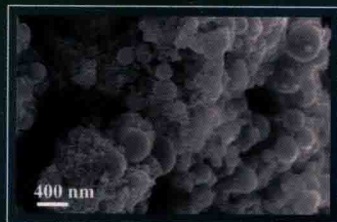


飞秒激光固体材料 表面微纳结构制备及其功能特性

Modification of Solid Surface Function by
Femtosecond Laser Micro and Nanostructuring

陶海岩 宋晓伟 林景全 薛磊 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

飞秒激光固体材料表面 微纳结构制备及其功能特性

陶海岩 宋晓伟 林景全 薛磊 著

国防工业出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本书介绍了微纳结构表面的应用背景和发展趋势以及著者近年来在飞秒激光功能微纳结构制备领域取得的一些研究成果,其中包括飞秒激光在金属及硅表面微纳结构的制备,微纳结构表面光学及润湿功能方面的研究,特别对飞秒激光等离子细丝曲面微纳制备技术进行了阐述,并进一步介绍这些制备技术的应用领域及未来前景。

本书可供从事与光学学科相关专业的师生以及科研人员学习和参考,也可作为光电信息科学与工程专业、应用物理专业、电子科学与技术专业及机械专业本科生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

飞秒激光固体材料表面微纳结构制备及其功能特性 / 陶海岩等著.

—北京:国防工业出版社,2016.12

ISBN 978-7-118-11216-0

I. ①飞… II. ①陶… III. ①纳米技术—应用—金属表面处理—研究 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 325410 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

※

开本 880×1230 1/32 印张 3 $\frac{3}{4}$ 字数 118 千字

2016 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1200 册 定价 69.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010) 88540777

发行邮购:(010) 88540776

发行传真:(010) 88540755

发行业务:(010) 88540717

前 言

在自然界生物表面各种功能性微纳结构的启示下,人们通过应用飞秒激光在金属、半导体等表面制备出各种形貌类型的微纳结构,达到改善材料表面性能的目的。固体表面新功能的实现及其技术的发展可以有效地为人类的生产和生活服务。例如,可以对这些功能微纳结构进行材料表面的光学、润湿等性能的调控。固体表面功能性微纳结构的制备技术对实现高效太阳能的利用、金属表面润滑的改善及防腐自清洁、吸波材料等诸多领域的应用有着深远的意义。

本书着重对飞秒激光在金属、半导体表面微纳结构的制备及其特性进行系统阐述,主要包括:飞秒激光诱导金属表面亚波长周期性波纹结构;飞秒激光硅表面微纳结构的制备及其光学特性;飞秒激光金属表面着色技术;黑金属的制备与宽谱高光吸收机理的数值模拟;飞秒激光诱导金属、半导体微纳结构的润湿特性及其多功能集成;曲面样品表面功能微纳结构的飞秒激光制备技术等。具体安排如下:

第1章绪论。介绍自然界中功能微纳结构的特点和奇特功能,简述微纳结构在绿色技术发展中的作用和地位,综述激光制备固体表面微结构和功能特性的研究进展。

第2章飞秒激光诱导金属表面亚波长周期性波纹结构。给出利用工作频率为10Hz飞秒激光在金属铝表面激光诱导周期波纹结构(LIPSS)的实验工作结果,进一步,结合数值模拟针对波纹结构形成机理、周期变小、纳米结构形成、周期波纹结构消失等实验现象和问题展开分析与讨论。

第3章飞秒激光硅表面微纳结构的制备及其光学特性。使用重复频率为10Hz飞秒激光和1kHz飞秒激光分别进行硅表面微纳结构的定点制备与扫描大面积制备的讨论。结合实验数据对微结构形成机理

和光吸收机制进行分析与解释,以及在大气环境下新型黑硅的制备和研究。

第4章飞秒激光金属表面着色技术。主要描述使用1kHz飞秒激光在金属表面开展激光着色,同时进行大面积NC-LIPSS制备的研究。

第5章黑金属的制备与宽谱高光吸收机理的数值模拟。针对应用更加广泛的黑金属展开多种典型结构黑金属的制备研究。通过对反射率和微观形貌的描述分析了光吸收机理。为更好地解释黑金属光吸收机制,利用FDTD Solutions数值仿真软件对黑金属典型纳米结构进行建模模拟,对超宽光谱吸收进行深入讨论。

第6章为飞秒激光诱导金属、半导体微纳结构的润湿特性及其多功能集成。为进一步拓展黑金属的应用,开展具有微米光栅沟槽和微柱典型结构的黑金属表面润湿特性的研究,讨论多种功能集合的应用意义并开展多功能微纳结构增强太阳能热电发电效率的研究。

第7章曲面样品表面功能微纳结构的飞秒激光制备技术。为解决曲面样品上激光加工的难题,重点展开飞秒激光等离子细丝在非平面金属表面微纳功能结构的制备研究,并研究实验参数对表面微观形貌的影响,通过实验数据提出微结构形成机理解释模型,再通过数值模拟对实验现象进行解释和讨论。

该书的读者对象主要为物理、材料、机械、电子等领域的研究人员和技术人员,同时也可作为相关专业高年级本科生、研究生以及大专院校教师的授课教材。

目 录

第 1 章	绪论	1
1.1	引言	1
1.2	自然界中微纳结构引起的奇特功能	1
1.2.1	微纳结构导致的生物体表面颜色改变	1
1.2.2	微纳结构的润湿特性	2
1.2.3	多尺寸复合结构引起的多功能特性集成	3
1.3	表面功能微纳结构在“绿色技术”中的应用	4
1.3.1	能源高效率利用和产品寿命延长	4
1.3.2	环保生产和产品的开发	4
1.3.3	芯片实验室	4
1.3.4	太阳能的利用和开发	5
1.4	脉冲激光制备功能表面的研究进展	5
1.4.1	脉冲激光诱导固体表面亚波长波纹结构	6
1.4.2	飞秒激光调控固体表面光学性能	7
1.4.3	脉冲激光调控固体材料表面润湿性能	8
1.4.4	固体材料表面多功能的集成	9
1.5	曲面激光微结构制备的概况	10
第 2 章	飞秒激光诱导金属表面亚波长周期性波纹结构	12
2.1	引言	12
2.2	实验装置和实验方法	12
2.3	实验结果与初步分析	14
2.4	亚波长形成机理分析与数值计算	17
2.5	飞秒激光作用下金属表面超快热力学过程的研究	20

2.5.1	超快热力学过程物理模型的建立	20
2.5.2	数值差分方法	22
2.5.3	数值模拟结果与讨论	24
2.6	本章小结	26
第 3 章	飞秒激光硅表面微纳结构的制备及其光学特性	28
3.1	引言	28
3.2	SF ₆ 气体环境中黑硅的制备研究	28
3.2.1	实验过程与制备方法	28
3.2.2	实验结果与讨论	30
3.3	飞秒激光直接在大气环境下制备新型黑硅的实验研究	41
3.3.1	实验方法与表征方法	41
3.3.2	实验结果与讨论	41
3.4	本章小结	43
第 4 章	飞秒激光金属表面着色技术	44
4.1	引言	44
4.2	实验装置与方法	44
4.3	金属铝表面激光着色及其成色机理	45
4.4	大面积 NC-LIPSS 的飞秒激光制备技术及其光学特性研究	50
4.5	本章小结	52
第 5 章	黑金属的制备与宽光谱高吸收机理的数值模拟	53
5.1	引言	53
5.2	飞秒激光制备宽光谱高吸收黑金属的实验研究	53
5.3	黑金属吸波模型的建立与计算方法	60
5.4	亚微米光栅结构陷光特性的研究	61
5.4.1	光栅宽度和间距不变条件下光栅周期对反射率的影响	63
5.4.2	光栅宽度、深度不变条件下光栅间距对反射率的影响	64
5.4.3	光栅间距、深度不变条件下光栅宽度对	

反射率的影响	64
5.4.4 微腔效应在光吸收中的作用	66
5.5 其他亚微米结构陷光特性的研究	68
5.6 纳米颗粒在宽谱陷光中作用的研究	72
5.6.1 模型介绍与模拟方法	72
5.6.2 模拟结果与讨论	73
5.7 本章小结	76
第 6 章 飞秒激光诱导金属、半导体微纳结构的润湿特性 及其多功能集成	77
6.1 引言	77
6.2 飞秒激光制备金属、硅表面“输水”功能结构	78
6.2.1 实验测量方法	78
6.2.2 实验结果与讨论	78
6.3 飞秒激光制备金属表面超疏水功能结构的研究	83
6.3.1 实验装置与表征方法	83
6.3.2 实验结果与讨论	83
6.4 双特性支持下的多功能表面的获得	86
6.5 多功能微纳结构在太阳能热电发电的应用研究	86
6.5.1 实验装置与测量方法	86
6.5.2 实验结果与讨论	88
6.6 本章小结	90
第 7 章 曲面样品表面功能微纳结构的飞秒激光制备技术	92
7.1 引言	92
7.2 实验装置及实验方法	93
7.3 实验结果与讨论	93
7.3.1 多功能典型微纳结构从平面到非平表面的拓展	93
7.3.2 丝不同位置对金属表面微结构的影响	95
7.3.3 细丝不同入射角度对金属表面微结构的影响	96
7.3.4 激光不同偏振方向和偏振态对金属表面 微纳结构的影响	96

7.4 飞秒激光制备柱形微结构形成机理分析与数值模拟	97
7.4.1 柱状微结构形成机理分析	97
7.4.2 选择性激光烧蚀的数值模型建立	99
7.4.3 数值计算结果与讨论	100
7.5 本章小结	102
参考文献	103

第 1 章 绪 论

1.1 引言

人类所面临的环境问题主要表现为环境污染、生态恶化和资源枯竭。环境问题已成为制约经济发展和人们生活质量提高的首要因素。为解决这些问题,科学家和工程师们从多个方面进行着不懈努力,如提高能源利用率、绿色生产和环保产品的开发及新能源的开发与应用等。“绿色技术”的研发成为当今世界各国亟待解决的重要问题。而新材料和材料特性改造在其中扮演着重要角色,现已经成为一种有效且可实现的新途径。

长久以来,对自然界中由微纳结构所带来的独特功能生物表面的研究为研制新型功能材料提供了重要基础。典型结构提供的多功能表面指引了微结构制备技术的发展方向——通过表面微结构制备和优化改变或改善固有材料表面的功能特性,甚至实现多功能的集成。本书针对这些主要应用中目前存在的一些物理问题进行介绍和讨论。

1.2 自然界中微纳结构引起的奇特功能

1.2.1 微纳结构导致的生物体表面颜色改变

如图 1.1 所示,自然界中珍珠母的彩虹色、猫眼石的闪光多彩、许多昆虫显现出的金属光泽和闪光颜色及孔雀羽毛鲜艳的颜色都是由结构色引起的,而不是色素分子所导致。在猫眼石的内部球状二氧化硅粒子嵌于硅基矩阵中,这种硅基矩阵呈现出不同反射率的周期性分布,并且这种周期结构具有光子能带结构。猫眼石表面能

够形成的彩虹色也正是由于其内部不同能隙位置反射光的颜色不相同而造成的。

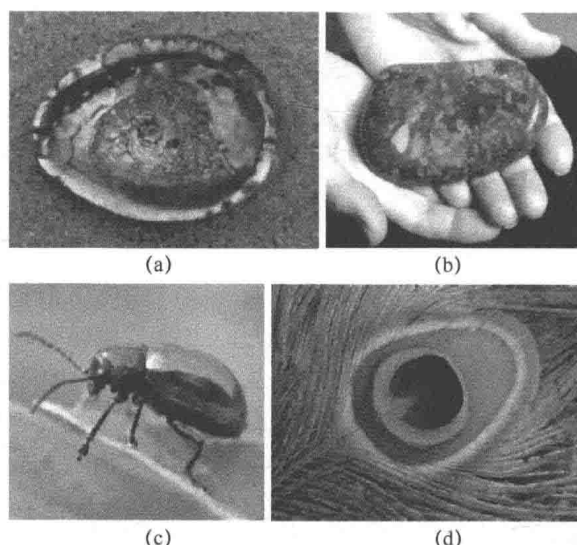


图 1.1 自然界中的结构色

(a) 珍珠母；(b) 猫眼石；(c) 甲虫；(d) 孔雀羽毛。^[1]

1.2.2 微纳结构的润湿特性

1997 年，生物学家 Barthlott 和 Neinhuis^[2,3]对荷叶表面的自清洁效应进行了研究。对荷叶表面的微观形貌进行观察发现：粗糙的荷叶表面呈现出大量的、均匀分布的微米乳突状微观结构，而且这些荷叶的自身也存在着具有疏水性的蜡状物质，两者的同时存在使得这种自清洁特性更好地在荷叶表面呈现。Feng 等人^[4]在荷叶自清洁的研究中发现，荷叶表面的微米乳突状结构上还存在着大量的纳米尺寸结构，如图 1.2 所示。图 1.2 (a) 为扫描电子显微镜 (SEM) 下荷叶表面，从图中可以看出，荷叶表面存在着大量的微米级的乳突结构，图 1.2 (b) 为 SEM 下高倍放大的单个乳突结构，从图中清晰可见大量的纳米级絮状结构覆盖于单个乳突上。这种微米以及纳米相复合的微观结构使得荷叶与附着在其上的水滴之间的接触角度达到 160° 左右。

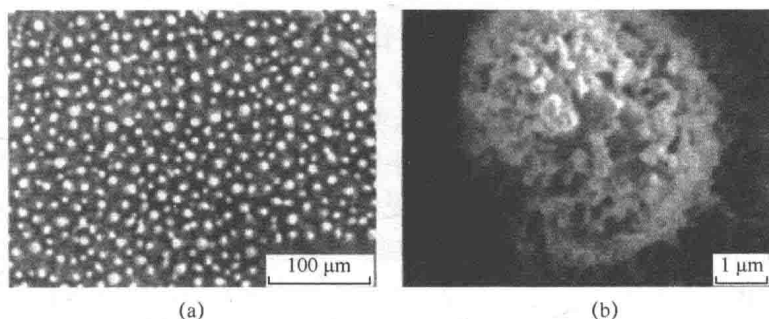


图 1.2 荷叶表面及单个乳突结构

(a) SEM 下荷叶表面；(b) SEM 下高倍放大的单个乳突结构^[3]。

水滴的滚动角也将会因此而变小，更易于在荷叶表面滚动。并且，由于这些乳突结构的存在，使得荷叶与其表面污染物粒子的接触面积减小，使水滴在滚落的过程中轻易地将荷叶表面的污染物粒子带离。因此，荷叶即使在污浊的环境下仍可以做到“出淤泥而不染”。此外，蜻蜓、蝉、水鸟等生物体的翅膀也都由于存在微纳周期结构而具有疏水特性或自清洁效应。

1.2.3 多尺寸复合结构引起的多功能特性集成

在亿万年自然进化之后，很多动植物都已经演变出几乎完美的微结构并带来的奇特功能^[5]。从纳米到微米甚至到更大尺寸的多尺寸微结构是生物材料的主要特点，而正因为这些特点才使其获得了结构和功能的完整性。在过去的数十年对众多自然界中材料的研究发现，生物固有的多尺寸结构不仅带来了单一的功能特性，而且能提供多个功能的集成。下面总结自然界中一些提供多功能表面的生物及其所来的功能集成，如表 1.1 所列。

表 1.1 具有多功能的典型生物材料及其功能

生物材料	功能	参考文献
蝴蝶翅膀	超疏水，方向性黏附，结构色，自清洁，化学感知，荧光发射	[6, 7, 8, 9, 10]
蝉翼	光学减反，自清洁	[11]
壁虎脚	可撤销黏附，超疏水，自清洁	[12]
荷叶	超疏水，低黏附，自清洁	[13]

1.3 表面功能微纳结构在“绿色技术”中的应用

“绿色技术”简单地说是指人们能充分节约地利用自然资源，而且在生产和使用时对环境危害极小的一种技术。“绿色技术”在环境保护上的重要贡献使其逐渐成长。受自然界中微纳结构引起的功能特性的启示，以制备微结构增加或改善材料表面功能的方法对“绿色技术”的发展有着重要的作用。具有代表性的技术种类包括能源高效利用和环保技术开发、太阳能的利用、芯片实验室技术等方面。下面简要介绍表面功能微纳结构在“绿色技术”中的应用。

1.3.1 能源高效率利用和产品寿命延长

疏水性表面可以提供固体材料表面多种功能特性，如自清洁、材料防腐蚀和老化、无阻尼液体运动等，增加器件或建筑墙体等材料的使用寿命，提高器件发挥功效，而且减少制造器件等产品时所造成的污染。

1.3.2 环保生产和产品的开发

基于物理成色利用表面结构进行反射光谱调制的原理，绿色环保的物理着色不需要使用油漆，相比于油漆等化学颜料涂色及利用化学氧化法改变金属表面颜色有着众多的优点。油漆含有对人体有害的成分，对环境有着相当程度的污染，而且在整个现代工业生产中，油漆的用量非常巨大。另外，附着在一些金属制品表面的油漆，随着时间的推移会发生褪色、脱落等现象，这种现象在高温或潮湿的环境中更容易发生。而物理着色通过固体表面微纳结构的控制实现表面颜色的改变，克服了以上不足，更重要的是绿色环保。目前物理结构色的应用在生活和印刷业技术中已经日益受到重视。

1.3.3 芯片实验室

芯片实验室或称微全分析系统(TAS)是指把生物和化学等领域中所涉及的样品制备、生物与化学反应、分离检测等基本操作单位集成

或基本集成在一块几平方厘米的芯片上，用于完成不同的生物或化学反应过程^[14]。正如计算机芯片可以使计算机微型化一样，芯片实验室可以使易产生污染的化工实验室微型化。芯片实验室因排污极少而被称为一种“绿色”技术。芯片实验室的设计主要涉及两个重要问题：一是尺寸，目前典型尺寸约为若干平方厘米；二是液体样品在芯片中的流动控制。这种液体的控制可以通过微纳结构来完成，特别的尺寸很小的功能结构更有利于集成在芯片中。

1.3.4 太阳能的利用和开发

太阳能作为一种清洁环保的新型绿色能源，与风能、生物能等其他能源相比有着诸多优点，在任何地点均可获得，并且取之不尽、用之不竭，安全无公害。全球最权威的能源类机构已经给出预测，太阳能很可能到 21 世纪中期跃居整个人类能源需求的前列^[15]。目前太阳能发电技术分类众多，其中太阳能光伏发电和太阳能热电发电最具有应用价值。

太阳光的高效获得是太阳能发电技术的核心问题，由自然界中减反、自清洁等功能微纳结构的特性可推断：减反特性可增强太阳能电池对光的吸收效率，而自清洁特性可解决太阳能电池在户外使用环境下使用寿命减少和因表面污染带来的发电效率降低等问题。无疑，以上功能可集成在同一表面上，进一步提高太阳能电池的性能，因此表面微纳结构的制备研究对提高各类太阳能电池的性能有着重要的意义。

1.4 脉冲激光制备功能表面的研究进展

受自然界中微结构引起各种功能的启示，很多科学家和工程师意识到表面结构的改善会使材料表面产生许多新性能。模仿自然界中生物体表面微结构，通过一些现有的方法可以实现微结构的制备，而这些方法目前尚存在着欠缺。随着激光微加工技术的发展，激光制备技术以其使用简单、绿色环保等优点被广泛应用。下面概述激光诱导表面微结构及其功能特性进行的研究。

1.4.1 脉冲激光诱导固体表面亚波长波纹结构

激光诱导周期表面结构 (LIPSS) 已经被广泛研究数十年, 包括各种材料表面和应用各种类型的激光光源, 从连续激光 (CW laser)^[16]、纳秒激光^[17,18]到目前的飞秒激光^[19,20], 覆盖波长从 $0.249\mu\text{m}$ ^[21]到 $10.6\mu\text{m}$ ^[16,22]。在金属、陶瓷、有机聚合物和半导体表面形成了规则的周期结构或者波纹结构^[23-25]。波纹结构的形成有助于光栅和金属氧化物硅晶体管浅结的制备。而且波纹结构也可以应用于微机电系统 (MEMS) 组件表面的粗糙化, 以增强表面黏附和提高微器件的使用寿命。这些都可以有效地降低损耗, 增加产品使用寿命, 从而减少生产制造设备过程中造成的污染。近年来, 利用飞秒激光在金属表面制备这种波纹结构已成为热门的研究课题。

美国罗彻斯特大学 Vorobyev 研究组^[26]利用飞秒激光, 通过改变积累脉冲数和激光能量密度辐照金属 Au 表面, 在获得了周期结构, 发现具有这种周期结构的表面对激光有接近于全部吸收性能。他们利用飞秒激光在金属 Pt 表面也实现了这种类似光栅的波纹周期结构。这种结构具备两个重要特点: 一是周期小于入射激光波长, 并且波纹结构上有纳米絮状、纳米突触等各种随机纳米结构的覆盖, 故将其命名为有纳米结构覆盖的激光诱导的周期性表面结构 (NC-LIPSS)^[27]。通过进一步的实验研究发现, NC-LIPSS 能够有效地改善金属固有高反射率的特性, 显著提高了具有微结构金属表面对光的吸收, 而且激光的入射角度^[28]、偏振态和偏振方向^[29]对金属表面 NC-LIPSS 有着显著的影响。Wang 等人^[30]通过数值模拟计算对飞秒激光在不同金属表面产生 NC-LIPSS 清晰度不同的物理机制进行了分析^[32]。Vorobyev 等人发现 CN-LIPSS 可以大幅度提高灯泡发光效率, 这对提高能源利用有着重要的应用价值^[31]。

近年来, 飞秒激光诱导金属表面波纹周期结构的研究也在国内相继开展起来。郭晓东等人^[32]综述了近期飞秒激光在固体表面 (半导体、金属、电介质等) 诱导纳米结构的研究进展, 并详细介绍了激光与固体材料相互作用所应用的主要物理模型。周明等人^[33]应用飞秒脉冲在厚 $60\mu\text{m}$ 的不锈钢 (65Mn) 表面进行微加工, 在其表面制造了多种微

纳尺寸结构,其中包括纳米尺寸的孔和柱状结构。李普年等人^[34]利用飞秒激光照射金属材料表面,对激光的入射角度与其诱导的 Cu、Au、Ag 表面结构尺寸之间的关系进行研究。倪晓昌等人利用飞秒激光在 Ni、Al、Cu、Ti 和 Si 等表面诱导了 LIPSS,其周期均小于其诱导的飞秒激光波长。李国强等人^[35]利用飞秒激光在大气环境下聚焦扫描镍表面,获得了彩色的镍样品,在 SEM 观察下发现其表面经过激光处理后具有周期为 480~510nm 的类光栅结构。郭凯敏^[36]利用飞秒激光等离子体细丝进行了单点表面微结构制备的研究,实验材料包括硅片、玻璃和铜靶,在其表面发现丰富的微结构,特别在细丝作用 K9 玻璃后,形成亚波长周期波纹结构。

1.4.2 飞秒激光调控固体表面光学性能

Vorobyev 等人^[37]利用飞秒激光以扫描方式在金属 Al 表面进行金属着色的实验研究,通过实验参数的控制实现了金属表面呈现灰色、黑色、金色等多种颜色。在对飞秒激光处理后的样品进行反射率测试,发现在 250~2500nm 波段范围内着色后的金属表面较未处理的光吸收率均有较大幅度的提高。尤其是黑色铝表面,吸收率达到 90%以上。Pérez 等人^[38]利用 1064nm 纳秒激光在钛金属表面实现了多种颜色的激光着色。在金属着色方面,Lochbihler 等人^[39]也进行了相关研究,他们发现飞秒激光诱导的亚波长光栅结构可以引起 TE 偏振光共振,利用这种共振效应可以控制表面颜色的产生,这项技术可以应用于激光打标机。Stratakis 等人^[40]分别在空气、水和酒精三种环境下利用飞秒激光辐照金属 Al,在三种环境中 Al 表面都有纳米突出结构产生,而且其表面颜色也发生了改变。液体环境中与空气情况下相比微纳乳突更为明显,但是空气中制备的 Al 光吸收能力相对更强。在激光着色研究的基础上,Vorobyev 等人^[41]利用飞秒激光制备出了以微米光栅沟槽结构为典型结构的黑金属——钛。这种可以改变金属材料表面光学特性的新方法命名为黑金属制备技术。这种具有微米沟槽结构的黑色金属的制备在 Au、W 表面也可以实现。具有吸波功能的金属表面还可以通过其他形式获得。Paivasaari 等人^[42]通过飞秒激光四光束干涉烧蚀不锈钢表面,制备出了整齐的圆孔阵列结构,这种孔状阵列对于个

别波段的光吸收能力有明显增强。Oliveira 等人^[43]利用飞秒激光定点和扫描处理 Ti 表面，两种方法都实现了样品表面直径为 $5\mu\text{m}$ 柱形结构制备，他们还进一步研究了微结构随脉冲数增加形貌的变化规律。

Her 等人^[44]首次发现黑硅这种具有理想圆锥微观结构的“新材料”，对黑硅材料做了系统的研究，研究表明飞秒激光参数对黑硅微观结构有着显著的影响^[45]。Wu 等人^[46]报道了黑硅的低禁带宽度的光吸收特性^[46]。不同背景气体^[47]和脉宽^[48]制备条件对黑硅光吸收特性也有着显著的影响。氧族元素在硅能带内掺杂和散射在红外光吸收特性中具有重要作用与地位^[49]。黑硅不但具有高的光吸收特性，而且由其制作的光电二极管在可见光和近红外的光具有很强的电灵敏性^[50]。黑硅还具有独特的荧光特性^[51]，通过对硅表面进一步硅烷化处理，在黑硅表面还可以获得超疏水特性^[52]。黑硅的众多特性为硅带来了在多个领域的新应用，黑硅材料的研究对太阳能电池等相关领域的发展有着重要的推动作用。

国内对飞秒激光改变金属表面颜色的研究也逐渐开展起来，Yang 等人^[53]利用飞秒激光处理镍钛合金表面，达到了增强吸波性能的目的，通过改变激光能量密度在合金表面诱导出三种具有不同典型结构的微纳结构。通过配备积分球光栅光度计的反射率的测量结果表明：这三种微结构在极宽的电磁波谱段实现了增强吸收，其中珊瑚状的微结构对紫外到中红外都有着 90% 的吸收率。黄永光等人^[54]利用飞秒激光在金属钛表面制备出了光栅波纹结构和较规则的孔洞结构，而且实现了表面呈蓝色 Ti 的制备。

国内黑硅的研究起步较晚，赵明等人^[55]发表了关于微结构硅（黑硅）构造和吸收特性的研究^[55]。李平等人^[56]发表了飞秒和皮秒微构造对比研究的工作。

1.4.3 脉冲激光调控固体材料表面润湿性能

Mele 等人^[57]利用 532nm 激光干涉法在有机薄膜上制备光栅结构，微结构表面展现出光控特性和可转变的润湿特性，并且对比于原表面亲水性增强。Baldacchini 等人^[52]在 SF_6 中制备的黑硅表面进行了硅烷化处理，测试润湿特性发现其表面具有超疏水特性，接触角超过 160° 。