

采用飞秒激光诱导制备彩色金属

李国强^{1,2}, 李晓红^{1,2}, 杨宏道^{1,2}, 邱荣^{1,2}, 黄文浩³

(1. 西南科技大学理学院激光与光电子实验室, 四川绵阳 621010;

2. 西南科技大学极端条件物质特性实验室; 四川绵阳 621010;

3. 中国科学技术大学工程科学学院, 安徽合肥 230026)

摘要:采用脉宽为 35 ~ 65 fs, 中心波长为 800 nm 的飞秒脉冲激光对经抛光的镍片进行表面扫描处理, 并在金属表面上制备了彩色镍图案; 设置不同的激光扫描速度和能量密度扫描处理不锈钢表面, 亦制备了彩色图案。介绍了实验过程, 分析了实验结果, 扫描电子显微镜 (SEM) 形貌分析显示, 经过飞秒激光扫描处理的金属表面出现了纳米量级的激光诱导周期表面结构 (NC-LIPSS), 在镍上形成的结构周期约为 480 ~ 510 nm, 在不锈钢上形成的结构周期约为 480 ~ 540 nm。

关键词:飞秒激光; 激光诱导周期表面结构; 彩色金属; 表面等离子激元

中图分类号: TN249 文献标识码: A

Fabrication of colorful metals with femtosecond laser pulses

LI Guo-qiang^{1,2}, LI Xiao-hong^{1,2}, YANG Hong-dao^{1,2}, QIU Rong^{1,2}, HUANG Wen-hao³

(1. *Laboratory of Laser and Photoelectronics, School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;*

2. *Laboratory of Matter Characteristic Research at Extreme Conditions, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;*

3. *School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: The polished nickel surface was scanned by a femtosecond laser beam with a pulse width of 35 ~ 65 fs and a central wavelength at 800 nm, and the multi-color pattern was obtained. The same processing was done for the stainless steel at different scanning speeds and laser fluences. The experimental results were analyzed by Electron Scanning Microscopy (ESM). The results show that the surface of the colorful metals are full of laser-induced periodic surface structures covered with nanostructures (NC-LIPSS), and the NC-LIPSS period on the nickel surface is about from 480 to 510 nm and that of on the stainless steel is about from 480 to 540 nm.

Key words: femtosecond pulsed laser; laser-induced periodic surface structure; color metal; surface plasmon polariton

收稿日期: 2010-08-17; 修订日期: 2010-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50875250); 四川省教育厅青年基金资助项目 (No. 08zb006, No. 09ZA128); 西南科技大学博士研究基金资助项目 (No. 06zx7113)

1 引言

2008年美国罗切斯特大学光学研究所 Guo Chunlei 等人^[1]报道了利用飞秒脉冲激光扫描处理铝、钛、钨、银和金,并使这些金属分别呈现出多种颜色。同年,该组用飞秒脉冲激光扫描处理铂,使铂表面呈现出几乎从紫外到红外波段光吸收率近95%的黑色铂^[2]。自此以后,用飞秒激光实现对金属着色的研究取得了快速发展。激光制备彩色金属技术的研究可从紫外到太赫兹波段改变金属表面的光学特性,该项研究对于扩展金属的用途,代替油漆系列化学产品等具有重要价值。

本文主要报道采用脉宽为35~65 fs,中心波长为800 nm的飞秒脉冲激光扫描处理经抛光的不锈钢和镍片金属表面,通过设置不同的激光扫描速度和能量密度制备出彩色金属,并在这些金属表面形成彩色图案的研究。扫描电子显微镜(SEM)形貌结果显示,金属表面出现了纳米量级的激光诱导周期表面结构(NC-LIPSS),结构周期约为480~550 nm。

2 实验

实验所用的飞秒激光器为1 TW 钛宝石激光器,脉宽为30~50 fs,中心波长为800 nm,频率为10 Hz;高斯脉冲激光光斑直径 d 约为460 μm 。移动平台为美国理波公司生产的高精度电控平移台(XMS160、XMS100、GTS30V,移动范围为 X :160 mm; Y :160 mm; Z :160 mm;水平移动精度为10 nm;竖直移动精度为50 nm)。

将大块镍(纯度99.96%)和不锈钢数控线切割成10 mm×10 mm和20 mm×20 mm的小片若干,用SiC砂纸将选好的小片打磨至表面平整光滑,再经研磨膏细磨抛光,在丙酮中用超声波清洗10 min去除小片表面的油性污染物,然后在无水乙醇中用超声波清洗10 min,再用蒸馏水冲洗,并用氮气吹干。

实验所用的飞秒激光器为1 TW 钛宝石激光器,脉宽为30~50 fs,中心波长为800 nm,频率为10 Hz;移动平台为美国理波公司生产的高精度电控平移台(XMS160、XMS100、GTS30V,移动范围为 X :160 mm; Y :160 mm; Z :160 mm;水平移动精度为10 nm;竖直移动精度为50 nm)。

设置计算机控制移动平台的程序,使飞秒脉冲激光在镍片上扫描处理的面积为8 mm×8 mm,扫描速度 $v=0.2$ mm/s,扫描间距 $l=0.1$ mm。将镍片固定在移动平台上,使入射激光束垂直扫描镍片,测得平均能量密度约为0.52 J/cm²时,出现明显的彩色现象,如图1所示。

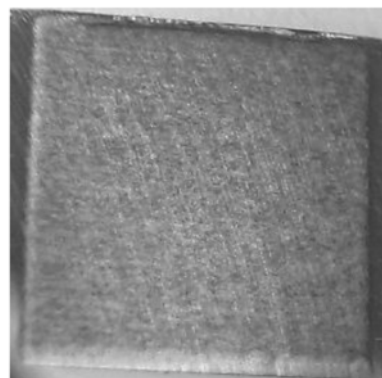


图1 经过飞秒激光扫描形成的彩色镍

Fig.1 Pictures of color nickel shoted by optical camera

表1 飞秒激光扫描不锈钢表面的不同能量密度

Tab.1 Different laser fluences of scanning femtosecond laser pulses for irradiating stainless steel

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
能量密度/(J·cm ⁻²)	1.06	0.84	0.80	0.51	0.40	0.35	0.21	0.16	0.10

表2 飞秒激光扫描不锈钢表面的不同扫描速度

Tab. 2 Different scanning speeds of scanning femtosecond laser pulses for irradiating stainless steel

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
扫描速度/(mm·s ⁻¹)	0.25	0.22	0.20	0.18	0.15	0.13	0.10	0.08	0.05

设置不同的能量密度(见表1),在不锈钢上扫描处理,得到的不锈钢表面彩色图片如图2所示。

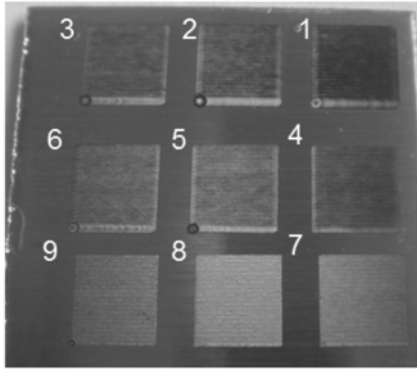


图2 不同能量密度形成的彩色图案

Fig. 2 Multicolour pattern produced by different laser fluences

当颜色效果比较好时,测得能量密度为 0.21 J/cm^2 , 设置不同的扫描速度(见表2),在不锈钢上扫描处理,得到的不锈钢表面彩色图片如图3所示。

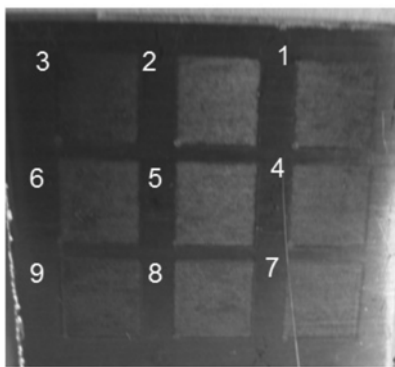


图3 不同扫描速度形成的彩色图案

Fig. 3 Multicolour pattern produced by different scanning speeds

3 结果分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对彩色镍表面显微成像,测试结果如图4所示,镍表面出现了布满纳米结构的 NC-LIPSS^[3-6],周期约为 $480 \sim 550 \text{ nm}$ 。

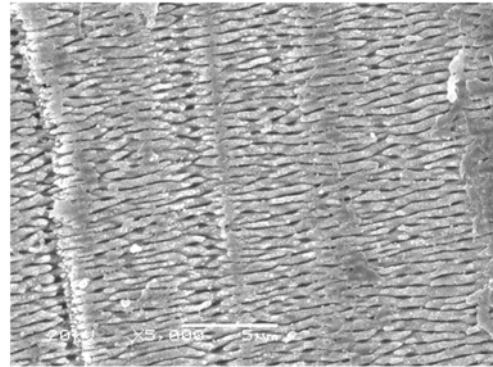


图4 彩色镍的SEM形貌图

Fig. 4 SEM images showing structural features of color nickel

用SEM分别对不锈钢在不同能量密度和扫描速度时扫描形成的彩色图案(1、5、9号)进行显微成像,其结果如图5所示。从图5可以看出,在不锈钢上形成的 NC-LIPSS 的周期约为 $480 \sim 540 \text{ nm}$ 。

从以上 SEM 分析结果可以看出,线偏振入射激光与局域在镍表面的自由振动电子相互作用产生了沿镍表面传播的表面等离子体激元(SPPs)^[7-9]。SPPs 是一种以 TM 模形式存在的表面电磁波,能够形成增强近场,进而与入射激光在金属表面发生相干涉作用,使得激光能量在金属表面产生周期性分布辐照金属表面,从而形成纳米 NC-LIPSS^[10]。这种结构具有规则的凹槽结构,方向为垂直于入射光的偏振方向。从理论上

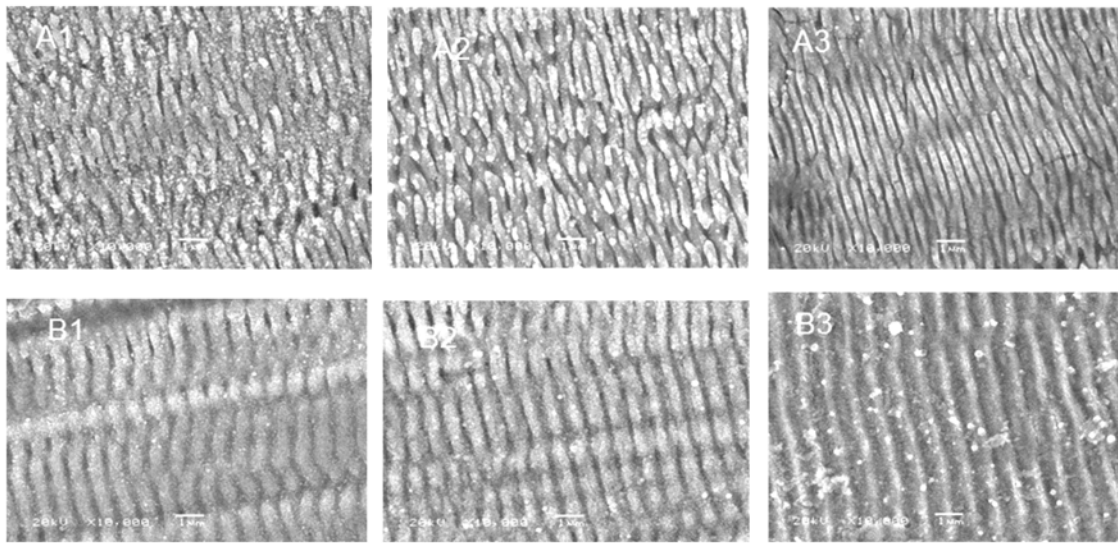


图5 不同能量密度和扫描速度下扫描形成的不锈钢彩色图案(1,5,9号)的SEM形貌图

Fig.5 SEM images showing structural features of multicolour patterns(number 1,5,9) produced by combination of different laser fluences and scanning speeds

讲,NLIPSS的周期 d 可由下式^[11]计算得到:

$$d = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin\theta}, \quad (1)$$

其中, λ 为入射激光波长, η 为空气与金属界面有效折射函数的实数部分, θ 为激光入射角。金属表面等离子体波矢方程为:

$$k = \frac{w}{c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

NC-LIPSS周期的减小是由抛光的金属表面粗糙度较大引起金属表面等离子体波矢系数增大,从而增大了有效折射率函数的实数部分而造成的^[12,13]。由图3和图5可知,飞秒激光与其诱导出的表面等离子体波相干相长则形成条纹沟道,相干相消则形成条纹凸起部分。

4 结 论

采用飞秒脉冲激光对镍表面扫描处理,通过设置不同的能量密度和扫描速度处理不锈钢表面,在金属表面形成了纳米量级的NC-LIPSS,这种结构可能具有反射光栅结构的特点和性质,入射白光照射在彩色镍表面,发生衍射后使不同波长的光沿不同方向衍射出去,每个条纹衍射的光彼此之间互相干涉,波长不同的光干涉的极大值出现的方向不同,因而白光经过反射光栅后色散而成光谱,形成了彩色图案。在金属上成功制备了彩色图案,为在特定条件下研究用飞秒脉冲激光扫描处理金属表面,改变微结构形成特定颜色,从而扩展金属用途奠定了基础。

参考文献:

- [1] VOROBYEV A Y, GUO CH L. Colorizing metals with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92:041914.
- [2] VOROBYEV A Y, GUO CH L. Femtosecond laser blackening of platinum[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104:053516
- [3] VOROBYEV A Y, GUO CH L. Effects of nanostructure covered femtosecond laser induced periodic surface structures on optical absorptance of metals[J]. *Appl. Phys.*, 2007, 86:321324
- [4] TOMITA T K R, KINOSHITA K T, MATSUO SH G K, *et al.*. Effect of surface roughening on femtosecond laser induced ripple structures[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90:153115.

- [5] BONSE J. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys.*, 2005, 97:013538.
- [6] WU Q H, MA Y R. Femtosecond laser induced periodic surface structure on diamond film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(11):1703-1705.
- [7] KRENN J R, WEEBER J C. Surface plasmon polaritons in metal stripes and wires [J]. *R. Soc. Lond. A*, 2004, 362:739-756.
- [8] RAETHER H. *Surface Plasmons* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [9] BARNES W L, MURRAY W A, DINTINGER J. Surface plasmon polaritons and their role in the enhanced transmission of light through periodic arrays of subwavelength holes in a metal film [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(10):107401.
- [10] VOROBYEV A Y, GUO CH L. Femtosecond laser induced periodic surface structure formation on tungsten [J]. *Appl. Phys.*, 2008, 104:063523.
- [11] BONCH-BRUEVICH A M, LIBENSON M N, MAKIN V S, *et al.*. Surface electromagnetic waves in optics [J]. *Opt. Eng.*, 1992, 31(4):718-730.
- [12] VOROBYEV A Y, MAKIN V S, GUO CH L. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals [J]. *Appl. Phys.*, 2007, 101:0349031.
- [13] HWANG T Y, VOROBYEV A Y, GUO CH L. Surface-plasmon-enhanced photoelectron emission from nanostructure-covered periodic grooves on metals [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79:085425.

作者简介:李国强(1983—),男,河南洛阳人,硕士研究生,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。

E-mail:hnlylq@126.com

李晓红(1977—),女,甘肃泾川人,博士后,副研究员,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。

E-mail:li_xh1125@yahoo.com.cn