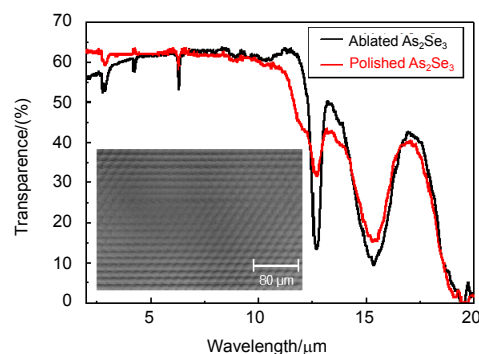


皮秒激光微制造 As_2Se_3 玻璃 红外增透性表面

杨 强¹, 季凌飞^{1*}, 徐 博², 燕天阳¹,
王文豪¹, 林真源¹

¹北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124;

²中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024



摘要: 采用紫外皮秒激光在 As_2Se_3 玻璃表面以线扫描形式快速制备大面积周期性点阵式增透微结构, 获得了红外透光性能提高的硫系玻璃样品。研究确定了 As_2Se_3 玻璃的激光刻蚀阈值, 并研究设计了合适线扫描工艺方法。所制样品相对于原样在波长 11.0 μm ~12.4 μm 范围内, 透过率平均提高 10.0 %; 波长 13.0 μm ~14.2 μm 范围内, 透过率平均提高 5.2 %。激光扫描制备方法没有破坏样品表面原有的浸润性, 整个制备过程均在空气开放环境下进行, 成本低, 工艺可控性强, 效率高, 制备 8 mm×8 mm 的表面微结构, 仅用时 3.65 s, 且表面微结构单元尺寸及间距可按材料应用需求调控。分析表明, 当激光能量较低时, 对该硫系玻璃的去除以“冷加工”为主, 不会有明显的热效应, 得到微结构的硫系玻璃表面元素组成未发生改变; 激光能量较高时, 会存在一定的热效应, 使得刻蚀点出现熔融态, 在微坑边缘出现凸起或翻边。

关键词: 皮秒激光; As_2Se_3 硫系玻璃; 表面微结构; 增透; 接触角

中图分类号: TN249

文献标志码: A

Picosecond laser microfabrication of infrared antireflective functional surface on As_2Se_3 glass

Qiang Yang¹, Lingfei Ji^{1*}, Bo Xu², Tianyang Yan¹, Wenhao Wang¹ and Zhenyuan Lin¹

¹Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; ²China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

Abstract: Large-scale periodic dot matrix anti-reflective microstructures were fabricated on the surface by using UV picosecond laser with rapid line scanning to improve the infrared transmittance of As_2Se_3 glass. In the study, the laser ablation threshold of As_2Se_3 glass was concluded and the optimal line scanning method was designed. The transmittance of the fabricated chalcogenide glass increased about 10.0 % and 5.2% in wavelength ranged from 11.0 μm ~12.4 μm and 13.0 μm ~14.2 μm , respectively. In addition, the wettability of the glass was not damaged by laser scanning. The processing was carried out in air condition showing low cost, high controllability and high efficiency. It only took 3.65 s to finish the fabrication of 8 mm×8 mm surface structures. Both the size and space of the surface microstructure unit can be controlled according to the application requirement. The removal of the chalcogenide glass induced by laser was mainly based on "cold fabrication" in which no obvious thermal effects inducing the element change on the surface were observed. Higher laser energy could induce obvious thermal effect resulting in melting of the ablation points and bump of the crater edges.

收稿日期: 2017-10-27; 收到修改稿日期: 2017-11-20

*E-mail: ncltji@bjut.edu.cn

Keywords: picosecond laser; As_2Se_3 chalcogenide glass; surface micro-structure; antireflection; contact angle

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.12.008

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, **44**(12): 1200–1209

1 引言

硫系玻璃是由元素周期表中第 VIA 族 S、Se、Te 等元素与 Ge、Ga、As、Sb 等其它金属元素形成的一种红外透明玻璃, 拥有较低的折射率温度系数和较小的色散, 是新一代低成本非制冷红外光学系统的理想透镜材料^[1]。实际应用中, 由于硫系玻璃表面对入射光的反射及杂光散射等效应, 会造成红外相机和激光雷达等图像叠加^[2], 提高该类材料的红外透光性一直是该领域的研究热点和重点。目前增加红外光学材料透光性的常规方法为多层薄膜沉积法, 但由于硫系玻璃的膨胀系数大, 每层薄膜的热膨胀系数各不相同, 极易出现因薄膜间应力不匹配而导致的脱膜现象。付秀华等^[3]通过计算材料的热应力, 选择 MgO 与 Al_2O_3 混合为材料 M-11, 采用 M-11 作为连接层在硫系玻璃表面制备短中波红外减反膜, 在抑制该类膜层脱膜问题的同时, 却增加了薄膜的厚度, 同时需要使用真空镀膜机和退火处理等, 工艺复杂, 制备工艺可控性和效率均较低。

上世纪六十年代瑞士科学家 Bernhard^[4]等人发现飞蛾复眼对可见光具有很低的反射系数, 就其缘由是因为复眼表面实则是一种小于可见光波长的周期性纳米结构阵列, 这种表面微纳结构可获得类似减反薄膜^[5-8]的光学效果, 且不改变材料原有的硬度、化学稳定性和浸润性等表面性能。目前材料表面微结构的制备方法主要有光刻法、模压法和激光刻蚀法等。Hobbs 等^[9-11]使用光刻法进行了多种红外材料表面减反微结构的研究, 使材料的红外透光性有一定的提高。冯献飞等^[12]采用光刻胶热熔法制作了球冠直径在 $(5.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$, 曲率半径 $3 \mu\text{m}$ 的微透镜, 制作的微透镜能将微透镜阵列技术应用于短波 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 红外探测器中, 有效地提高探测器器件的光电性能。但是光刻法过程繁多复杂, 需要使用离子刻蚀、制备模板、真空环境等多道工序。苗向阳等^[13]使用模压法, 让光伏玻璃短时间内在辊子强制冷却及滚压作用下获得成型固化, 制得压花光伏玻璃, 提高了入射光的透射比。该方法中不同的微结构制备需要不同的模板, 模板的制作精度和工艺可控性严重制约着玻璃表面模压成型的结果。与以上方法相比, 激光刻蚀表面微结构是一

种无模化制造技术, 效率高、精度高, 所加工微结构尺寸可控, 尤其是在太阳能电池减反膜的制备上, 已体现出非常有价值的应用发展前景。Malcolm abbott 等^[14]使用 Nd:YAG 激光通过在单晶硅和多晶硅太阳能电池前表面微结构的制备, 将电池的光电转换效率从加工前的 14.6 % 提高到 18.4 %。Wang 等^[15]采用飞秒激光直写技术在单晶硅表面制造出准均匀的锥形阵列微结构, 将硅表面相对反射率降低到 9 % 以下; 何超^[16]使用短脉冲掺镱光纤激光器, 借助辅助吸收材料, 在光伏玻璃表面诱导刻蚀大面积微结构, 刻蚀后玻璃在可见波段平均反射率低于 5 %。

北京工业大学季凌飞研究组在皮秒激光制备晶硅减反射疏水表面微结构方面也取得了一系列的成果^[17-19]。此次针对提高硫系玻璃红外透光性所存在的瓶颈问题, 以硫系玻璃之代表材料 As_2Se_3 玻璃为研究对象, 进一步将该技术引入硫系玻璃表面微结构的制备研究, 以期在提高玻璃透过率的同时, 有效避免传统镀膜方法中存在的膜层易脱落等问题。使用波长为 355 nm 的超快皮秒激光器, 系统研究了不同功率单脉冲激光对 As_2Se_3 玻璃刻蚀的影响, 分析了 As_2Se_3 玻璃刻蚀阈值, 实现了一种通过激光直接线扫描方法快速制备大面积点阵式表面微结构的技术, 有效提高了 As_2Se_3 玻璃的红外透光性, 获得了具有优异红外增透效果的硫系玻璃。整个制备过程完成于空气环境, 无需掩膜, 效率高, 成形好, 微结构单元大小及间距可控。

2 实验设备、工艺原理与方法

2.1 实验设备及材料

实验所用激光器为德国 Edgewave 公司生产 PX400 型激光器, 波长 355 nm, 脉宽 10 ps, 光束质量 M^2 为 1.2, 光斑聚焦后大小约为 $20 \mu\text{m}$, 激光脉冲频率为 100 kHz~2 MHz 可调, 最大输出功率可达 100 W。采用德国 Scanlab 公司生产的扫描振镜, 最高标记速率可达 5 m/s, 最大标记范围为 $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ 。

使用岛津 UV-3600 型紫外-可见-红外分光光度计对未加工 As_2Se_3 玻璃试样进行光吸收度测试; 使用 Olympus OLS-3100 型激光共聚焦显微镜(confocal laser

scanning microscope, CLSM)和 Bruker 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)进行表面微结构形貌测试和分析;使用 Varian 1000 型傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared, FTIR)对刻蚀前后试样做红外透过率测试;使用 Genesis 7000 型 X-射线能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS)对刻蚀前后试样进行能谱分析;使用 Dataphysics OCA20 的接触角测量仪对加工区域及未加工区域做浸润性静态接触角对比测试,单次测试使用 0.5 μL 的去离子水。

实验材料为中国建筑材料科学研究总院提供的 As_2Se_3 硫系玻璃基片,该红外光学玻璃的使用波段为 10.0 μm ~12.0 μm ,性能参数如表 1 所示。对 3 mm 厚 As_2Se_3 玻璃做光吸收度测试,结果如图 1 所示,材料在 200 nm~780 nm 的波长范围内具有较高的吸收度。

2.2 工艺原理与实验方法

实验所用 355 nm 皮秒激光束为高斯模式,能量分布如式(1)所示^[20]:

$$F(r) = F_0 \exp\left(-\frac{2r_1^2}{\omega_0^2}\right), \quad (1)$$

其中: ω_0 是高斯光束半径, r_1 为距光束中心的距离, F_0 是激光峰值能量密度。首先采用单脉冲激光辐照材料产生微坑大小求出刻蚀阈值:

$$F_{\text{th}} = F_0 \exp\left(-\frac{2r_2^2}{\omega_0^2}\right), \quad (2)$$

其中: r_2 为微坑半径, F_0 可由式(3)得出:

$$F_0 = \frac{2E_0}{\pi\omega_0^2}, \quad (3)$$

其中 E_0 为激光单脉冲能量。同样:

$$F_{\text{th}} = \frac{2E_{\text{th}}}{\pi\omega_0^2}, \quad (4)$$

其中 E_{th} 为对应材料刻蚀阈值的单脉冲能量。综上可得,激光单脉冲作用于材料上的微坑直径 D 可由式(5)表示:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{E_0}{E_{\text{th}}}\right) = 2\omega_0^2 \ln P_0 - 2\omega_0^2 \ln P_{\text{th}}, \quad (5)$$

其中: P_0 为激光功率, P_{th} 为对应材料刻蚀阈值的激光功率。式(5)表明采用激光单脉冲模式辐照玻璃表面时,根据材料刻蚀阈值并通过调节激光参数可以达

表 1 As_2Se_3 玻璃基本特征参数.
Table 1 Basic parameters of As_2Se_3 glasses.

密度/(g/cm ³)	膨胀系数 /($\times 10^{-6}$ /K)	转变温度 /($^{\circ}\text{C}$)	比热 /(J/kg)	热导率 /(W/mK)	色散 (参考值)	折射率	折射率温度系数 (参考值)
4.16 $\pm$ 0.01	20.7 $\pm$ 0.1 (30 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$)	185 $\pm$ 5	0.33	0.24	168(4.0 μm) 161(10.6 μm)	2.795(4.0 μm) 2.778(10.6 μm)	30 $\times 10^{-6}$ /K(3.4 μm) 36 $\times 10^{-6}$ /K(10.6 μm)

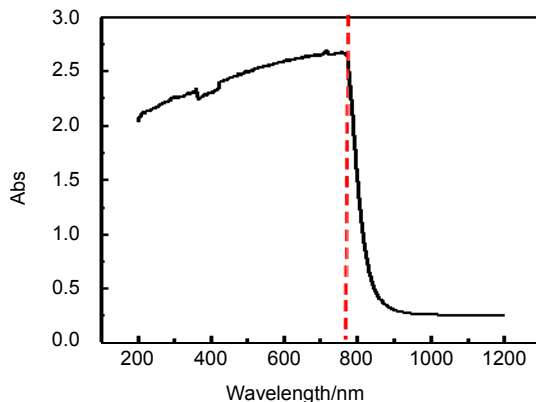


图 1 As_2Se_3 玻璃对光的吸收度测试.

Fig. 1 The absorption degree of As_2Se_3 glasses.

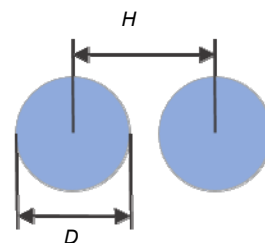


图 2 相离率定义示意图.

Fig. 2 The illustration of the definition for underlap rate.

到控制刻蚀微坑尺寸和形貌的目的。

但相对激光单脉冲辐照, 实际工艺所用的激光线扫描刻蚀是一个一直处于开光状态的多脉冲连续作用过程, 为了在这个连续扫描的过程中制备出点阵式表面微结构, 需要有效分离出激光脉冲作用点, 即避免线刻蚀过程中相邻微坑之间的重叠, 为此引入相离率 U_r 用以表示微坑间的相互位置, 其定义如图 2 及公式 (6) 所示。

$$U_r = \frac{H-D}{D} \times 100\% = \frac{(v_1/f) - D}{D} \times 100\%, \quad (6)$$

其中: f 为激光脉冲频率, v_1 为扫描速率。

激光扫描辐照时, 虽然光束处于持续开光状态, 但扫描过程中的能量注入并非连续。设激光脉冲占空比为 p ($p < 1$; 对于脉宽 $\tau = 10$ ps, 脉冲频率 $f = 200$ kHz 的超快激光, 其脉冲占空比 $p = \tau \times f = 0.0002\%$), 一个脉冲周期内激光束扫过的距离 $H_1 = v_1/f$, 其中有激光能量注入扫过的距离 $H_2 = H_1 \times p$, 而 $H_1 \times (1-p)$ 的距离内则无激光能量注入。因此, 根据所要制备微结构的尺寸 D 和占空比 p , 控制激光脉冲频率 f 和激光扫描速率 v_1 可有效调节相离率 U_r , 在激光扫描区域制备出点阵式微结构单元。实验方法上, 首先根据图 1 测试结果, 选择波长为 355 nm 皮秒激光作为辐照源, 将光束经振镜聚焦于样品表面, 空气环境下, 对样品进行垂直于光束方向的 XY 平面内的扫描。扫描路径为图 3(a)

所示若干条平行线段, 相邻线段间的间隔为 L 。根据所需划线方向单元间距 H 与激光脉冲频率 f , 调节激光线扫描速率 v_1 , 完成一条线扫描后, 激光关光, 以 v_2 的速率空跳到另一条线起点后激光开光, 开始新的线扫描, 以此方法依次划线覆盖需要制备微结构的所有区域, 如图 3(c) 所示, 文中将该扫描方式称之为“线扫描”。通过线扫描快速制备周期性点阵式表面微结构的关键之处在于两点: 1) 根据所需微结构单元 (为表述简单, 下文统称微坑) 尺寸和材料刻蚀阈值确定并优化激光参数; 2) 结合激光参数, 根据垂直于划线方向的微坑间距 L 及面积大小设置激光扫描路径参数。

3 结果及分析

设置激光脉冲频率为 200 kHz, 调节平均功率从 0.02 W 增加到 1.00 W, 以单脉冲作用于硫系玻璃表面。图 4 为不同激光平均功率作用下硫系玻璃表面刻蚀微坑的激光共聚焦显微形貌图, 由图可见随着激光平均功率的增加, 微坑径向尺寸和深度都随之增加, 体现出激光工艺参数对微刻蚀坑形貌具有很好的可控性。图 5 是不同激光功率下烧蚀微坑的 AFM 图, 可以看出微坑成形清晰, 边缘明显, 没有裂纹等损伤现象。

玻璃态 As_2Se_3 的禁带宽度约为 1.7 eV^[21], 实验所

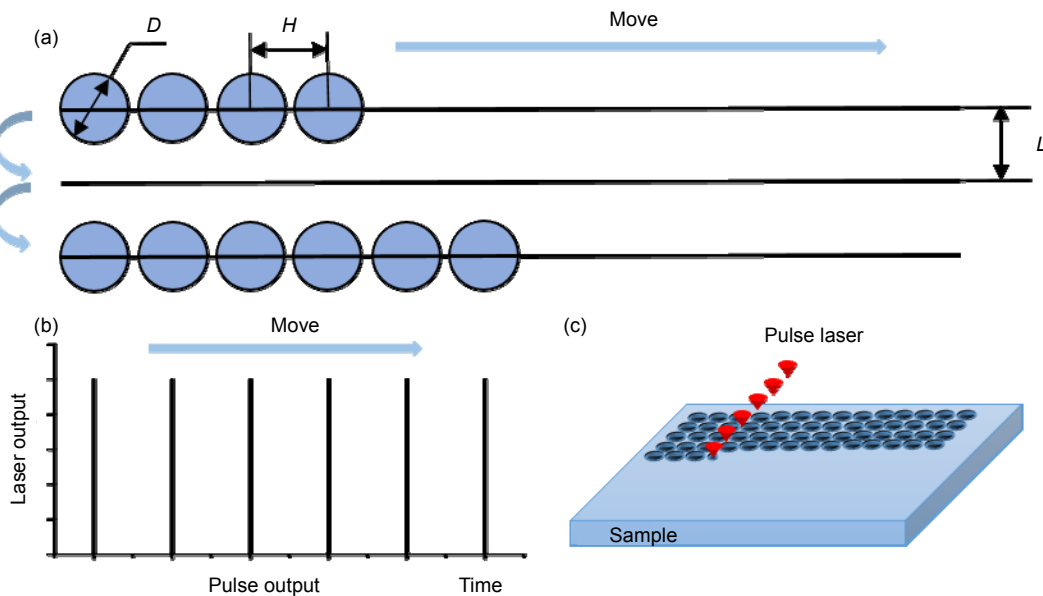


图 3 表面微结构制备方法示意图. (a) 激光扫描路径. (b) 脉冲输出方式. (c) 三维示意图.

Fig. 3 Schematic of the preparation of surface microstructures. (a) Path of laser scanning. (b) Mode of pulse output. (c) Three-dimensional schematic of the experimental process.

用波长为 355 nm 的皮秒紫外激光光子能量为 3.5 eV, 大于玻璃态 As_2Se_3 的禁带宽度。当紫外皮秒激光作用于材料时, 产生很大的本征吸收使得电子迅速升温,

材料表面原子高度电离, 形成大量导电电子产生库伦爆炸而形成材料去除。实验所用激光脉宽约为 10 ps, 库伦爆炸仅用于破坏材料, 不会导致晶格震荡和温度

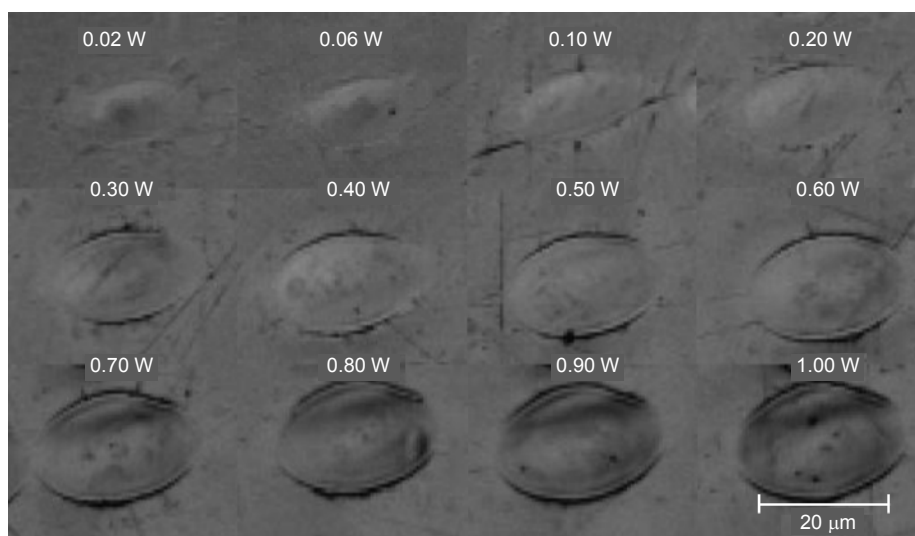


图 4 不同平均功率下单脉冲烧蚀微坑形貌.

Fig. 4 Ablation morphology of crater with single pulse under different average powers.

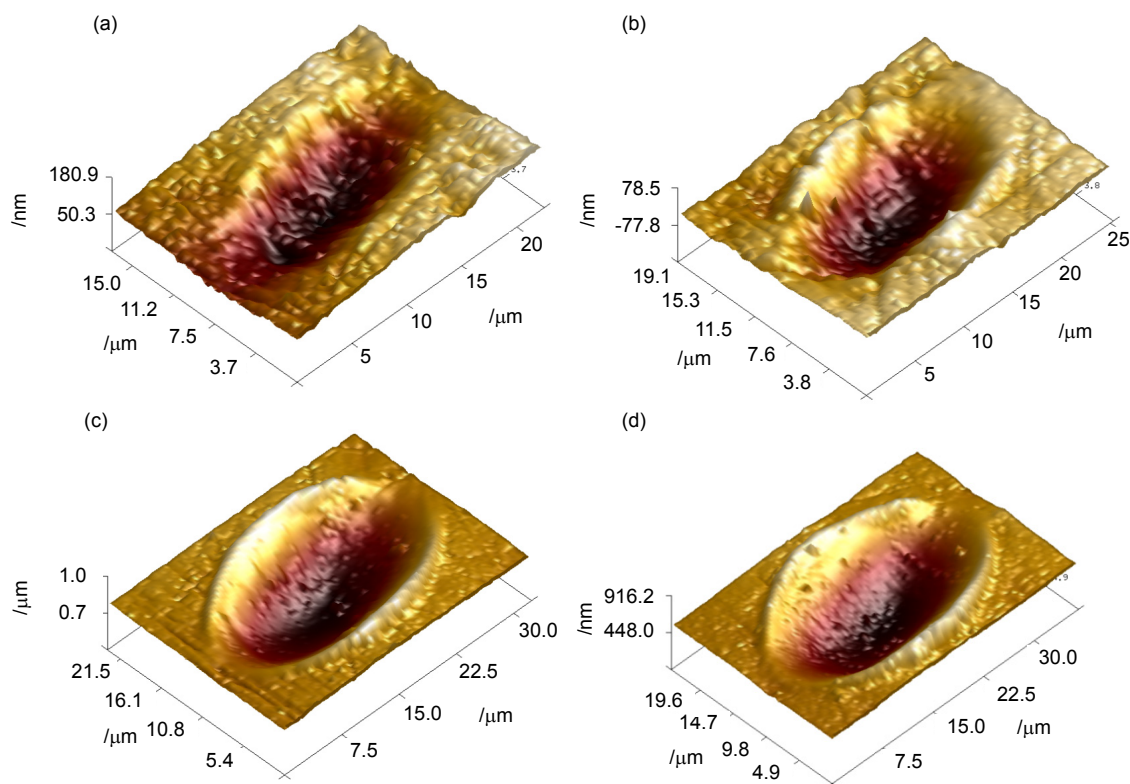


图 5 不同平均功率下单脉冲烧蚀微坑三维形貌. (a) $P=0.02$ W. (b) $P=0.10$ W. (c) $P=0.50$ W. (d) $P=0.90$ W.

Fig. 5 Ablation of three-dimensional morphology of crater with single pulse with different average power. (a) $P=0.02$ W. (b) $P=0.10$ W. (c) $P=0.50$ W. (d) $P=0.90$ W.

上升,但由于 As_2Se_3 玻璃导热性不佳,当激光能量提高较大时,也会产生明显的热效应积累。图 4 中,当激光平均功率超过 0.30 W 后,微坑边缘出现凸起,功率越大,凸起高度越大;超过 0.70 W 时,边缘除了凸起之外还会延伸更远区域,形成激光热作用常见的熔凝“翻边”现象。激光能量越高,材料的熔凝特征越明显。明显的边缘凸起或翻边会对入射光产生散射和严重的吸收效应,这些需要通过辐照工艺的调控加以避免。

椭圆形的微坑起因于椭圆形的光束形状,选取椭圆短轴来计算材料的刻蚀阈值。图 6(a)为实验所测微坑直径与激光功率的关系,由式(5)可知微坑直径的平方与激光功率的对数呈线性关系,与图 6(b)所示一致。经最小二乘法拟合(拟合关系为 $y=77.21x-202.44$),可得拟合直线与 X 轴截距 $x_0=2.62$,相应刻蚀功率阈值 $P_{th}=e^{x_0}=13.8 \text{ mW}$ 。因此在激光波长为 355 nm,脉冲宽度为 10 ps,脉冲重复率为 200 kHz 条件下,硫系玻璃单脉冲刻蚀的激光能量密度阈值:

$$F_{th} = \frac{P_{th}}{f\pi\omega_0^2} = 0.06 \text{ (J/cm}^2\text{)}. \quad (7)$$

根据刻蚀阈值调节激光功率可有效调控微坑尺寸。

在多脉冲模式下的线扫描过程中,沿线扫描方向上的相离率 U_{r1} 和垂直线扫描方向上的相离率 U_{r2} 亦是大面积微结构成型的直接影响因素。图 7(a)和图 7(b)分别显示了不同扫描速率 v_1 下相离率 U_{r1} 的变化和对微坑阵列成型的影响,所用激光平均功率 $P=0.10 \text{ W}$,脉

冲频率 $f=200 \text{ kHz}$ 。由图 7(b)可以看出,确定好激光刻蚀功率 P 和脉冲频率 f ,相离率 U_{r1} 大小随扫描速率 v_1 的提高而线性增加。配合优化功率和频率条件下的紫外皮秒“冷刻蚀”辐照效应,设置匀速线扫描速率,可以精确地控制相离率 U_{r1} ,达到调控微坑成型尺寸及沿线扫描方向间距的目的。图 7(c)和图 7(d)分别显示了同样激光功率和频率条件下,相离率 U_{r2} 相应不同线扫描跳转间距 L 的变化和对微坑阵列的成型影响。可以看出相离率 U_{r2} 随着跳转间距 L 呈线性增加(图 7(d)),图 7(c)所示微坑阵列显微形貌测试结果与此相应,通过对跳转间距 L 的控制,可有效控制微坑阵列行间相离率 U_{r2} 由负值(重叠)至正值(相离)间的转化。

当入射光波长大于 $11 \mu\text{m}$ 时, As_2Se_3 玻璃的透过率会明显降低,而该类玻璃的应用波段恰好在 $10.0 \mu\text{m} \sim 12.0 \mu\text{m}$ 的范围。根据材料表面亚波长结构(sub-wave length structure, SWS)可有效提高入射光透过率的基本机制^[11],为了提高 As_2Se_3 玻璃 $11.0 \mu\text{m} \sim 12.0 \mu\text{m}$ 波段光透过率,按前述分析,并根据所获得的刻蚀阈值,设定激光平均功率 $P=100 \text{ mW}$,脉冲频率 $f=200 \text{ kHz}$,线扫描速率 $v_1=3400 \text{ mm/s}$,跳转距离 $L=11.0 \mu\text{m}$,在硫系玻璃表面采用线扫描方式直接获得如图 8 所示具有良好周期性的微坑阵列结构。每个微坑单元的短轴直径 D_1 为 $11.0 \mu\text{m}$,微坑间相离率 U_{r1} 、 U_{r2} 均为 0,制备 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的面积总计用时 3.65 s。结构中微坑间距整齐,尺寸均匀,边缘没有凸起和翻边,非常有利于对入射光散射等不良效应的抑制。

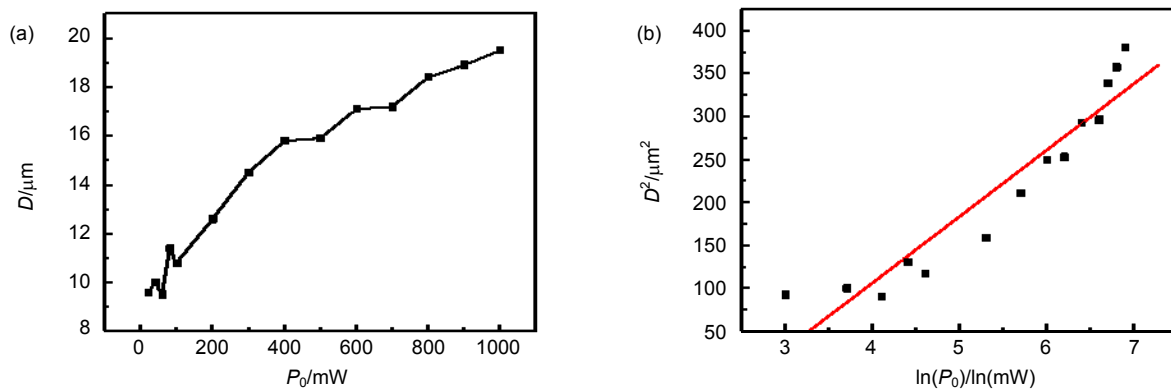


图 6 (a) 微坑直径与平均功率关系. (b) 微坑直径平方与平均功率对数关系.

Fig. 6 (a) The relationship between ablation point diameter and average power. (b) The relationship between ablation point diameter and average power.

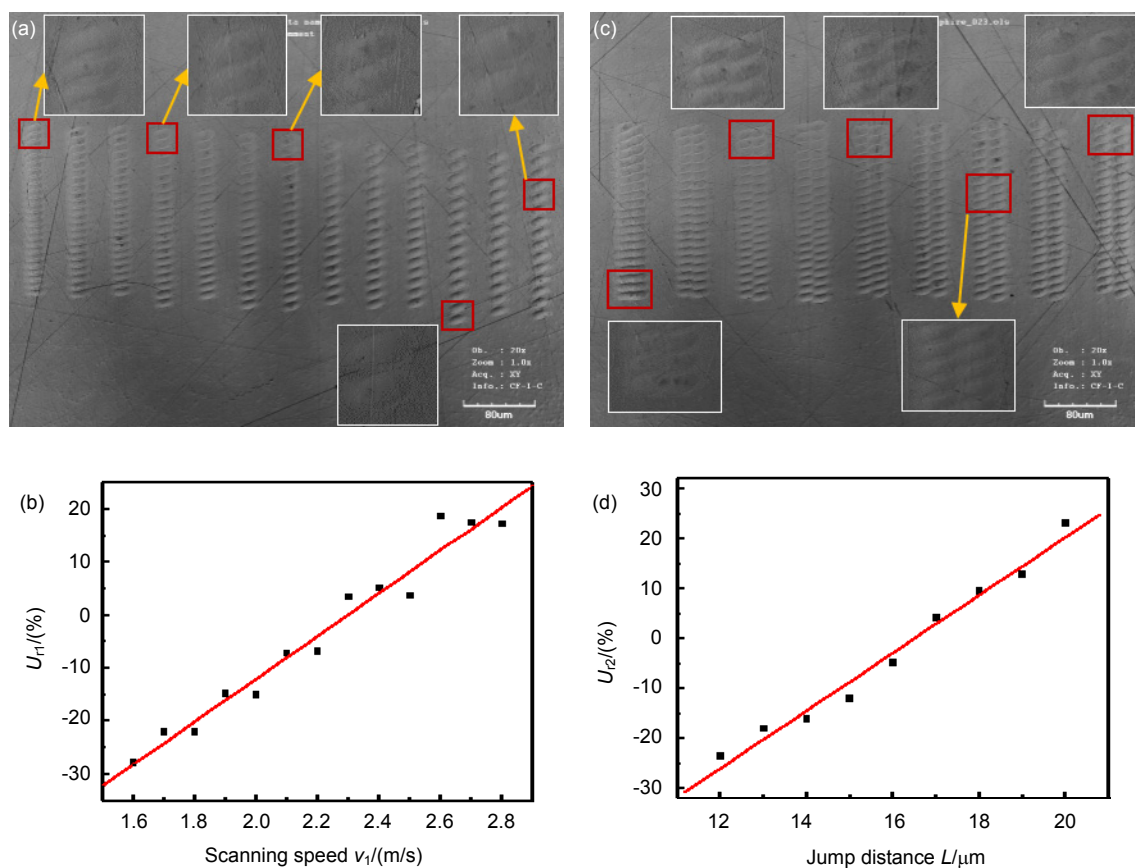


图 7 (a) 不同相离率 U_1 微坑形貌. (b) 相离率 U_1 与扫描速度 v_1 关系. (c) 不同相离率 U_2 微坑形貌. (d) 相离率 U_2 与跳转距 L 离关系.

Fig. 7 (a) Ablation morphology of crater with different U_1 . (b) The relationship between U_1 and scanning speed v_1 . (c) Ablation morphology of crater with different U_2 . (d) The relationship between U_2 and jump distance L .

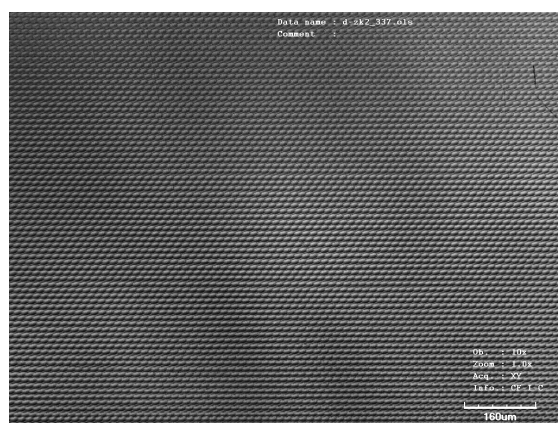


图 8 大面积表面微结构形貌.

Fig. 8 The morphology of large area surface microstructure.

根据较多亚波长减反微结构的研究^[22-24], 当入射波长大于微结构单元尺寸时, 会有良好的减反增透效

果。图 8 所示样品微结构短轴直径为 11 μm , 推测当入射波长大于 11 μm 时, 该样品将会有一定的减反增

透效果,使得样品在整个远红外大气窗口($8\ \mu\text{m}\sim 12\ \mu\text{m}$)具有良好的透过性。使用 FTIR 对图 8 所示单面刻蚀 As_2Se_3 玻璃试样和刻蚀前 As_2Se_3 玻璃原样的光透过性进行检测,样件厚度都为 $3\ \text{mm}$,测试结果如图 9 所示。可见,在 As_2Se_3 玻璃本征透过率较高的几个波段(如 $11.0\ \mu\text{m}\sim 12.4\ \mu\text{m}$ 、 $13.0\ \mu\text{m}\sim 14.2\ \mu\text{m}$),刻蚀试样的透过率均有明显提高。当入射光波长大于 $6.7\ \mu\text{m}$ 时,刻蚀试样的光透过率相对于原样开始略有增大,至 $11.0\ \mu\text{m}$ 时,增大幅度明显提高;在 $11.0\ \mu\text{m}\sim 12.4\ \mu\text{m}$ 的波长范围内,刻蚀试样光透过率相对于原样平均增大约 10.0% ,刻蚀试样在 $12.0\ \mu\text{m}$ 处光透过率由刻蚀前的 44.2% 增大到 59.4% ;波长范围在 $13.0\ \mu\text{m}\sim 14.2\ \mu\text{m}$ 时,刻蚀试样光透过率相对于原样平均增大约

5.2% 。由于硫系玻璃折射率较大,根据菲涅尔公式,使得入射光在光滑硫系玻璃表面会因空气与玻璃二者间较大的折射率差异而导致较大的反射;而当玻璃表面制备有尺寸小于入射光波长的微结构时,可等效于沿深度方向折射率连续变化的薄膜,有效减小因界面折射率急剧变化造成的反射,提高玻璃对相应波段光透过率的增大。而对于 As_2Se_3 玻璃本征透过率较低的波段(如 $12.4\ \mu\text{m}\sim 13.0\ \mu\text{m}$ 、 $14.2\ \mu\text{m}\sim 16.6\ \mu\text{m}$),刻蚀试样的透过率则会进一步降低,这是由材料对该波段光的吸收度增大所致。

激光的高能量作用于 As_2Se_3 玻璃时,通常材料会在高温作用下发生组分分解,且分解产物易于氧化形成新的化合物,这也是激光作用于该材料常见的一种

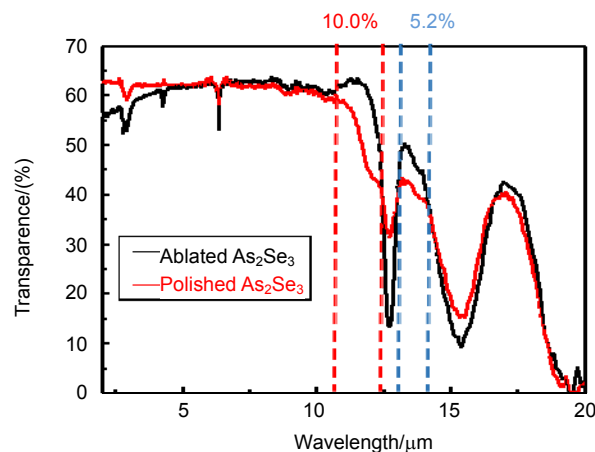


图 9 As_2Se_3 玻璃刻蚀微结构前后红外光透过率。

Fig. 9 Infrared radiation transmittance of the As_2Se_3 glass before and after ablating microstructure on single surface.

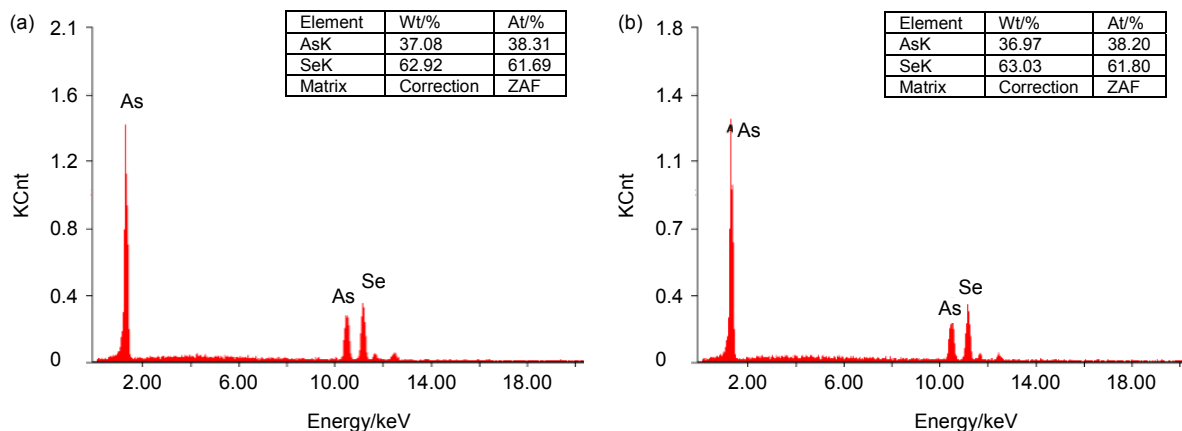


图 10 As_2Se_3 玻璃原样与刻蚀样品能谱图。(a) 玻璃原样。(b) 刻蚀样品。

Fig. 10 EDS of polished and ablated on As_2Se_3 glass. (a) Polished glass. (b) Ablated glass.



图 11 As_2Se_3 玻璃未制备与制备微结构区域的表面静态接触角. (a) 未刻蚀区域. (b) 刻蚀区域.

Fig. 11 Static contact angles of non-prepared and prepared microstructure zones on As_2Se_3 glass. (a) Non-prepared zones. (b) Prepared zones.

损伤现象^[25]。使用 EDS 对图 8 所示刻蚀样品和玻璃原样做能谱对比分析, 结果如图 10 所示。可见, 在忽略测试误差的情况下, 刻蚀样品和玻璃原样元素成分比例没有变化, 基本保持 $\text{As}:\text{Se}=2:3$, 激光辐照后亦未出现氧元素。这得益于在研究中使用了紫外皮秒激光, 且所用平均功率为 0.02 W。由前面分析可知, 该激光参数下对材料去除以“冷刻蚀”为主, 材料表面不会出现大量熔融态, 因此不会产生使玻璃材料成分变化而改变材料本征的物理性质。

材料表面进行大面积的微结构制备, 往往会改变材料的浸润性。通过对图 11 所示 As_2Se_3 玻璃样品刻蚀区和未刻蚀区表面静态接触角的对比测试分析, 发现本研究方法并没有改变玻璃原有的表面浸润性: 未刻蚀区的静态接触角约为 71° , 为弱亲水性功能表面; 刻蚀区的静态接触角约为 84° , 仍为弱亲水性功能表面。一般情况下, 激光扫描刻蚀后, 玻璃表面粗糙度的增加会引起接触角有所增加, 但本研究方法所制备的是周期性点状微坑阵列, 该类结构会导致测试液体接触面变成由空气和玻璃固体组成的两相异质表面, 这样的情况更适合用于计算接触角大小的 Cassie 模型^[26]。根据 Cassie 模式, 由于所制备微坑深度较小, 且坑面光滑, 使得固液接触面积与粗糙表面投影面积的比值变化较小, 故没有导致静态接触角的大改变, 保持了原有硫系玻璃的浸润特性。

4 结 论

采用紫外皮秒激光, 使用高速振镜以快速线扫描的形式在 As_2Se_3 玻璃表面成功制备了大面积周期性点

阵式表面微结构, 有效提高了材料的红外透过性能, 入射光波长范围为 $11.0\ \mu\text{m}\sim 12.4\ \mu\text{m}$ 时, 平均增大约 10.0%; 波长范围为 $13.0\ \mu\text{m}\sim 14.2\ \mu\text{m}$ 时, 平均增大约 5.2%。所制备微结构中的单个微坑尺寸可通过改变激光参数控制, 微坑间距可通过改变线扫描速率及路径控制, 整个制备过程均在空气开放环境下进行, 成本低, 效率高, 工艺可控性强, 制备 $8\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ 的表面微结构, 仅用时 3.65 s。借助 CLSM、AFM、EDS、FTIR、接触角测量仪等测试分析设备, 结果表明, 所使用紫外皮秒对硫系玻璃的去除以“冷去除”为主, 不会有明显的热效应, 得到微结构的硫系玻璃表面元素组成并未发生改变; 但激光能量较高时, 会存在一定的热效应, 使得刻蚀点出现熔融态, 在微坑边缘出现凸起或翻边。激光扫描刻蚀制备的点阵微结构并没有改变硫系玻璃表面原有的浸润性, 刻蚀样品依然保持了原有的弱亲水性。

基金项目

国家自然科学基金资助项目 (51575013, 51275011)。

参考文献

- 1 Dai Shixun, Chen Huiguang, Li Maozhong, et al. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, **41**(4): 847–852.
戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2012, **41**(4): 847–852.
- 2 Goubet E, Katz J, Porikli F. Pedestrian tracking using thermal infrared imaging[J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, **6206**: 62062C.
- 3 Fu Xiuhua, Jiang Hongyan, Zhang Jing, et al. Preparation of

- short and medium wave infrared anti-reflective coating based on chalcogenide glass[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, **44**(9): 903002.
付秀华, 姜洪妍, 张静, 等. 基于硫系玻璃的短中波红外减反膜研制[J]. *中国激光*, 2017, **44**(9): 903002.
- 4 Bernhard C G, Miller W H. A corneal nipple pattern in insect compound eyes[J]. *Acta Physiologica Scandinavica*, 1962, **56**(3-4): 385-386.
 - 5 Raguin D H, Morris G M. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region[J]. *Applied Optics*, 1993, **32**(7): 1154-1167.
 - 6 Denatale J F, Hood P J, Flintoff J F, et al. Fabrication and characterization of diamond moth eye antireflective surfaces on Ge[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, **71**(3): 1388-1393.
 - 7 Southwell W H. Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1991, **8**(3): 549-553.
 - 8 Wilson S J, Hutley M C. The optical properties of 'moth eye' antireflection surfaces[J]. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 1982, **29**(7): 993-1009.
 - 9 MacLeod B D, Hobbs D S, Sabatino E. Moldable AR microstructures for improved laser transmission and damage resistance in CIRCM fiber optic beam delivery systems[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, **8016**: 80160Q.
 - 10 Hobbs D S, MacLeod B D, Riccobono J R. Update on the development of high performance anti-reflecting surface relief microstructures[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, **6545**: 65450Y.
 - 11 Hobbs D S, MacLeod B D. Design, fabrication, and measured performance of anti-reflecting surface textures in infrared transmitting materials[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, **5786**: 349-364.
 - 12 Feng Xianfei, Deng Jun, Liu Ming, et al. Microlens array for shortwave infrared detectors[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(6): 633-637.
冯献飞, 邓军, 刘明, 等. 用于短波红外探测器的微透镜阵列制作[J]. *光电工程*, 2017, **44**(6): 633-637.
 - 13 Miao Xiangyang. Study of treatment and application of solar glass[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2009.
苗向阳. 太阳能玻璃的加工及应用技术研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2009.
 - 14 Abbott M, Cotter J. Optical and electrical properties of laser texturing for high-efficiency solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2006, **14**(3): 225-235.
 - 15 Wang Quanji, Zhou Weidong. Direct fabrication of cone array microstructure on monocrystalline silicon surface by femtosecond laser texturing[J]. *Optical Materials*, 2017, **72**: 508-512.
 - 16 He Chao. Study on laser texturization on the surface of solar glass[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2012.
何超. 光伏玻璃表面激光织构化技术研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
 - 17 Ji Lingfei, Lv Xiaozhan, Wu Yan, et al. High performance light trapping structures for Si-based photoelectronics fabricated by hybrid picosecond laser irradiation and chemical corrosion[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, **9351**: 93511R.
 - 18 Ji Lingfei, Lv Xiaozhan, Wu Yan, et al. Hydrophobic light-trapping structures fabricated on silicon surfaces by picosecond laser texturing and chemical etching[J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2015, **5**(1): 053094.
 - 19 Lv Xiaozhan, Ji Lingfei, Wu Yan, et al. Fabrication of high performance anti-reflection silicon surface by picosecond laser scanning irradiation with chemical corrosion[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, **42**(4): 0403006.
吕晓占, 季凌飞, 吴燕, 等. 皮秒激光-化学复合法制备高效减反射晶硅表面微结构研究[J]. *中国激光*, 2015, **42**(4): 0403006.
 - 20 Liu J M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes[J]. *Optics Letters*, 1982, **7**(5): 196-198.
 - 21 Li Jun, Drabold D A. First-principles molecular-dynamics study of glassy As₂Se₃[J]. *Physical Review B*, 2000, **61**(18): 11998-12004.
 - 22 Dong Tingting. Research on optical mechanism of bionic moth-eye antireflection microstructure[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2016.
董亭亭. 仿生蛾眼抗反射微结构光学机理研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2016.
 - 23 Li Linhan. Preparation and protection of ZnS surface sub-wavelength structure for infrared window[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
李林翰. 红外窗口用硫化锌表面亚波长结构的制备与保护[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
 - 24 Chen Pengjie. Study on broadband antireflective subwavelength structures process[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013.
陈鹏杰. 亚波长结构宽波段抗反射工艺的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
 - 25 You Chenyang, Dai Shixun, Zhang Peiqing, et al. Mid-infrared femtosecond laser-induced damages in As₂S₃ and As₂Se₃ chalcogenide glasses[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 6497.
 - 26 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, **40**: 546-551.