

## 飞秒激光制备硬脆材料红外微光学器件及应用(特邀)

祁金勇, 郑家鑫, 张鑫, 赵智炎, 刘子健, 田克帅, 李超, 刘学青\*

吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012

**摘要** 近年来, 红外微光学器件由于在红外传感与成像、红外探测等领域中具有重要的应用价值而得到了飞速发展, 直接在硬脆材料衬底上制备的红外微光学器件更是在苛刻环境应用领域中具有不可替代的作用。针对此需求, 已经有研究人员提出了多种高精制造方法。其中, 飞秒激光加工由于真三维加工等独特优势已经被广泛应用于各种复杂三维微纳结构的制备, 也为解决硬脆材料红外微光学器件的制备问题提供了新的思路。从飞秒激光加工技术、常用红外光学材料以及基于飞秒激光加工的硬脆材料红外微光学器件的制备和应用方面入手, 梳理了近些年此领域的发展情况, 重点介绍了折射器件和衍射器件等红外微光学器件以及飞秒激光加工技术在红外传感与成像、红外探测等领域中的应用, 并对飞秒激光加工硬脆材料红外微光学器件的发展趋势进行了展望。

**关键词** 激光技术; 飞秒激光; 硬脆材料; 红外微光学器件; 红外微光学应用

中图分类号 TN249 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231335

## 1 引言

红外光(又称为红外辐射, IR)是位于可见光波段与微波波段之间的电磁波, 波长范围为 $0.76\sim 1000.00\ \mu\text{m}$ 。由于红外辐射具有光子能量低、穿透能力强等物理特性, 其在航空航天、生物医学等领域中具有重要的应用价值<sup>[1-7]</sup>。在以上应用领域中, 红外波段的光学器件和光学系统需要对红外辐射实现可控传输、调制、探测等。随着微纳光学理论与微纳加工技术的快速发展, 光学系统不断地向小型化、集成化、阵列化的方向发展, 而红外光学器件必然逐步向基于微纳米结构的红外微光学器件方向发展, 以实现高分辨率成像、弱信号探测等性能。与传统的红外光学器件相比, 红外微光学器件具有体积小、重量轻、稳定性好、制造方法灵活、成本低、便于集成等优点, 因此在红外传感与成像、红外探测器、红外增透窗口等领域中具有广阔的应用前景<sup>[8-13]</sup>。由于红外波段较宽, 不同材料在红外波段的光吸收特性不同, 故不同红外波段的应用需要选择由合适红外光学材料制备的红外微光学器件。硬脆材料具有良好的光学性能和物理化学稳定性, 能够适应高温、高压、强腐蚀、强辐射等各种极端环境, 在航空航天等领域中具有不可替代的作用。但硬脆材料优异的物理化学稳定性也使各种硬脆材料红外微光学器件的高精度微纳制备面临更大的挑战<sup>[14-15]</sup>。

为了解决红外微光学器件的制备问题, 研究人

员探索了多种高精制造方法, 例如金刚石车削<sup>[16]</sup>、光刻<sup>[17]</sup>、纳米压印<sup>[18]</sup>、飞秒激光加工等。这些方法都有其各自的优势和特点, 但难以在硬脆材料表面上实现三维复杂面型微光学器件的制备。例如金刚石车削法的精度较低, 而且加工时硬脆材料对刀具的磨损非常严重; 光刻、电子束刻蚀等技术的加工精度较高, 但一般需要昂贵的真空设备, 并且难以制备三维微纳结构; 纳米压印技术虽然可以实现微纳结构的高效制备, 但通常只能加工聚合物等软质材料, 不适用于硬脆材料的加工。飞秒激光由于具有极短的脉冲宽度、极高的峰值功率和灵活的真三维加工能力, 可以在各种材料的表面及内部制备高精度真三维微纳结构, 已经被广泛地用于制备微光学、微机械、微电子等领域中的微纳器件, 也为解决硬脆材料红外微光学器件的制备难题提供了思路<sup>[19-23]</sup>。

近年来, 飞秒激光加工技术飞速发展, 在不同结构和材料的加工需求下, 不断衍生出多种飞秒激光复合加工技术。因此, 本文总结了近年来飞秒激光加工技术在硬脆材料红外微光学器件制备及应用方面的研究进展, 主要介绍了飞秒激光加工技术、常用的红外硬脆材料以及基于飞秒激光加工的硬脆材料红外微光学器件的制备和应用, 分析了目前飞秒激光加工技术在硬脆材料红外微光学器件制备和应用中面临的问题, 展望了未来基于飞秒激光加工的红外微光学器件的发展前景。

收稿日期: 2023-10-30; 修回日期: 2023-12-07; 录用日期: 2023-12-11; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(62105117)、吉林省重大科技专项(20220301003GX)

通信作者: liuxueqing@jlu.edu.cn

## 2 飞秒激光加工技术

飞秒激光加工技术由于具有热损伤区域小、加工精度高、非接触加工、真三维加工等诸多优势,被广泛地用于各种材料微纳结构的直写加工。图 1(a) 所示为飞秒激光直写加工的示意图,利用物镜将激光聚焦

在材料表面,材料通过多光子电离、雪崩电离、隧穿电离等非线性过程吸收激光能量,实现材料的烧蚀去除。飞秒激光直写烧蚀加工虽然具有工艺简单的优点,但也存在显著的缺点,比如烧蚀加工后结构表面粗糙度较大、加工元件只局限于表面、逐点曝光导致加工效率低等<sup>[24]</sup>。

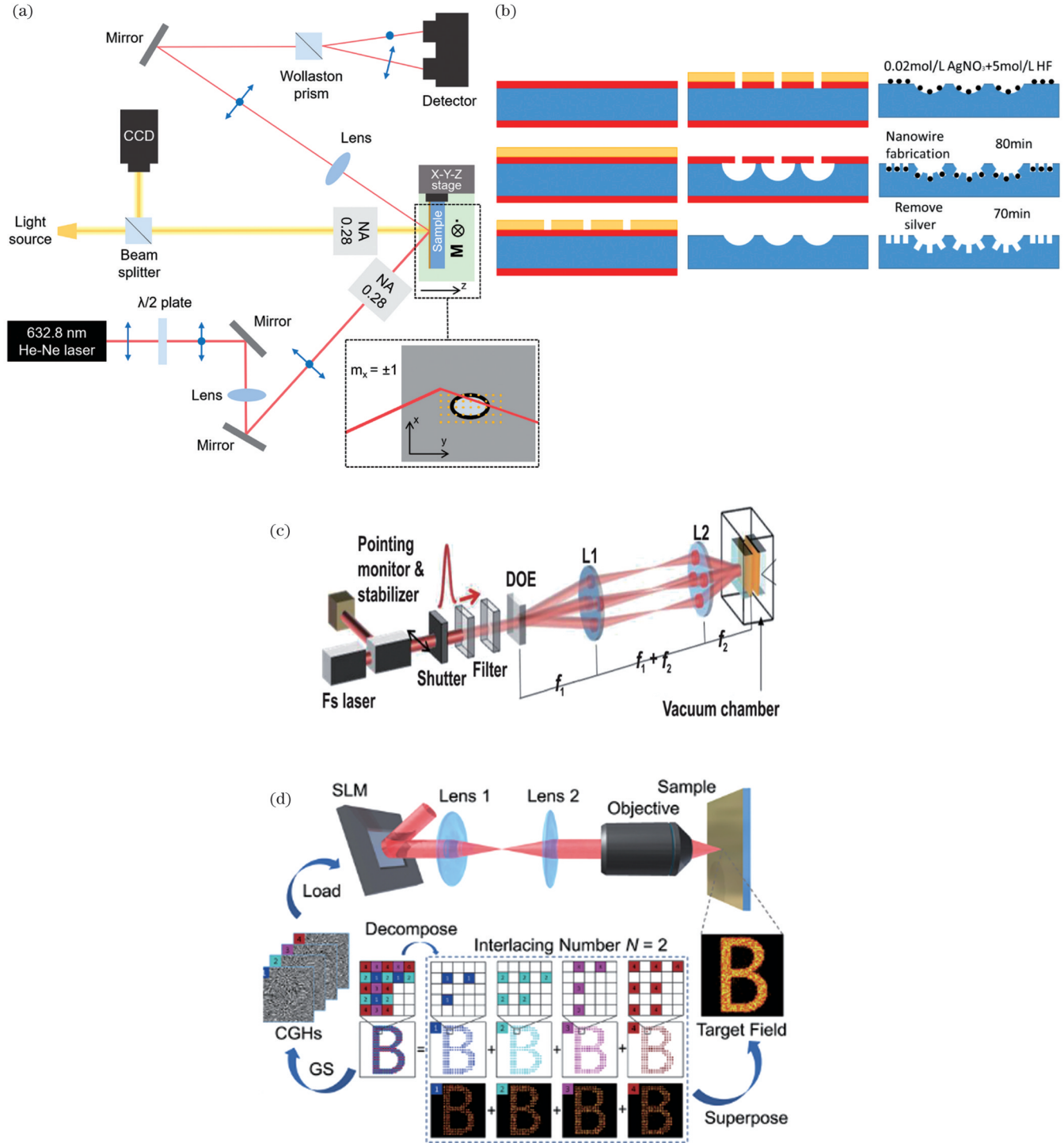


图 1 不同飞秒激光加工技术。(a) 飞秒激光直写加工<sup>[24]</sup>; (b) 刻蚀辅助飞秒激光加工<sup>[25]</sup>; (c) 飞秒激光干涉加工<sup>[26]</sup>; (d) 光场调制飞秒激光加工<sup>[27]</sup>

Fig. 1 Different femtosecond laser processing techniques. (a) Femtosecond laser direct writing processing<sup>[24]</sup>; (b) etch-assisted femtosecond laser processing<sup>[25]</sup>; (c) femtosecond laser interference processing<sup>[26]</sup>; (d) optical field modulated femtosecond laser processing<sup>[27]</sup>

为了解决以上问题,科研人员提出了刻蚀辅助飞秒激光加工技术。该技术的基本原理是利用能量低于烧蚀阈值的激光脉冲照射材料的表面或内部,激光辐照区与未辐照区的材料形成显著的刻蚀速率差,随后利用合适的刻蚀技术实现材料的高精密加工。如图 1(b)所示,刻蚀辅助飞秒激光加工技术根据刻蚀方式的不同又可以分为干法刻蚀辅助飞秒激光加工技术和湿法刻蚀辅助飞秒激光加工技术,干法刻蚀技术制备的结构拥有较低的表面粗糙度,不仅能够满足光学表面质量的要求,而且具有较高的结构保真度。湿法刻蚀技术能够实现高深宽比结构的制备,通过结合飞秒激光的真三维加工能力可以实现内部三维微纳结构的加工<sup>[25]</sup>。针对飞秒激光逐点曝光加工方式效率低下的问题, Nakata 等<sup>[26]</sup>提出了基于飞秒激光光束干涉的加工方式,如图 1(c)所示,当两束或多束飞秒激光同时照射材料表面时会发生激光干涉,此时将会形成能量的周期性分布,从而可以进行高精密的加工。飞秒激光光束干涉加工会形成较大面积的干涉区域,有利于大面积加工并提高加工效率,同时由于能量呈现周期性排布,特别适合作光栅等周期性结构。为了提高加工效率的同时增加加工的灵活性,如图 1(d)所示, Wang 等<sup>[27]</sup>提出了光场调制飞秒激光加工技术,利用空间光调制器(SLM)对原有的高斯光斑进行相位、振幅等特性的调控以提升加工效率、改变加工形貌等。

### 3 红外光学材料

上文简要列举了几种相对成熟的飞秒激光加工技术,由于红外光学硬脆材料具有物理化学性质稳定、强度和硬度高、环境适应力强等特点,针对不同的红外波段和不同的应用需求,在制备红外微光学器件之前应该选用合适的红外光学硬脆材料。例如金刚石是自然界中天然存在的最坚硬的物质,也是红外区域综合性能最为优异的材料,不仅化学性质稳定,具有耐酸性和耐碱性,而且还具有非磁性等特点,用途非常广泛,但同时也导致其难以实现高精度制备。蓝宝石材料在  $6\ \mu\text{m}$  以下的红外波段有较好的透过率,具有极强的硬度和极佳的物理化学稳定性,被广泛地应用于各种红外窗口器件。碲化锌(ZnSe)材料的透光范围较宽,在  $0.5\sim 15\ \mu\text{m}$  之间,因此被广泛应用于不同的光学系统;此外,其对热冲击具有很强的承受能力,是制作高功率二氧化碳激光器中光学器件的首选材料。总之,需要根据不同的应用需求,在不同的红外波段下选择合适的红外材料制备相应的红外微光学器件。表 1 所示为红外辐射领域中常用的硬脆材料及适用波段<sup>[28-30]</sup>。

表 1 红外辐射领域中常用的硬脆材料及适用波段<sup>[28-30]</sup>

Table 1 Commonly used hard and brittle materials in field of infrared radiation and applicable bands<sup>[28-30]</sup>

Material	Applicable band / $\mu\text{m}$	Ref.
Diamond	1.2-2.2	[29]
	6.0-17.8	
Sapphire	3-5	[28]
	Ge	
Si	1.5-10.0	[29]
ZnS	1.1-14.0	[29]
ZnSe	1.2-14.0	[29]
Chalcogenide glass	2-18	[30]
	SiC	
GaAs	1.1-15.0	[29]
CdTe	2-18	[29]
CdSe	1.2-18.0	[29]
LiNbO <sub>3</sub>	3-17	[29]
KBr	1.2-17.8	[29]

## 4 红外微光学器件

微光学器件具有体积小、重量轻、造价低等特点,能够实现普通光学元件难以实现的微型化、阵列化以及集成化等新功能。其中红外微光学器件作为红外集成光学系统的基本单元,在红外成像、检测以及民用领域中具有非常重要的应用价值。硬脆材料因其优秀的物理化学稳定性受到了科研人员的广泛关注,然而硬脆材料的加工较为困难,如何实现高效率、高精度的微光学器件制备成为一大难题。飞秒激光微纳加工技术具有加工精度高、无材料选择性、可在透明材料内部加工以及可实现任意复杂三维结构的加工等特点,再配合后续刻蚀技术,可有效地降低结构的表面粗糙度,使得光学元件满足光学系统要求,所以被广泛地应用于硬脆材料的高精密微加工领域。近年来,科研人员针对基于飞秒激光加工硬脆材料的各种类型红外微光学器件作了大量研究,这些器件可以简单分为折射器件、衍射器件、抗反射结构器件和超表面结构器件。

### 4.1 折射器件

折射器件,例如红外微透镜,在红外成像、光束整形以及集成光机电系统等领域中有重要的应用,科研人员通过刻蚀辅助飞秒激光加工实现了硬脆材料表面红外微透镜、微透镜阵列等折射器件的制备。如前文所述,刻蚀辅助飞秒激光加工主要可以分为湿法刻蚀和干法刻蚀两种,研究人员对基于湿法刻蚀辅助飞秒激光加工技术的红外微透镜制备作了大量的研究。2015年, Deng 等<sup>[31]</sup>利用单脉冲飞秒激光改性辅助湿法刻蚀的方法,成功在硅表面上实现了超大规模的微透镜阵列制备,获得的微透镜单元间距为  $20\ \mu\text{m}$ , 器件总面积为  $100\ \text{mm}^2$ , 微透镜单元数为 300 万个,微透镜单元直径和深度分别为  $19.5\ \mu\text{m}$  和  $1.5\ \mu\text{m}$ , 表面粗糙度小于  $60\ \text{nm}$ , 制备好的硅基微透镜阵列不仅可以作为

激光的光束匀化器,还可用于倒模转写聚合物凸透镜阵列<sup>[32]</sup>。湿法辅助飞秒激光加工技术可以较方便地制备出表面质量良好的红外微透镜阵列,但飞秒激光改性辅助湿法刻蚀技术需要选择合适的刻蚀液才能够实现材料表面的选择性刻蚀,因而并非适用于所有材料。针对这一问题,Liu等<sup>[33]</sup>提出使用飞秒激光辅助干法刻蚀技术来实现任意材料微透镜阵列的纳米光学制

备,通过激光改性配合离子束刻蚀技术,成功实现了碳化硅、砷化镓以及金刚石等硬脆材料微透镜阵列的制备。类似地,Liu等<sup>[34]</sup>成功利用飞秒激光辅助干法刻蚀技术在硅材料表面上实现了微透镜阵列的制备,同时在硅悬臂梁上实现了微透镜及微透镜阵列的制备,实现了微光学和微机电系统的集成。该器件在红外微光机电系统中有着潜在的应用,如图2所示。

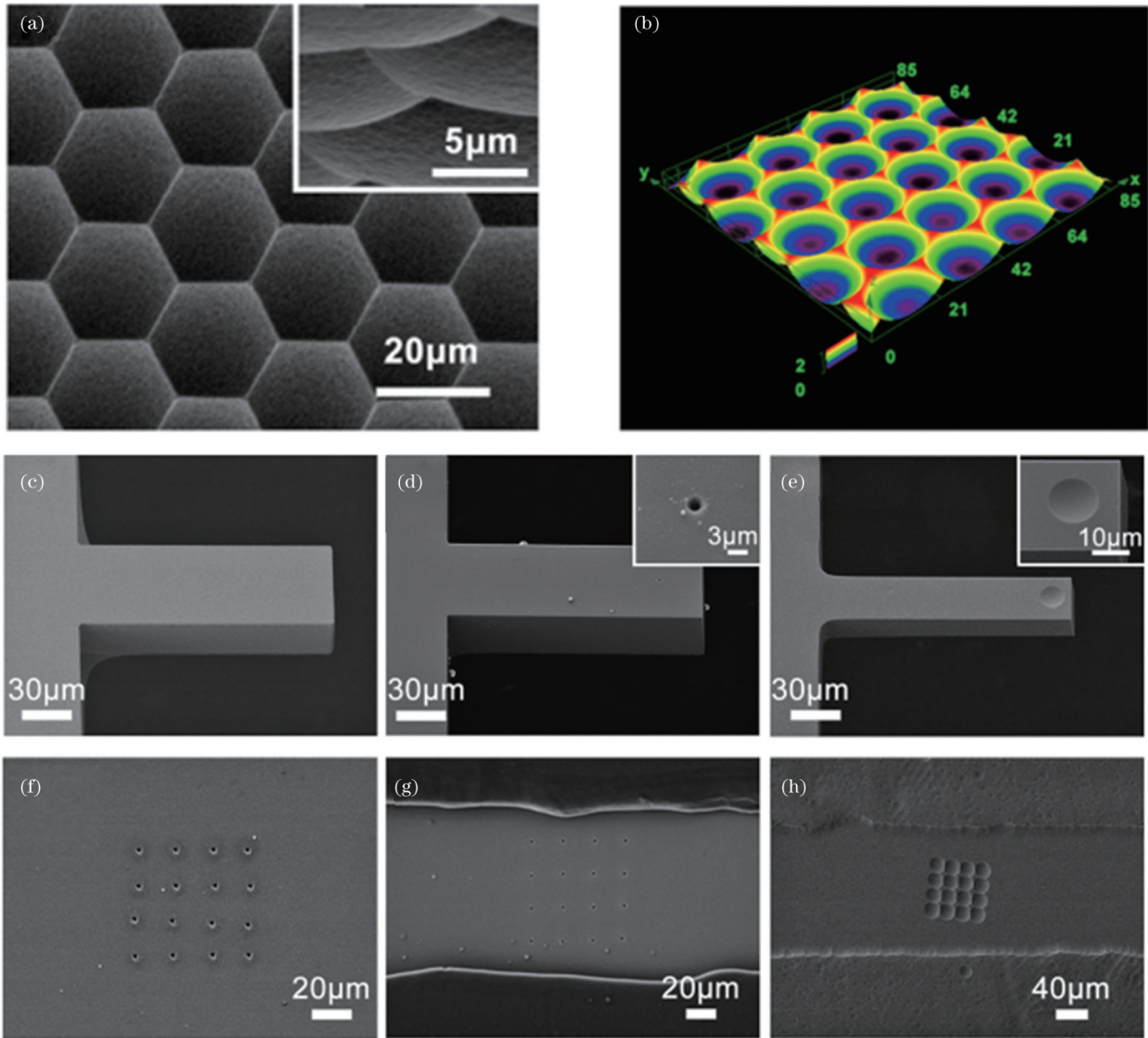


图2 硅微透镜阵列以及硅悬臂梁上微透镜集成制备<sup>[34]</sup>。(a)密堆积排布的凹透镜阵列;(b)激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)得到的三维图像;(c)悬臂梁;(d)微孔悬臂梁;(e)微透镜悬臂梁;(f)硅片上制备的微孔阵列;刻蚀(g)前、(h)后的凹微透镜阵列  
Fig. 2 Silicon microlens arrays and integrated preparation of microlenses on silicon cantilever beams<sup>[34]</sup>. (a) Densely stacked concave lens arrays; (b) 3D images obtained by laser scanning confocal microscope (LSCM); (c) cantilever beam; (d) microvia cantilever beam; (e) microlens cantilever beam; (f) microvia array prepared on silicon wafer; concave microlens arrays (g) before and (h) after etching

#### 4.2 衍射器件

常见的衍射器件包括光栅结构和菲涅耳透镜,红外衍射器件的制备与研究也受到了人们的广泛关注。光栅也称衍射光栅,是利用多缝衍射原理使光发生色散的光学元件,其主要用途就是进行分束以及光谱的分离。如Sun等<sup>[35]</sup>利用飞秒激光改性制备砷化镓

(GaAs)衍射器件,其原理是激光烧蚀后GaAs形成氧化物,晶胞尺寸增大,结合后续湿法刻蚀过程,氢氟酸原子与GaAs晶胞的接触面积增大,突起和颗粒被选择性腐蚀,改性与未改性的腐蚀速率之比高达10:1。该团队还用该方法制备了一维光栅、传统菲涅耳带板和分形菲涅耳带板,该工艺为GaAs红外微结构的高

效率和高质量制备提供了一种有参考意义的方法。与此同时,硫系玻璃在中波红外和长波红外传输窗口中具有满足光子应用需求的潜力,受到越来越多的关注,这种红外材料是非常有前途的激光写入渐变折射率材

料,其折射率变化可以高达 0.055。如图 3 所示, Delullier 等<sup>[36]</sup>利用飞秒激光改性技术在硫系玻璃内部实现了梯度折射率分布的非涅耳透镜的制备,并借助 Zemax 仿真软件对光学系统的质量进行了优化设计。

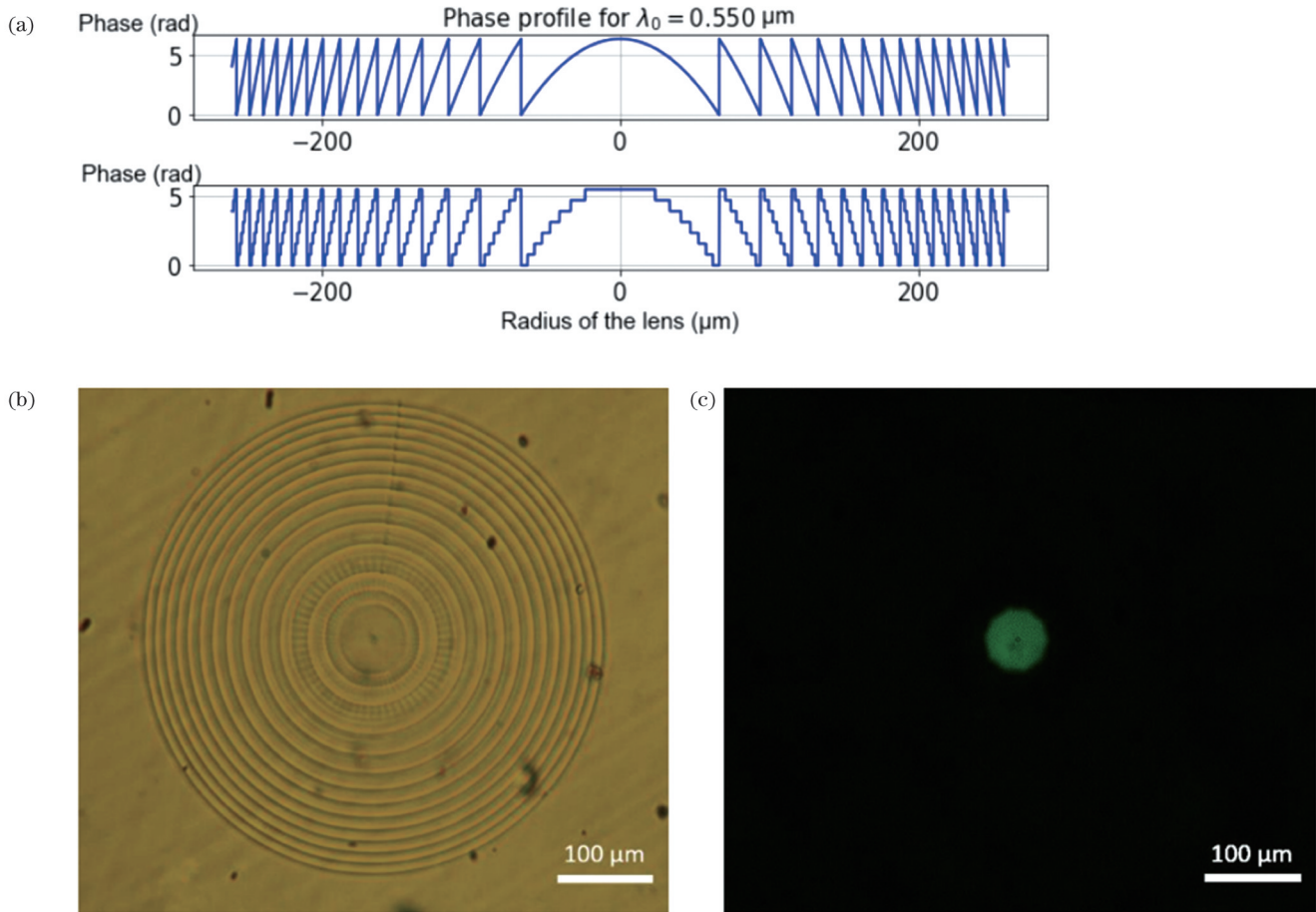


图 3 硫系玻璃内部非涅耳透镜的制备<sup>[36]</sup>。(a)中心波长 550 nm 处的相位分布图;(b)制备的非涅耳透镜的显微镜照片;(c)非涅耳透镜的一阶显微镜场光阑图

Fig. 3 Fabrication of Fresnel lens inside sulfur-based glass<sup>[36]</sup>. (a) Phase distributions at center wavelength of 550 nm; (b) microscope photograph of prepared Fresnel lens; (c) first-order microscope field diaphragm of Fresnel lens

Liu 等<sup>[37]</sup>借助干法刻蚀辅助飞秒激光无掩模灰度直写技术,在硅表面上实现了非涅耳透镜的三维结构制备。激光在空气中烧蚀硅表面,加工过程中空气中的氧与硅结合形成硅的氧化物,通过调控激光参数可实现具有氧原子梯度浓度的任意二维图形的制备。而硅的氧化物和硅材料在后续的干法刻蚀过程中具有不同的抗刻蚀能力,起到了灰度掩模的效果。通过一定时间的刻蚀,在硅片上制备了具有良好聚焦和成像性能的三维非涅耳透镜,如图 4 所示。

### 4.3 抗反射结构

红外透过窗口在红外检测、热成像等领域中均有着重要的应用。红外窗口材料的透过率对于红外器件的应用至关重要,传统的增透方案是在衬底材料表面蒸镀红外增透膜。然而,这种技术存在着增透光谱范围窄、大角度入射时性能降低严重等问题,更重要的是光学窗口的使用环境恶劣,异质膜层容易变形甚至脱

落,进而导致增透效果减弱甚至失效。受“蛾眼”结构的启发,表面增透结构可补偿镀膜增透技术固有的膜失配和膜损坏的缺陷。镀膜增透技术在原理和应用上的缺陷促使研究者在窗口材料本体上构建抗反射微结构以实现高强度、宽带的增透应用,抗反射微纳结构不改变材料的强度等性质,能够最大程度地克服外部极端环境的挑战,同时也不存在膜材料脱落的问题。另外,抗反射微纳结构具有宽光谱和广角的增透效果,因此在高强度红外增透窗口方面具有非常显著的优势。

硫化锌材料在红外区具有高透过率,是常用的红外光学材料之一。Zhang 等<sup>[38]</sup>对硫化锌上的凹形亚波长抗反射结构进行了仿真设计与加工,利用飞秒激光直写技术在硫化锌材料上实现了倒锥形和金字塔形亚波长结构的制备,结果表明其在 7~14 μm 宽谱范围内相对于无结构样品具有更高的透过率,且在波长为 9 μm 处实现了 85% 的高透过率,在红外光学窗口中有

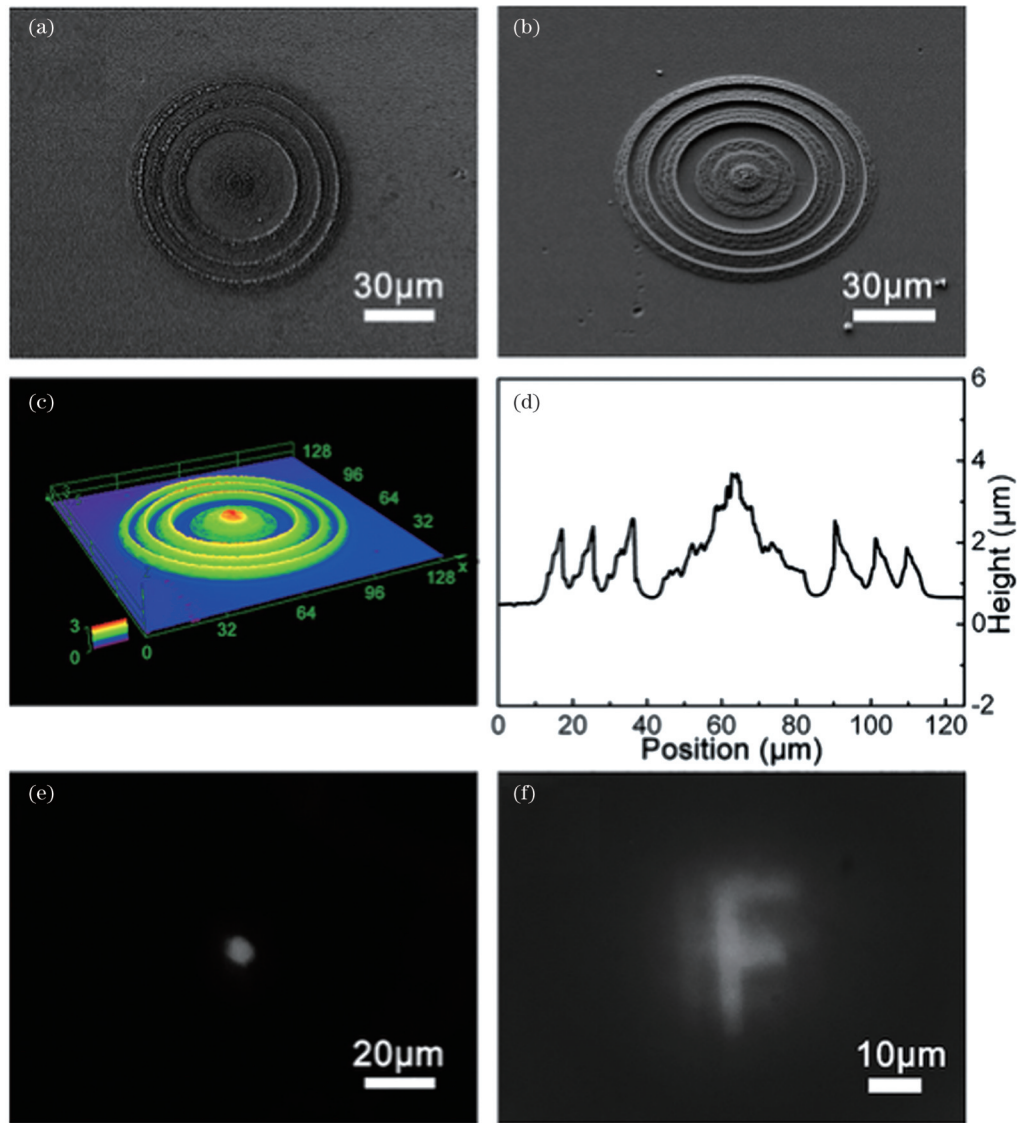


图4 硅表面菲涅耳透镜的三维制造<sup>[37]</sup>。(a)刻蚀6 min前的扫描电镜(SEM)图像;(b)刻蚀6 min后的SEM图像;LSCM表征的(c)三维形貌和(d)横截面剖面图;(e)聚焦和(f)成像的展示

Fig. 4 Three-dimensional fabrication of Fresnel lens on silicon surface<sup>[37]</sup>. (a) Scanning electron microscope (SEM) image before etching for 6 min; (b) SEM image after etching for 6 min; (c) 3D morphology and (d) cross-section profile characterized by LSCM; demonstrations of (e) focusing and (f) imaging

很大的应用潜力。除了上述增透结构外,亚波长结构还可以应用于减反射领域。如 Vorobyev 等<sup>[39]</sup>利用飞秒激光辐照硅片,研究了硅表面上形成的激光诱导周期性表面结构在 250~2500 nm 波长范围内的抗反射效应。研究表明:在整个研究波长范围内,光栅结构显著抑制了硅表面的反射,与未经处理的样品相比,在可见光下加工表面的总偏振反射率降低为原来的 25% 左右,可应用于面源黑体等领域,如图 5 所示。同样借助飞秒激光诱导周期性结构的方法, Mastellone 等<sup>[40]</sup>在金刚石表面上首次获得了深亚波长二维周期性结构,独特的表面纳米纹理是通过单步技术实现的,该技术依赖于两个时间延迟和交叉极化的飞秒激光脉冲的照射,由类似迈克耳逊的干涉仪配置产生,然后对表面碎片进行化学蚀刻。该方法可以通过控制照射表面

的脉冲数量来调节纳米结构的二维周期性,能够有效地处理大面积的金刚石,并诱导出显著的减反射特性(波长为 300~2500 nm),可见光的吸收率提高 50 倍,如图 6 所示。

#### 4.4 超表面结构

除了上述提到的折射衍射元件以及抗反射结构外,飞秒激光加工红外微光学元件还有超表面结构。超表面结构可以简单理解为在二维平面上精确定义的微细结构,通过调整和控制这些微细结构的几何形状等特征,可以精确地操控入射电磁波的传播和散射行为,其内在原理是相位和振幅调控。目前主要是利用光刻技术和离子束刻蚀法制备超表面结构,而利用飞秒激光制备该结构的相关研究还处于起步阶段。例如, Kudryashov 等<sup>[41]</sup>在厚度为 50 nm 的氢化非晶硅薄

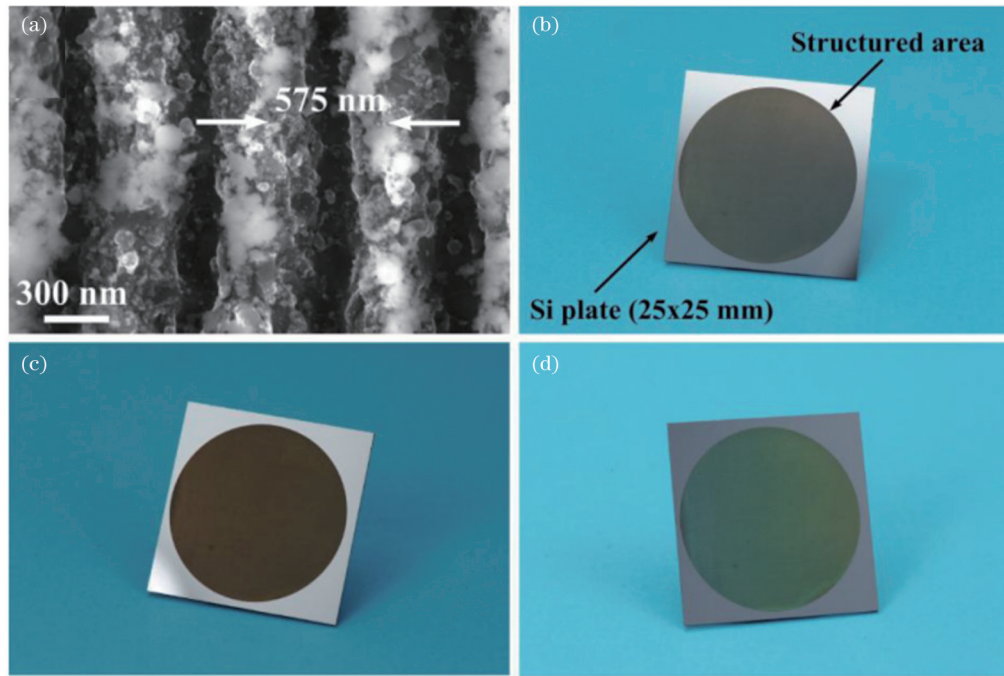


图 5 激光诱导纳米光栅减反射结构<sup>[39]</sup>。(a)飞秒激光诱导硅周期性表面结构的SEM图像;(b)~(d)在不同的观察角度下,硅样品呈现出深浅不一的暗色

Fig. 5 Laser-induced nanograting structure with reduced reflection<sup>[39]</sup>. (a) SEM image of femtosecond laser-induced periodic surface structure on silicon; (b)–(d) silicon sample exhibits various shades of dark colors at different viewing angles

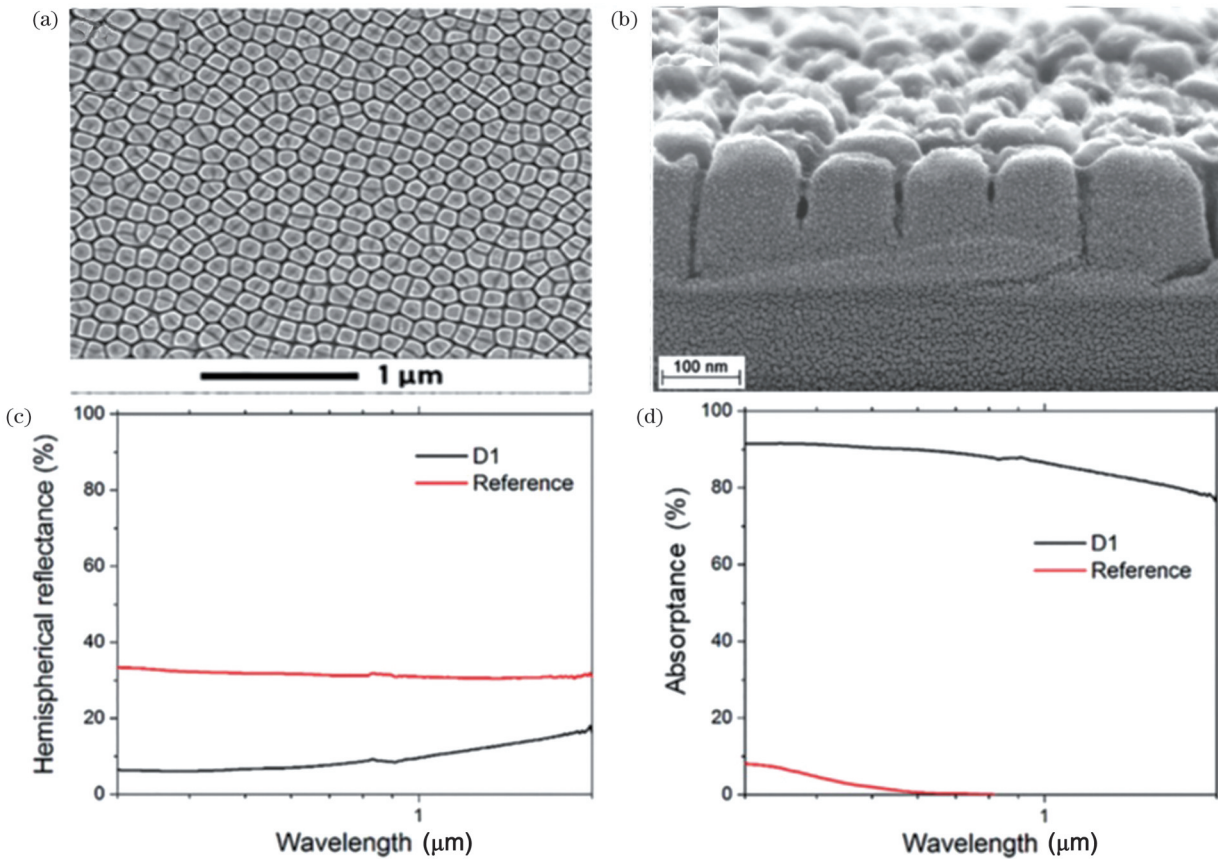


图 6 金刚石亚波长抗反射结构<sup>[40]</sup>。(a)激光诱导在金刚石表面上形成的亚波长结构的SEM图像;(b)放大倍率下的细节;飞秒激光(c)处理前和(d)处理后金刚石样品在300~2500 nm波长范围内的反射和吸收光谱图

Fig. 6 Diamond sub-wavelength anti-reflective structure<sup>[40]</sup>. (a) SEM image of laser-induced formation of subwavelength structure on diamond surface; (b) detail at higher magnification; reflection and absorption spectra of diamond samples in wavelength range of 300–2500 nm (c) before and (d) after femtosecond laser treatment

膜上,利用可见光波段(波长为 515 nm)的飞秒激光脉冲的三束干涉,在不同曝光条件下得到了六方纳米孔微阵列,即超表面。利用扫描电镜、光学显微镜以及光学透射和反射显微光谱学对阵列进行表征,增加固定能量的激光脉冲数量会导致薄膜和超表面中纳米孔的逐渐蒸发。类似地,如图 7 所示,Berzins 等<sup>[42]</sup>使用单脉冲激光干涉法将非晶硅薄膜直接图像化,制备出直径

为几百纳米的 Mie 谐振器阵列。该技术中的激光脉冲能量能够被精确控制,通过单次激光照射可以在跨越数十微米的区域内制造出由数千个半球形纳米粒子组成的有序介电超表面,所制备的纳米颗粒表现出与波长相关的光学响应,具有强电偶极子特征,预沉积硅膜厚度的变化允许在可见光和红外光谱范围内调整共振响应。

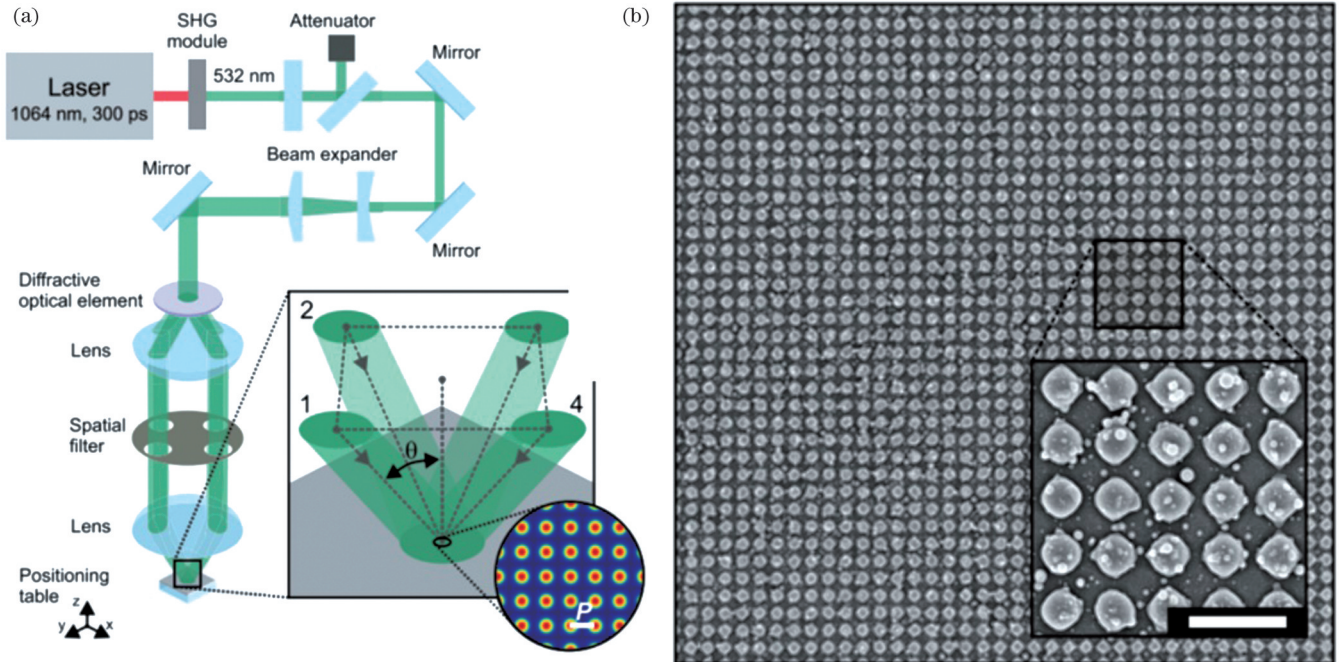


图 7 超表面结构<sup>[42]</sup>。(a)飞秒激光干涉的实验装置;(b)由硅基 Mie 谐振器构成的  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  区域的 SEM 图像,比例尺是  $1\ \mu\text{m}$   
Fig. 7 Hypersurface structure<sup>[42]</sup>. (a) Experimental setup of femtosecond laser interference; (b) SEM image of  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  area composed of Si-based Mie resonator with scale of  $1\ \mu\text{m}$

## 5 红外微光学器件的应用

第 4 节介绍了科研人员利用飞秒激光制备基于硬脆材料的各类红外微光学器件,例如折射器件、衍射器件等。基于此,本节着重介绍各类红外微光学器件的相关应用。根据不同的应用需求,红外微光学器件的应用主要包括基于各种透镜及其阵列结构的传感与成像方面的应用、基于红外光吸收的各种红外探测器的应用、基于红外光增透的各种窗口材料的应用及其他方面的应用,例如飞秒激光直写的红外激光源。

### 5.1 红外传感与成像

红外传感器被广泛地应用于多个领域,简而言之,就是利用红外波段的电磁波实现一定的环境测量功能,使观察者可以在屏幕前看到肉眼无法直接看到的红外图像。例如红外夜视仪可以在黑暗环境中感知周围环境中的某些特征,检测物体发出的热量并监测其运动。红外热成像仪可以非接触地测量单个目标或多个目标的实时温度,使用方便、隐蔽性好。

微透镜及其阵列是现代微光学成像器件的基本元件,在各种传感与成像应用中必不可少。如图 8 所

示,Pan 等<sup>[43]</sup>利用飞秒激光在硅样品上制作了微孔阵列,并通过混合酸刻蚀扩大和平滑微孔,最终获得了具有球形轮廓和良好成像性能的全硅平凹微透镜阵列。微透镜的直径范围为  $21.4\sim 116.0\ \mu\text{m}$ ,曲率半径范围为  $31\sim 190\ \mu\text{m}$ ,获得了填充因子高达 96.6% 的微透镜阵列,并且所制备的微透镜阵列在红外成像中可以通过控制镜头的焦距来调节镜头的横向放大倍数,从而控制成像字母“F”的大小和清晰度,这证明了该微透镜阵列具有出色的红外成像能力。类似地,除了在硅样品上制备微透镜阵列外,在硫系玻璃、硒化锌等材料表面上制备具有优异成像效果的微透镜阵列的方案也得到了广泛研究。硒化砷( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )是一种在中红外波段具有代表性的硫系玻璃,Deng 等<sup>[44]</sup>利用飞秒激光加工技术在  $\text{As}_2\text{Se}_3$  上制备了面积为  $0.64\ \text{mm}^2$  的红外微透镜阵列。Zhang 等<sup>[45]</sup>通过飞秒激光直接照射和化学湿法蚀刻的组合方法,在硒化锌表面上集成了 2000 多个平凹微透镜,占地面积为  $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ ,获得了在  $0.76\sim 22.00\ \mu\text{m}$  波长范围内具有最小体积和高透明度的均匀密排布微透镜阵列。



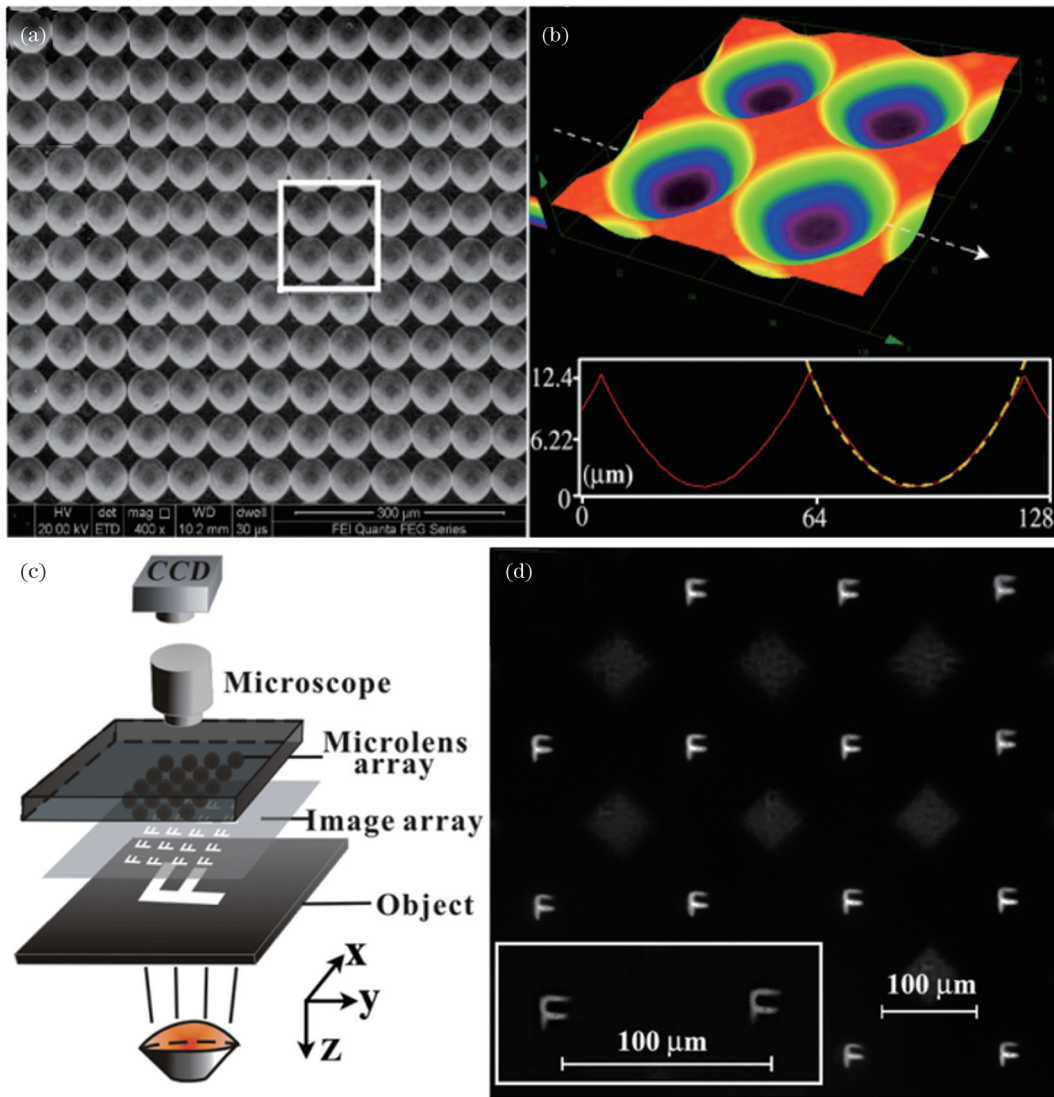


图8 飞秒激光复合加工技术在硅表面上制备微透镜阵列<sup>[43]</sup>。(a)均匀的微透镜阵列的SEM图像;(b)三维形貌分析;(c)成像装置;(d)微透镜阵列成像效果展示  
 Fig. 8 Fabrication of microlens array on silicon surface by femtosecond laser composite processing technique<sup>[43]</sup>. (a) SEM image of uniform microlens arrays; (b) 3D morphology analysis; (c) imaging device; (d) demonstration of microlens array imaging effect

随着应用需求的不断增加,人们对紧凑、轻便的红外光学器件提出了更高的要求,相较于人工复眼微透镜,平面微透镜阵列无法进行大视场角成像,成像质量不如曲面复眼透镜。在自然界中,昆虫的复眼具有独特而突出的大视场成像能力和快速运动检测能力,它们是最小的紧凑型视觉系统,具有较小的体积和低能耗,所以对其进行研究具有重要意义。如图9所示, Liu等<sup>[46]</sup>提出了一种干法刻蚀辅助飞秒激光加工技术,并利用该技术在曲面蓝宝石衬底上制造了厘米级凹面复眼,与直接激光烧蚀技术相比,其制造效率可提高两个数量级以上。蓝宝石凹面复眼具有高硬度和热稳定性的特点,可作为K9玻璃上凸面复眼复制的高温硬铸模板。复制的平方厘米大小的全玻璃复眼由球形微透镜(直径为1 cm,高度为2.3 mm)和 $1.9 \times 10^5$ 多个密排小眼(直径约为20 μm,高度为1.5 μm)组成,复眼具有出色的光学特性及宽视场(高达90°)成像和聚焦

能力。

### 5.2 红外探测器

硅是一种广泛用于制造光电器件的半导体,平坦的硅表面具有很高的自然反射率(30%~40%),而且反射率强烈依赖于波长范围。尽管如此,人们一直没有放弃对硅材料的研究。黑硅微纹理表面可以形成各种形状(尖刺、柱状和金字塔状等),使人眼观察到的表面呈现黑色。这是一种硅结构内的光捕获方案,由于入射光在硅结构内发生多次内反射,最终降低了其有效反射率。黑硅最显著的特征就是其优异的光学吸收特性,因此黑硅及各种掺杂黑硅的材料被广泛地应用于各种红外探测器。

Li等<sup>[47]</sup>在2016年利用飞秒激光直写技术,制备了在硅禁带以下具有高吸收率且对退火不敏感的黑硅结构,如图10所示。通过飞秒激光技术在硅衬底表面上形成了尺寸为4~25 μm的穗状微结构,并且在再凝固

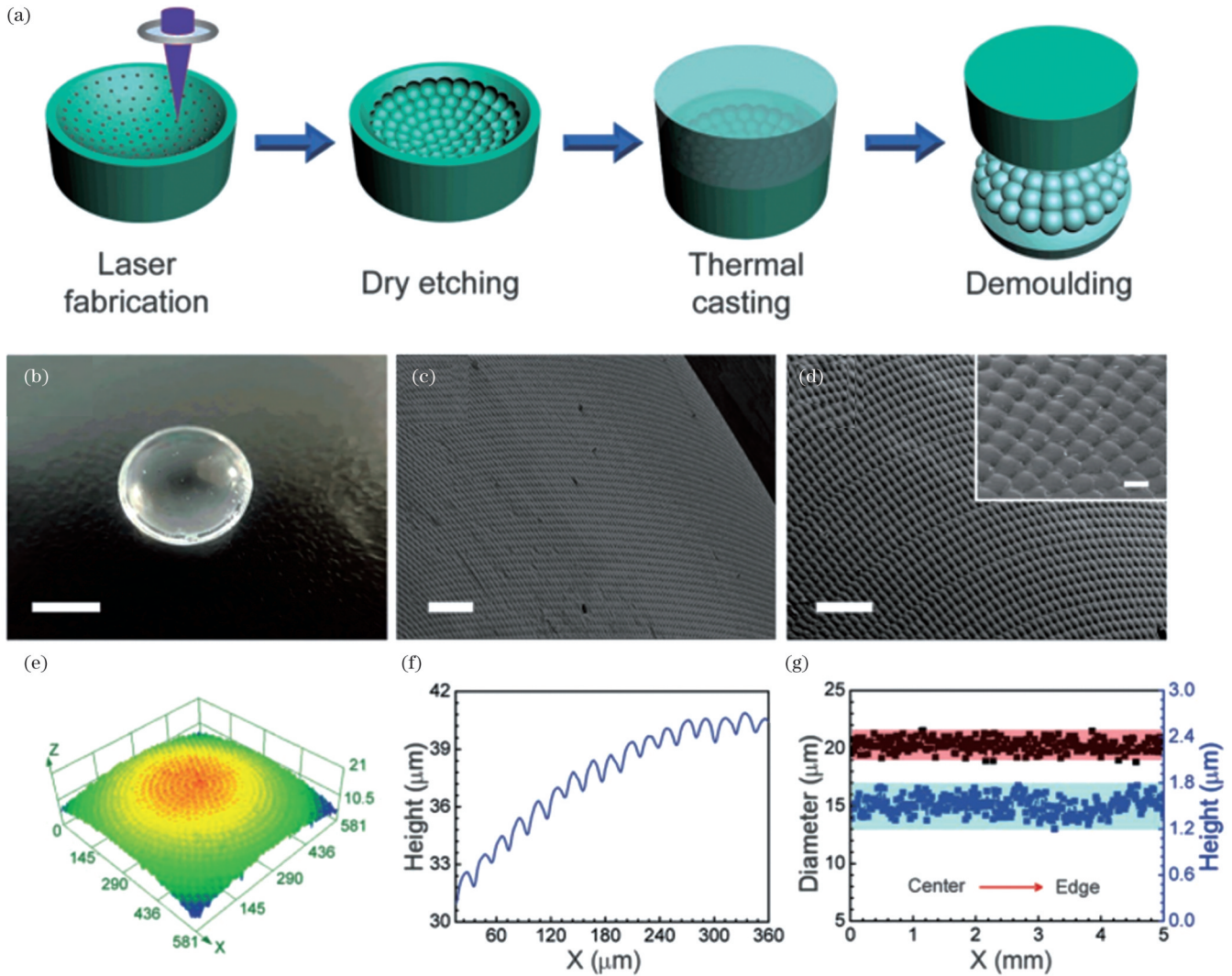


图9 蓝宝石转写K9玻璃大视场红外人工复眼<sup>[46]</sup>。(a)蓝宝石凹面复眼模板和K9玻璃复眼的制作示意图;(b)K9玻璃复眼的照片图像,比例尺为5 mm;(c)SEM图像,比例尺为100  $\mu\text{m}$ ;(d)放大的SEM图像,插图是K9玻璃复眼的局部放大SEM图像,比例尺分别为100  $\mu\text{m}$ 和20  $\mu\text{m}$ ;(e)K9玻璃复眼的三维图;(f)K9玻璃复眼的横截面剖面图;(g)从中心到微距透镜边缘的小眼直径和高度均匀性

Fig. 9 Sapphire transcribed K9 glass large field-of-view infrared artificial compound eye<sup>[46]</sup>. (a) Production diagram of fabrication of sapphire concave compound eye template and K9 glass compound eye; (b) photo image of K9 glass compound eye with 5 mm scale bar; (c) SEM image with 100  $\mu\text{m}$  scale bar; (d) amplified SEM image and local-amplified SEM image of K9 glass compound eye shown in inset with 100  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$  scale bars, respectively; (e) 3D drawing of K9 glass compound eye; (f) cross-section profile of K9 glass compound eye; (g) diameter and height uniformity of ommatidia from center to edge of macrolens

过程中掺杂了大量的磷杂质,掺磷黑硅的红外吸收率随着退火温度的升高和退火时间的延长而略有下降。令人兴奋的是,当波长为2  $\mu\text{m}$ (在873 K下退火240 min)时,其最大降幅小于10%,这种热稳定性红外吸收与自由载流子吸收有关。经过激光照射后,该黑硅结构的掺磷层保持了较高的结晶度,并且通过热退火可以进一步提高其结晶度,该掺磷黑硅在硅光电探测领域中有着潜在的应用。为进一步提升激光辐照硅表面微结构对红外光的吸收,Wang等<sup>[48]</sup>在微结构表面上蒸镀了厚度为100 nm的银,在整个测量波长范围内,Ag薄膜的吸光度显著增大。在1.33~10.00  $\mu\text{m}$ 波长范围内,Ag薄膜的吸光度约为0.9,且基本保持不变;当波

长大于10.00  $\mu\text{m}$ 时,其吸光度略有下降,但在整个测量波长范围内保持在0.75以上。红外吸收与尖刺的高度和密度密切相关,而对于未镀银的样品,其吸收率远低于镀银的样品。在如此宽的波长范围内,光在尖峰之间的多次内反射和纳米粒子在尖峰表面的等离子体激发导致红外吸收显著增加。

除了硅表面微结构化外,研究人员还尝试研制了红外光谱范围内的完美吸收超表面,如图11所示。Faniayeu等<sup>[49]</sup>报道了基于螺旋架构的超表面,其与传统的平面架构相比具有独特的优势,但其具有复杂的形状和三维螺旋的亚微米尺寸,难以被制造。研究者通过使用飞秒激光直写技术制造螺旋架构的介电模板来

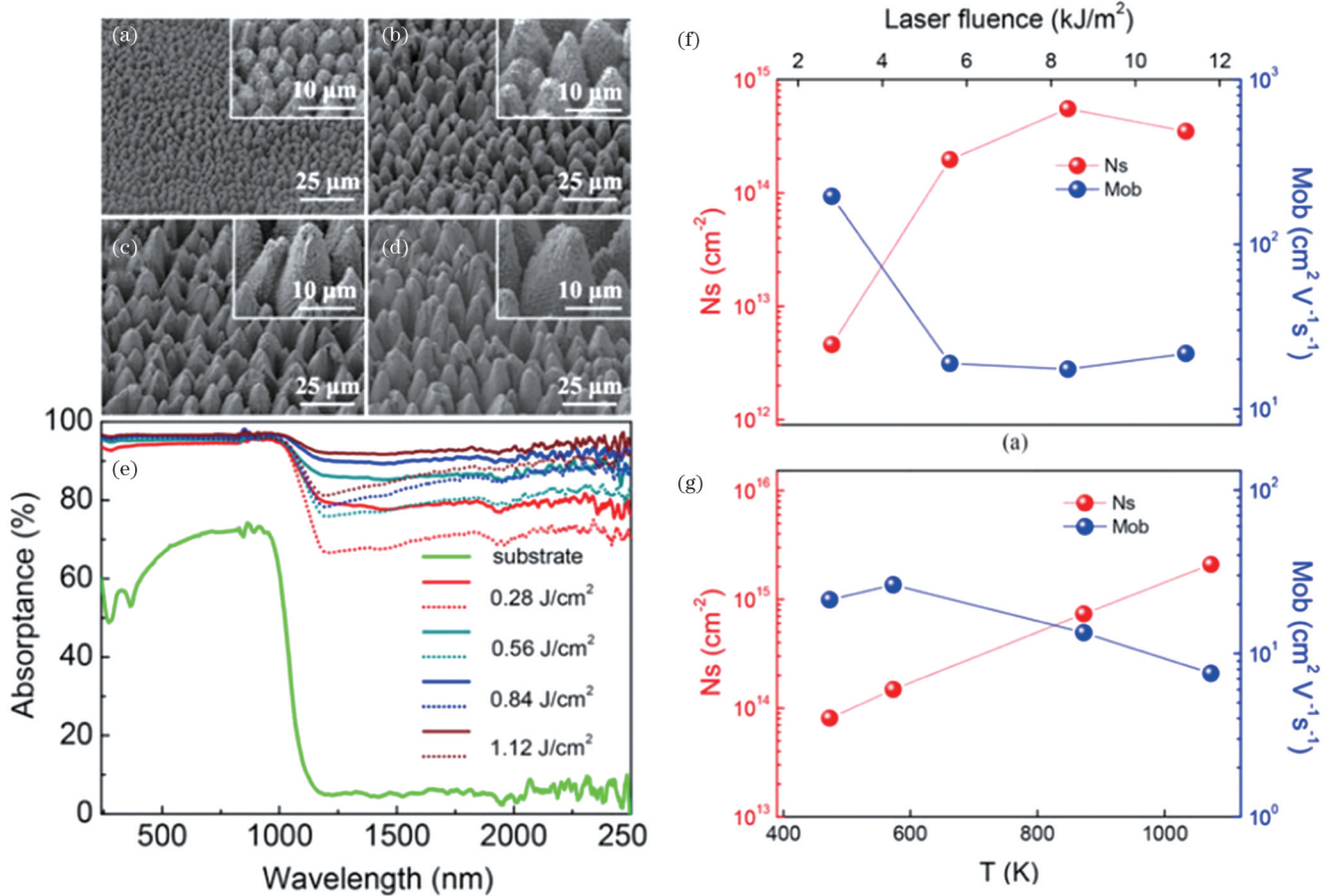


图 10 飞秒激光直写掺磷黑硅<sup>[47]</sup>。在激光能量密度为(a) 0.28 J/cm<sup>2</sup>、(b) 0.56 J/cm<sup>2</sup>、(c) 0.84 J/cm<sup>2</sup>、(d) 1.12 J/cm<sup>2</sup>的条件下制作的掺磷黑硅的SEM图像(倾斜45°);(e)晶体硅衬底和样品在退火前(实线)和退火后(虚线)的吸收率;(f)不同激光能量密度下掺磷硅片载流子浓度和迁移率的霍尔效应测量;(g)不同退火温度下掺磷硅片载流子浓度和迁移率的霍尔效应测量

Fig. 10 Femtosecond laser direct writing of phosphorus-doped black silicon<sup>[47]</sup>. SEM images (titled 45°) of phosphorus-doped black silicon fabricated at laser fluences of (a) 0.28 J/cm<sup>2</sup>, (b) 0.56 J/cm<sup>2</sup>, (c) 0.84 J/cm<sup>2</sup>, and (d) 1.12 J/cm<sup>2</sup>; (e) absorbance of crystalline silicon substrate and samples before (solid lines) and after annealing (dash dot lines); (f) Hall-effect measurement for sheet carrier concentration and mobility of phosphorus-doped silicon at different laser energy densities; (g) Hall-effect measurement for sheet carrier concentration and mobility of phosphorus-doped silicon at different annealing temperatures

解决这一问题,该技术能够提供接近 100 nm 的空间分辨率,并通过金溅射对模板进行金属化处理,所制造的样品在 6~11 μm 波长范围内的共振吸收超过 80%。

### 5.3 红外增透窗口

随着红外探测技术的快速发展,作为核心部件的红外窗口材料不仅要在红外波段具有非常好的透射效果,还需要具有优良的机械强度以保护内部的光电器件不受外界恶劣环境的影响。目前红外窗口材料在红外探测的应用中,大多使用镀多层膜的方法来增加红外窗口的透过率,虽然此方法简单,但薄膜存在易脱落、机械强度低等问题,会限制其大规模的应用。与之相比,通过直接在硬质材料表面上利用飞秒激光加工一些微结构来增加透过率可能是更好的解决方案之一。金刚石作为红外透过率与机械强度均较高的窗口材料,综合性能优异,但其过高的机械强度也使得在其表面制备微结构非常困难,因此目前研究人员的主要研究方向集中于蓝宝石、硫化锌等红外窗口材料。

针对蓝宝石表面的加工,Li等<sup>[50]</sup>提出了一种在蓝宝石上无掩模生产亚波长结构抗反射表面的简单方法,即飞秒激光直接写入辅助湿法蚀刻,该表面在中红外波段具有高透射率和宽带透射率。利用该方法可在蓝宝石表面上制备出间距约为 2 μm、总高度接近 900 nm 的倒金字塔和锥形阵列,由此产生的亚波长结构极大地抑制了正常入射下的镜面反射。该结构在 3~5 μm 波长范围内的透射率测量值与模拟结果一致,在 4 μm 处的透射率达到最大值(92.5%),具有亚波长结构的蓝宝石也表现出与角度无关的透射特性,透射角度最高可达 60°。因此,蓝宝石上的这些亚波长结构对于中红外光学窗口材料具有重要的意义,特别是工作环境苛刻的中红外器件的窗口材料。表面微结构的纵横比会显著影响其抗反射特性,然而利用飞秒激光在蓝宝石等超硬材料上加工具有高纵横比(大于 10)的仿生微纳结构是一项极具挑战性的任务,因为不可控的表面损伤通常会导致表面结构不

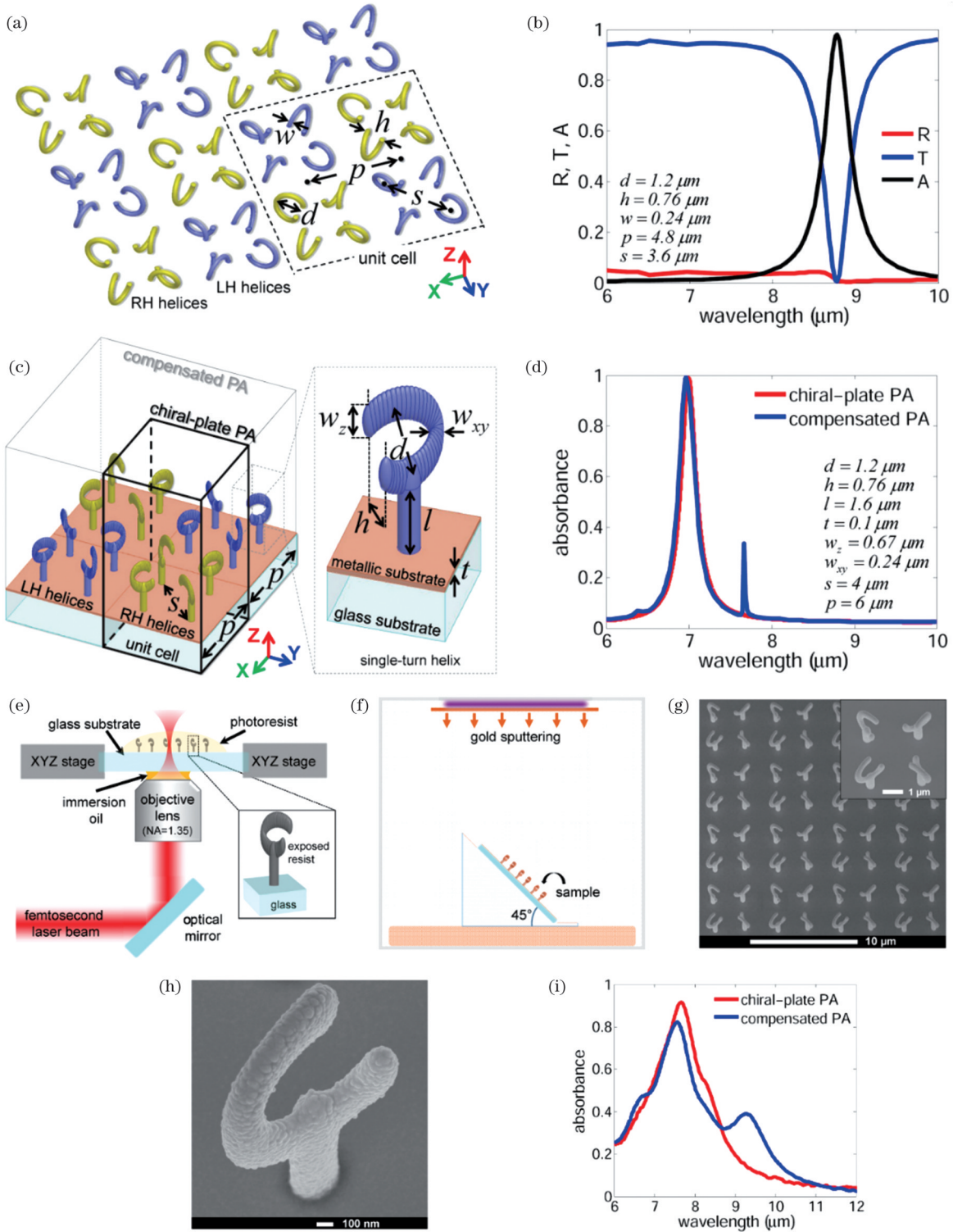


图 11 飞秒激光直写技术制备红外吸收超表面<sup>[49]</sup>。(a) 红外光谱范围内的低反射螺旋完美吸收结构的几何形状和参数；(b) 完美吸收结构的模拟光学光谱；(c) 飞秒激光直写和金属化技术获得的现实完美吸收结构的几何形状和参数，插图为飞秒激光直写技术制造的单螺旋形状；(d) 飞秒激光直写技术制造的单螺旋线的吸光度光谱和模拟吸收光谱；(e) 使用激光直写光刻技术制作介电模板；(f) 利用 45° 平台进行样品金属溅射金属化；(g) (h) 金属螺旋的细节图；(i) 完美吸收结构的实验吸光度光谱

Fig. 11 Infrared absorbing metasurface prepared by femtosecond laser direct writing technique<sup>[49]</sup>. (a) Geometry and parameters of low-reflectance helix-based perfect absorption structure for IR spectral range; (b) simulated optical spectra of perfect absorption structure; (c) geometry and parameters of realistic perfect absorption structure obtained via femtosecond laser direct writing and metalization, with shape of single helix fabricated by femtosecond direct laser writing technique shown in inset; (d) absorbance spectra and simulated absorption spectra of single helix fabricated by femtosecond laser direct writing technique; (e) fabrication of dielectric template using laser direct writing lithography; (f) metalization of samples by gold sputtering using stage tilted at 45° angle; (g)(h) detailed views of metal helix; (i) experimental absorbance spectra of perfect absorption structure

良,特别是深划痕。为了解决这个问题,Liu等<sup>[19]</sup>提出了一种由内向外的飞秒激光深刻划与蚀刻工艺相结合的新方法,用于在蓝宝石上制备具有高纵横比的仿生微纳结构。为了有效避免气固界面处的不可控损伤,研究者采用牺牲氧化硅层的方法进行表面保护,

在蓝宝石表面上制备了纵横比高达80:1的高质量微纳结构。作为概念验证,研究者在蓝宝石表面上制作了一个亚波长金字塔阵列抗反射窗口,通过该窗口获得了宽带(3~5 μm)和高透射率(在4 μm波长处为98%)的蓝宝石,如图12所示。

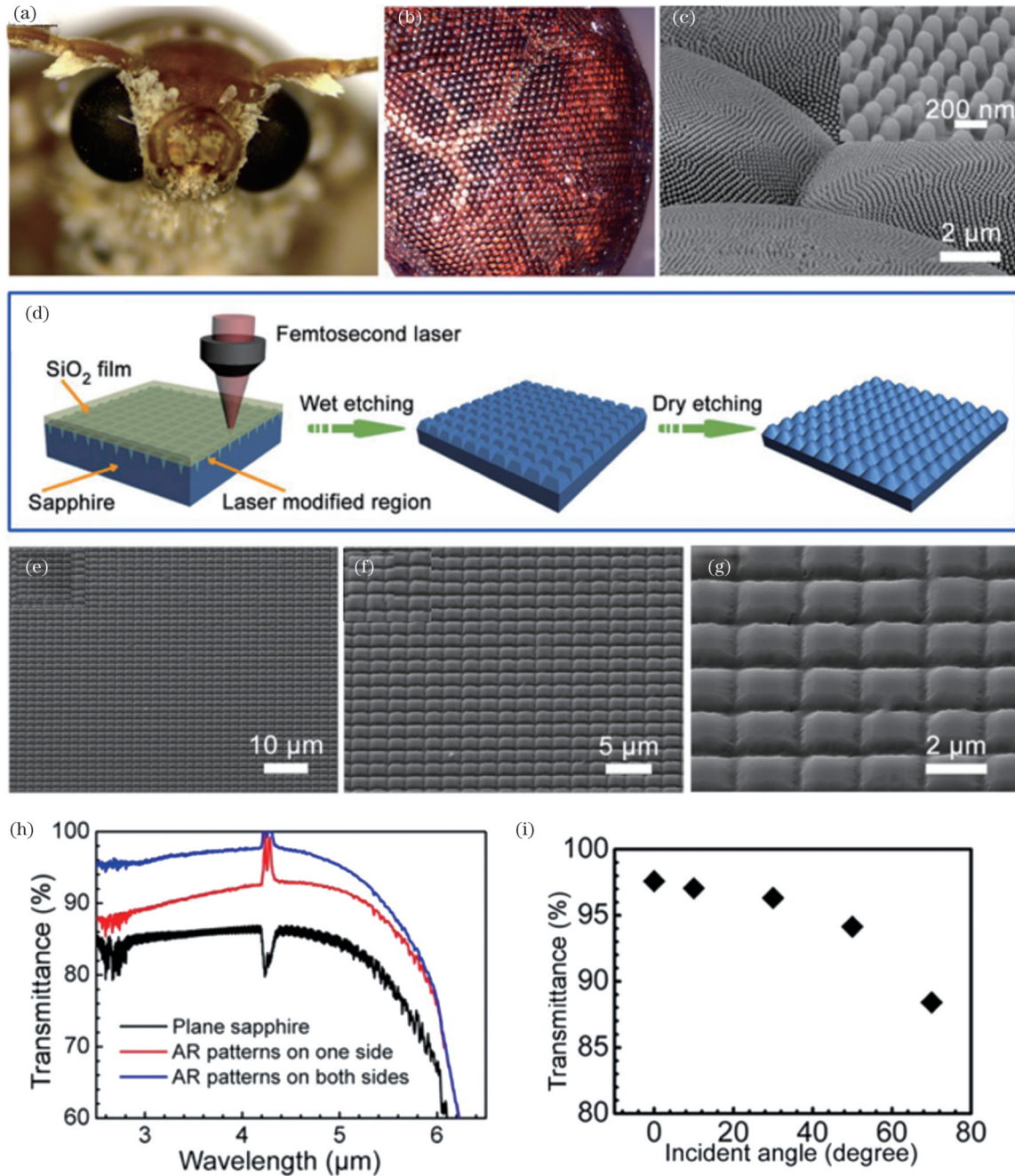


图 12 蓝宝石中红外仿生复眼增透结构<sup>[19]</sup>。(a)飞蛾复眼的照片;(b)飞蛾眼睛的LSCM图像;(c)飞蛾眼睛的SEM图像,插图是蛾眼表面微结构的高分辨率SEM图像;(d)具有亚波长微结构的抗反射蓝宝石表面的制作过程示意图;(e)~(g)蓝宝石上亚波长结构的SEM图像;(h)实验测量的光滑表面、单面抗反射结构和双面抗反射结构蓝宝石的透射率;(i)减反射结构的透射率与入射角的关系,波长为4 μm

Fig. 12 Sapphire mid-infrared bionic compound eye with increased permeability structure<sup>[19]</sup>. (a) Photograph of moth compound eye; (b) LSCM image of moth eye; (c) SEM image of moth eye and high-resolution SEM image of microstructure on moth eye surface shown in inset; (d) schematic of fabrication process of anti-reflective sapphire surface with sub-wavelength microstructure; (e)–(g) SEM images of sub-wavelength structures on sapphire; (h) experimentally measured transmittance of sapphire with smooth surface, single-sided antireflective structure, and double-sided antireflective structure; (i) transmittance versus angle of incidence for attenuated reflection structure at wavelength of 4 μm

除了蓝宝石增透窗口的研究外, Zhang 等<sup>[38]</sup>提出光学窗口中的表面光学损耗主要归因于空气与高折射率材料[例如硫化锌(ZnS)]基底交界处的菲涅耳反射, 并对 ZnS 上的凹面抗反射亚波长结构(ASS)进行了数值和实验研究, 在 7~14 μm 的远红外范围内获得了具有宽带和高透射率的结构; 采用三维直接飞秒激光写入技术制备了倒圆锥形和金字塔形阵列的 ASS, 在 9 μm 波长下的最大透过率达到 85.2%。Ding 等<sup>[51]</sup>在氟化镁(MgF<sub>2</sub>)材料上也开展了一些相关研究, 提出了一种利用飞秒激光贝塞尔光束生产超高性能红外窗口的方法; 受蜻蜓翅膀特殊结构优异的抗反射和疏水性能启发, 设计了呈网格分布的截

锥体的结构图案, 并对相应参数进行了优化, 以实现接近 100% 的透过率; 在对光束进行有效整形后, 通过贝塞尔光束成功制造了所需的亚微米结构, 作为实际应用, 在 MgF<sub>2</sub> 表面上制造了仿生微纳结构, 在 3~5 μm 宽带范围内实现了 99.896% 的超高透光率、超广角入射(75°入射时透过率超过 70%)以及良好的疏水性, 水接触角为 99.805°。红外热成像实验结果表明, 超高透过率 MgF<sub>2</sub> 窗口在多种干扰因素下具有优越的图像采集和抗干扰性能(图像对比度增强 3.9%~8.6%, 图像边缘识别更准确), 如图 13 所示。该工作促进了红外热成像技术在极其复杂环境中的应用。

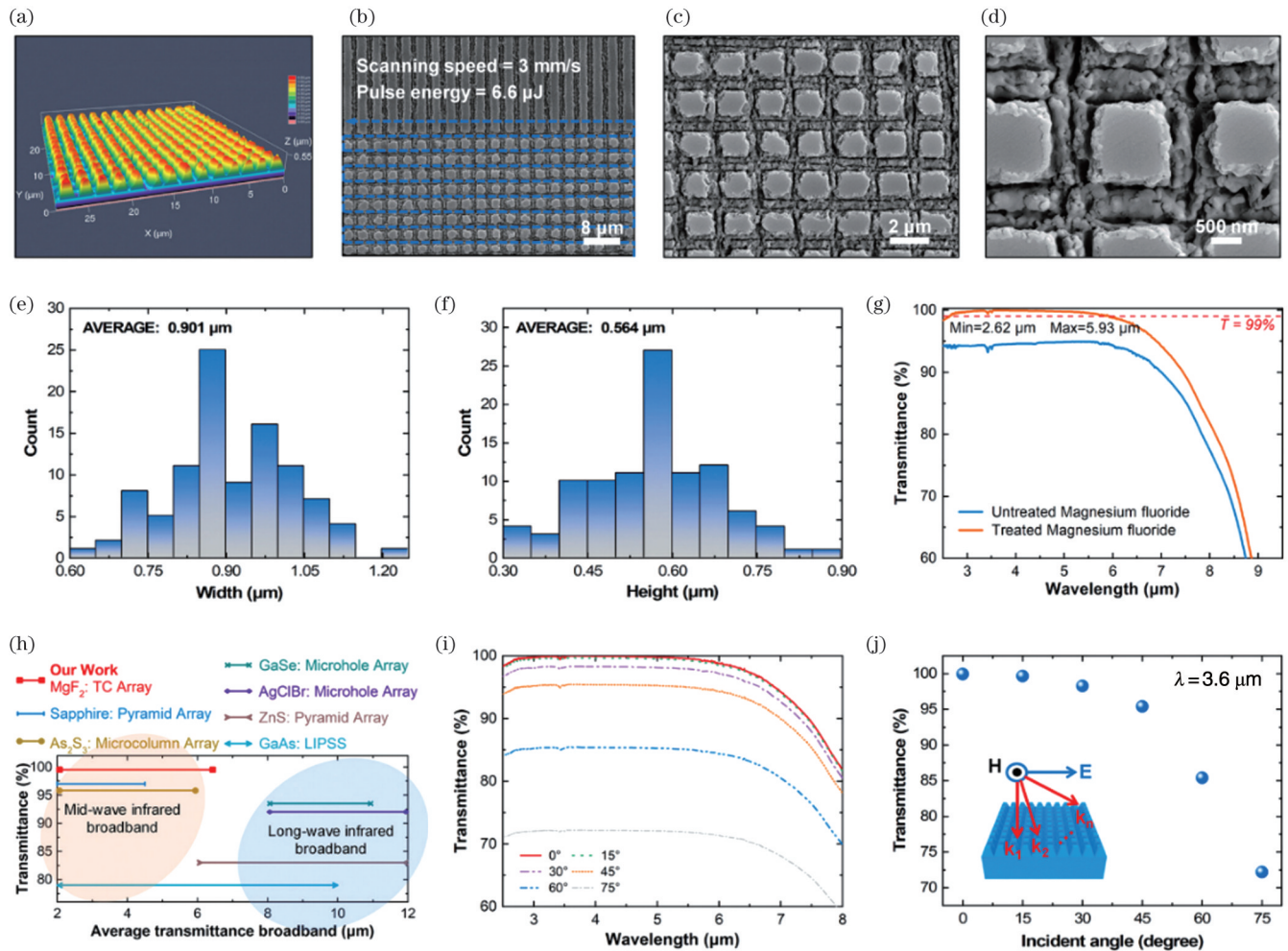


图 13 飞秒激光加工技术在氟化镁表面制备增透微结构<sup>[51]</sup>。(a)大面积制造的截锥阵列的 LSCM 三维图像;(b)~(d)大面积制造的截锥阵列的 SEM 图像;截锥阵列(e)宽度和(f)高度的统计值;(g)处理前后 MgF<sub>2</sub> 的透射率测试结果;(h)抗反射表面微结构的研究成果对比;(i)(j)处理后 MgF<sub>2</sub> 在不同入射角下的透射率

Fig. 13 Fabrication of permeation-enhancing microstructures on magnesium fluoride surfaces by femtosecond laser processing technique<sup>[51]</sup>. (a) 3D image of LSCM for large-area manufactured truncated cone array; (b)–(d) SEM images of large-area manufactured truncated cone array; statistical values of (e) widths and (f) heights of truncated cone arrays; (g) transmittance test results of treated MgF<sub>2</sub> and untreated MgF<sub>2</sub>; (h) comparison of research results on anti-reflective surface microstructures; (i)(j) transmittance of treated MgF<sub>2</sub> at different incidence angles

研究人员在硒化锌(ZnSe)表面上也开展了一些相关工作。如 Cao 等<sup>[52]</sup>通过飞秒激光直写这种快速且可扩展的方法在 ZnSe 表面上制备了抗反射微结构。

利用该技术可以精确制备出微米级的倒金字塔和圆锥阵列, 在理想情况下, 测得 9 μm 处 ZnSe 的透过率比普通 ZnSe 高约 11.3%, 如图 14 所示, 这些结果与几何和

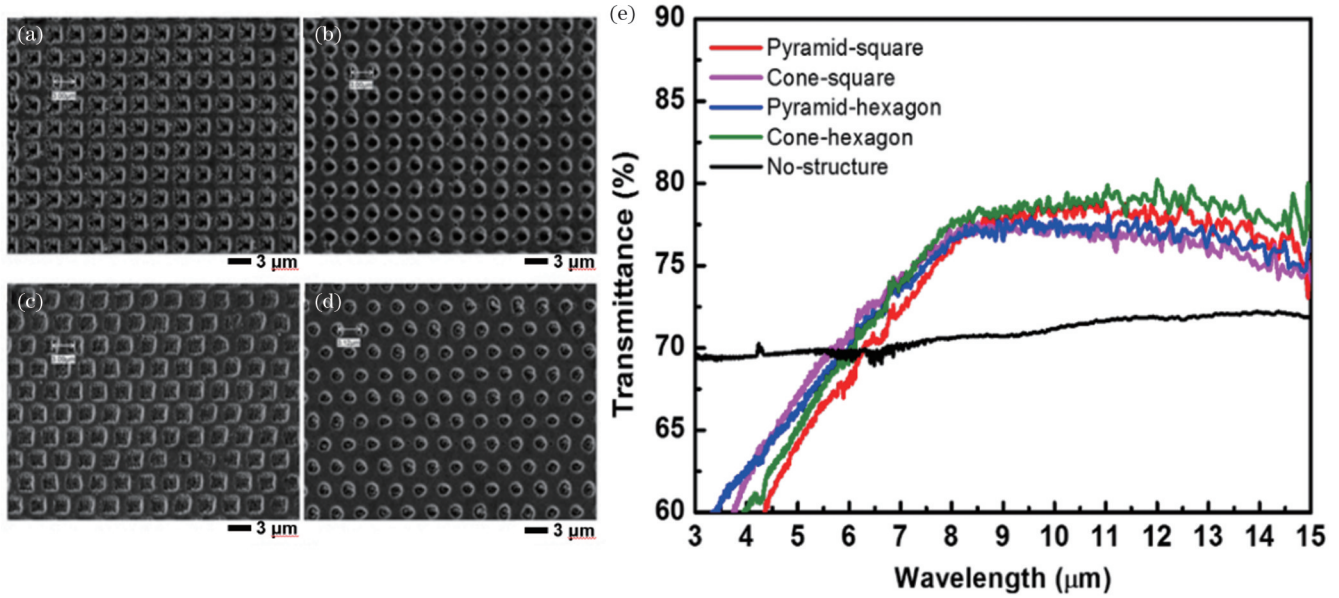


图 14 飞秒激光直写在硒化锌表面上制备的增透微结构和亚波长抗反射微结构的 SEM 图像<sup>[52]</sup>。(a) 方形金字塔; (b) 六角形金字塔; (c) 锥形-正方形; (d) 锥形-六边形; (e) 使用傅里叶变换红外光谱仪测量 ZnSe 上制作的亚波长结构的透射率  
 Fig. 14 SEM images of permeation-enhancing microstructure and sub-wavelength antireflection microstructure prepared by femtosecond laser direct writing on zinc selenide surface<sup>[52]</sup>. (a) Pyramid-square; (b) pyramid-hexagon; (c) cone-square; (d) cone-hexagon; (e) measured transmittance of fabricated sub-wavelength structure on ZnSe using Fourier transform infrared spectrometer

衍射场追踪技术得到的模拟结果吻合。

#### 5.4 红外激光源

针对红外激光源, 研究人员也开展了许多相关工作。Tian 等<sup>[53]</sup>首次报道了在连续波和被动调 Q 状态下工作的 Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷通道波导激光器, 该波导激光器是采用飞秒激光直写技术制备的, 在连续波模式下, 最大输出功率达到 123.5 mW, 斜率效率约为 21%, 在 2710.28、2716.76、2723.18 nm 处同时产生了激光, 这表明飞秒激光直写技术是一种可靠的中红外陶瓷加工技术。氟化铟玻璃 (InF<sub>3</sub>) 具有波长高达 5 μm 的宽透明度窗口, 是中红外光子学领域中的一种有前途的材

料。Bharathan 等<sup>[54]</sup>报道了波长大于 4 μm 的高反射光纤布拉格光栅的制造情况。如图 15 所示, 研究者使用飞秒激光将耦合系数为 230 m<sup>-1</sup>、损耗小于 0.25 dB/cm、带宽约为 3 nm 的二阶光栅刻入无源氟化铟光纤的纤芯中, 该光栅在 150 °C 的温度下热退火 90 min, 导致耦合系数增大至 275 m<sup>-1</sup>。与 ZBLAN 光纤相比, InF<sub>3</sub> 光纤对飞秒激光脉冲照射的响应不同, 这种差异表现为更大的刻录工艺窗口以及更复杂的折射率分布, 被认为是 InF<sub>3</sub> 较大的非线性造成的。这项工作为开发 4 μm 以上新型波长稳定全光纤中红外激光器奠定基础。

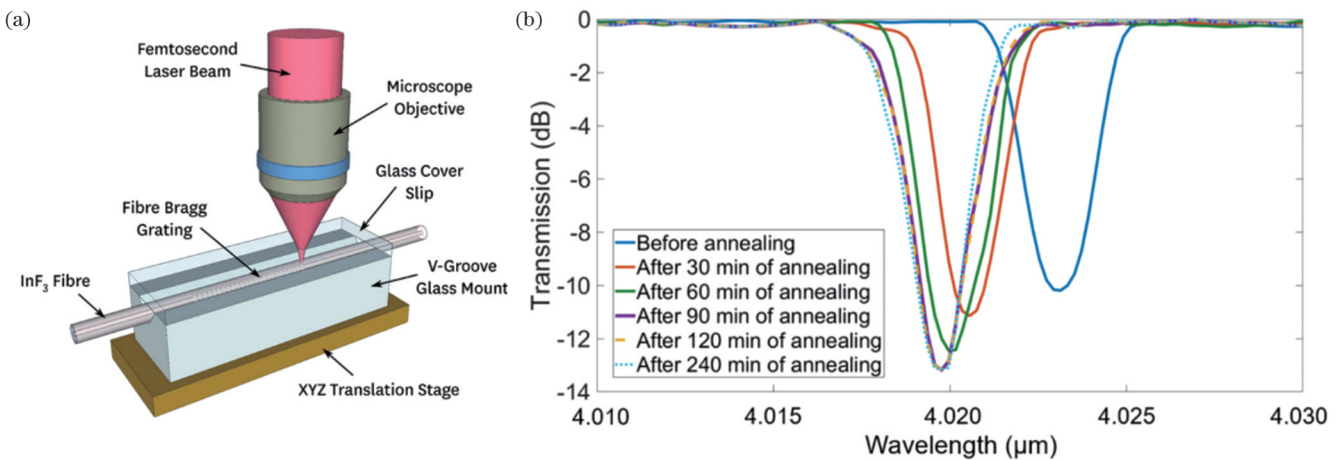


图 15 飞秒激光加工技术制备氟化铟玻璃纤芯高反射光纤布拉格光栅<sup>[54]</sup>。(a) 示意图; (b) 光栅在 150 °C 下退火后的透射光谱  
 Fig. 15 Fabrication of high reflection fiber Bragg grating with indium fluoride glass core by femtosecond laser processing<sup>[54]</sup>. (a) Schematic; (b) transmission spectra of grating before and after annealing at 150 °C

## 6 结束语

红外微光学器件具有体积小、重量轻、制造方法灵活、便于集成等优点,在红外传感与成像、红外探测、红外增透窗口等领域中具有广阔的应用前景。硬脆材料本身优异的物理化学稳定性也极大地拓宽了红外微光学器件的应用范围,并对高精微加工技术提出了新的要求。飞秒激光加工技术的快速发展为高精制备硬脆材料红外微光学器件提出了新的思路,飞秒激光凭借其极短的脉冲持续时间,大大减少了热能在加工区域的扩散,将加工时的热效应影响降到最低,保证了加工质量的进一步提升。飞秒激光加工的材料不限于硬质材料和软质材料,具有无材料选择性的特点。飞秒激光加工过程的无掩模性避免了高成本和复杂的掩模制造过程,大大提高了飞秒激光加工的灵活性。国内外学者对此也展开了大量的研究工作,从原理到应用均取得了非常多的成果,极大地推动了这一领域的发展。当然,目前利用飞秒激光加工技术制备红外微光学器件仍存在一些问题:首先,飞秒激光加工技术是一种高能束加工技术,因此光学元件表面粗糙度大的问题不可忽视,需要开发辅助技术以改善结构表面质量。其次,飞秒激光加工技术虽然具有无材料选择性的特点,但对于不同的材料也需要开发出相应的高精密加工工艺,例如金刚石材料具有独特的稳定性,难以实现高效率、高精密的加工,其余的红外硬脆材料的高精密制备技术也存在着很大的优化空间。最后,高表面质量的高效率、高精微加工一直是微纳米加工技术走向产业化的关键,同时也是未来飞秒激光在红外微光学器件制备领域中的主要应用方向之一。相信在广大科研人员的努力下,红外硬脆材料微光学器件的飞秒激光加工将逐步完善,并将带来巨大的社会效益和经济效益。

### 参 考 文 献

- [1] Li Y, Huang Z Q, Xu Y F, et al. Scalable-manufactured plasmonic metamaterial with omnidirectional absorption bandwidth across visible to far-infrared[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(46): 2207239.
- [2] Jain A, Homayoun A, Bannister C W, et al. Single-walled carbon nanotubes as near-infrared optical biosensors for life sciences and biomedicine[J]. *Biotechnology Journal*, 2015, 10(3): 447-459.
- [3] Song E L, Long X T, Yang Q C, et al. Near-infrared microfiber Bragg grating for sensitive measurement of tension and bending[J]. *Optics Express*, 2023, 31(10): 15674-15681.
- [4] Fomina P, Femenias A, Hlavatsch M, et al. A portable infrared attenuated total reflection spectrometer for food analysis[J]. *Applied Spectroscopy*, 2023, 77(9): 1073-1086.
- [5] Wu H, Hao X Y, Wu J B, et al. Deep learning-based image super-resolution restoration for mobile infrared imaging system[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2023, 132: 104762.
- [6] Hong R, Xiang C L, Liu H, et al. Visualizing the knowledge structure and research evolution of infrared detection technology studies[J]. *Information*, 2019, 10(7): 227.
- [7] Berta S. Multiwavelength analyses of faint infrared galaxies[J].

- Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2006, 118 (843): 754-755.
- [8] Park S J, Chen J, Wagner C J, et al. Microdischarge arrays: a new family of photonic devices[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, 8(1): 139-147.
- [9] Malinauskas M, Žukauskas A, Purlys V, et al. 3D microoptical elements formed in a photostructurable germanium silicate by direct laser writing[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, 50 (12): 1785-1788.
- [10] Stepien R, Pysz D, Kujawa I, et al. Development of silicate and germanate glasses based on lead, bismuth and gallium oxides for midIR microstructured fibers and microoptical elements[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(8): 1587-1594.
- [11] Chen Y P, Lü J G, Zhao B X, et al. Medium-wave infrared static Fourier transform spectrometer based on micro-optical elements[J]. *IEEE Access*, 2021, 9: 89452-89460.
- [12] Mohr J A, Last A, Hollenbach U, et al. A modular fabrication concept for microoptical systems[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2003, 21(3): 643-647.
- [13] Malak M, Marty F, Bourouina T, et al. Simultaneous measurement of liquid absorbance and refractive index using a compact optofluidic probe[J]. *Lab on a Chip*, 2013, 13(14): 2682-2685.
- [14] Liu H G, Lin W X, Hong M H. Hybrid laser precision engineering of transparent hard materials: challenges, solutions and applications [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10: 162.
- [15] Geng J, Shi L P, Ni J H, et al. Wear-resistant surface coloring by ultrathin optical coatings[J]. *Photonix*, 2022, 3(1): 14.
- [16] Wang S X, Kong L B, Wang C J, et al. Ultra-precision manufacturing of microlens arrays using an optimum machining process chain[J]. *Optics Express*, 2023, 31(2): 2234-2247.
- [17] Brückner A. Multi-aperture optics for wafer-level cameras[J]. *Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2011, 10(4): 043010.
- [18] Wang W J, Li J, Li R H, et al. Fabrication of hierarchical micro/nano compound eyes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34507-34516.
- [19] Liu X Q, Zhang Y L, Li Q K, et al. Biomimetic sapphire windows enabled by inside-out femtosecond laser deep-scribing[J]. *Photonix*, 2022, 3(1): 1.
- [20] 武昕宜, 段琦, 宾凡淳, 等. 飞秒激光双光子聚合制备 3D 水凝胶微结构及其应用[J]. *中国激光*, 2023, 50(21): 2107401.
- [21] Wu X Y, Duan Q, Bin F C, et al. Femtosecond laser two-photon polymerization of 3D hydrogel microstructures and their applications[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(21): 2107401.
- [22] Wang H S, Liang C Y, Chen X G, et al. Effects of femtosecond laser ablation on the surface morphology and microstructure of a bulk TiCuPdZr glass alloy[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(3): 272-276.
- [23] He J, Xu B J, Xu X Z, et al. Review of femtosecond-laser-inscribed fiber Bragg gratings: fabrication technologies and sensing applications[J]. *Photonic Sensors*, 2021, 11(2): 203-226.
- [24] Wang H, Zhang Y L, Han D D, et al. Laser fabrication of modular superhydrophobic chips for reconfigurable assembly and self-propelled droplet manipulation[J]. *Photonix*, 2021, 2(1): 17.
- [25] Varlamov P, Semisalova A, Nguyen A D, et al. Femtosecond laser ablation-induced magnetic phase transformations in FeRh thin films[J]. *Magnetochemistry*, 2023, 9(7): 186.
- [26] Tan X, Tao Z, Yu M X, et al. Anti-reflectance optimization of secondary nanostructured black silicon grown on micro-structured arrays[J]. *Micromachines*, 2018, 9(8): 385.
- [27] Nakata Y, Hayashi E, Tsubakimoto K, et al. Nanodot array deposition via single shot laser interference pattern using laser-induced forward transfer[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(2): 025101.
- [28] Wang Z P, Li X W, Jiang L, et al. High-quality micropattern printing by interlacing-pattern holographic femtosecond pulses[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(9): 2895-2904.
- [29] 宋文燕, 崔虎, 刘正堂, 等. 提高蓝宝石高温强度和红外透过率的镀膜法研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2006, 29(5): 9-12.



- Song W Y, Cui H, Liu Z T, et al. Improving optical and mechanical properties of sapphire by coating method[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(5): 9-12.
- [29] Bushunov A A, Tarabrin M K, Lazarev V A. Review of surface modification technologies for mid-infrared antireflection microstructures fabrication[J]. Laser & Photonics Reviews, 2021, 15(5): 2000202.
- [30] 张豪, 郭海涛, 许彦涛, 等. 用于红外激光传输的硫系玻璃光纤研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101007.
- Zhang H, Guo H T, Xu Y T, et al. Research progress in chalcogenide glass fibers for infrared laser delivery[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101007.
- [31] Deng Z F, Yang Q, Chen F, et al. Fabrication of large-area concave microlens array on silicon by femtosecond laser micromachining[J]. Optics Letters, 2015, 40(9): 1928-1931.
- [32] Meng X W, Chen F, Yang Q, et al. Simple fabrication of closed-packed IR microlens arrays on silicon by femtosecond laser wet etching[J]. Applied Physics A, 2015, 121(1): 157-162.
- [33] Liu X Q, Yu L, Yang S N, et al. Optical nanofabrication of concave microlens arrays[J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(5): 1800272.
- [34] Liu X Q, Chen Q D, Guan K M, et al. Dry-etching-assisted femtosecond laser machining[J]. Laser & Photonics Reviews, 2017, 11(3): 1600115.
- [35] Sun X Y, Zhou F, Dong X R, et al. Fabrication of GaAs micro-optical components using wet etching assisted femtosecond laser ablation[J]. Journal of Modern Optics, 2020, 67(20): 1516-1523.
- [36] Delullier P, Druart G, De La Barrière F, et al. Femtosecond laser direct writing of gradient index Fresnel lens in GeS<sub>2</sub>-based chalcogenide glass for imaging applications[J]. Applied Sciences, 2022, 12(9): 4490.
- [37] Liu X Q, Yu L, Chen Q D, et al. Mask-free construction of three-dimensional silicon structures by dry etching assisted gray-scale femtosecond laser direct writing[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(9): 091602.
- [38] Zhang F, Wang H R, Wang C, et al. Direct femtosecond laser writing of inverted array for broadband antireflection in the far-infrared[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 129: 106062.
- [39] Vorobyev A Y, Guo C L. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon[J]. Optics Express, 2011, 19(Suppl 5): A1031-A1036.
- [40] Mastellone M, Bellucci A, Girolami M, et al. Deep-subwavelength 2D periodic surface nanostructures on diamond by double-pulse femtosecond laser irradiation[J]. Nano Letters, 2021, 21(10): 4477-4483.
- [41] Kudryashov S I, Danilov P A, Porfirev A P, et al. Optical and structural phenomena at multipulse interference femtosecond laser fabrication of metasurfaces on a thin film of amorphous silicon[J]. JETP Letters, 2019, 110(11): 755-759.
- [42] Berziņš J, Indrišūnas S, van Erve K, et al. Direct and high-throughput fabrication of Mie-resonant metasurfaces via single-pulse laser interference[J]. ACS Nano, 2020, 14(5): 6138-6149.
- [43] Pan A, Gao B, Chen T, et al. Fabrication of concave spherical microlenses on silicon by femtosecond laser irradiation and mixed acid etching[J]. Optics Express, 2014, 22(12): 15245-15250.
- [44] Deng H T, Qi D F, Wang X M, et al. Femtosecond laser writing of infrared microlens arrays on chalcogenide glass[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 159: 108953.
- [45] Zhang F, Yang Q, Bian H, et al. Fabrication of ZnSe microlens array for a wide infrared spectral region[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2020, 32(20): 1327-1330.
- [46] Liu X Q, Yang S N, Yu L, et al. Rapid engraving of artificial compound eyes from curved sapphire substrate[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(18): 1900037.
- [47] Li C H, Zhao J H, Yu X Y, et al. Fabrication of black silicon with thermostable infrared absorption by femtosecond laser[J]. IEEE Photonics Journal, 2016, 8(6): 6805809.
- [48] Wang Y L, Liu S Y, Wang Y, et al. Infrared light absorption of silver film coated on the surface of femtosecond laser microstructured silicon in SF<sub>6</sub>[J]. Materials Letters, 2009, 63(30): 2718-2720.
- [49] Faniaye I, Mizeikis V. Realization of a helix-based perfect absorber for IR spectral range using the direct laser write technique [J]. Optical Materials Express, 2017, 7(5): 1453-1462.
- [50] Li Q K, Cao J J, Yu Y H, et al. Fabrication of an anti-reflective microstructure on sapphire by femtosecond laser direct writing[J]. Optics Letters, 2017, 42(3): 543-546.
- [51] Ding Y L, Liu L P, Wang C, et al. Bioinspired near-full transmittance MgF<sub>2</sub> window for infrared detection in extremely complex environments[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(25): 30985-30997.
- [52] Cao J J, Li Q K, Yu Y H, et al. Antireflection microstructured surface on ZnSe for mid-infrared spectral region[J]. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2019, 14(2): 120-123.
- [53] Tian Q Y, Yin P, Zhang T, et al. MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> saturable absorber for passively Q-switched mid-infrared laser operation of femtosecond-laser-inscribed Er: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic channel waveguide [J]. Nanophotonics, 2020, 9(8): 2495-2503.
- [54] Bharathan G, Fernandez T T, Ams M, et al. Femtosecond laser direct-written fiber Bragg gratings with high reflectivity and low loss at wavelengths beyond 4 μm[J]. Optics Letters, 2020, 45(15): 4316-4319.

## Femtosecond Laser Fabrication of Infrared Micro-Optical Devices Based on Hard and Brittle Materials and Their Applications (Invited)

Qi Jinyong, Zheng Jiabin, Zhang Xin, Zhao Zhiyan, Liu Zijian, Tian Keshuai,  
Li Chao, Liu Xueqing\*

*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science & Engineering, Jilin University,  
Changchun 130012, Jilin, China*

### Abstract

**Significance** Infrared light, which is also known as infrared radiation, is located between the visible and microwave bands, with a wavelength range of 0.76–1000.00 μm. Unlike visible light, which can be directly perceived by the human eye, infrared radiation is located outside the range of human visual perception, with a wavelength range that is approximately 2500 times wider than that of visible light. The special physical properties of infrared radiation give it a wide range of applications in the aviation, aerospace,

biomedical, industrial, military, and scientific research fields, along with others. The infrared-radiation propagation process includes strong absorption and scattering, along with a wide range of wavelengths. General optical devices cannot detect and utilize infrared radiation, and there are different application requirements for different infrared wavelengths. It is also necessary to choose appropriate infrared materials when preparing infrared optical devices. With the development of theoretical research, and science and technology, future opto-mechanical systems need to integrate as many functions as possible in as small a range as possible, which leads to new requirements for the miniaturization and integration of micro-optical components. Compared with traditional infrared optical devices, infrared micro-optical devices have advantages that include a small size, light weight, good stability, flexible manufacturing methods, low cost, and easy integration. Therefore, they have very bright application prospects in fields that include infrared sensing and imaging, infrared detectors, and infrared window penetration enhancement. At the same time, hard and brittle materials can withstand high temperature and high pressure in various extreme environments because of their good optical properties and physicochemical stability, and have irreplaceable roles in certain demanding military fields. However, their excellent physicochemical stability also produces greater challenges when preparing infrared micro-optical devices made of various hard and brittle materials.

In response to this demand, various high-precision preparation methods have been proposed, such as diamond turning, photolithography, and nanoimprinting. All of these methods have their own advantages, but they are not well suited for the preparation of complex three-dimensional micro-optical devices on the surfaces of hard and brittle materials. Femtosecond-laser processing is also an emerging high-precision micro-nano manufacturing technology. Because of the extremely short pulse width and high peak power of a femtosecond laser, high-precision true three-dimensional micro-nano structures can be prepared on the surfaces of various hard and brittle materials, as well as inside of them, which leads to a new method for solving the problem of preparing infrared micro-optical devices using hard and brittle materials. Femtosecond-laser processing technology has been rapidly developing in recent years, and new femtosecond-laser composite processing technologies have also been continuously derived. Therefore, this paper summarizes the preparation and application of infrared micro-optical devices using hard and brittle materials based on femtosecond-laser processing in recent years, with the goal of promoting the development and application of the technology in this field.

**Progress** Starting with femtosecond-laser processing technology and commonly used hard and brittle infrared materials, this paper surveys the developments in this field in recent years. First, femtosecond-laser-based direct writing and various composite processing techniques such as etch-assisted femtosecond-laser processing and optical-field-modulated femtosecond-laser processing are briefly introduced. Next, some hard and brittle materials commonly used in the infrared region are introduced, such as diamond, which has the best overall performance but is also the most difficult to process with high precision, and sapphire, which is widely used in a variety of infrared window devices and has extreme hardness, excellent physicochemical stability, etc. (Table 1). Next, the paper focuses on infrared micro-optical devices such as refractive and diffractive devices. These infrared micro-optical components, as the basic units of an infrared integrated optical system, are characterized by a small size, light weight, and low cost. They can realize new functions such as miniaturization, arrays, and integration, which are difficult to realize with common optical components, and have very important application value in the infrared imaging, detection, national defense, and civil fields. Finally, the paper introduces related applications based on various types of infrared micro-optical devices, which are categorized according to their different application requirements. These mainly include sensing and imaging applications based on various kinds of lenses and their array structures, various kinds of infrared detectors based on the absorption of infrared light, and various kinds of window materials based on the enhancement of infrared-light permeability. Finally, the future development trend for the femtosecond-laser processing of infrared micro-optical devices using hard and brittle materials is envisioned.

**Conclusions and Prospects** The rapid development of femtosecond-laser processing technology for the high-precision preparation of infrared micro-optical devices using hard and brittle materials leads to new ideas. Scholars at home and abroad also perform much research in this field, from the principle to the application. This leads to many achievements and greatly promotes the development of this field. Of course, at present, there are still some problems in the preparation of infrared micro-optical devices using femtosecond-laser processing. For example, because of the unique stability of the diamond material, it is difficult to process with high precision and high efficiency. In addition, there is still much room for improvement in the high-precision preparation technology used for other hard and brittle infrared materials. It is believed that through the efforts of so many researchers, the use of femtosecond-laser processing technology in the preparation of micro-optical devices using hard and brittle infrared materials will gradually improve and will bring extensive social and economic benefits.

**Key words** laser technique; femtosecond laser; hard and brittle materials; infrared micro-optical devices; infrared micro-optical applications