

文章编号 1004-924X(2015)增-0000-05

圆偏振飞秒激光制备铁表面结构及色彩分析

苏亚辉^{1,3*}, 韩小虎¹, 范珍珠¹, 张华永², 钟红梅¹

(1. 安徽大学 电气工程与自动化学院, 安徽 合肥 230601;

2. 安徽大学 电子信息工程学院, 安徽 合肥 230601;

3. 安徽大学 计算智能与信号处理教育部重点实验室, 安徽 合肥 230039)

摘要:提出了一种由圆偏振飞秒激光(CPFL)诱导铁表面生成多彩色的方法。首先,采用CPFL扫描铁表面以形成亚波长彩色波纹且表面随机分布着直径为50~190 nm的纳米颗粒。然后,用白光照射激光处理后的铁表面研究表面色彩与入射角之间的关系。结果显示,当入射角逐渐从0°变化至80°时,该表面的色彩也发生相应变化。为了揭示上述观测实验的机理,用时域有限差分(FDTD)方法建立了球形纳米粒子随机分布在铁表面的亚波长波纹的模型。实验显示:增大白光的入射角,铁表面反射光谱会从蓝色向红色偏移,与观测实验结果相一致。此外,随着纳米颗粒尺寸的减小,反射光谱有蓝移的趋势且峰值增加。该成果在信息存储、验证码和防伪图案等应用领域有潜在应用价值。

关键词:激光诱导;飞秒激光;圆偏振激光;铁表面;复合色;时域有限差分法

中图分类号: TG156.99; O433.4 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20152313.0000

Color analysis of iron surface structure fabricated by circularly polarized femtosecond laser

SU Ya-hui^{1,3*}, HAN Xiao-hu¹, FAN Zhen-zhu¹, ZHANG Hua-yong², ZHONG Hong-mei¹

(1. School of Electrical Engineering and Automation, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. School of Electrical and Information Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China;

3. Key Laboratory of Intelligent Computing and Signal Processing of the Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230039, China)

* Corresponding author, E-mail: ustcsyh@ahu.edu.cn

Abstract: A method to induce multi-colors on an iron surface by using Circularly Polarized Femtosecond Laser (CPFL) processing was proposed. The subwavelength ripples were fabricated by CPFL scanning over the iron surface where covered by randomly distributed nanoparticles with diameters from 50 nm to 190 nm. A white light was used to irradiate the treated iron surface, and the relation between surface colors and incident angles was explored. By changing the incident angles of a white light from 0° to 80°, diverse colors were displayed on the laser-treated iron surface. In order to understand the underlying mechanism of the experimental results, a model of spherical nanoparticles spread randomly on ripples of the iron surface was built by Finite-difference Time Domain (FDTD). The experiments show that the surface reflection spectrum is varied from blue to red

收稿日期: 2015-05-20; 修订日期: 2015-06-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51275502); 安徽省自然科学基金资助项目(No. 1308085ME76)

by increasing the incident angle of white light, which is consistent with the experimental results. Furthermore, it is found that the reflection spectrum shifts towards blue and the peak increases by decreasing the sizes of nanoparticles. This work may find potential applications in the fields of information storage, identifying codes and anti-counterfeiting patterns.

Key words: laser induction; femtosecond laser; circularly polarization laser; iron surface; multi-colors; Finite Difference Time Domain(FDTD)

1 引言

飞秒激光辐照材料表面形成微结构,能够对材料表面进行改性,提高材料的性能^[1-4]。目前,飞秒激光作用于金属表面形成周期性微纳米结构,使金属表面呈现出不同的色彩是该领域国内外研究的热点^[5-7]。调节激光能量和照射脉冲数^[8],用不同的能量密度、扫描速率^[9]以及入射角度的飞秒激光脉冲^[6]在金属表面加工形成不同的微纳米结构,制备出丰富的彩色图案。这些彩色图案在装饰、安全、海报及显示等领域有着广泛的应用前景^[6-9]。

飞秒激光加工在低脉冲能量,高重复频率的情况下,微加工的特征形貌与入射光束的偏振状态有关^[10]。不同偏振态飞秒激光加工处理后的金属表面微结构各有不同,从而导致观测的金属表面颜色也各有差异^[11-13]。线偏振飞秒激光加工的微结构一般较为规则,多为周期性表面结构^[14],而圆偏振飞秒激光加工的微结构多附着有大量的纳米颗粒结构。与线偏振形成的色彩相比,圆偏振形成的色彩多为过渡色和复合色,在制备醒目、美观的彩色金属图案上具有独特的优势^[15]。

本文采用圆偏振飞秒激光扫描纯铁表面,研究了在白光入射条件下,表面色彩与入射角之间的关系,根据扫描电子显微镜的观测结果建立了FDTD仿真实验模型。实验表明,随着入射角的减小,铁表面的反射光谱蓝移且峰值增大。

2 实验

将纯铁样品进行抛光处理,然后用99.3%甲醇清洗。实验采用Coherent公司legend型号放大级飞秒激光,中心波长为800 nm,选择脉宽为120 fs,重复频率为1 kHz,光斑直径约为20 μm 。调

整飞秒激光偏振态为圆偏振,使用扫描振镜系统(HurryScanIII10, Scanlab Inc.)对样品进行扫描。实验中激光能量密度为0.15 J/cm²,扫描速度为15 mm/s,扫描间距为0.02 mm。将样品固定在样品台上,改变光线的入射角度和观察角度,观察纯铁表面的颜色变化情况。数码单镜头反光(DSLR)型相机(尼康,D5200)用于拍摄有色纯铁表面的照片。实验装置示意图如图1所示,实验目的是探究圆偏振处理的纯铁表面随白光入射角度不同而展示出的色彩差异。

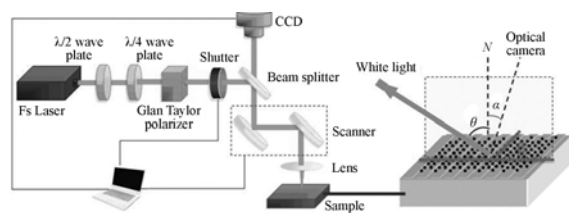


图1 金属表面微结构加工的实验装置及辐照示意图
Fig. 1 Experimental setup for iron surface structuring ir-radiation scheme

3 实验结果与分析

3.1 圆偏振处理纯铁样品的SEM图像分析

图2是利用SEM观察圆偏振激光诱导形成的不同彩色金属铁表面。图2(a)~(c)分别是在放大倍数为10 000, 20 000, 50 000F彩色铁表面的SEM图像。如图所示,可以看到在圆偏振激光诱导的金属铁表面上形成了不规则和方向不统一的条纹结构,图2(c)可以明显观察到条纹结构上附带有大量的圆形纳米颗粒,尺寸在50~190 nm,颗粒尺寸集中在几十纳米。由于材料表面初始不规则,导致飞秒激光在金属铁表面激发形成了表面等离子体波,表面等离子体激元在空间传播造成了局域烧蚀或熔化形成圆环,多个圆环交叠从而导致纳米颗粒结构的成型。当入射光照射

在样品表面发生衍射时,衍射角度可表示为^[16]:

$$\theta_j = \arcsin \frac{1}{n} \sqrt{\sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \left[\sin \theta \cos \varphi + j \frac{\lambda}{\Lambda} \right]^2},$$

式中: θ_j 为衍射角, j 为衍射级, λ 为入射光波长, θ 为入射光的入射角, φ 为入射光的方位角, Λ 为条纹周期, n 为折射率。由式(1)可知,在同一衍射级,衍射角 θ_j 由入射光的入射角 θ 和方位角 φ 决定。当不同角度的入射光照射到样品表面时,由于衍射角度不同,白光照射金属表面时所观察到的颜色也不同。圆偏振诱导金属形成条纹结构和纳米颗粒,这两种结构都能使金属表面形成彩色。金属铁表面的纳米颗粒在白光入射到铁表面时,会激发铁表面价电子的集体振荡,频率与价电子集体振荡频率一致的光子会被大量吸收和散射,即形成彩色区域。条纹结构不规则加之大量纳米颗粒的作用,是导致从不同角度观察金属表面颜色没有明显变化的主要原因。

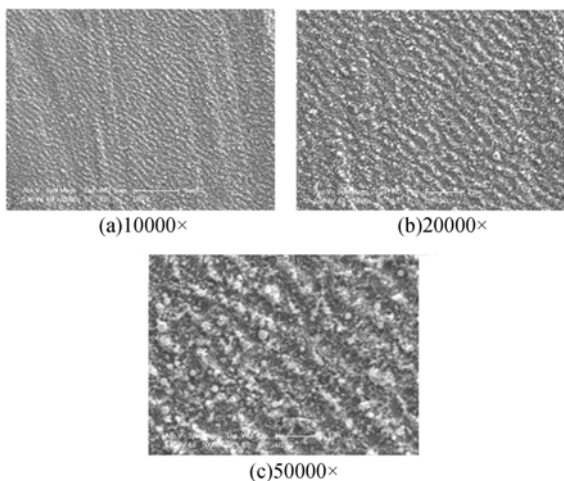


图 2 圆偏振诱导铁片形成彩色图案的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of color patterns of circular polarization induced iron plates

3.2 白光照射样品表面不同色彩对比分析

利用图 1 所示的系统观测圆偏振激光扫描区域,首先需要选定一个合适的观测角,经过反复比对确定观测角为 30° ,入射角度 θ 为 $0^\circ \sim 90^\circ$,同时通过旋转样品来改变条纹的取向角,旋转角度在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 变化。改变入射角及取向角,拍摄到的图谱如图 3 所示。从图中发现,不同的入射角度和光栅取向,圆偏振飞秒激光处理区域得到的彩色图案会得到不同的颜色,即圆偏振飞秒激

光制备的金属表面彩色区域与线偏振激光制备的彩色区域一样,都会随着白光的入射角度、光栅取向及观测角度的变化而变化,但是有别于线偏振飞秒激光,在观测角度变化趋势较缓时颜色变化并不明显。

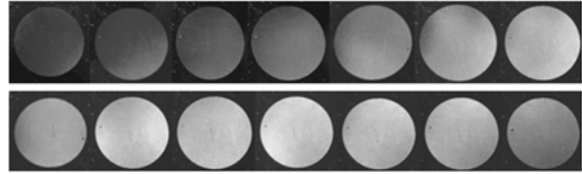


图 3 入射白光从 0° 到 80° 变化时表面结构色变化图像
Fig. 3 Photographs of structural colors with increase of incidence angles from 0° to 80°

反复实验表明,当白光入射角度约为 $0^\circ \sim 80^\circ$ 时才能观测到彩色图案,在其他角度时样品表面没有色彩,随着白光的入射角度和样品旋转角的变化,能较为清晰地观测到不同的彩色图案,它的颜色变化范围在蓝色到黄色之间。观察发现,圆偏振飞秒激光处理的金属表面形成的彩色图案多为复合色,单一颜色较为少见。

3.3 铁表面色彩变化的光谱分析

为探究铁表面随白光入射角度不同而展示出的色彩差异,本文采用 FDTD solutions 软件模拟仿真改变光线的入射角度,得到同一位置处的反射谱图。图 4 所示为正入射和入射角分别为 30° , 45° , 75° 时的反射光谱。在正入射时,反射谱线的主峰落于波长为 460 nm 的蓝色区域,在入射角为 75° 时,反射谱线的主峰落于波长为 610 nm 的橙色区域,这与观察时纯铁在不同入射角度呈现不同色彩的现象相一致,如图 5 所示(彩图见期刊

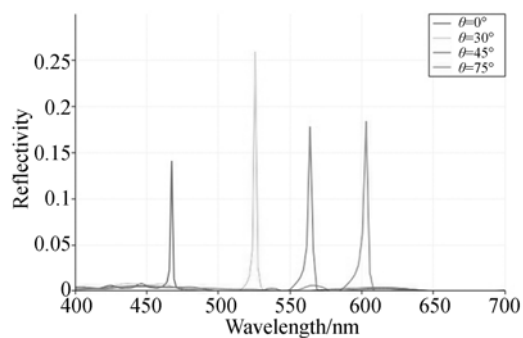


图 4 白光照射在不同入射角度时的光谱测量

Fig. 4 Spectra of reflection on iron surface when incident white light is irradiated at different angles

电子版)。随着入射角度的继续增大,反射峰值均有不同程度的变化。反射光谱曲线对应颜色的变化过程, θ 从 0° 递增至 75° 时,颜色由深蓝先变到浅蓝色,接着变成黄绿色,最后变到黄红色。入射角度的改变致使内部光子晶带隙位置发生红移或蓝移,从而显示出不同的色彩。

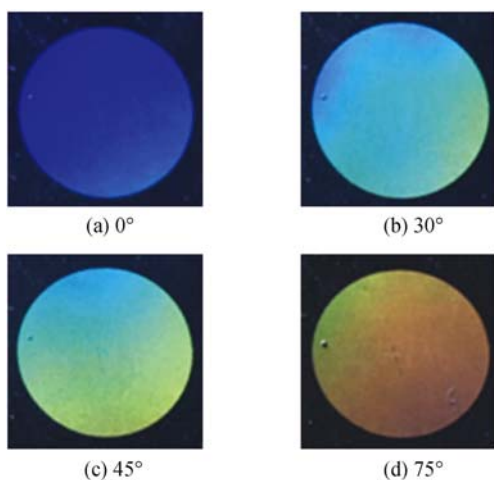


图5 白光入射角不同时形成的彩色图案

Fig. 5 Photographs of color patterns with plifferent incidence angles

与线偏振飞秒激光加工处理金属表面相比,圆偏振飞秒激光扫描处理在铁表面产生了大量的纳米颗粒结构。这些在条纹结构中随机分布的纳米颗粒结构,对于激发铁表面微结构上表面等离子体激元(SPPs)发挥着重要作用。基于形状、大小和纳米颗粒结构之间的不同距离,不同波长的光均可在金属表面上激发,这种现象改变铁表面的反射特性,因此铁表面的颜色在不同角度的白

光照射下也随之改变,使得产生的彩色图案更加醒目。图6给出了不同尺寸的纳米颗粒对光谱峰值的影响。从图6可以看出,在纳米颗粒尺寸为60 nm时,可见光波段峰值为525 nm;在纳米颗粒尺寸为120 nm时,可见光波段峰值为545 nm。随着纳米颗粒尺寸的减小,反射光谱蓝移且峰值增加。

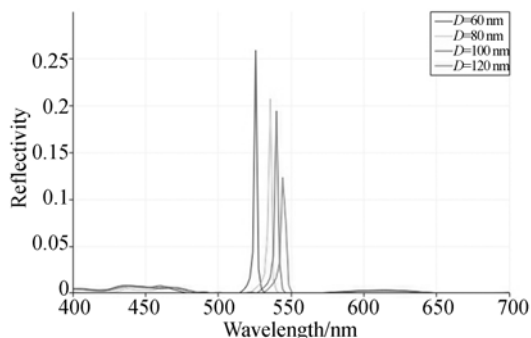


图6 铁表面纳米颗粒尺寸的变化对光谱的影响

Fig. 6 Spectra of iron nanoparticles with different sizes

4 结 论

本文用圆偏振飞秒激光扫描处理铁表面,得到了条纹与纳米颗粒并存的微纳结构。当用白光照射铁表面时,入射角在 $0 \sim 80^\circ$ 才能观测到表面结构色,色彩从蓝色逐渐过渡到橙黄色。进一步的仿真实验表明:随着入射角度的增大,铁表面的反射光谱出现深蓝-浅蓝-黄绿-橙色的变化趋势;随着表面纳米颗粒尺度的减小,反射光谱发生蓝移且峰值增加。该研究可为制备多彩图案设计以及色彩显示等研究提供参考。

参考文献:

- [1] 苗飞,张玲,冯德军,等. 应用800 nm飞秒激光制备长周期光纤光栅[J]. 光学精密工程, 2012, 20(4): 685-691.
MIAO F, ZHANG L, FENG D J, *et al.*. Inscription of long period fiber gratings using 800 nm femtosecond laser [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(4): 685-691. (in Chinese)
- [2] 徐斌,伍晓宇,凌世全,等. 飞秒激光切割与微细电

阻滑焊组合制备三维金属微结构[J]. 光学精密工程, 2012, 20(8): 1811-1823.

XU B, WU X Y, LING SH Q, *et al.*. Fabrication of 3D metal micro-structure based on fs laser cutting and micro electric resistance slip welding [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(8): 1811-1823. (in Chinese)

- [3] 黄文浩,朱兰芳,陈宇航,等. 基于原子力显微镜的PMMA飞秒激光纳米加工[J]. 光学精密工程, 2007, 15(12): 1959-1962.

HUANG W H, ZHU L F, CHEN Y H, *et al.*. AMF

- based femtosecond laser nanofabrication of PMMA [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(12): 1959-1962. (in Chinese)
- [4] VOROBYEV A Y, GUO C. Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorptance of metals [J]. *Applied Physics A*, 2007, 86(3): 321-324.
- [5] STRATAKIS E, ZORBA V, BARBEROGLU M, *et al.*. Femtosecond laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in air and liquids [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(10): 5346-5350.
- [6] AHSAN M S, AHMED F, KIM Y G, *et al.*. Colorizing stainless steel surface by femtosecond laser induced micro/nanostructures [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(17): 7771-7777.
- [7] AHSAN M S, LEE M S. Colorizing mechanism of brass surface by femtosecond laser induced microstructures [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2013, 124(18): 3631-3635.
- [8] 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.
- [9] YAO J, ZHANG C, LIU H, *et al.*. Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(19): 7625-7632.
- [10] 韩泽华, 周常河, 戴恩文, 等. 偏振光飞秒双脉冲微加工[J]. *中国激光*, 2008, 35(5): 768-771.
HAN Z H, ZHOU CH H, DAI E W, *et al.*. Micromachining with polarized light femtosecond double pulses [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, 35(5): 768-771. (in Chinese)
- [11] 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.
- [12] IONIN A A, KUDRYASHOV S I, MAKAROV S V, *et al.*. Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces [J]. *Applied Physics A*, 2012, 107(2): 301-305.
- [13] KINOSHITA S, YOSHIOKA S. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6(8): 1442-1459.
- [14] LI G, LI J, HU Y, *et al.*. Realization of diverse displays for multiple color patterns on metal surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 451-455.
- [15] 杨振远, 苏亚辉, 李国强, 等. 多偏振飞秒激光制备彩色铁[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26(1): 300-305.
YANG ZH Y, SU Y H, LI G Q, *et al.*. Fabrication of color iron with multi-polarization femtosecond laser [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26(1): 300-305. (in Chinese)
- [16] 巴音贺希格, 齐向东. 位相光栅色散特性的矢量衍射理论分析[J]. *物理学报*, 2003, 52(5): 1157-1161.
BAYHEXG, QI X D. The vector diffraction theory analysis of chromatic dispersion characteristics of phase grating [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(5): 1157-1161. (in Chinese)

作者简介:



苏亚辉(1968-),男,安徽凤台人,博士,副教授,2007年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事飞秒激光加工、光学全息等方面的研究。E-mail: ustcsyh@ahu.edu.cn



韩小虎(1990-),男,安徽滁州人,硕士研究生,2013年于安徽工程大学获得学士学位,主要从事飞秒激光微纳加工的研究。E-mail: ahuxhh@163.com