高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料的制备和折射率调控

刘　旭[1,2]，黄玉铸[1]，刘　奇[1]，曹鸿涛[1,2]
（1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，宁波 315201；
2. 中国科学院大学材料科学和光电子研究中心，北京 100049）

摘要　提出并验证了一种基于二次化学刻蚀宽范围调控折射率并获得超低折射率的新策略. 首先，采用多靶磁控共溅射技术制备Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜，经过一次化学刻蚀工艺去除金属相从而构建了纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜，引入二次化学刻蚀实现了对纳米空气柱阵列直径的扩孔以增大孔隙率，获得了具有超低折射率(<1.2)的超材料薄膜. 利用光谱型椭偏仪和扫描电子显微镜对薄膜的光学性能与微观结构进行了表征，并基于各向异性有效介质理论(EMA)模型对椭偏参数Ψ和Δ进行拟合，得出孔隙率与各向异性折射率的对应关系，明确了一次刻蚀可实现的最低折射率水平. 探讨和总结出二次刻蚀时间与刻蚀液浓度对折射率变化的影响规律. 所提出的超低折射率调控方法具有良好的工艺可重复性，实现了寻常折射率在1.367~1.159之间，异常折射率在1.392~1.191宽范围内的可控制备.

关键词　超材料薄膜；低折射率；纳米空气柱阵列；化学刻蚀；磁控溅射
中图分类号　O611.2；TB333　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250338

Fabrication and Refractive Index Tuning of Air Nanocolumn Array-Silica Composite Metamaterials

LIU Xu[1,2], HUANG Yuzhu[1], LIU Qi[1], CAO Hongtao[1,2*]
(*1. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo* 315201, *China*;
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, *China*)

Abstract　This study proposes and validates a novel strategy for fabricating ultra-low refractive index films based on nanostructure regulation *via* secondary chemical etching. Initially, Ag nanowire array-silica composite metamaterial films were prepared using multi-target magnetron co-sputtering technology. After the first-step chemical etching process to remove the metallic phase, an air-nanocolumn array-silica composite metamaterial film was constructed. However, due to the limited porosity achieved by the first etching step, the resulting refractive index could not meet the requirement for further reduction. To address this issue, this work introduces a secondary chemical etching step to enlarge the diameter of the air nanocolumns, thereby increasing the porosity and successfully obtaining a composite metamaterial with an ultra-low refractive index (<1.2). The optical properties and microstructure of the films were characterized using spectroscopic ellipsometry and scanning electron microscopy. Based on the anisotropic effective medium approximation (EMA) model, the ellipsometric parameters Ψ and Δ were fitted to establish the relationship between porosity and anisotropic refractive indices, clarifying the minimum refractive index achievable by the first

收稿日期：2025-11-05. 网络首发日期：2025-12-30.
联系人简介：曹鸿涛，男，博士，研究员，主要从事功能薄膜与器件方面的研究. E-mail：h_cao@nimte.ac.cn
基金项目：浙江省尖兵科技计划项目(批准号：2024C01243(SD2))和宁波市自然科学基金(批准号：2021J201)资助.
Supported by the "Pioneer" and "Leading Goose" Research and Development Program of Zhejiang Province, China[No.2024C01243(SD2)] and the Natural Science Foundation of Ningbo City, China(No.2021J201).

etching step. The effects of secondary etching time and etchant concentration on the refractive index were systematically investigated, demonstrating that the proposed ultra-low refractive index tuning method exhibits excellent process repeatability. This enables the controllable preparation of films with an ordinary refractive index ranging from 1.367 to 1.159 and an extraordinary refractive index between 1.392 and 1.191. This research provides a new pathway for the controllable preparation of ultra-low refractive index materials, holding significant application potential in photonic devices such as automotive lenses and display panels.

Keywords Metamaterial film; Low refractive index; Nano-air column array; Chemical etching; Magnetron sputtering

随着纳米光子学的快速发展，具备宽范围、可定制化光调控能力的光学薄膜在优化光学元件以及构建新型器件方面显得日益重要[1]. 折射率(RI)作为一个光学薄膜的基本物理参数，直接影响光与物质的相互作用. 尽管负折射率材料[2]和近零介电常数材料[3]因其独特的光学性质备受关注，但传统低折射率薄膜在调控不同折射率介质间的光传播方面[4]仍具有不可替代的优势. 如，降低空气与光学层间的折射率梯度可有效抑制菲涅尔反射，以提高光电器件的能量转换效率[5,6]；而增强相邻层间的折射率对比度则有助于构建高性能光子晶体. 然而，传统低折射率材料的应用仍面临材料选择受限[7]、折射率调控空间小[8]等挑战.

由于空气的折射率接近于1，目前，降低折射率的有效策略是将材料与空气复合形成多孔结构[9,10]. 基于此策略，科研人员已开发出多种低折射率纳米结构，主要包括两类技术路线：(1) 以蛾眼状纳米阵列为代表的离散式表面结构，虽可实现折射率低于1.1的超低指标，但其开放式拓扑结构易导致机械强度不够、环境稳定性差，限制了实际应用[11~16]；(2) 以多孔陶瓷为代表的由刚性介质骨架支持、空气孔分布于其内部的复合结构，虽具备良好的机械强度，却因孔结构调控精度有限，难以实现折射率的宽范围、连续可调[17,18]. 特别是在传统多孔薄膜中，孔形貌与空间分布的控制仍面临制备工艺复杂、重复性差等挑战，严重制约其在高端光学系统中的应用. 因此，在保证材料机械性能与环境稳定性的前提下，实现对折射率的精确、连续调控，成为该领域亟待解决的关键问题.

基于以上问题，银纳米线阵列嵌入二氧化硅基体的复合超材料体系展现出独特优势. 二氧化硅(SiO_2)作为一种经典的光学介质，具有优异的化学稳定性、机械强度和宽光谱透过性，可提供坚固、稳定的光学介质骨架；同时，高度有序的银(Ag)纳米线阵列可作为结构精确可控的理想牺牲模板，经选择性刻蚀去除后能形成具有周期性排列的纳米空气柱阵列，为折射率的精确调控奠定结构基础. 基于以上内容，本文提出了一种通过二次化学刻蚀来调控折射率的新策略. 首先，通过多靶磁控共溅射技术制备Ag纳米线阵列-二氧化硅复合超材料薄膜，随后使用化学刻蚀去除Ag金属相，为了进一步拓展折射率调控范围，创新性地引入二次化学刻蚀工艺，实现对薄膜孔隙率的精确调控. 该方法不仅实现了1.367~1.159(寻常折射率)和1.392~1.191(异常折射率)的宽范围、连续可调，而且在孔隙率接近60%时获得了小于1.2的超低折射率.

1 实验部分

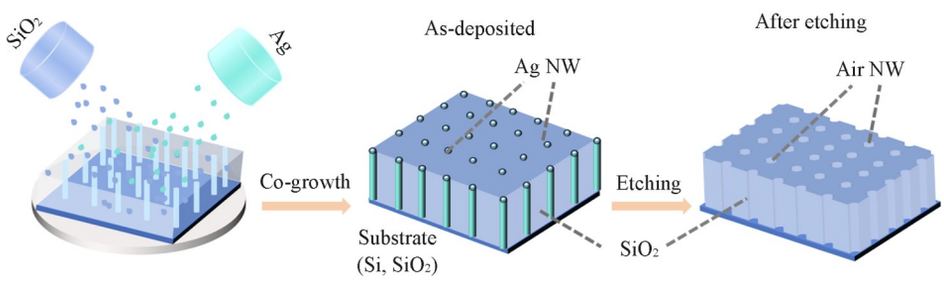
1.1 试剂与仪器

无水乙醇、丙酮和氢氧化钠(NaOH)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；过氧化氢(H_2O_2，质量分数30%)，分析纯，上海沃凯生物技术有限公司；银(Ag)靶材(纯度99.99%)和二氧化硅(SiO_2)靶材(纯度99.99%)，河北覃邦新材料科技有限公司；去离子水(电导率0.8 μS/cm).

Jsputter 8000型高真空多靶磁控溅射系统，日本ULVAC公司；M-200DI型光谱型椭偏仪(SE)，美国J. A. Woollam公司；Verios G4 UC型扫描电子显微镜(SEM)和Talos F200x型透射电子显微镜(TEM)，美国Thermo Fisher Scientific公司；D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)和Dimension ICON型原子力显微镜(AFM)，德国Bruker公司；ME204E型电子天平，瑞士Mettler Toledo公司.

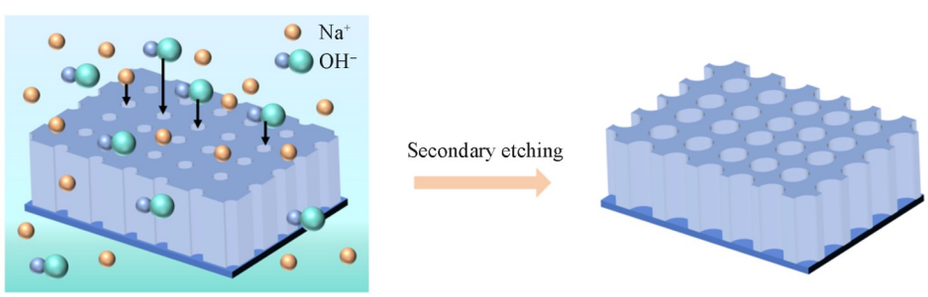
1.2 实验过程

1.2.1 纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜的制备 参考文献[19,20]的方法，采用多靶磁控共溅射技术制备Ag纳米线(Ag NW)阵列-二氧化硅复合超材料薄膜，所用衬底包括石英片和硅片，其中，石英衬底用来测量薄膜的透过率，硅片衬底则用来获取薄膜的厚度、孔隙率及折射率. 具体工艺如下：首先，依次使用丙酮、无水乙醇和去离子水将衬底分别超声15 min，以去除衬底表面的污渍及尘埃，随后用氮气吹干，将衬底固定在衬底托盘上，送入沉积室中镀膜. 通过调节SiO_2靶和Ag靶功率，可以制备出不同Ag金属体积分数的Ag纳米线阵列-二氧化硅复合超材料薄膜. 调节施加在衬底的偏压，可以调控复合薄膜内Ag结晶取向和晶粒尺寸. 通过调节溅射时间，则可以调控薄膜厚度. 具体沉积参数如下：Ag靶(射频)溅射功率为12~16 W、SiO_2靶(射频)溅射功率为85 W、衬底偏压(射频)为35 W、溅射气压为0.2 Pa、溅射时间为80~200 min以及基板转速为15 r/min. 参考文献[21]的方法，在室温条件下将制备的Ag纳米线阵列-二氧化硅复合超材料薄膜放入质量分数为3%过氧化氢稀释溶液中静置刻蚀1 h，将薄膜中的Ag变为Ag^+，刻蚀结束后依次用去离子水和无水乙醇对刻蚀后的样品进行清洗，使用氮气吹干，即可得到纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜，制备过程如Scheme 1所示，该过程称为一次刻蚀工艺.



Scheme 1 Preparation processes of Ag-nanowire(NW) array-SiO_2 metamaterial film and the first etching step to make air nanocolumn array-SiO_2 metamaterial film

1.2.2 二次刻蚀 用NaOH与去离子水分别配制0.010，0.025，0.050，0.075和0.100 mol/L的二次刻蚀液，在室温下将纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜样品放入30 mL二次刻蚀液中进行刻蚀，时间分别为0，15，30，40，45，50，60，75 min. 刻蚀结束后依次用去离子水和乙醇对刻蚀后的样品进行清洗，使用氮气吹干，得到不同折射率的超材料薄膜，二次刻蚀过程如Scheme 2所示.



Scheme 2 Schematic diagram of the secondary etching process of the air nanocolumn array-SiO_2 composite metamaterial film

2 结果与讨论

2.1 Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜刻蚀前后的物相及结构

通过光谱型椭偏仪测试Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜的透过率，分析其光学性能，结合光学理论，可以在光学特性和微观结构特性之间建立关联关系，即Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜的结构各向异性决定其光学性能的各向异性[22]. 利用椭偏仪的s偏振光模式，通过旋转样品改变入射光偏振方向与银纳米线阵列生长方向之间的夹角，研究薄膜的光学响应变化的趋势，从而表征光学性能的

各向异性. 如图1(A)所示，测得的透过率曲线可以转换为更加直观的光密度曲线，即光密度Optical density=−lg$T$(T为测得的透过率). 当偏振光入射角度为0°时，Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜在370 nm左右有一个共振吸收峰，随着偏振光入射角度增加，在460 nm左右出现一个新的共振吸收峰，且峰强度随角度的增加而增大. 这是因为当偏振光入射方向平行于纳米线时，偏振方向垂直于纳米线，此时，入射光在银纳米线的横向有偏振分量，表面等离子体共振为横向共振模式，即T模共振[23,24]. 随着偏振光入射角度的增加，银纳米线的纵向开始出现偏振分量，从而出现新的共振吸收峰，即为L模共振[23,24]，且随着入射角度的增加使银纳米线纵向的偏振分量增加，对应的共振吸收峰增强.

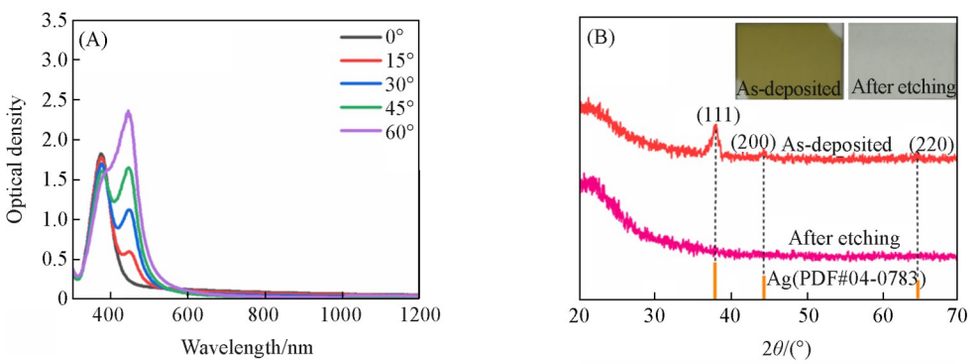


Fig. 1 Incident angel-dependent optical density curves(A) and XRD patterns before and after etching in hydrogen peroxide solution(B) of the typical Ag nanowire array-SiO_2 composite metamaterial film

The insets in (B) show the corresponding optical photographs of the sample before and after etching.

Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜(石英为衬底)经过化学刻蚀就可得到纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜，图1(B)插图为刻蚀前后的光学照片，刻蚀前样品呈暗黄色，当Ag被刻蚀后样品变透明. 如图1(B)所示，刻蚀前样品的XRD衍射谱图中存在分别位于2θ=38.1°，44.3°和64.4°处的3个衍射峰，分别与Ag的(111)，(200)和(220)晶面相对应. 而在刻蚀后样品的XRD衍射谱图中3个衍射峰消失，表明Ag金属相被完全刻蚀去除.

为了确认Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜的微观结构，分别利用SEM对其表面和TEM(明场像)对其截面进行观察，结果如图2(A)和(B)所示，其中样品镀在硅衬底上，银的溅射功率为13 W. 银纳米线阵列垂直于衬底生长并均匀地分布在二氧化硅基体中，呈周期性排列，SEM照片中白色和黑色区域分别为银和二氧化硅(衬度不同导致)，而TEM照片则相反，其图像底部为硅衬底(表面有2~3 nm的自然氧化层). 为了确认刻蚀后样品的微观结构是否发生变化，对与图2(A)和(B)相同镀膜条件的样品进行化学刻蚀，采用SEM对刻蚀后超材料薄膜的表面进行观察，其截面为TEM明场像，结果分别如图2(C)和(D)所示. 刻蚀后样品的微观结构保持完整(直径范围3~4 nm)，未发生明显变化，特别是SEM表面形貌显示的薄膜周期性保持不变. 但与图2(A)不同的是，在刻蚀后样品表面照片中，黑色区域为空气，白色区域为二氧化硅基体. 通过观察TEM截面图，可以更直观地看到纳米空气柱阵列均匀地分布在二氧化硅基体中.

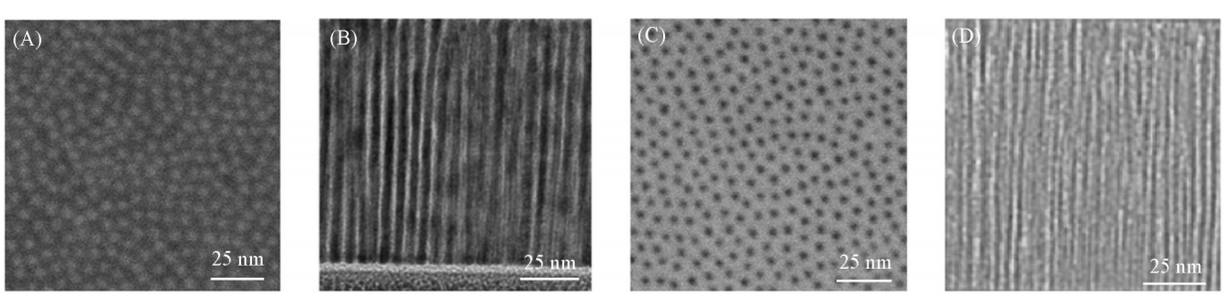


Fig. 2 SEM image of the sample surface(A) and cross-sectional TEM bright-field image(B) before etching, and the corresponding SEM image(C) and TEM image(D) after etching

2.2 Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜刻蚀前后的光学性能

通过调节沉积参数可以调控Ag纳米线阵列的孔隙率及成线效果，不同靶材的溅射功率代表了对应材料的溅射速率，功率越高溅射速率越快，而衬底偏压会影响超材料的初期形核以及各向异性一维超材料的动力学生长过程[25]. 图3(A)~(D)显示，样品银的溅射功率分别为11，12，14和15 W时，随着银靶溅射功率的增加，等离激元共振峰增强，特别是L模共振峰显著增强，并出现蓝移；同时L模共振峰与T模共振峰有合并的趋势. 如当银靶溅射功率增加到15 W时，L模共振峰与T模共振峰合并为一个峰，此时超材料薄膜从各向异性变为各向同性材料，这表明生长一维各向异性超材料薄膜应避免使用较大的银靶溅射功率. 将图3(A)~(C)样品进行化学刻蚀去除Ag得到纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜，随后利用椭偏仪在300~1700 nm光谱范围内测量其在不同角度(55°，65°和75°)下的椭偏参数Ψ和Δ，再基于各向异性有效介质理论(EMA)模型，通过迭代优化算法对实验数据进行拟合分析，可以得到薄膜的孔隙率和折射率[26~29]，其中，折射率为寻常折射率$n^{xx,yy}$和异常折射率n^{zz}. 除了孔隙率外，纳米孔的形状对多孔电介质光学常数的影响也极为重要，故在EMA模型中，引入与形状相关的去极化因子使EMA模型对薄膜折射率的预测更为准确[26,27]，EMA表达式如下：

$$f\frac{\varepsilon_1-\langle\varepsilon\rangle}{\langle\varepsilon\rangle+\gamma(\varepsilon_1-\langle\varepsilon\rangle)}+(1-f)\frac{\varepsilon_2-\langle\varepsilon\rangle}{\langle\varepsilon\rangle+\gamma(\varepsilon_2-\langle\varepsilon\rangle)}=0 \tag{1}$$

式中：ε_1，ε_2及$\langle\varepsilon\rangle$分别代表空气、二氧化硅及多孔有效介质的介电常数；$f$为孔隙率；$\gamma$为去极化因子. 对于纳米柱阵列，去极化因子在不同的方向有不同的数值，具体的去极化因子的表达式如下[28,29]：

$$\gamma_{zz}=\frac{1-e^2}{e^2}\left[\frac{1}{2e}\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)-1\right] \tag{2}$$

$$\gamma_{xx,yy}=\frac{1}{2}(1-\gamma_{zz}) \tag{3}$$

式中：$e=\sqrt{1-(D/L)^2}$[其中，D(nm)为纳米柱的直径；L(nm)为纳米柱的长度]. 根据式(1)、式(2)及式(3)，即可推导出纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜的$n^{xx,yy}$和n^{zz}.

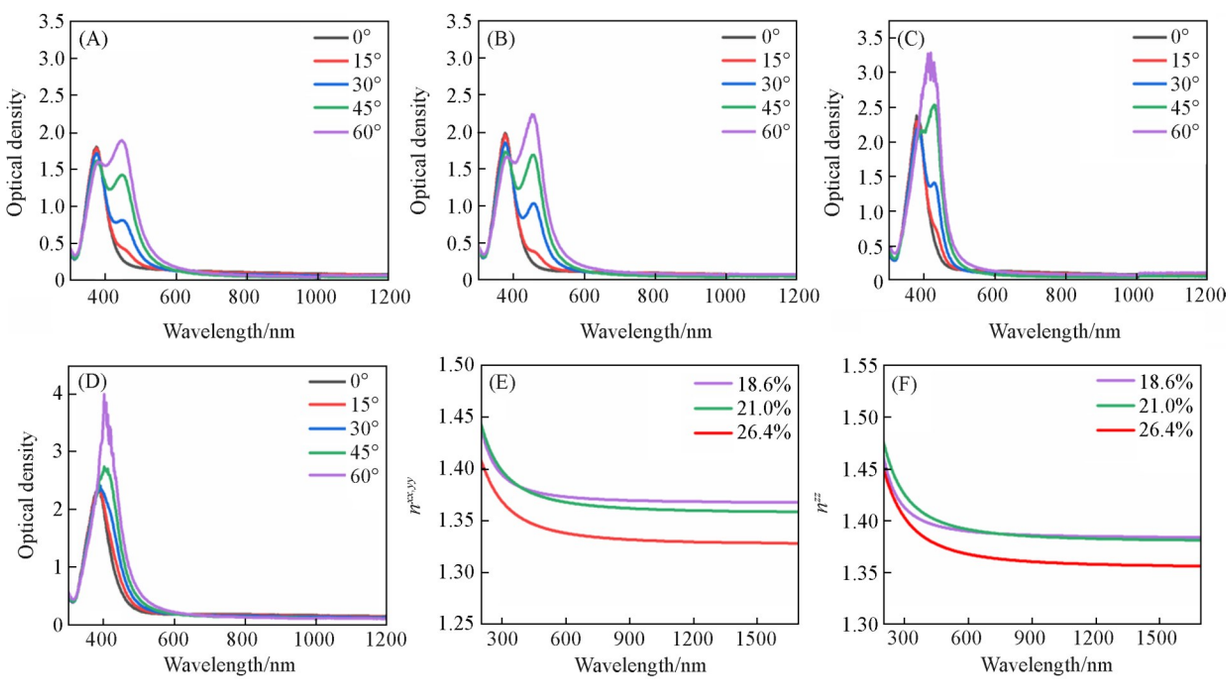


Fig. 3 Optical density curves of the Ag-nanowire array-SiO_2 metamaterial films prepared with different sputtering powers of 11(A), 12(B), 14(C) and 15 W(D), and the corresponding $n^{xx,yy}$(E) and n^{zz}(F) of them after the first etching process

为了验证椭偏拟合得到的超材料薄膜孔隙率的准确性，防止在椭偏拟合时因为拟合算法导致均方误差(MSE)陷入局部最小解，对拟合的孔隙率进行唯一性分析[(见本文支持信息图S1(A)，该样品Ag的溅射功率为13 W]. 当给定薄膜孔隙率从0变化到100%时，可以看到薄膜的MSE曲线呈现接近V型，即均方误差的绝对最小值是全局最优解，表明椭偏拟合得到的薄膜孔隙率唯一. 以上结果说明，利用EMA模型获得薄膜孔隙率的方法可信. 图S1(B)和(C)展示了椭偏拟合的详细过程，可见，样品的实际测量结果与椭偏拟合结果在整个光谱范围内均具有很好的一致性，这进一步表明由椭偏拟合得到的样品孔隙率和折射率可信.

图3(A)~(C)样品刻蚀后的孔隙率分别为18.6%，21.0%和26.4%，其$n^{xx,yy}$和n^{zz}分别如图3(E)和(F)所示. 随样品孔隙率的增加折射率随之减小，而图3(E)中孔隙率为18.6%与21.0%的异常折射率曲线较接近，这是由于二者孔隙率相近与拟合误差导致的. 当孔隙率增加到26.4%时，样品平均寻常折射率减小到1.335，异常折射率减小到1.364. 实验结果表明，通过一次刻蚀样品最低折射率只能到达1.335($n^{xx,yy}$)和1.364(n^{zz})，为了进一步减小折射率，后续采用氢氧化钠溶液对样品进行二次刻蚀，以进一步增大孔隙率.

2.3 纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜孔隙率的调控

图4(A)给出了在不同浓度二次蚀刻溶液中纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜孔隙率随蚀刻时间的变化情况，通过调控扩孔时间可以得到不同孔隙率的超材料薄膜，而二次刻蚀溶液的浓度显著影响了刻蚀时间. 可见，当二次刻蚀溶液浓度为0.010 mol/L时，样品孔隙率达到60%时需要刻蚀75 min，随着二次刻蚀溶液浓度的增加(增加到0.1 mol/L)，样品孔隙率达到60%的时间逐渐降低到30 min. 值得注意的是，图4(A)所示的原始样品均是同一炉次制备并经过相同的一次刻蚀工艺制得，初始的样品孔隙率为19%左右. 以上结果表明，二次刻蚀溶液浓度是样品孔隙率调控的关键参数，通过提高二次刻蚀溶液浓度，可缩短样品二次刻蚀时间，提高工作效率，这为后续探究样品折射率的调控奠定了基础. 为了进一步探究二次刻蚀时间与样品孔隙率的关系，将孔隙率为19.7%的纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜放入0.075 mol/L的二次刻蚀溶液中静置刻蚀，采集不同二次刻蚀时间后样品的孔隙率. 如图4(B)所示，随着二次刻蚀时间的增加，样品孔隙率近似呈线性增加，这表明通过控制二次刻蚀时间，可以得到对应的孔隙率，进而实现样品孔隙率的连续可调. 同时，采用SEM对孔隙率为62.4%的样品截面进行观察(图S2，见本文支持信息)，结果显示，空气柱的孔径增加至6~7 nm，这进一步表明二次刻蚀溶液是通过对空气柱进行扩孔来增大样品的孔隙率. 但二次刻蚀溶液也会对样品的厚度产生一定的影响，故对如图4(B)中所示的不同孔隙率样品的厚度进行测量(图S3，见本文支持信息). 结果表明，随着二次刻蚀时间的增加，样品厚度小幅度降低，当孔隙率达到62.4%时，厚度相较于初始值减小了3.3 nm(4%)，总体而言，在刻蚀过程中可忽略对薄膜厚度变化的影响.

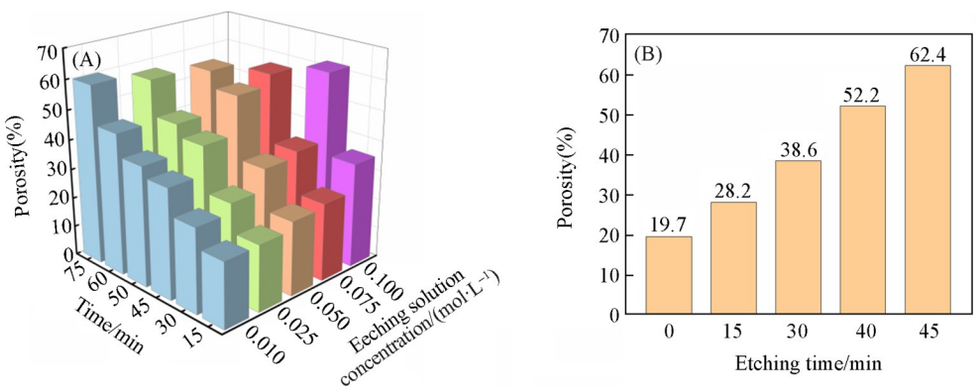


Fig. 4 Porosity variations of the air nanocolumn array-SiO_2 composite metamaterial films on the etching time and etching solution concentrations(A) and the porosity-time relationship of the air nanocolumn array-SiO_2 composite metamaterial films with a porsity of 19.7% in 0.075 mol/L etching solution(B)

2.4 纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜折射率的调控

寻常折射率$n^{xx,yy}$与异常折射率n^{zz}的上标代表了材料在3个正交方向的折射率，该方向由超材料薄膜表面与入射平面定义，如图5(A)所示．此外，可以将各向异性纳米柱多孔介质等效为各向同性材料，其各向同性折射率n^{iso}可以表示为[30]

$$n^{iso} = \sqrt{[2(n^{xx,yy})^2 + (n^{zz})^2]/3} \quad (4)$$

二次刻蚀对于样品的厚度变化影响较小，为了探究不同厚度对样品折射率的影响，对比了孔隙率约为31%的不同厚度样品的折射率(图S4，见本文支持信息)．结果显示，二次刻蚀后的纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜的$n^{xx,yy}$，n^{zz}及n^{iso}均未随薄膜厚度的改变而出现显著变化，这表明该薄膜的光学性质主要由孔隙率决定，而对宏观尺度上的厚度变化不敏感，从而验证了其光学性能的结构稳定性．图5(B)~(D)中的不同孔隙率样品分别对应了图4(B)中不同二次刻蚀时间的样品．可以看到，二次刻蚀时间为45 min即孔隙率达到62.4%时，样品的平均寻常和异常折射率均低于1.2．根据式(4)可将寻常折射率与异常折射率转化为各向同性折射率，在孔隙率为62.4%时，样品的平均各向同性折射率同样小于1.2．同时，从图5(B)和(C)可见，通过控制二次刻蚀时间，可以实现宽范围的折射率调控，可调控范围为：寻常折射率1.367~1.159，异常折射率1.392~1.191．以上结果表明，当纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜的孔隙率接近60%时，其各向同性折射率可降至1.2以下．

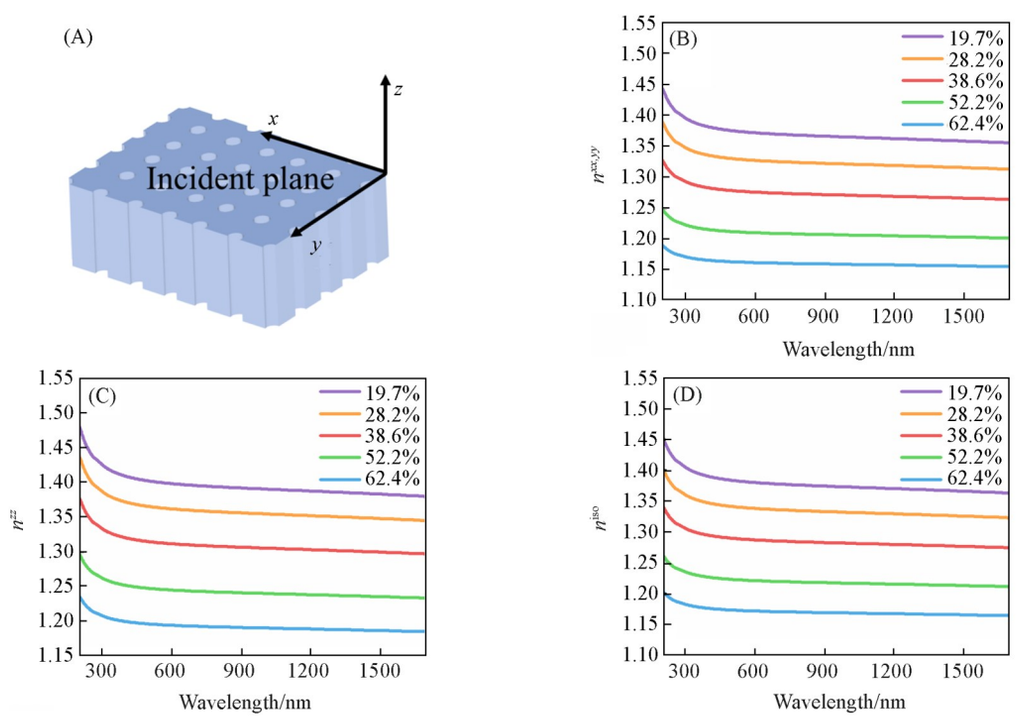


Fig. 5 Schematic diagram of the air nanocolumn array-SiO_2 composite metamaterial film and anisotropic refractive index(A), the ordinary refractive index(B), extraordinary refractive index(C) and isotropic refractive index(D) of the obtained air nanocolumn array-SiO_2 composite metamaterial films with different porosities

2.5 低折射率超材料薄膜表面形貌

刻蚀过程中样品表面无明显变化(图S5，见本文支持信息)．为了确认二次刻蚀后纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜表面微观结构的变化，以及不同浓度的二次刻蚀液对其表面形貌的影响，采用SEM对薄膜的表面进行观察，所测样品孔隙率均为60%[图6(A)~(E)]．对比0.010，0.0250，0.050，0.075和0.100 mol/L的二次刻蚀液刻蚀后样品表面形貌，可见，随着二次刻蚀液浓度的增加，样品表面三维孔洞结构越明显，同时纳米空气柱的直径增大．特别是0.100 mol/L下刻蚀的样品，因刻蚀液浓

度较大、反应较快，会对样品表面粗糙度造成较大影响．利用AFM对经过0.075和0.100 mol/L二次刻蚀液刻蚀的超材料薄膜(孔隙率均为60%)及硅衬底表面进行形貌观察[图7(A)~(C)]．0.075 mol/L的样品表面粗糙度与硅衬底基本相同[图7(A)]，这表明经过二次刻蚀样品表面产生的三维孔洞结构可忽略不计，同时，0.100 mol/L的样品表面粗糙度相比于0.075 mol/L的样品表面粗糙度有所增加[图7(B)]．但总体而言，样品表面的粗糙度数值都较小，即使采用0.100 mol/L的氢氧化钠也可以作为二次刻蚀的备选刻蚀溶液．

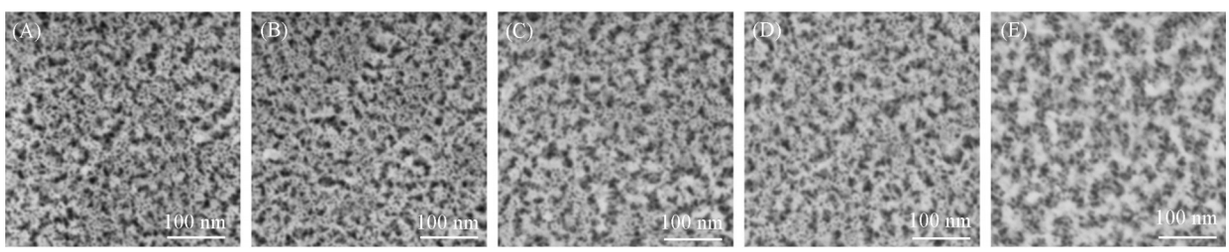


Fig. 6　Surface SEM images of the samples after secondary etching with different etchant concentrations of 0.010(A), 0.025(B), 0.050(C), 0.075 (D) and 0.100 mol/L(E)

The porosity for all samples is approximately 60%.

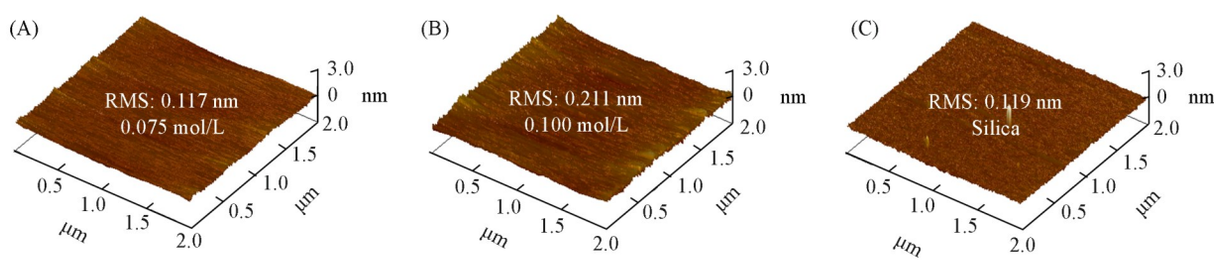


Fig. 7　Surface AFM topography images of the samples from Fig. 6(D)(A), Fig. 6(E)(B) and the bare silicon substrate(C)

2.6　低折射率调控工艺的可重复性

为了验证纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜的孔隙率及低折射率调控的工艺可重复性，在相同的二次刻蚀时间及二次刻蚀溶液浓度下，对6个孔隙率接近18%的一次刻蚀的样品进行二次刻蚀，具体二次刻蚀条件及孔隙率列于表1．可见，当6个样品经过30 min的二次刻蚀后，它们的最终孔隙率均在60%左右．图8(A)~(C)分别为6个样品的$n^{xx,yy}$，n^{zz}及n^{iso}曲线．二次刻蚀后6个样品的平均寻常折射率均低于1.2，然而，部分样品的平均异常折射率高于1.2，经各向同性折射率换算后，各样品的平均折射率均降至1.2以下．此外，这6个样品的折射率误差范围小于0.035．以上结果表明，使用0.100 mol/L氢氧化钠溶液对纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜进行30 min二次刻蚀，可实现低折射率薄膜的重复性制备．

Table 1　Specific parameters of the secondary etching process

Sample	Initial porosity(%)	Solution concentration/(mol·L^{-1})	Second etching time/min	Final porosity(%)
Sample 1	18.0	0.100	30	57.5
Sample 2	18.4	0.100	30	61.6
Sample 3	18.9	0.100	30	62.1
Sample 4	17.9	0.100	30	60.4
Sample 5	18.6	0.100	30	63.8
Sample 6	18.7	0.100	30	63.8

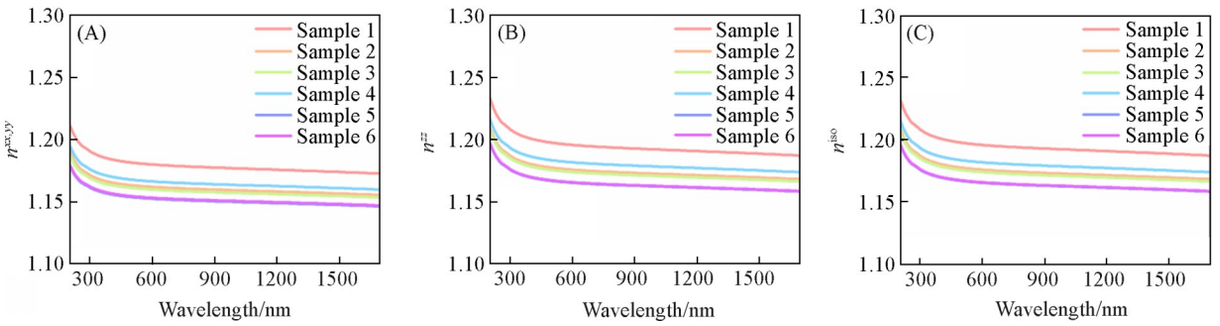


Fig. 8 Ordinary refractive index(A), extraordinary refractive index(B) and isotropic refractive index(C) of the samples after 30 min etching in 0. 100 mol/L etching solution

3 结　　论

对Ag纳米线阵列-SiO_2复合超材料薄膜进行一次化学刻蚀可得到纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜，在确保金属纳米线阵列结构不变化的前提下，通过调节磁控溅射沉积参数可调控其金属体积分数的变化范围，得到金属体积分数的上限，进而确定经过一次刻蚀去除金属相后可达到的最低折射率. 为了进一步降低折射率，研究了二次刻蚀时间与刻蚀液浓度对纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料折射率的影响规律，通过增大一次化学刻蚀后的孔隙率，实现了寻常折射率在1. 367~1. 159之间、异常折射率在1. 392~1. 191范围内的可控调节，当纳米空气柱阵列-SiO_2复合超材料薄膜的孔隙率接近60%时，其各向同性折射率可降至1. 2以下. 结果表明，本研究的低折射率调控工艺稳定、可重复. 该研究提供了一种超低折射率材料制备的新策略，并为该类材料在车载镜头减反射层、高透光显示面板和集成光子器件等领域的应用提供了重要的实验数据和理论依据，有望推动下一代光子器件和光学功能材料的发展.

支持信息见http：//www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250338.

参　考　文　献

[1] Krasnok A., Alu A., *Proc. IEEE*, **2020**, *108*(5), 628—654
[2] Chen C. Y., Hsu M. C., Hu C. D., Lin Y. C., *Phys. Rev. Lett.*, **2021**, *127*(23), 237401
[3] Ghobadi H., Smirnov Y., Offerhaus H. L., Alvarez-Chavez J. A., Morales-Masis M., Leon I. D., *Opt. Mater. Express*, **2022**, *12*(1), 96—108
[4] Falcaro P., Malfatti L., Kidchob T., Giannini G., Falqui A., Casula M. F., Amenitsch H., Marmiroli B., Grenci G., Innocenzi P., *Chem. Mater.*, **2009**, *21*(10), 2055—2061
[5] Lee J., Song J., Park J., Yoo S., *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9*(14), 2002182
[6] Casanova-Carvajal O., Zeinoun M., Urbano-Bojorge A. L., Bacha F., Livi J. S., Agudo E., Vargas G., Ramos M., Martínez-Murillo R., Serrano-Olmedo J. J., *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *22*(10), 5091
[7] Chao S., Tsai W. J., Tsai D. L., Chang I. P., Hong Q. Y., Chang W. C., Kao Y. H., *Phys. Rev. Lett.*, **2023**, *130*(8), 081403
[8] Liu K., Hu Y., Yin B., Liu X. P., Lian W. X., Tang S. K., *Opt. Laser Technol.*, **2023**, *159*, 108998
[9] Wu S. W., Jian R. D., Xiong G. P., *Opt. Lett.*, **2022**, *47*(3), 517—520
[10] Goldenberg L. M., Koehler M., Kahle O., *Opt. Mater. Express*, **2020**, *10*(11), 2987—2997
[11] Odziornek M., Chaput F., Dujardin C., Lerouge F., Cassette P., Sitarz M., Parola S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(38), 32304—32312
[12] Li J., Zhu J., Gao X. F., *Small*, **2014**, *10*(13), 2578—2582
[13] Shin B. K., Lee T. I., Xiong J. J., Hwang C., Noh G., Cho J. H., Myoung J. M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*(9), 2650—2654
[14] Wang Z., Ding H. L., Liu D., Xu C. H., Li B., Niu S. C., Li J., Liu L. P., Zhao J., Zhang J. Q., Mu Z. Z., Han Z. W., Ren L. Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(19), 23103—23112
[15] Liu S., Tso C. Y., Lee H. H., Zhang Y., Yu K. M., Chao C. Y. H., *Sci. Rep.*, **2020**, *10*(1), 11376
[16] Galeotti F., Trespidi F., Timo G., Pasini M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*(8), 5827—5834
[17] Wan Y. H., Krueger N. A., Ocier C. R., Su P., Braun P. V., Cunningham B. T., *Adv. Opt. Mater.*, **2017**, *5*(21), 1700605

[18] Boudot M., Boissière C., Burov E., Gacoin T., *Chem. Mater.*, **2019**, *31*(7), 2390—2400
[19] Gao J. H., Wu X. Z., Li Q. W., Du S. Y., Huang F., Liang L. Y., Zhang H. L., Zhuge F., Cao H. T., Song Y. L., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(16), 1605324
[20] Hu H. B., Gao W. J., Zang R., Gao J. H., Tang S. W., Li X. Y., Liang L. Y., Zhang H. L., Cao H. T., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(32), 2002287
[21] Xin R. C., Li G. H., Gao J. H., Cao H. T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(7), 20250005(辛若晨, 李国华, 高俊华, 曹鸿涛. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(7), 20250005)
[22] Guo R. P., Guo Q. H., Wu L. T., Chen J., Fan D. Y., *Opt. Express*, **2016**, *24*(13), 13788—13799
[23] Morsin M., Salleh M. M., Umar A. A., Sahdan M. Z., *Sensors-Basel*, **2017**, *17*(5), 947
[24] Zhu J., Meng L. N., Weng G. J., Li J. J., Zhao J. W., *Appl. Phys. A: Mater.*, **2021**, *127*(8), 591
[25] Cemin F., de Mello S. R. S., Figueroa C. A., Alvarez F., *Surf. Coat. Tech.*, **2021**, *421*, 127357
[26] Fung T. H., Veeken T., Payne D., Veettil B., Polman A., Abbott M., *Opt. Express*, **2019**, *27*(26), 38645—38660
[27] Liu Y. B., Qiu J., Liu L. H., Cao B. Y., *Opt. Express*, **2019**, *27*(13), 17667—17680
[28] Wang X. J., Abell J. L., Zhao Y. P., Zhang Z. M., *Appl. Opt.*, **2012**, *51*(10), 1521—1531
[29] Wu Y. M., Gao L., Li Z. Y., *Phys. Status Solidi B: Basic Res.*, **2000**, *220*(2), 997—1008
[30] Lee J., Song J., Park J., Yoo S., *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9*(14), 2002182

(Ed.: Y, K, S)