凹坑结构所覆盖,凹坑的尺寸约为 10~50 μm ,如图 4(c) 所示。在微米凹坑之间的表面上分布有发达的纳米颗粒结构,如图 4(d) 所示。

上述 4 种“黑色”金属表面微纳米结构的共同特征在于:在微米尺度上为凹坑/孔洞随机分布的结构形式,且凹坑/孔洞的形状不规则,并具有较大的尺寸覆盖范围;在纳米尺度上,微米凹坑/孔洞的侧壁表面,以及凹坑/孔洞周围区域,如微米凸起、微米颗粒等的表面,均覆盖有发达的亚尺度颗粒结构。通常,当材料表

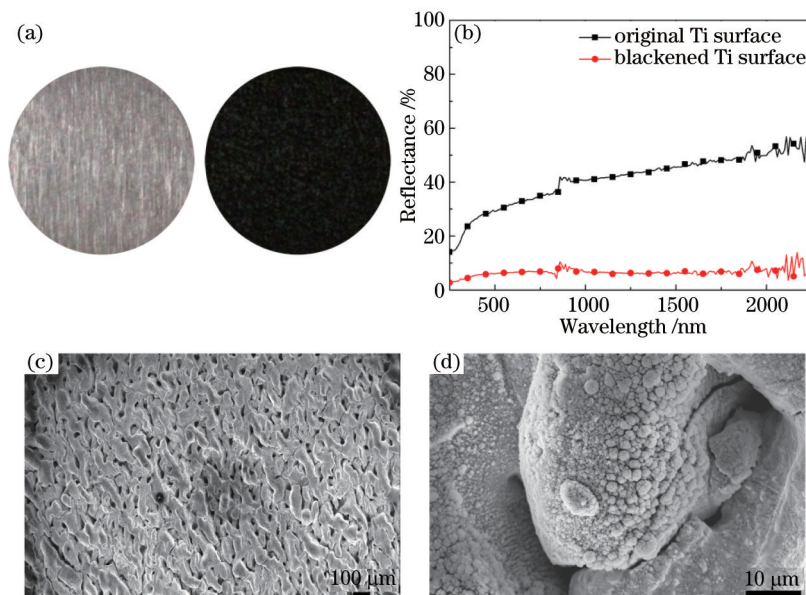


图3 皮秒激光处理得到的“黑钛”表面。(a)原始钛(左侧)和“黑钛”(右侧)表面的照片;(b)原始钛和“黑钛”表面在紫外-近红外波段的反射率曲线;(c)“黑钛”表面的低倍SEM图片;(d)“黑钛”表面的高倍SEM图片

Fig.3 Picosecond laser fabricated “black Ti” surface. (a) Photos of original Ti (left) and “black Ti”(right) surfaces; (b) total reflectance curves of original Ti and “black Ti” surfaces in UV-NIR region; (c) SEM image of “black Ti” surface in low magnification; (d) SEM image of “black Ti” surface in high magnification

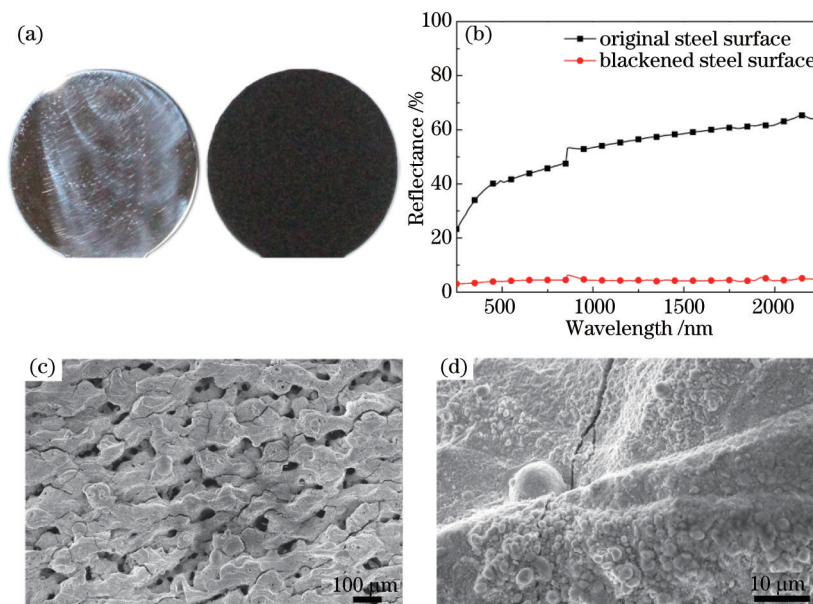


图4 皮秒激光处理得到的“黑钢”表面。(a)原始钢(左侧)和“黑钢”(右侧)表面的照片;(b)原始钢和“黑钢”表面在紫外-近红外波段的反射率曲线;(c)“黑钢”表面的低倍SEM图片;(d)“黑钢”表面的高倍SEM图片

Fig.4 Picosecond laser fabricated “black steel” surface. (a) Photos of original steel (left) and “black steel”(right) surfaces; (b) total reflectance curves of original steel and “back steel” surfaces in UV-NIR region; (c) SEM image of “black steel” surface in low magnification; (d) SEM image of “black steel” surface in high magnification

面的结构为微米尺度时,特别是在结构的尺寸明显大于入射波长的情况下,光在其表面的传播行为可以视为“光线”的行为,材料表面反射率的降低则主要通过多次反射以及几何“陷光”作用来实现^[21-22]。而当材料表面的结构为纳米尺度,特别是在结构的尺寸远小于入射波长时,其抗反射机理会产生本质的区别。对于金属纳米结构而言,则主要通过激发表面等离子激元和形成局域表面等离子共振来达到抗反射的效果^[23-24]。金属表面微纳米复合结构则可同时发挥微米结构的几何“陷光”作用、以及金属纳米结构的局域表面等离子激

元共振吸收作用。此外,在长波长谱范围内,特别是波长远大于纳米结构的尺寸时,纳米结构还有助于在金属表面与周围介质之间形成梯度折射率。三种机制综合作用,可使金属表面微纳米复合结构达到优异的抗反射效果。具体地,在上述多孔嵌套结构中,大尺寸的凹坑里嵌套着小尺寸的孔洞的结构形式,构成了更为复杂的光“陷阱”,光线一旦进入多孔嵌套结构中,便很难逃逸出来,在嵌套的孔洞中发生多次的内反射,从而使表面的反射率极大降低。此外,多孔嵌套结构中,孔洞和凹坑的直径从1 μm 到100 μm 不等,具有较大的尺寸跨度,在超宽的波谱范围内均可满足“陷光”的几何条件,且孔洞和凹坑在样品表面随机排布,从而使其优异的“陷光”效果具有了超宽谱带的适用性。同时,除微米结构的“陷光”作用外,其表面覆盖的多尺度随机分布的金属纳米颗粒团簇结构,具有展宽局域表面等离子共振吸收谱带的效果,从而进一步增加了多孔嵌套结构的宽波谱抗反射效果。

考虑到金属表面成分的变化,特别是金属表面的氧化也会对其表面的反射率及其抗反射性能产生影响,进一步对皮秒激光作用后样品表面的成分,特别是氧化程度进行了检测和分析。以铜为例,在 $F=25 \text{ J/cm}^2$, $f=200 \text{ kHz}$,扫描图案为交叉线, $D=5 \mu\text{m}$ 的工艺条件下,分别选用 $V=25$ 、 50 、 100 mm/s 三种扫描速度对抛光的铜表面进行皮秒激光处理,所得到的表面微纳米结构形式分别如图5(a)~(c)所示。通过对三种表面进行XRD分析可知,只有在扫描速度足够低,即样品表面与激光具有充足的相互作用时间时,样品表面的XRD谱线中才会出现明显的氧化物相的衍射峰,并且其所对应的氧化物相为Cu的低价氧化物 Cu_2O ,如图5(d)所示;且随着扫描速度的增加,样品表面的氧化程度明显减轻,说明在皮秒激光作用下,Cu表面的氧化并不严重。对皮秒激光作用后铜样品表面氧化物的含量,以及样品表面在紫外-可见-近红外波谱的平均反射率随激光工艺参数的变化趋势,进行了粗略的定量表征,如图5(e)所示。样品表面氧化物的含量随着扫描速度 V 的增大呈现出连续减小的趋势,扫描速度为 25 mm/s 时,样品表面氧化物的含量最高,并且明显高于扫描速度为 50 mm/s 时样品表面氧化物的含量,但其表面的平均反射率却比扫描速度为 50 mm/s 时样品表面的平均反射率高,即氧化物含量与反射率的变化趋势不一致。

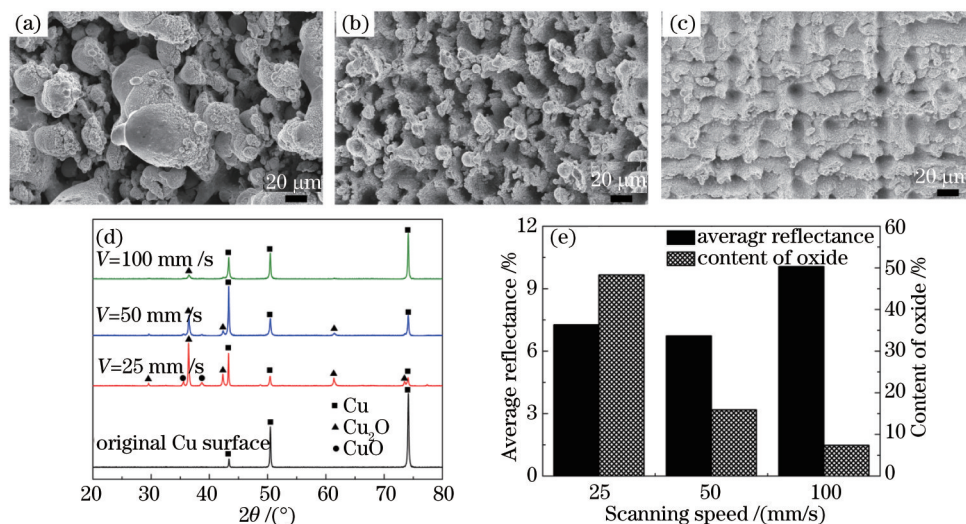


图5 不同扫描速度下得到的微纳结构样品表面的SEM图片和XRD分析结果。(a) $V=25 \text{ mm/s}$; (b) $V=50 \text{ mm/s}$; (c) $V=100 \text{ mm/s}$; (d) XRD结果; (e) 样品表面平均反射率及氧化物含量的定量比较

Fig.5 SEM images and XRD results of sample surfaces produced in different scanning speeds. (a) $V=25 \text{ mm/s}$; (b) $V=50 \text{ mm/s}$; (c) $V=100 \text{ mm/s}$; (d) XRD results; (e) quantitative comparison of average reflectance and content of oxide on sample surfaces

综合上述分析可知,皮秒激光作用之后,Cu表面的氧化对其表面在紫外-可见-近红外波谱的抗反射特性的影响有限。此外,Tang等^[11]在研究纳秒激光黑化铜表面的过程中也指出,Cu表面的氧化对于Cu表面抗反射特性的贡献大约只有3~10%,Cu表面抗反射特性的形成主要由于其表面的微纳米结构所导致。扫描速度为 25 mm/s 时,样品表面的平均反射率相对于扫描速度为 50 mm/s 时有所增加,主要是由于在扫描速度较低时,表面形成了尺寸过大的粗化颗粒,如图5(a)所示。粗大的颗粒结构可为入射的光线提供更多的反射面,并对表面的凹坑和孔洞形成了一定的封闭作用,从而削弱了表面的“陷光”和抗反射效果。

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 6(a)中可以发现,Cu 表面无序的多孔嵌套结构延续了其在紫外-可见-近红外波谱范围内反射率曲线的变化趋势,在 2.5~25 μm 波谱范围内,其全反射率保持在 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,无序的多孔嵌套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 75~100 μm 波谱范围内的镜面反射率不超过 20%,在 100~200 μm 波谱范围内的镜面反射率不超过 30%,如图 6(b)所示,相对于原始的 Cu 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。

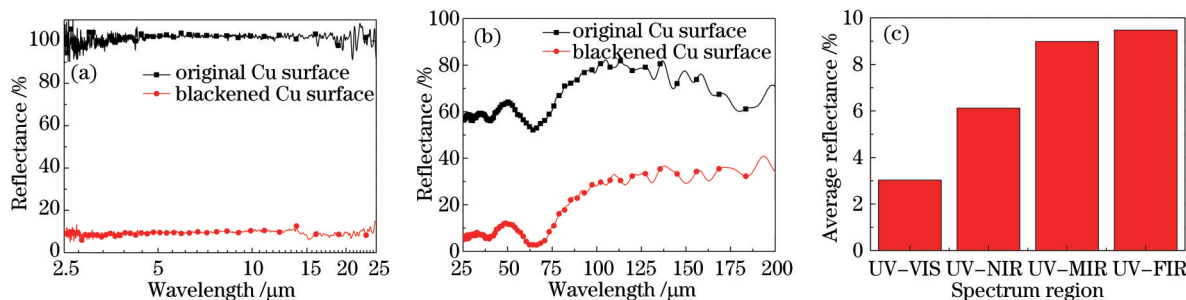


图 6 原始铜和“黑铜”表面在长波长波谱范围的反射率。(a) 原始铜和“黑铜”表面在中红外波段的全反射率曲线;

(b) 原始铜和“黑铜”表面在远红外波段的镜面反射率曲线;(c) “黑铜”表面在不同波谱范围的平均反射率

Fig.6 Reflectance of original Cu and “black Cu” surfaces in long wavelength region. (a) Total reflectance curves of original Cu and “black Cu” surfaces in MIR region; (b) specular reflectance curves of original Cu (open symbols) and “black Cu” (solid symbols) surfaces in FIR region; (c) average reflectance of “black Cu” surface in different wavelength region

综合铜表面无序多孔嵌套结构,在紫外-可见-近红外-中红外-远红外的超宽波谱范围内反射率测试结果,计算了其在不同波谱范围内的平均反射率,如图 6(c)所示。可以看出,尽管随着波谱范围的扩展,铜表面无序多孔嵌套结构的平均反射率有轻微的增加,但其在不同波谱范围内的平均反射率始终保持在 10% 以下,是一种优异的超宽谱带抗反射表面微纳米结构。

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,对于 Cu 而言,其抛光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%,如图 1(a)、图 6(a)所示。通过在金属表面形成一定的微观结构,如引言中所述,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。而所制备的 Cu 表面无序多孔嵌套结构在紫外-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,未见明显的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。

4 结 论

1) 基于高功率高频率皮秒激光与金属材料的相互作用,运用高速扫描振镜,对 Cu、Al、Ti、H13 钢 4 种金属表面进行高效处理,加工出了凹坑/孔洞随机分布的微米结构特征,并且在凹坑/孔洞的侧壁及其周围区域的表面均覆盖有发达的纳米颗粒结构。

2) 皮秒激光优化处理后,4 种金属表面的反射率相对原始表面均出现了大幅度的下降,其中,具有微纳复合结构的 Al、Ti、H13 钢表面在紫外-可见-近红外波段的总反射率分别下降到了 10%、5%、5% 左右。

3) 特别地,Cu 表面被发达的纳米颗粒所覆盖的无序多孔嵌套结构在紫外-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,平均反射率分别下降到 3%、6%、9% 以及 10% 左右,具有优异的超宽谱带抗反射特性。

参 考 文 献

- 1 Raut H K, Ganesh V A, Nair A S, *et al.*. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(10): 3779-3804.
- 2 Mizuno K, Ishii J, Kishida H, *et al.*. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes[J]. Proceedings

- of the National Academy of Sciences, 2009, 106(15): 6044–6047.
- 3 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.
- 4 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(12): 770–774.
- 5 Escarré J, Söderström K, Despeisse M, *et al.*. Geometric light trapping for high efficiency thin film silicon solar cells[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 98: 185–190.
- 6 Rephaeli E, Fan S. Tungsten black absorber for solar light with wide angular operation range[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(21): 211107.
- 7 Xiong X, Jiang S C, Hu Y H, *et al.*. Structured metal film as a perfect absorber[J]. Adv Mater, 2013, 25(29): 3994–4000.
- 8 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.
- 9 Paivasaari K, Kaakkunen J J J, Kuittinen M, *et al.*. Enhanced optical absorptance of metals using interferometric femtosecond ablation[J]. Opt Express, 2007, 15(21): 13838–13843.
- 10 Kaakkunen J J J, Paivasaari K, Kuittinen M, *et al.*. Morphology studies of the metal surfaces with enhanced absorption fabricated using interferometric femtosecond ablation[J]. Appl Phys A, 2009, 94(12): 215–220.
- 11 Tang G, Hourd A C, Abdolvand A. Nanosecond pulsed laser blackening of copper[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(23): 231902.
- 12 Vorobyev A Y, Guo C. Femtosecond laser blackening of platinum[J]. J Appl Phys, 2008, 104(5): 053516.
- 13 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(12): 121106.
- 14 Vorobyev A Y, Guo C. Colorizing metals with femtosecond laser pulses[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(4): 041914.
- 15 Yang Y, Yang J, Liang C, *et al.*. Ultra-broadband enhanced absorption of metal surfaces structured by femtosecond laser pulses[J]. Opt Express, 2008, 16(15): 11259–11265.
- 16 Huang Yongguang. Fundamental Researches of Femtosecond Laser Inducing Micro/Nano Structures on the Metal Surface[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010: 71.
黄永光. 飞秒激光诱导金属表面微纳结构的基础研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010: 71.
- 17 You Jinda. Enhanced Absorption of Metals Over Ultrabroad Electromagnetic Spectrum by Femtosecond Laser Processed Micro-Nano Structures[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014: 12.
游锦达. 飞秒激光制备金属表面电磁波增强吸收微纳结构研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2014: 12.
- 18 Ancona A, Döring S, Jauregui C, *et al.*. Femtosecond and picosecond laser drilling of metals at high repetition rates and average powers[J]. Opt Lett, 2009, 34(21): 3304–3306.
- 19 Ancona A, Röser F, Rademaker K, *et al.*. High speed laser drilling of metals using a high repetition rate, high average power ultrafast fiber CPA system[J]. Opt Express, 2008, 16(12): 8958–8968.
- 20 Erdoğan M, Öktem B, Kalaycıoğlu H, *et al.*. Texturing of titanium (Ti6Al4V) medical implant surfaces with MHz-repetition-rate femtosecond and picosecond Yb-doped fiber lasers[J]. Opt Express, 2011, 19(11): 10986–10996.
- 21 Deinega A, Valuev I, Potapkin B, *et al.*. Minimizing light reflection from dielectric textured surfaces[J]. J Opt Soc Am A, 2011, 28(5): 770–777.
- 22 Deinega A, Valuev I, Potapkin B, *et al.*. Antireflective properties of pyramidally textured surfaces[J]. Opt Lett, 2010, 35(2): 106–108.
- 23 Teperik T V, García D A F J, Borisov A G. Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces[J]. Nat Photonics, 2008, 2(5): 299–301.
- 24 Polyakov A, Cabrini S, Dhuey S, *et al.*. Plasmonic light trapping in nanostructured metal surfaces[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(20): 203104.

栏目编辑: 张浩佳