

激光与光电子学进展

激光诱导表面周期性结构的研究进展

王田宇^{1,2}, 李欣^{1,2*}, 卞进田^{1,2**}, 孙晓泉^{1,2***}

¹国防科技大学脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;

²国防科技大学先进激光技术安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230037

摘要 激光诱导表面周期性结构(LIPSS)是固体材料的一种普遍特性。材料表面的LIPSS可以改变材料的性质,利用这些特性可以实现许多特殊功能。本文总结近年来关于LIPSS的代表性文章,首先以激光作用下表面能量分布和物质流动方式作为切入点,从理论上解释LIPSS的形成原理;然后阐述薄膜表面与刻蚀材料表面上形成LIPSS的研究工作,以及激光参数对形成LIPSS的影响;最后介绍LIPSS在现代工业中,如制备特殊晶体、超亲水/疏水材料和医学材料等方面的应用情况。本文从以上三个方面对近年来LIPSS相关领域的研究进行了梳理和归纳,对LIPSS相关技术在未来的发展进行展望。

关键词 材料; 激光损伤; 激光诱导表面周期性结构; 激光加工; 纳米图形制造

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0700007

Research Progress of Laser-Induced Surface Periodic Structure

Wang Tianyu^{1,2}, Li Xin^{1,2*}, Bian Jintian^{1,2**}, Sun Xiaquan^{1,2***}

¹State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, National University of Defense Technology, Hefei, Anhui 230037, China;

²Anhui Key Laboratory of Advanced Laser Technology, National University of Defense Technology, Hefei, Anhui 230037, China

Abstract Laser-induced surface periodic structure (LIPSS) is a universal characteristic of solid materials. The LIPSS on the material surface can change the properties of the material. Many special functions can be achieved using these characteristics. This study summarizes recent representative studies on LIPSS. First, the surface energy distribution and material flow under the action of laser are used as the starting point to theoretically explain the formation principle of LIPSS. Then, the research work on the formation of LIPSS on the surface of thin films and etched materials and the influence of laser parameters on LIPSS are described. Finally, applications of LIPSS in modern industry, such as special crystal preparation, superhydrophilic/hydrophobic materials, and medical materials, are introduced. This study sorts out and summarizes the recent study on LIPSS-related fields from the above three aspects and looks forward to the future development of LIPSS-related technologies.

Key words materials; laser damage; laser-induced periodic surface structures; laser processing; nano-graphic manufacturing

OCIS codes 160.3900; 140.3330; 220.1080; 220.2740

收稿日期: 2020-08-10; 修回日期: 2020-08-19; 录用日期: 2020-09-03

基金项目: 安徽省自然科学基金青年基金(2008085QF314)、先进激光技术安徽省实验室青年基金(ky19c604)、国防科技大学自主科研项目(zk19-15)

*E-mail: lixinkiller@nudt.edu.cn; **E-mail: bianjintian17@nudt.edu.cn; ***E-mail: sun_xq@nudt.edu.cn;

1 引言

1965年, Birnbaum^[1]使用了线偏振长脉冲激光辐照半导体材料后在其表面观测到了一系列周期性条纹, 这类条纹结构后来被称作激光诱导表面周期性结构(LIPSS), LIPSS是一种特殊的表面光栅结构。当使用接近材料损伤阈值^[2]的偏振脉冲辐照金属^[3-4]、半导体^[5-6]、绝缘材料^[7]、陶瓷^[8]和聚合物^[9]等固体材料时, 在其表面都可以观测到一系列与激光偏振方向垂直或平行的周期性波纹。LIPSS包括周期为波长量级的低频率周期性结构(LSFL)和亚波长量级的高频率周期性结构(HSFL)^[10]。通常情况下, LSFL的条纹方向垂直于入射激光的偏振方向, HSFL的条纹方向平行于入射激光的偏振方向^[10]。然而对于超合金^[11]和透明电介质^[7]等材料, LSFL的条纹方向平行于激光的偏振方向, HSFL的条纹方向垂直于激光的偏振方向。材料的厚度对LIPSS的条纹取向也可能造成影响, 近年来关于薄膜的LIPSS研究也有不同的报道^[12]。

激光诱导靶材表面产生LIPSS的辐照方式包括静止式和扫描式两种。静止式辐照是指一个或多个脉冲串连续辐照靶材的同一点, 即光斑中心的位置保持不变; 扫描式辐照是光斑中心随伺服电机按一定速率进行移动, 相邻两个光斑可以有重合的部分。实际的工业生产中需要在较大的区域范围内诱导产生LIPSS, 受到实际激光技术的限制, 采用静止式辐照的方式无法满足这一需求, 因而在近年来的研究中多采用扫描式辐照的方式^[13]。

虽然LIPSS有超过半个世纪的研究历史, 关于LIPSS可以改变材料表面特性也早有报道^[14-18], 但LIPSS在实际工程中一直未得到广泛应用。近10年以来, 随着精密加工业的发展, 纳米结构的制备和性质日益成为研究重点之一, LIPSS的相关应用呈井喷式发展。与此同时, 随着短脉冲和超短脉冲激光技术的日益提高, LIPSS的结构质量也显著提高。此外, 对于交叉极化超短脉冲和双色超短脉冲等特殊体制的脉冲串序列, 其不同材料上辐照诱导LIPSS的研究也已经展开, 这种特殊体制的脉冲串序列辐照靶材的实验对于研究LIPSS所产生的模型起到重要的验证作用。

本文从形成LIPSS的理论模型、高质量LIPSS的生长和LIPSS在现代工业中的应用三个方面对近年来关于LIPSS的研究进行总结, 并对未来相关

技术的发展前景提出了展望。

2 形成LIPSS的理论模型

虽然距离LIPSS首次被观测到已经有半个世纪之久, 但LIPSS的形成原因至今尚未有一个统一的解释, 其中最为经典的理论模型是由1982年多伦多大学 van Driel等^[10]提出的Sipe模型, 在靶材表面附近, 反射波和入射波发生干涉, 使能量呈周期性分布。Sipe模型能够很好地解释经典LIPSS的形成原因, 并且与绝大多数实验的观测结果吻合。然而, Sipe模型无法解释诸如飞秒脉冲辐照透明电介质材料^[7]和金属薄膜^[12]产生与经典的LIPSS不同取向的原因。基于这些特殊取向的LIPSS在Sipe模型的基础上, 库伦爆炸^[19]、表面等离子激元(SPP)^[20]、二次谐波^[21]、液相层表面驱动^[22]、能量沉积^[14]、功效因子^[23]和非稳定材料自组织^[24]等理论模型相继被提出, 但这些模型都不是普适模型, 无法解释所有类型的形成原因。

2.1 激光作用下表面能量排布和物质流动方式

在偏振脉冲的辐照下, 由材料表面附近电场呈周期性排布造成的物质迁移是形成LIPSS的基础, 一些研究团队在传统模型的基础上对此提出了新的理论解释。2014年, Ardron等^[23]基于功效因子模型理论探究了表面粗糙度对316不锈钢表面形成LSFL的影响, 他们认为LIPSS的形成分为三个步骤。首先因传统的热力损伤使光滑的表面被破坏, 所以整个空间被划分为环境空间、不光滑区域和未损伤区域三个部分, 如图1所示^[23]; 接下来激光入射到不光滑的表面上发生了漫反射, 根据Sipe理论可知, 反射波与入射波相干涉, 表面附近的电磁场呈周期性排布; 最后在空间上呈周期分布的能量场的驱动下形成LIPSS。根据理论推导可知, 若抛光方向与激光偏振方向平行, 即与LSFL中的条纹方向

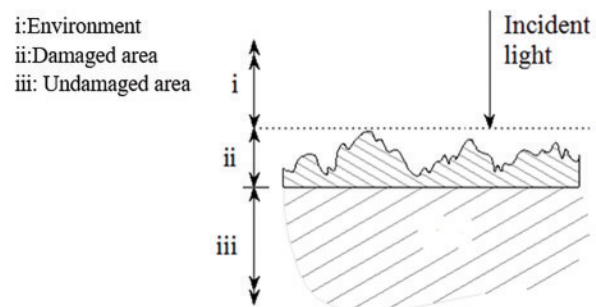


图1 材料表面横截面的分层情况^[23]

Fig. 1 Stratification of cross section of material surface^[23]

垂直,此时更容易诱导形成 LSFL,但理论无法解释低于损伤阈值的激光诱导形成 LIPSS 的情况。2016 年,Preusch 等^[25]在 Ardron 等^[23]提出的理论模型的基础上开展了进一步研究,当抛光方向与激光偏振方向的夹角约为 45° 时,则被诱导形成的 LSFL 与电场垂直方向之间有一个夹角,这个夹角的大小与样品表面的粗糙程度有关。在相同的入射通量下,样品表面越粗糙,抛光方向对 LSFL 的条纹方向影响越大,他们认为这一现象可能是由材料表面的粗糙程度影响了漫反射造成的。

2016 年,Gurevich^[24]根据烧蚀过程中的 Riley-Taylor 不稳定性原理,对单飞秒脉冲在金属表面诱导形成 LIPSS 的过程进行了理论推导,认为 LIPSS 的形成包含两个步骤。首先在飞秒脉冲的作用下,在材料的表面发生液化现象;接下来因能量的不均匀分布造成了液相物质的密度不同,在由密度差产生反冲压的作用下,液相层重新排布,从而在液相物质凝固后形成锯齿状的 LIPSS。他们研究发现这种反冲压的产生无法简单通过 Marangoni 不稳定和熔融驱动不稳定来解释,即这种特殊的反冲击力不是传统的液相层表面驱动模型所认为的由截面温度分布不均匀产生的。2019 年,Alamri 等^[26]使用超短脉冲辐照不锈钢、硅和聚合物三种类型的材料形成了 LIPSS 和直接激光干涉图案(DLIP),他们发现虽然 LIPSS 和 DLIP 的形成是一种竞争关系,但形成机制是相似的,都可能与光的不均匀吸收有关,从而触发熔融物质的微流体运动。

然而,其他研究团队提出了截然不同的看法。2016 年,Cangueiro 等^[27]使用飞秒脉冲烧蚀镍/钛多层结构,发现了 LIPSS 是由空间上呈周期性分布的能量使材料去除速率产生差异形成的,如图 2 所示。从图 2 可以看到,在能量强度最大值处(对应于结构谷值),材料去除机制是液体散裂,去除速率较大;

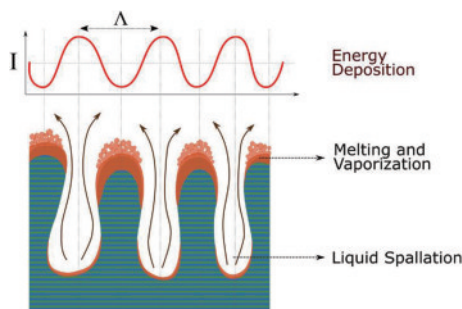


图 2 LSFL 的形成理论示意图^[27]

Fig. 2 Schematic of formation theory of LSFL^[27]

在能量强度最小值处(对应于结构峰值),主要的材料去除机制是熔化和蒸发,去除速率较小。他们的实验结果支持了 Sipe 模型,但与流体流动或激光诱导不稳定性的自组织质量输运形成 LIPSS 的理论相矛盾。

2.2 特殊体制脉冲串激光诱导形成 LIPSS 的理论解释

近年来,多个研究团队对不同波长或不同偏振态的复合脉冲串诱导形成 LIPSS 进行实验,并根据实验结果的理论解释完善了形成 LIPSS 的理论模型。复合脉冲串有两种组合形式。一种是直接使用复合双脉冲诱导形成 LIPSS,使用 Mach-Zehnder 干涉仪将同一激光器泵浦的单脉冲分为两个脉冲,通过在干涉臂插入偏振片或非线性晶体来改变其中一个脉冲的偏振状态或波长,设置干涉臂的参数可以使两个脉冲之间有一个固定的延时,形成过程如图 3 所示,其中 τ 为脉冲宽度。另一种是先使用一种体制的脉冲串在靶材表面诱导形成 LIPSS,然后使用另一种体制的脉冲串作用于同一区域,观察该区域表面形貌的变化情况。

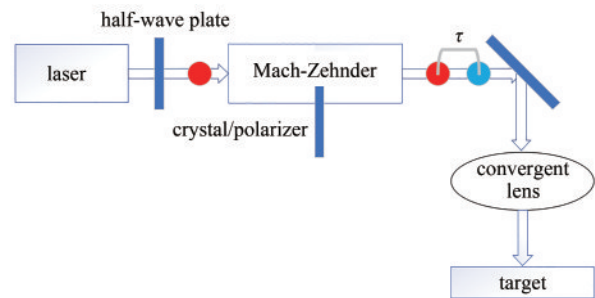


图 3 复合双脉冲串的形成过程

Fig. 3 Formation process of compound double pulse train

第一种组织形式是因为两种体制的脉冲源于同一光源,而脉冲之间的顺序和延时等均可以被精确控制且仍在同一光束上输出,因此被广泛采用。2016 年,Höhm 等^[28]使用了红外-紫外组合脉冲串辐照熔融石英(透明介质)、单晶硅(半导体)和金属钛(金属)三种材料,他们发现对于熔融石英,每个双色双脉冲序列的第一个脉冲决定了 LSFL 中条纹的周期和方向;对于单晶硅,第一个脉冲决定了 LSFL 中条纹的方向,而第二个脉冲决定了周期;对于金属钛,第二个脉冲决定了 LSFL 中条纹的周期和方向。上述结果说明强吸收材料(半导体和金属)表面形成 LIPSS 可由 SPP 模型来解释,但弱吸收材料(透明介质)表面形成 LIPSS 只能由能量沉积的原

理来解释。2019年, Liu等^[29]利用极化方向相互正交且能量相同的双飞秒脉冲串(延时约为1 ps), 在单晶硅的表面上诱导形成LIPSS, 他们发现LIPSS的条纹方向始终与激光的扫描方向有关, 而与两个脉冲的偏振方向无关, 进一步验证了根据SPP模型可以在单晶硅的表面上诱导形成高质量和可控的LIPSS。

采用第二种组织形式的主要目的是研究预结构对形成LIPSS的影响。2016年, Gregorčič等^[30]使用了不同极化方向的大能量皮秒脉冲在工具钢上形成LIPSS, 他们首先进行了大能量单皮秒脉冲的烧蚀实验, 诱导形成LIPSS的空间分布如图4所示, 该结果与2014年 Shimizu等^[31]的研究结构吻合。当单脉冲能量较大时, 在一个脉冲的作用下就可以同时产生LSFL和HSFL, 其中LSFL分布于高通量区域, 而HSFL仅分布于低通量区域。保持单脉冲的能量和周期不变, 仅改变激光的偏振方向, 原有的LIPSS逐渐模糊直至被消除。上述实验结果推翻了 Shimizu等^[31]得到激光诱导形成LIPSS依赖于表面上存在预结构的结论, 从而否定了SPP模型中表面等离子体-极化激元是诱导形成LIPSS的主要因素。 Shimizu等^[31]认为能量输入和结构形式在本质上是解耦的, 能量输入只能驱动目标表面进入热非平衡的状态(动态熔融), 激光偏振的作用是确定电子激发后能量流动的优先方向。

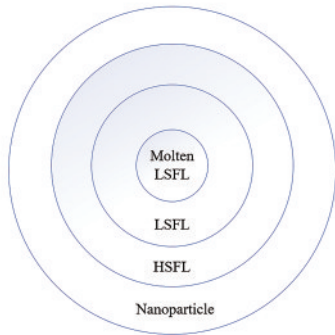


图4 大能量单脉冲作用下LIPSS的空间分布示意图^[30]
Fig. 4 Spatial distribution of LIPSS under action of single pulse with large energy^[30]

从以上的研究结果可以看到, 目前对LIPSS的形成原因尚未有一个统一的理论解释, 各种现有的理论模型只能在满足一定的限定条件下成立。随着激光技术的进一步发展, 在新的各种特殊模式的激光作用下, 出现不少传统的理论模型无法解释的

现象。为了解释该现象, 搭建新的理论模型, 这会推动这一方向研究的发展, 在未来相当长的一段时间内对LIPSS的形成原因的研究仍具有广阔的空间。

3 高质量的LIPSS

利用LIPSS改变材料特性是近年来的一大研究重点, 寻找一条激光诱导稳定形成高质量LIPSS的途径是LIPSS在工业生产中得以被广泛应用的基础, 因此探究材料参数(厚度、离子掺杂浓度和环境氛围等)和激光性质(脉宽、能量密度、光束质量和扫描速度等)对形成LIPSS(取向、光栅齿高度和化学成分组分等)的影响有着重要的工程实践意义。

3.1 薄膜材料表面形成高质量的LIPSS

光学薄膜在1930年被应用, 如今已经成为了各类光电仪器不可或缺的一部分。光学薄膜的主要作用包括提高或降低反射率、偏振、滤光和分束等, 光学薄膜的使用能够有效提高激光的利用率, 优化光学系统的结构, 显著提高仪器的性能。在光学薄膜上诱导形成LIPSS可以改变属性, 进一步提高作用。此外, 光学元件在使用过程中其表面的光学薄膜也可能被入射的激光诱导形成LIPSS, 这会对光学元件的性能产生影响。

2017年, Cui等^[32]研究了薄膜厚度、脉冲数目和衬底对激光诱导聚合物薄膜表面形成LIPSS的影响, 他们分别使用硅、石英和玻璃作为基底, 在基底上面采用自旋转的方法涂覆聚苯乙烯(PS)薄膜, 实验使用的紫外脉冲激光器的脉宽为8 ns, 中心波长为266 nm。首先探究了硅基底上不同厚度的PS膜对形成LIPSS的影响, 结果发现只有膜较薄(小于200 nm)或较厚(大于400 nm)的情况下, 才会在膜上形成高质量的LIPSS, 而在厚度为200~400 nm的情况下, 则会在膜内形成具有滴状结构的扭曲形状。接着通过理论推导并讨论了脉冲数目与PS膜上形成LIPSS的关系。根据物质流动的理论, 当单脉冲的能量密度达到一定值时, 温度的上升量足以使物质产生微小的流动。根据能量积累模型可知, 这种微小的流动又会对后续脉冲起到正反馈的作用, 降低能量阈值。最后研究了基底材料对PS膜上形成LIPSS的影响, 结果表明基底材料会影响高质量LIPSS的厚度和脉冲数的阈值, 这是由基底与聚合物之间的热传递不同造成的。

2017年,Nürnberg等^[33]发现了硅表面氧化层(二氧化硅薄膜)的厚度会影响其顶端LSFL的条纹方向,在硅基底上制备了厚度为80~150 nm的二氧化硅薄膜,使用脉宽为8 ns、中心波长为532 nm、单脉冲能量密度为2.41 J/cm²和辐照频率为100 KHz的脉冲在薄膜表面诱导形成LIPSS,如图5所示。通常情况下,对于半导体硅的LSFL,其条纹方向垂直于激光的偏振方向,对于透明介质二氧化硅的LSFL,其条纹方向平行于激光的偏振方向。当二

氧化硅薄膜的厚度小于120 nm时,LSFL的条纹方向与硅相同,当厚度大于120 nm时,LSFL的条纹方向与二氧化硅相同,最后利用SPP模型对这一现象进行了解释,认为薄膜材料与基底材料产生的激元流动是一种竞争关系。只有当薄膜的厚度达到一定值时,激光诱导产生的激元数目大于基底材料,此时激元流动占据主导,从而在宏观上表现出薄膜-基底混合体LIPSS的条纹方向显示为薄膜材料LIPSS的条纹方向。

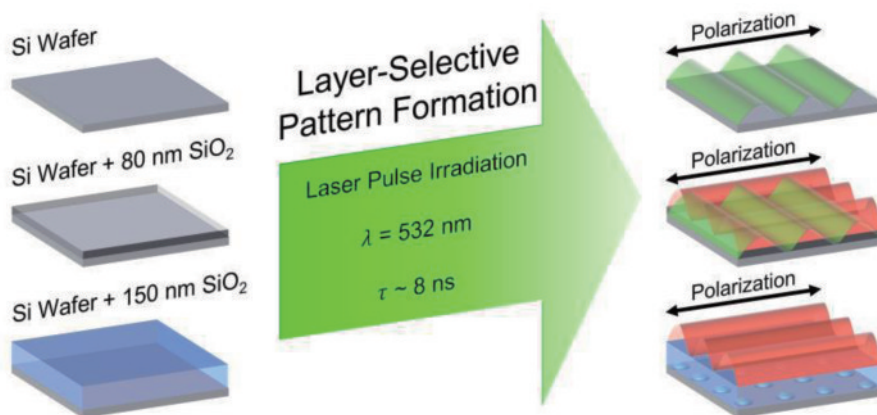


图5 硅基底上二氧化硅薄膜厚度与LSFL方向的关系^[33]

Fig. 5 Relationship between thickness of silica film on silicon substrate and direction of LSFL^[33]

2018年,Dostovalov等^[34]使用热激励化学激光器泵浦的脉冲在金属氧化物镀膜表面上诱导形成LIPSS,在玻璃基底的氧化铬薄膜表面上诱导形成LSFL,结果发现存在一个临界值 $\delta = \lambda / (2\pi k_m)$,其中 k_m 表示薄膜材料在波长 λ 下的折射率实部。当薄膜厚度 $h < \delta$ 时,随着 h 值的增加,LSFL光栅的高度逐渐增大,但在空间上出现了越靠近光斑中心高度越高的情况,这符合高斯光束空间能量分布的规律;当 $h > \delta$ 时, h 值越大,LSFL的光栅结构越模糊,直到完全消失,原因在于在激光的作用下薄膜材料出现了热化学反应的现象。Dostovalov等^[34]使用了拉曼光谱仪对不同厚度的氧化铬膜进行了化学组分分析,发现厚度不同会导致不同价态铬离子的组成存在差异,由此他们推测这种价态差异可能是造成这一现象的原因。

3.2 刻蚀材料表面形成高质量的LIPSS

刻蚀技术是实现微纳加工的一种重要手段,广泛应用于以电子工业为代表的现代工业领域中,其中化学刻蚀是最为普遍的一种技术手段。印制电路板(PCB)是电子工业领域中最常用的电气元件载体之一,其可以发挥着不可或缺的作用。PCB印

制生产采用的是化学刻蚀法,通过化学腐蚀剂按设计好的图案在载体片上刻制沟道,再在沟道内镀金属,从而产生了电路结构。利用LIPSS可以在化学腐蚀层上制备微米和亚微米级的微结构,相比于传统的PCB印制方法,LIPSS布线的精度大幅度提高,从而提升了电路系统的集成度。

2016年,He等^[35]根据LIPSS原理在涂覆SU-8抗化学腐蚀剂的石英表面上制备了间距分别为180,120,60,40 nm的纳米沟道,实验中发现激光的单脉冲能量对LIPSS的形成质量起到决定性的作用,只有当单脉冲能量密度大于一定的阈值时,沟壑的高度和宽度才可以被观测到。图6为LIPSS单个光栅齿的三维示意图和二维高度截面图^[35]。从图6可以看到,光栅齿包含外部和中心大、小两个内倾角,在相同条件下仅增大单脉冲能量,两个倾角的角度都会减小,结构的陡峭度更大,LIPSS的这种特性可以提高载体片的沟道精度,进而提高PCB布线的精度。

相较于PCB的印制,刻蚀材料的LIPSS在精度需求极高的光刻技术中的应用更具有价值。LIPSS作为一种激光自组织结构,利用短波脉冲微结构可以实现几十纳米级的精度,满足高性能芯片生产的

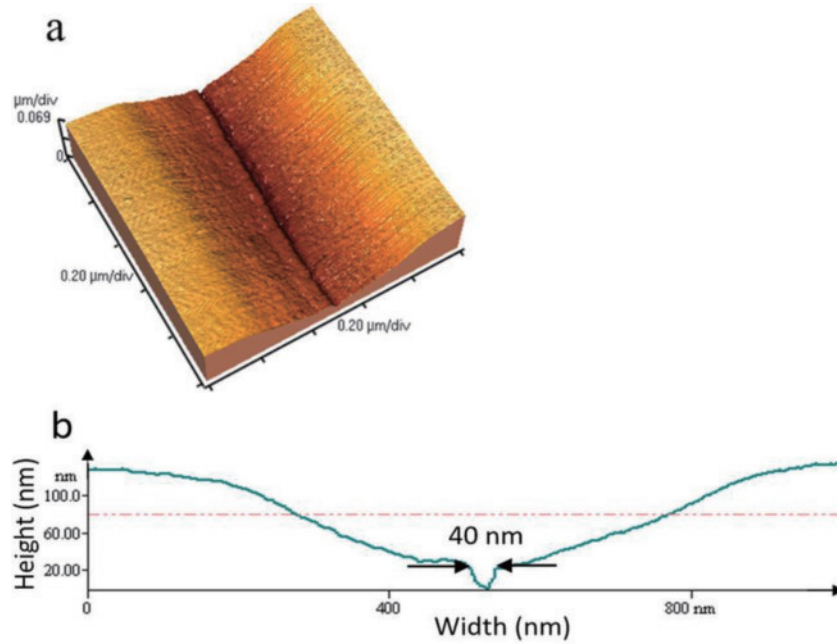


图 6 LIPSS 的单个光栅结构示意图^[35]。(a) 三维示意图; (b) 二维截面图

Fig. 6 Schematic of single grating structure of LIPSS^[35]. (a) 3D schematic diagram; (b) 2D sectional view

需要。光刻技术是微电子技术中极其重要的一部分,现代生产过程中几乎所有高速运算处理元件都是使用光刻机生产出来的。掩模板是光刻技术的核心部分之一,其是信息的载体,在光刻过程中通过精确定位功能图形可以使光刻胶选择性曝光,进而完成一次印制,因此掩模板图案的形状和定位精度对器件性能有着极其重要的作用。然而,掩模板图案的印制工艺复杂,对材料和技术的要求极高,继续提高其精度的研发成本很高。LIPSS 为光刻技术提供了一种新的思路,利用 LIPSS 直接在光刻胶上产生周期性结构以减少掩模板的制造环节,避免产生难题,实现技术的弯道超车。因此,光刻胶材料的 LIPSS 有着极其广泛的应用前景,在最近两年内被一些研究团队所关注,而且成为他们的重点研究方向之一。

2019 年, Lai 等^[36]使用中心波长为 248 nm、脉宽为 25 ns 和偏振度为 75% 的紫外脉冲在酚醛树脂的表面上诱导形成 LIPSS,该小组着重研究了单脉冲的能量密度对 LIPSS 的形成质量的影响,同时设置了能量密度梯度和脉冲数目梯度并使用电镜观察不同情况下的靶材表面状况,如图 7 所示。由此说明了 LIPSS 的形成与能量密度有关,当能量密度大于材料的损伤阈值时,在单脉冲的作用下,材料的表面形貌损坏,当能量密度过小时,即使脉冲数目足够多也无法形成 LIPSS,当能量略大于损伤阈值

时,在多脉冲的作用下,仍会形成 LIPSS 而且不被破坏,这对于使用光刻胶进行复杂图案的刻蚀有着十分重要的意义。同时, Lai 等^[36]在研究过程中使用了非完全偏振激光,说明 LIPSS 的形成不需要很高的偏振度。上述结论验证了在光刻胶材料的表面上形成 LIPSS 的光刻加工可行性。

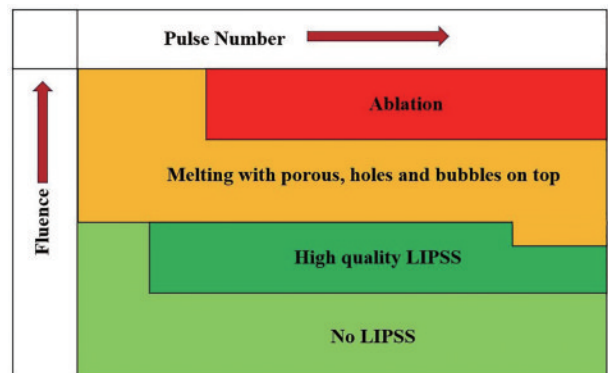


图 7 不同情况下的靶材表面状况^[36]

Fig. 7 Surface condition of target material under different conditions^[36]

2020 年, Ehrhardt 等^[37]使用了准分子激光器发出的波长为 243 nm 和脉宽为 20 ns 的脉冲辐照酚醛树脂,发现在大通量的条件下仅在基体的聚合物材料的表面上形成 LIPSS,这可以作为结构分层的一种手段。当能量通量较低时, LIPSS 仅在被直接辐照的顶部形成;当能量通量较高时, LIPSS 同时出

现在顶部和未被直接辐照的侧壁处;继续增大能量通量, LIPSS 仅出现在侧壁处, 而顶部却保持光滑。在相同的通量条件下, 脉冲数目影响着 LIPSS 的高度, 随着脉冲数的增多, LIPSS 的高度逐渐增大, 直到达到饱和值。此外, Ehrhardt 等^[37]发现了在低通量的条件下形成的 LIPSS 可以作为预制结构来诱导形成高阶 LIPSS。特别的是, 在预模和偏振相干的情况下, 可以在几百微米的距离内实现高阶的 LIPSS, 并且当偏振和预模边缘之间存在小程度的不匹配时, 这种高阶的 LIPSS 仍然存在。上述研究结论进一步验证了 LIPSS 可以应用于光刻加工复杂的分层图案刻制过程, 为未来在工程中的应用打下基础。

3.3 激光参数对 LIPSS 的形成和质量的影响

激光的参数包括能量密度、脉冲数目、脉宽、波长、扫描速度、入射角度、偏振方向、偏振度和光束的质量等。在过去的研究中, 可以得到如下总结性的结论。激光的偏振方向决定了 LIPSS 的条纹方向, 激光的波长和入射角决定了 LIPSS 的周期, 激光的能量密度和脉冲数目决定了能否形成 LIPSS 以及 LIPSS 的形成质量。然而, 其他参数对 LIPSS 的影响在很长时间以内一直是一个研究空白。近年来, 出于 LIPSS 工程化的目的, 为了满足实际工业生产的条件, 一些研究小组在这一领域展开了部分研究。

2015 年, Bashir 等^[38]在乙醇氛围内使用飞秒脉冲在金属锆的表面上诱导形成 LIPSS, 研究过程中控制脉冲数目和单脉冲能量密度不变, 仅改变脉冲宽度, 结果发现脉冲宽度会对 LIPSS 的品质产生影响, 不同脉宽激光作用下的 LIPSS 形貌如图 8 所示。从图 8 可以看到, 当脉宽过大时, LIPSS 的顶部会出现由热力烧蚀造成的模糊现象, 这与热力损伤与功率密度呈正向相关的理论违背。接着, Bashir 等^[38]对 LIPSS 的化学成分改变状况进行分析。拉曼光谱表明, 在液体存在的条件下, 目标物与液体的化学反应显著增强, 这会导致新相的生长和化学成分的改变。在激光作用的过程中, 乙醇与锆化合物会形成羰基化合物并引起碳-碳的拉伸。锆的氧化性决定了这一过程中氧化锆的四方相和单斜相的形成, 由此推断化学组分的改变可能是造成这一特殊现象的原因。

2018 年, Mezera 等^[39]使用了皮秒脉冲在聚合物的表面上诱导形成 LIPSS, 在此之前, 关于在聚合

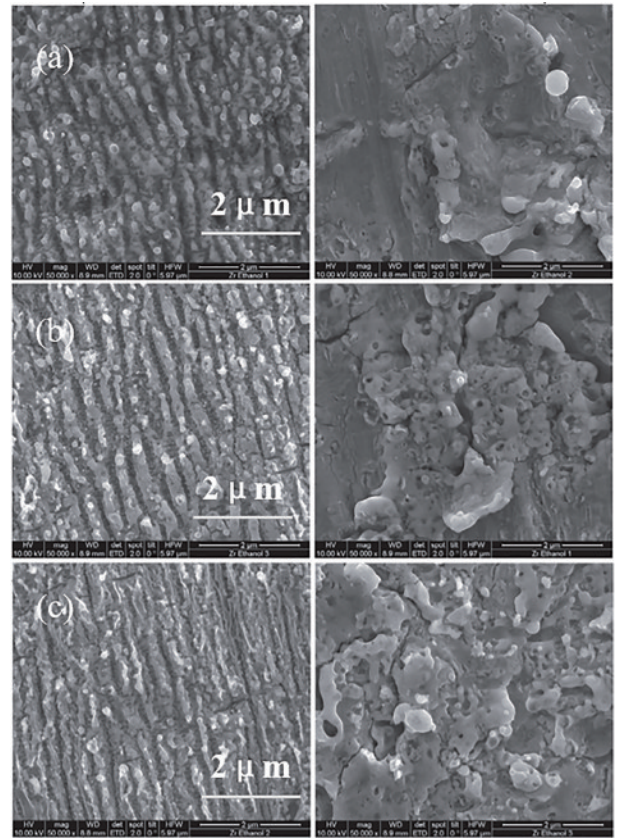


图 8 不同脉宽的激光作用下的 LIPSS 形貌^[38]。(a) 25 fs; (b) 50 fs; (c) 100 fs

Fig. 8 Morphology of LIPSS under different pulse width laser^[38]. (a) 25 fs; (b) 50 fs; (c) 100 fs

物的表面上诱导形成 LIPSS 的报道均是由飞秒脉冲或皮秒脉冲来完成的。Mezera 等^[39]分别使用了波长为 343 nm 和 515 nm 的皮秒脉冲对聚碳酸酯和聚苯乙烯两种聚合物进行点扫描和线扫描。当波长为 343 nm 时, 在两种聚合物的表面上都可以形成 LSFL 和 HSFL, 当波长为 515 nm 时, LIPSS 仅在聚碳酸酯的表面上形成, 这一项研究结果说明了在波长一定时 LIPSS 能否形成可能与激光的脉宽有关。

2018 年, Schwarz 等^[40]探究了光束形状对形成 LIPSS 的影响, 分别使用标准的高斯光束和经过高帽变换的光束在熔融石英和蓝宝石的表面上诱导形成一维 LSFL。实验中两种光束均形成了质量很高的 LIPSS, 而且改变单脉冲的能量密度、入射角度和光斑重合度等参数对两种光束均可产生相同的变化行为。上述结果说明了在诱导形成 LIPSS 的过程中, 光束形状对形成 LIPSS 的影响很小, 无法通过光束整形的手段来提升 LIPSS 的质量。

4 LIPSS在现代工业生产的应用

材料表面的微结构可以显著改变材料的特性,而且在实际工业生产中具有很强的应用价值。传统的表面微结构加工方法包括机械切除、酸腐蚀、磨砂和喷砂等,加工精度受到机电控件控制精度的限制,难以继续提高。酸腐蚀和喷砂等工艺使用的加工辅助材料不仅有可能损坏材料表面,还会污染环境,不满足现代工业绿色生产的要求。此外,这些传统方法对被加工表面有一定的要求,如无法对光滑的平面进行刻蚀。目前,精密加工业常使用离子束和电子束等手段来实现亚微米级的精密加工,但其设备成本高昂,且对生产环境要求苛刻,技术受制于少数几个国家。

激光加工作为一种新兴的表面加工方式,具有非接触和高加工精度等特点。使用超短脉冲加工还可以避免热效应的影响,从而实现“冷加工”。然而在实现较大区域的加工过程中,传统的激光加工方式受到机电运动控件精度的限制,有可能会造成较大的加工误差,而LIPSS作为一种激光自组织结构,拥有着极高的应用前景^[41-43]。

基于此,LIPSS对材料表面特性的影响及改变等相关研究一直是一个热点。LIPSS的特性主要包括高吸收或反射率^[44]、高亲或疏水性^[15]、编码标记^[16]、光发射增强^[44]以及强着色性^[16]等,此外某些

特殊的LIPSS还具有抑制细菌生长等作用^[18],而且已应用于生物医学等领域。

4.1 制备特殊晶体

各类晶体是现代光学中极其重要的元件之一,根据其性质可以实现激光泵浦、能量调节、光频变换、分光 and 改变偏振方向等功能。然而受到晶体的损伤阈值等因素的限制,使其无法满足工业生产和科研工作等需求,而且其生长复杂,寻找一种符合需求的新晶体的时间通常周期过长。在晶体表面诱导形成LIPSS可以使之具有特殊的属性,得以实现特定的功能,从而大大提升了科学和工业技术进步的速度。

金刚石晶体是一种良好的拉曼散射晶体,是拉曼激光器的常用材料之一。然而,金刚石晶体在近红外波段的菲涅耳反射损失较大(最大可达29%),降低了拉曼激光器的工作效率。2017年,Granados等^[45]利用图9的装置在金刚石的表面上形成了周期为400 nm和高度为120 nm的高精度LIPSS,使之具有了低菲涅耳散射特性,微观形貌如图10所示^[45],接着对微观结构在近红外波段的透射电磁场进行了分析,发现LIPSS的形成大大降低了金刚石在近红外波段的菲涅耳反射损耗。当波长大于1.2 μm 时,晶体透射率维持在90%以上,当入射光的偏振方向与LIPSS的条纹方向平行时,透射率接近100%。这一研究表明,表面覆盖LIPSS的金刚石晶体可以大幅度提高拉曼激光器在近红外波段的工作效率。

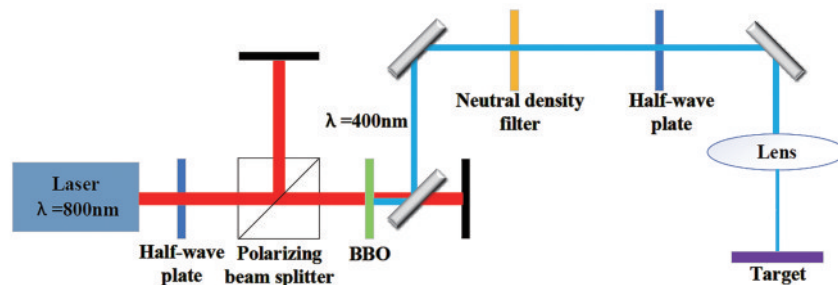


图9 金刚石晶体的制备装置^[45]

Fig. 9 Apparatu for preparing diamond crystals^[45]

由于LIPSS可以实现微米和亚微米量级加工的特性,故被应用于纳米晶体的制备之中。2017年,Nürnberg等^[46]利用LIPSS成功控制了铜硅化物纳米晶体的生长和排列,制作工艺分为三个步骤。首先使用激光诱导形成LIPSS并将其作为预结构,构造出铜/二氧化硅/硅的分层体系;接着对预结构进行简单的热处理,实现了铜-硅纳米晶体的精确排列;最后在保护气体的氛围中对铜-硅纳米晶体进行

热退火,可以使铜离子向硅基元扩散。通过实验发现,当铜膜的厚度在 $(3 \pm 0.2) \text{ nm}$ 之间时,以能量密度为 4.81 J/cm^2 的单脉冲激光辐照206个脉冲,并在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 保护气体气氛中退火48 h,得到的铜硅化物纳米晶体的质量最好,如图11所示^[46]。2018年,Sartori等^[47]使用了中心波长为800 nm的钛宝石激光器在掺硼金刚石(BDD)晶体的底部诱导形成周期为167 nm的LIPSS,利用LIPSS实现了BDD晶体的纳米化,并

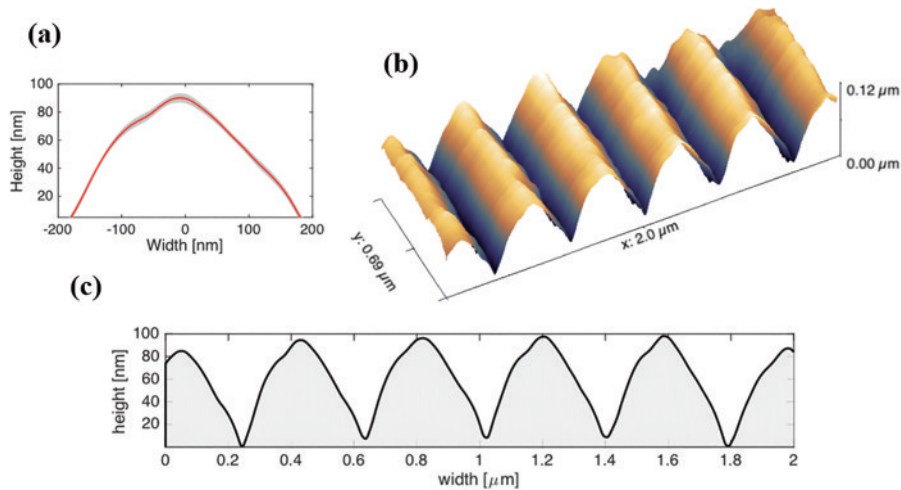


图 10 金刚石散射晶体表面上形成 LIPSS 的微观形貌^[45]。(a) 单个 LIPSS 的二维截面曲线; (b) 三维示意; (c) 多个 LIPSS 的二维截面曲线

Fig. 10 Microscopic morphology of LIPSS formed on surface of diamond scattering crystal^[45]. (a) 2D cross section curve of single LIPSS; (b) 3D schematic; (c) 2D cross-section curve of multiple LIPSS

提高了其电化学性能,表面形貌如图 11 所示。从图 11 可看到,在 BDD 晶体的表面上形成了粒径为 12.5~16.5 nm 的块状晶体。接着, Sartori 等^[47]对块状晶体进行了化学组分分析,得到 LIPSS 形成以后, BDD 晶体中硼的掺杂率大幅度提高。相较于低硼掺杂的 BDD 晶体,高硼掺杂晶体的电容大幅度增大。根据阻抗光谱可知,高通量电极的电容增加了 3 倍,而在亚铁氰化物电极中电容则增加了 40 倍。

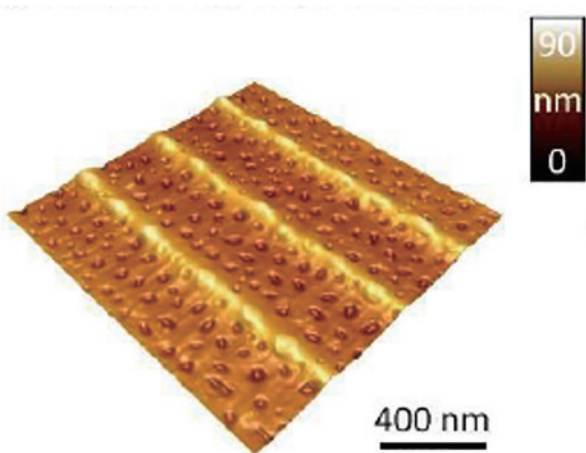


图 11 利用 LIPSS 生长铜硅化物晶体的表面形貌^[47]

Fig. 11 Surface morphology of copper silicide crystal grown by LIPSS^[47]

4.2 制备超亲或疏水性材料

超亲或疏水性是 LIPSS 的一个主要特性。由于超亲或疏水材料在服装业、印染工业、仪器仪表制备以及生物医学领域等有着极其广阔的应用前

景,故几十年来利用 LIPSS 制备超亲或疏水材料在材料领域一直是一个研究重点,为此近年来在这一领域进行了更工程化和前沿化的研究。

2016 年, Martinez-Calderon 等^[48]利用 LIPSS 制备了具有分层结构的高疏水性不锈钢,如图 12 所示。制备工作分为两步完成:第一步是使用飞秒激光对材料进行表面微加工处理来制造有序的微结构;第二步是定义纳米结构。第一步的微结构由烧蚀的线或分隔一定距离的正方形组成,第二步是使 LIPSS 的纳米孔覆盖所有由第一步制造的微图形结构。通过这种加工方式可以使不锈钢与水滴的接触角(CA)大于 150°,疏水的性能大幅度提高。通过这种方法制备了 CA 为 156°的高疏水性不锈钢,其实际测试效果如图 13 所示^[45]。

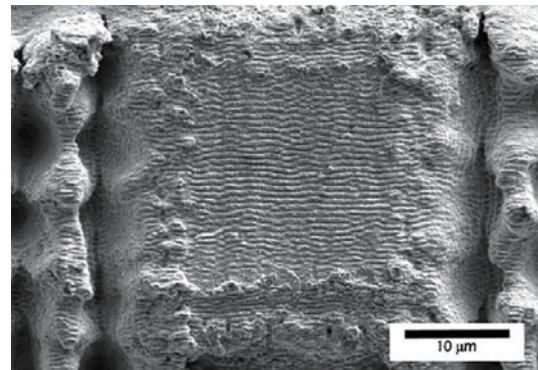


图 12 利用 LIPSS 制备具有分层结构的高疏水性不锈钢的表面微观形貌^[48]

Fig. 12 Surface micromorphology of highly hydrophobic stainless steel with layered structure prepared by LIPSS^[48]

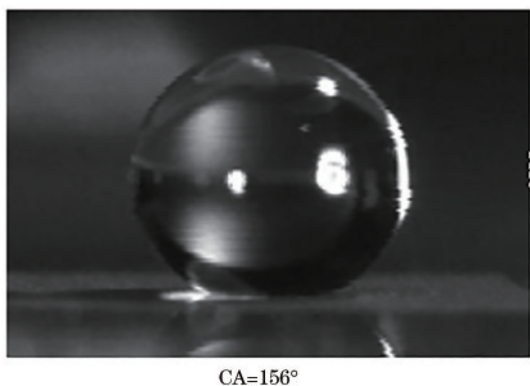


图 13 高疏水性不锈钢的实际测试效果^[45]

Fig. 13 Actual test results of highly hydrophobic stainless steel^[45]

2017年,Varlamova等^[49]使用飞秒脉冲在304不锈钢和单晶硅的表面上诱导形成了LIPSS,改变了其表面上的亲或疏水性。对于304不锈钢,在LIPSS形成以后,304不锈钢样品的表面出现了一个表现为疏水性的区域I(HSFL区)和亲水性的区域II(LSFL区),在两个区域内同时伴随着化学成分的改变。随着脉冲数目的增加,金属元素(铁、铬和镍)的含量降低,而非金属元素(氧和碳)的含量增加。对于单晶硅来说,随着脉冲数目的增大,亲水性逐步提高,而且LIPSS一经形成能够大幅度提高单晶硅的亲水性。

2020年,Xing等^[50]利用LIPSS在碳化物基层的

表面上制备了具有高疏水性能的原子沉积层(ALD)- MoS_2 纳米涂层。当ALD- MoS_2 纳米涂层的表面与垂直于观察方向的LIPSS结合时,具有较低的表面能和较高的能垒,疏水性能大幅度提高。

4.3 制备医学材料

在以往的研究中发现了特殊的LIPSS具有可以抑制细菌生长的生物属性^[18],此外人体内的体液环境决定了LIPSS形成以后在增大材料亲水性的同时增强了对人体的亲和性,故近年来一些研究小组利用LIPSS实现了医学材料的制备。

羟基磷灰石(HAP)是人体和动物骨骼的主要无机成分之一。HAP能够与机体组织在界面上实现化学键性结合,而且在体内有一定的溶解度;能够释放对机体无害的离子并参与体内代谢,对骨质增生可以起到刺激或诱导作用;能够促进缺损组织的修复,显示出生物活性^[51]。然而传统的HAP制造方法无法对其孔隙的尺寸、几何形状和空间分布进行准确控制。2019年,Bliznakova等^[52]利用飞秒脉冲在HAP表面上诱导形成了LIPSS,可以实现高精度和准确定位的HAP多孔结构。当单脉冲的能量密度为 2.07 J/cm^2 ,以及脉冲数目分别为5和10时,HAP多孔结构如图14所示。实际测试结果表明,利用LIPSS制备的HAP多孔结构的生物活性较传统方法更高,更接近人体自然产生的性能。

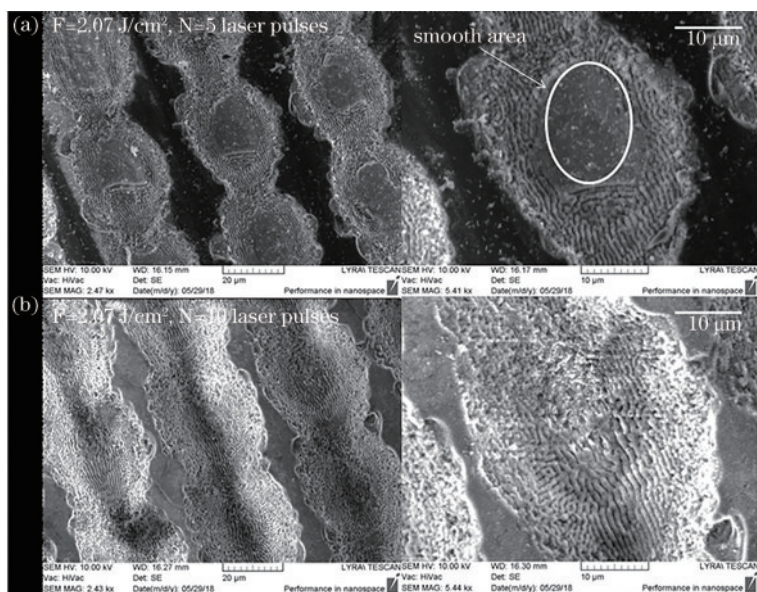


图 14 利用LIPSS在不同脉冲数目下制备的HAP多孔结构^[52]。(a)5;(b)10

Fig. 14 HAP porous structure prepared by LIPSS under different number of pulses^[52]. (a) 5; (b) 10

石墨烯纳米血小板(GNP)是一种医学植入制备的新型抗菌材料。2019年,Fajstavr等^[53]使用中心

波长为248 nm的紫外纳秒脉冲将GNP融入聚苯乙烯(PS)层中,并在这种复合材料的表面上诱导形成

了周期为 222.5 nm 的 LIPSS,如图 15 所示。根据电学测试结果可知,这种新型的复合材料具有良好的导电性能,LIPSS 的产生可以使材料具备了良好的水亲和性,提高了植入医学设备的人体亲和性。

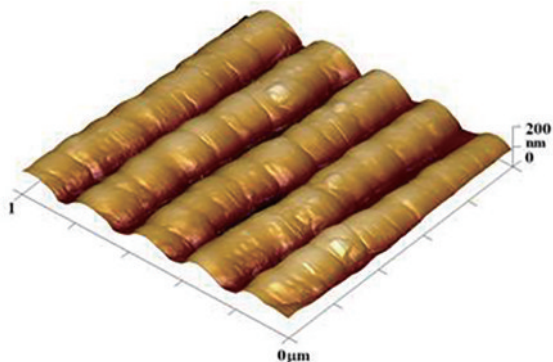


图 15 利用 LIPSS 制备的 GNP-PS 复合材料^[53]

Fig. 15 GNP-PS composite material prepared by LIPSS^[53]

2019 年,Fajstavr 等^[54]利用 LIPSS 制备了具有高导电性和高亲水性的金-聚醚砜复合材料,首先将纳米金颗粒溅射在聚醚砜聚合物上,然后对其进行热退火处理,最后使用紫外纳秒脉冲在其表面上诱导形成了 LIPSS,这种新型材料可以被用作表面上增强拉曼晶体(SERS),并可以应用于各类生物传感器上。

4.4 制备薄膜材料

利用 LIPSS 可以对材料进行亚微米级的分层,近年来成为了一种制备薄膜材料的新途径。

2019 年,Reinhardt 等^[55]使用波长为 532 nm 的纳秒脉冲激光并通过改变入射角和偏振方向在氧化锡锡的表面上诱导形成了周期为 170~400 nm 的 LSFL,接着通过酸洗法成功制备了周期为 170~400 nm 的氧化锡锡薄膜(ITO),如图 16 所示。这种利用 LIPSS 制备的 ITO 的导电性和光谱性能与传统机械刻蚀等手段相当,而厚度减少很多。

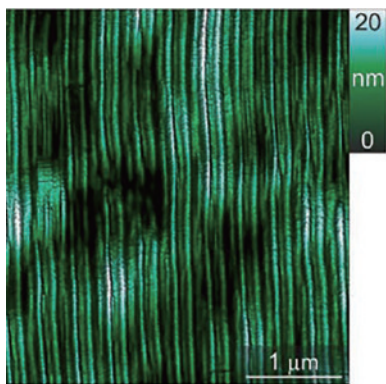


图 16 利用 LIPSS 制备的 ITO 薄膜^[55]

Fig. 16 ITO thin films prepared by LIPSS^[55]

4.5 LIPSS 的其他应用

近年来,LIPSS 还被应用于一些特殊领域,如高能物理和监视器等方面。

自 2011 年以来,Boyce 等^[56-57]将 LIPSS 应用于探索暗物质的研究中,使用中心波长为 935 nm 的近红外自由波长激光器在光子容器内形成 LIPSS。LIPSS 被用作光穿透墙:当偏振光通过光穿透墙射向一个强电偶极子时,可能会产生暗物质。

2018 年,Reinhardt 等^[58]使用波长为 351 nm 的紫外纳秒脉冲在 SU8 光刻胶薄膜的表面上诱导形成了 LIPSS。由于这种 LIPSS 很不稳定,可以被微小的机械振动改变甚至擦除,因此将其作为机械激励的监视器,其能够对能量为 1 KeV 的激励产生感应,灵敏度极高。

5 总结与展望

虽然 LIPSS 有着极高的工程应用价值,但对于其成因至今仍没有统一的理论解释,因此 LIPSS 的关注度远不及其他光学材料等相关领域。从总体发文量来看,有关 LIPSS 的研究数量远少于光学工程、凝聚态物理以及材料工程等领域。但近十年来 LIPSS 的应用日益受到学者们的重视,相关发文量逐年增多,可以预见在未来很长的一段时间内,LIPSS 的热度将继续增加。

LIPSS 的形成原理将是一大研究热点,为此提出一种具有普适性的理论模型对 LIPSS 的形成过程中材料与能量的耦合、能量场的重新排布以及物质迁移等步骤进行一个统一的解释。随着激光技术和高速成像的发展,通过对新的特殊体制脉冲串激光诱导形成 LIPSS 的动态过程进行分析,可以得到很多全新的结论。

LIPSS 在实际工程中的应用是这一领域的研究核心之一,应用的基础是通过理论推导和实验的方法得到控制高质量光栅结构生长的条件,其中单脉冲的功率密度是诱导形成高质量 LIPSS 的关键。当单脉冲的功率密度过小时,无法通过增加脉冲数目的手段来诱导 LIPSS 的形成;当单脉冲的功率密度过大时,在单脉冲的作用下可产生等离子体,但无法形成 LIPSS。鉴于此,寻找形成高质量 LIPSS 的能量密度区间是 LIPSS 应用的基础。

在如今新型材料产生速率极高的今天,对 LIPSS 特性的研究将在未来占有很大一个比重,其中激光参数和材料参数的改变对这些材料特性的

影响将是这些研究中最重要的一部分。LIPSS 的特性既取决于光栅结构,也取决于材料本身的属性,改变 LIPSS 的结构参数或在不同材料上诱导形成 LIPSS 将会得到具有大量特殊作用的新型材料。

由于 LIPSS 的周期在波长量级或亚波长量级且精度极高,利用 LIPSS 对材料进行高精度的微加工具有广泛的发展前景。特别是利用 LIPSS 可以实现纳米晶体和高精度薄膜的制备,突破了传统的物理化学方法对加工精度和质量误差的限制,而且具有很高的实际应用价值。利用 LIPSS 可以实现光刻材料上功能图案的刻制,为光刻技术提供了一种可行且全新的思路,在未来这一领域很可能会有较大的突破。

由此可见,LIPSS 在未来相当长的一段时间内具有开展更深入研究的价值。本团队的研究主要聚焦于高质量的 LIPSS 对材料吸收和反射性能的改变,前期完成了金属材料的 LIPSS 对近红外和中红外激光吸收特性改变的相关研究,初步测定了一些常见金属可以形成 LIPSS 的功率密度范围,对金属材料的 LIPSS 的吸收率进行了测量。

参 考 文 献

- [1] Birnbaum M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(11): 3688-3689.
- [2] Gräf S, Müller F A. Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 150-155.
- [3] Golosov E V, Ionin A A, Kolobov Y R, et al. Formation of periodic nanostructures on aluminum surface by femtosecond laser pulses[J]. *Nanotechnologies in Russia*, 2011, 6(3/4): 237-243.
- [4] Okamuro K, Hashida M, Miyasaka Y, et al. Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(16): 165417.
- [5] Bashir S, Shahid Rafique M, Husinsky W. Femtosecond laser-induced subwavelength ripples on Al, Si, CaF₂ and CR-39[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, 275: 1-6.
- [6] Derrien T J Y, Torres R, Sarnet T, et al. Formation of femtosecond laser induced surface structures on silicon: insights from numerical modeling and single pulse experiments[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(23): 9487-9490.
- [7] Hsu E M, Crawford T H R, Tiedje H F, et al. Periodic surface structures on gallium phosphide after irradiation with 150 fs-7 ns laser pulses at 800 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(11): 111102.
- [8] Dumitru G, Romano V, Weber H P, et al. Ablation of carbide materials with femtosecond pulses [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 205: 80-85.
- [9] Baudach S, Bonse J, Krüger J, et al. Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 154/155: 555-560.
- [10] van Driel H M, Young J F, Sipe J E. Laser induced periodic surface structure [J]. *MRS Proceedings*, 1982, 13: 197.
- [11] Zhang W, Cheng G H, Feng Q, et al. Abrupt transition from wavelength structure to subwavelength structure in a single-crystal superalloy induced by femtosecond laser[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 4321-4324.
- [12] Wang J C, Guo C L. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(25): 251914.
- [13] Reif J, Martens C, Uhlig S, et al. On large area LIPSS coverage by multiple pulses [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 336: 249-254.
- [14] Vorobyev A Y, Guo C L. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(19): 195422.
- [15] Barberoglou M, Zorba V, Stratakis E, et al. Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(10): 5425-5429.
- [16] Dusser B, Sagan Z, Soder H, et al. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking [J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 2913-2924.
- [17] Vorobyev A Y, Guo C. Laser turns silicon superwicking [J]. *Optics Express*, 2010, 18(7): 6455-6460.
- [18] Ivanova E P, Hasan J, Webb H K, et al. Bactericidal activity of black silicon [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2838.
- [19] Reif J, Costache F, Henyk M, et al. Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of

- femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 197/198: 891-895.
- [20] Miyaji G, Miyazaki K. Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2008, 16(20): 16265-16271.
- [21] Guo X D, Li R X, Hang Y, et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structure on ZnO[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(12/13): 1769-1771.
- [22] Pedraza A J, Guan Y F, Fowlkes J D, et al. Nanostructures produced by ultraviolet laser irradiation of silicon. I. Rippled structures[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2004, 22(6): 2823.
- [23] Ardron M, Weston N, Hand D. A practical technique for the generation of highly uniform LIPSS [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 123-131.
- [24] Gurevich E L. Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 56-60.
- [25] Preusch F, Aschaffenburg U O A S. Influence of polishing orientation on the generation of LIPSS on stainless steel [J]. *Journal of Laser Micro*, 2016, 11(1): 137-142.
- [26] Alamri S, Fraggelakis F, Kunze T, et al. On the interplay of DLIP and LIPSS upon ultra-short laser pulse irradiation[J]. *Materials*, 2019, 12(7): 1018.
- [27] Cangeiro L T, Cavaleiro A J, Morgiel J, et al. Mechanisms of the formation of low spatial frequency LIPSS on Ni/Ti reactive multilayers[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(36): 365103.
- [28] Höhm S, Herzlieb M, Rosenfeld A, et al. Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color double-pulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 331-338.
- [29] Liu W, Jiang L, Han W N, et al. Manipulation of LIPSS orientation on silicon surfaces using orthogonally polarized femtosecond laser double-pulse trains[J]. *Optics Express*, 2019, 27(7): 9782-9793.
- [30] Gregorčič P, Sedlaček M, Podgornik B, et al. Formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on tool steel by multiple picosecond laser pulses of different polarizations[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 698-706.
- [31] Shimizu H, Yada S H, Obara G, et al. Contribution of defect on early stage of LIPSS formation [J]. *Optics Express*, 2014, 22(15): 17990-17998.
- [32] Cui J, Nogales A, Ezquerro T A, et al. Influence of substrate and film thickness on polymer LIPSS formation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394: 125-131.
- [33] Nürnberger P, Reinhardt H M, Kim H C, et al. Orthogonally superimposed laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon nanosecond laser pulse irradiation of SiO₂/Si layered systems [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 682-688.
- [34] Dostovalov A V, Korolkov V P, Okotrub K A, et al. Oxide composition and period variation of thermochemical LIPSS on chromium films with different thickness[J]. *Optics Express*, 2018, 26(6): 7712-7723.
- [35] He X, Datta A, Nam W, et al. Sub-diffraction limited writing based on laser induced periodic surface structures (LIPSS) [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35035.
- [36] Lai S, Lorenz P, Ehrhardt M, et al. Dot line pattern formation in photoresist films by mask-guided LIPSS formation due to excimer laser irradiation [J]. *Journal of Laser Micro*, 2019, 14(2): 124-128.
- [37] Ehrhardt M, Lai S, Lorenz P, et al. Guiding of LIPSS formation by excimer laser irradiation of pre-patterned polymer films for tailored hierarchical structures[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144785.
- [38] Bashir S, Rafique M S, Husinsky W. Liquid assisted ablation of zirconium for the growth of LIPSS at varying pulse durations and pulse energies by femtosecond laser irradiation[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2015, 349: 230-238.
- [39] Mezera M, van Drongelen M, Romer G R B E. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on polymers processed with picosecond laser pulses [J]. *Journal of Laser Micro*, 2018, 13(2): 105-116.
- [40] Schwarz S, Rung S, Esen C, et al. Homogeneous low spatial frequency LIPSS on dielectric materials generated by beam-shaped femtosecond pulsed laser irradiation[J].

- Journal of Laser Micro, 2018, 13(2): 90-94.
- [41] Wu X F, Yin H L, Qiang L. Femtosecond laser processing of carbon nanotubes film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0902002.
吴雪峰, 尹海亮, 李强. 飞秒激光加工碳纳米管薄膜试验研究[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0902002.
- [42] Sun R, Wang Z Y, Hu Y L, et al. Processing and application of hydrogel janus micropillars based on femtosecond laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0902001.
孙锐, 王重宇, 胡衍雷, 等. 飞秒激光加工水凝胶双面神微柱及其应用[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0902001.
- [43] Zhu S J, Zhang Z Y, Chu S L, et al. Research and application of massive micropores water-assisted picosecond laser processing technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0302002.
朱帅杰, 张朝阳, 储松林, 等. 海量微孔水辅助法皮秒激光加工技术的研究及应用[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0302002.
- [44] Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C L. Brighter light sources from black metal: significant increase in emission efficiency of incandescent light sources [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(23): 234301.
- [45] Granados E, Martinez-Calderon M, Gomez M, et al. Photonic structures in diamond based on femtosecond UV laser induced periodic surface structuring (LIPSS)[J]. Optics Express, 2017, 25(13): 15330-15335.
- [46] Nürnberger P, Reinhardt H M, Rhinow D, et al. Controlled growth of periodically aligned copper-silicide nanocrystal arrays on silicon directed by laser-induced periodic surface structures (LIPSS) [J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 70-76.
- [47] Sartori A F, Orlando S, Bellucci A, et al. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on heavily boron-doped diamond for electrode applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 43236-43251.
- [48] Martínez-Calderon M, Rodríguez A, Dias-Ponte A, et al. Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS[J]. Applied Surface Science, 2016, 374: 81-89.
- [49] Varlamova O, Hoefner K, Ratzke M, et al. Modification of surface properties of solids by femtosecond LIPSS writing: comparative studies on silicon and stainless steel [J]. Applied Physics A, 2017, 123(12): 725.
- [50] Xing Y Q, Wu Z, Yang J J, et al. LIPSS combined with ALD MoS₂ nano-coatings for enhancing surface friction and hydrophobic performances [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125396.
- [51] Chen G, Cui C, Xu F. Introduction to advanced materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013.
陈光, 崔崇, 徐锋. 新材料概论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
- [52] Bliznakova I, Daskalova A, Zhelyazkova A, et al. Femtosecond-laser-assisted LIPSS generation on chitosan/hydroxyapatite thin layers for biomedical applications [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1186: 012029.
- [53] Fajstavr D, Neznalová K, Švorčík V, et al. LIPSS structures induced on graphene-polystyrene composite[J]. Materials, 2019, 12(21): 3460.
- [54] Fajstavr D, Slepíčka P, Švorčík V. LIPSS with gold nanoclusters prepared by combination of heat treatment and KrF exposure [J]. Applied Surface Science, 2019, 465: 919-928.
- [55] Reinhardt H M, Maier P, Kim H C, et al. Transparent conductive electrodes: nanostructured transparent conductive electrodes for applications in harsh environments fabricated via nanosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in indium-tin oxide films on glass[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(16): 1970100.
- [56] Boyce J R, Afanasev A, Baker O K, et al. LIPSS free-electron laser searches for dark matter[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 315: 012002.
- [57] Boyce J R, Collaborations: LIPSS DarkLight HPS and Apex. An overview of dark matter experiments at Jefferson lab[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2012, 384(1): 012008.
- [58] Reinhardt H, Peschke P, Riedel R, et al. Mechanically metastable structures generated by single pulse laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in the photoresist SU₈[J]. Nanotechnology, 2018, 29(30): 305303.