

文章编号: 0258-7025(2010)12-3155-07

# 金属络合物激光物化改性研究

王 萌 刘铁根 王 博 霍晓飞 许宝忠 张国顺

(天津大学精仪学院光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 利用激光照射掺杂金属络合物的非金属材料, 可使被照射过的区域经过敏化处理, 进行化学镀铜、镀镍等, 进而形成导电通道, 呈现出金属导体的性质, 而没有经过激光照射的区域仍然保持原有的非金属特性。实验采用 Nd:YAG 激光器, 经声光调制后, 通过动态聚焦系统和二维振镜实现三维扫描, 并经过 f-theta 透镜聚焦到金属络合物表面。通过调制频率 1, 3, 10 和 20 kHz 的激光调制进行对比实验, 实现镀铜层厚度 11  $\mu\text{m}$  以上, 镀镍层厚度 2  $\mu\text{m}$  以上, 在同一种材料表面实现了金属和非金属特性共存的状态。

**关键词** 激光技术; 激光物化改性; 激光三维扫描; 金属络合物; 动态聚焦系统

中图分类号 TN249; TG665 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103712.3155

## Research on Laser Physical and Chemical Modification of Metal Complex

Wang Meng Liu Tiegen Wang Bo Huo Xiaofei Xu Baozhong Zhang Guoshun

(Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technical Science, Ministry of Education,

College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** Through laser irradiation on the nonmetal material adulterated with metal complex, the irradiated area could be chemically plated on copper and nickel after the sensitizing treatment, so the electricity conducting channel is formed and the quality of metal conductor appears. The non-irradiated area still remains the original nonmetal quality. The Nd:YAG laser beam, after going through dynamic focusing system, was reflected by galvanometers and then focused by f-theta lens on the surface of metal complex. Through the 1, 3, 10 and 20 kHz laser modulation comparative experiments, the copper-plate thickness exceeded 11  $\mu\text{m}$ , and the nickel-plate thickness exceeded 2  $\mu\text{m}$ . In this way, the quality of metal and nonmetal coexist on the surface of the same material.

**Key words** laser technique; laser physical and chemical modification; laser 3D scan; metal complex; dynamic focusing system

## 1 引 言

现代激光制造技术中, 激光与物质的相互作用, 大部分利用高功率密度的激光照射, 使得材料表面及内部融化或气化, 从而完成切割、焊接和打标等工艺过程<sup>[1]</sup>。传统意义上的激光表面改性, 往往也是利用激光照射后, 快速加热、极速冷却的特性, 通过金相结构的改变实现表面硬化, 提高耐磨损、抗腐蚀等表面性能<sup>[2,3]</sup>。但是激光与物质相互作用时的化学变化以及物理、化学变化的相互影响, 却相对较少

被人们所研究和利用, 此研究领域无论是基础研究还是实际应用, 都具有创新性和很强的多学科交叉特性。

激光照射金属络合物表面时会产生一系列的化学和物理变化, 使得同一表面的不同位置呈现出不同特性, 进而衍生出很多应用。经过激光照射的某些金属络合物, 可大幅度提高其参与电子转移和输送的能力, 在改善材料的功能方面具有着巨大的潜力<sup>[4,5]</sup>。德国 LPKF 实验室<sup>[6,7]</sup> 曾利用紫外波段的

收稿日期: 2010-02-04; 收到修改稿日期: 2010-04-30

基金项目: 国家 973 计划(2010CB327800)资助课题。

作者简介: 王 萌(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事激光应用技术方面的研究。E-mail: wangmeng\_tju@126.com

导师简介: 刘铁根(1955—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光纤传感技术、嵌入式图像处理和激光应用技术等方面的研究。E-mail: tgliu@tju.edu.cn

248 nm 准分子激光器通过掩模照射,对金属络合物进行过细微导体制作实验,但其他波长的激光与金属络合物的反应原理及应用在国内外均未见报道。

本文利用红外波段 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器,经过声光调制后,照射铜-铬络合物,通过改变其表面分子构成及粗糙度,经敏化处理后可在激光照射的区域进行选择性的镀铜、镀镍等。通过分析和实验对比,找到了比较合适的激光参数。

## 2 实验材料、设备及方法

金属络合物是由一个金属离子(或原子)和围绕在它周围的几个阴离子或分子所组成的,其相互作用通过各种强度较弱的结合力,如氢键、配位键、电荷转移相互作用以及疏水相互作用等,具有多重、动态特质<sup>[8]</sup>。其分子环境控制着电子的排布和移动性,而分子环境的改变则需要通过外部的能量注入加以实现,如热能、电能和光能等。利用汇聚的激光焦点在金属络合物表面上进行移动,可使照射表面的分子环境改变,如阴离子表面活性剂的增敏机理、单核和多核络合物的互变等,从而实现在指定区域进行改性<sup>[9~11]</sup>。由于铜-铬络合物在进行激光照射的裂解反应时所需的能量较低,因此选用此种络合物作为表面改性实验的材料。为了获取铜-铬络合物,可先将其化合物与有机络合剂反应后,结晶提取。该有机络合剂一般具有高稳定多功能,仅含有多个配位原子或者含有离子化基的螯合剂,采用含位阻芳香族化合物和金属络合基团的分子结合物构成,可优先选用的分子结构<sup>[6]</sup>,如图 1 所示。

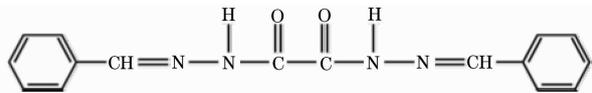


图 1 分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure

金属络合物溶解后涂覆在热稳定性较高且具有较强吸附能力的多孔基材表面,一般由硅酸盐或其衍生物构成,多为热塑性或硬塑性材料<sup>[6]</sup>。

加工用激光器种类繁多,波长范围涵盖从紫外、可见光到红外,功率从毫瓦级到万瓦级<sup>[12]</sup>。为了有效地改变金属络合物的分子环境,需要使其结合部位吸收能量产生分子振动,进而达到物化改性的效果,因此需要对其吸收波长进行分析与选择。由经典力学及量子力学推导出的双原子分子振动波长公式为<sup>[13]</sup>

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\mu/k}, \quad (1)$$

式中  $\lambda$  为波长,  $c$  为光速,  $k$  为键力常数,  $\mu$  为折合质量。由双原子分子非谐振子模型可以得到非谐振子能级  $E$  为<sup>[13]</sup>

$$E = \frac{hc}{\lambda} \left[ \left( V + \frac{1}{2} \right) - X \left( V + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (2)$$

式中  $E$  为能级能量值,  $h$  为普朗克常量,  $V$  为振动量子数,其值为  $0, 1, 2, 3, \dots$ ,  $X$  为非谐常数。通过对不同波长能级的计算分析,采用红外波长的激光照射样品时,辐射不足以引起分子中电子能级的跃迁,但可以被分子吸收引起振动和转动能级的跃迁。当激光波长处于远红外区(波长  $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ ),照射后主要会引起骨架振动、转动,中红外区(波长  $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ )主要引起化学键振动的基频能级跃迁,而近红外区(波长  $0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$ )的能级跃迁类型主要为分子化学键振动的倍频和组合频,会产生基频吸收  $2000 \text{ cm}^{-1}$  以上的二级倍频以及  $1330 \text{ cm}^{-1}$  以上的三级倍频或合频。此区域主要是含氢基团 C-H, O-H 和 N-H 等伸缩振动的二级倍频吸收谱带以及这些基团的伸缩振动与摇摆振动的合频吸收,这些基团的振动,正是改变络合物分子环境所必需的<sup>[14~16]</sup>。

由此选择波长处于近红外区的 Nd:YAG 激光器进行实验,连续激光器和脉冲激光器的峰值功率太低,无法瞬间达到所需阈值,而长时间照射又会使得络合物的基材融化变形,因此需要通过声光调制提高其峰值功率,再通过二维振镜进行反射扫描<sup>[17]</sup>。加工材料表面为三维曲面,因此在振镜前使用动态聚焦镜进行激光焦点的高低调节,这样就可以实现三维曲面的动态扫描。整个加工系统的构成如图 2 所示,利用扩束镜压缩发散角从而获得尺寸更小的激光焦点,而 f-theta 透镜起到平场聚焦的作用<sup>[18,19]</sup>。

当金属络合物被高功率的激光照射时,其反应过程为



式中  $\text{M}$  代表络合物的中心金属元素,  $\text{R}$  为有机取代基,  $\nu$  为光子频率。经过激光照射金属络合物被分解成金属原子以及有机配位体的碎片,但是铜、铬等金属元素很难以单质形态存在,一般都会以氧化物的形式附着于表面,比如  $\text{CuCrO}_2$ 。其中  $\text{Cu}$  为 +1 价,  $\text{Cr}$  为 +3 价,还可以继续释放电子,达到更稳定的状态,因此该种氧化物仍然存在还原性。如果长时间暴露在空气中,很容易与氧气再次结合,形成惰性的金属氧化物。虽然经过激光照射的塑料的气

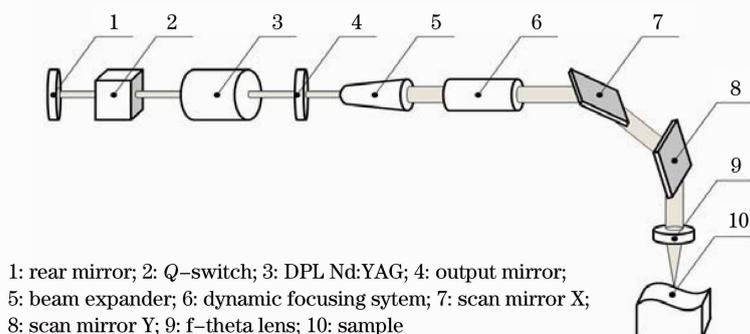


图 2 激光物化改性系统构成图

Fig. 2 Scheme of laser physical and chemical modification system

态分解物会覆盖在金属晶核表面,形成保护层,进而延缓这一氧化过程,但是为了达到良好的附着效果,还应该通过软化水的超声波清洗净化后尽快进行后续的化学镀过程:首先将激光扫描后的样品浸入体积分数为 5% 的 LP-200,经过 20~30 s 的活化处理;然后浸入清水 20~30 s 进行清洗;经过 5 h 的化学沉铜过程;再进行酸洗和水洗;然后通过 Rona SMT Catalyst CF 体积分数为 5%~10% 的溶液进行钯(Pd)活化;再经过 2 h 的化学沉镍过程;最后进行水洗、烘干,完成化学镀铜、镀镍的过程。

### 3 激光照射络合物表面的对比实验分析

通过声光调制得到的高峰值功率激光脉冲,不仅可以达到破坏分子环境的能量阈值,而且还可以很好地减少反射,降低热量向基材的传递<sup>[20,21]</sup>。为

了测定在不同调制频率下激光对金属络合物表面改性的影响,实验中采用古奇公司的 QS27-5S-B 声光调制器对功率为 15 W 的连续激光调制后进行实验,调制频率从 1~20 kHz 改变,占空比为 1%。经过激光扫描后,选取 2,4,8 和 11 号调制频率分别为 1,3,10 和 20 kHz 的几个差异较大的实验样品进行电镜扫描分析,图 3 为这四种样品照片。激光扫描速度为 200 mm/s,其中 2 号样品的调制频率为 1 kHz,因此每个点之间的中心距离为 0.2 mm,但是激光在该基材表面烧灼的宽度大约 50  $\mu\text{m}$ ,因此在扫描时呈现出等间距条纹分布,这种情况也会造成最后化学镀层不均匀,因此低频率的调制参数并不适合高速扫描的情况。随着调制频率的提高,样品扫描的均匀性也随之增强。

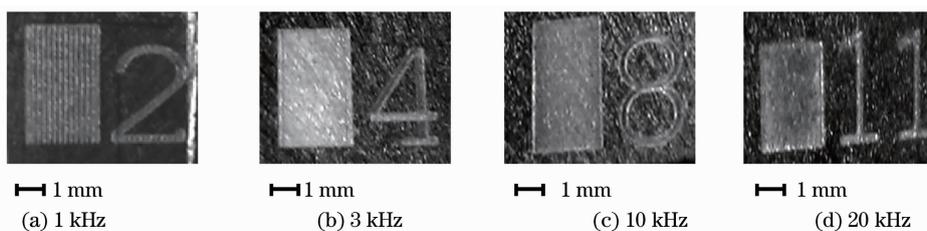


图 3 激光扫描的实验样品照片

Fig. 3 Photos of laser scanning sample

图 4 是 4 个样品喷金后在环境扫描电镜 (ESEM) 下放大的显微结构照片,为了更加直观地看到低频状态时的条纹分布,图 4(a)2 号样品放大 100 倍,其余放大 3000 倍。通过比较可以看出,2 号样品的条纹现象明显;图 4(b)4 号样品,由于单脉冲能量较大,可直接将络合物材料表面气化,形成一个比较规则的小圆坑;随着激光调制频率的上升,连续性增强,导致热效应加强,图 4(c)8 号样品表面已

经出现边缘不规则的孔洞;而图 4(d)11 号样品更呈现出杂乱无章的形貌。这种通过高频调制激光灼损的结构扩大了原有表面的接触面积,降低了表面的光滑程度,形成了一个增附表面,增强了基材对后续化学镀材料的附着性与均匀性,通过对于金属络合物表面化学镀铜、镀镍的厚度和均匀性实验也验证了这一分析。

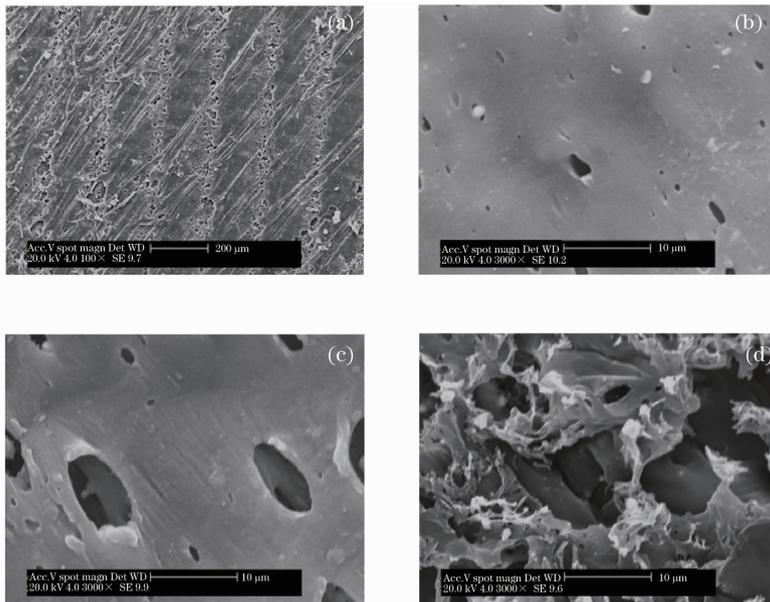


图 4 样品的微观结构照片。(a)1 kHz,100 倍,(b) 3 kHz, 3000 倍,(c) 10 kHz, 3000 倍,(d) 20 kHz, 3000 倍

Fig. 4 Photo of sample microstructure. (a) 1 kHz,100 times, (b) 3 kHz, 3000 times, (c) 10 kHz, 3000 times, (d) 20 kHz, 3000 times

图 5 是 4 号和 11 号两个较典型样品的谱图分析照片,使用 X 射线能量色散仪(EDX)通过高能 X 射线轰击样品,将待测元素原子内壳层的电子逐出,使原子处于受激状态,通过测定原子重新配位时放

射出特征 X 射线波长和能量对样品的成分和百分比进行定性分析,但是该方法无法测得样品中原子序数小于 5 的元素,对于该样品而言即氢(H)元素的含量。

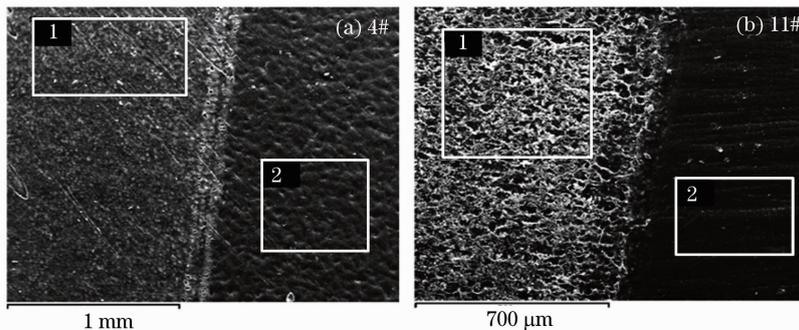


图 5 EDX 谱图分析照片。(a) 3 kHz,(b) 20 kHz

Fig. 5 Picture of EDX analysis. (a) 3 kHz, (b) 20 kHz

其中图 5(a)谱图 1 区域是激光扫描后的区域,图 5(b)谱图 2 区域是基材未经加工的原始表面,可以看出图 5(b)通过调制频率为 20 kHz 的激光扫描后,样品表面形态呈现出更加复杂起伏的特征。表 1 为样品在激光扫描前后所含元素的成分,及其质量分数及原子数分数的对比图表。由于 EDX 谱图分析深度为微米量级,因此在激光加工前后分别测

定出了 Cu 及 Cr 元素的含量,且激光照射前的金属原子数分数及质量分数均大于激光照射后,这说明激光对金属络合物的改性厚度要低于微米量级,且通过激光照射后,由于金属粒子的裸露,使得微米量级处的金属元素含量降低。并且由于热效应的影响,样品表面被部分碳化,使得碳、氧元素含量上升,金属元素含量相对下降。

表 1 元素质量分数及原子数分数的对比表

Table 1 Element weight and atomic percent comparison

Element	4 # (3 kHz)				11 # (20 kHz)			
	Before		After		Before		After	
	Weight / %	Atomic / %	Weight / %	Atomic / %	Weight / %	Atomic / %	Weight / %	Atomic / %
C	61.23	79.26	66.90	81.58	64	79.02	68.32	79.74
O	14.38	13.97	15.01	13.74	17.27	16	19.81	17.36
Cr	14.81	4.43	9.86	2.78	11.62	3.32	5.90	1.59
Cu	9.58	2.34	8.22	1.90	7.11	1.66	5.97	1.32

为了消除材料微米范围元素对表面改性的影响,又补充了 X 光电子能谱(XPS)实验,用以测定激光照射前后实验样品表面纳米级范围内,由于化学环境的差异所引起的化学位移信息。该方法与 EDX 能谱分析法相比较,最大的优势即在于其测试结果完全是对表面改性区域的鉴定,而材料内部的成分并不影响测试结果。

图 6(a)为激光加工前的样品结合能谱,其中峰值最高的结合能为 285.0 eV 和 532.0 eV,分别是 C 的 1s 峰以及 O 的 1s 峰,原子数分数分别为 78.1% 和 17.2%,其余元素分别为 Si, N, Na, 而 Cu 及 Cr 并未测出;通过调制频率为 3 kHz 激光照射后的表

面材料新出现了结合能为 932.6 eV 的 Cu 的 2p 峰以及 576.6 eV 的 Cr 的 2p 峰,其原子数分数分别为 1.2% 和 1.0%,如图 6(b)所示;而当激光调制频率为 20 kHz 时,Cu 及 Cr 的原子数分数分别上升至 2.3% 和 1.5%,如图 6(c)所示。说明激光照射前,基材材料表面并不存在金属元素,而激光照射后由于络合物的分子键被打破,并且通过激光对基材材料的烧蚀作用,使得还原出的金属粒子裸露于材料表面,高频照射时,由于作用于材料表面的激光脉冲密度更大,使得还原出的金属的含量更高,为后期化学镀层的有序生长提供了可靠保障。图 7 为三种样品镀铜再镀镍后的照片。

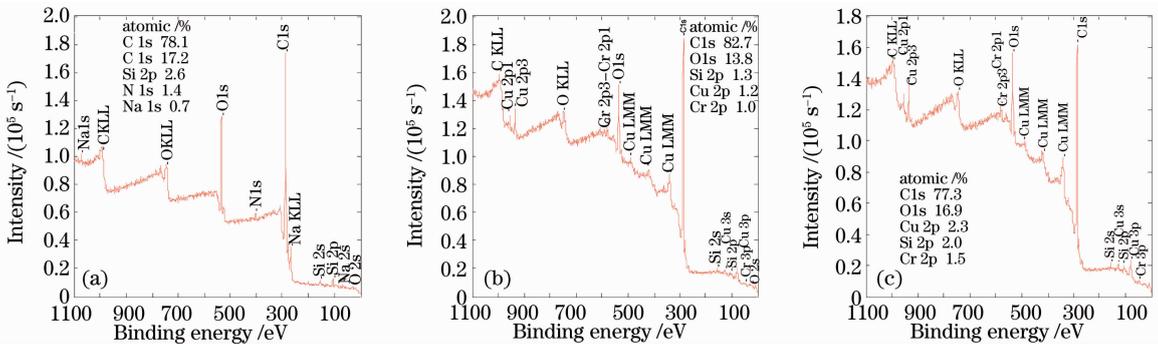


图 6 X 光电子能谱图分析。(a)无扫描样品,(b) 3 kHz,(c) 20 kHz

Fig. 6 Photo of XPS analysis. (a) without laser scanning, (b) 3 kHz, (c) 20 kHz

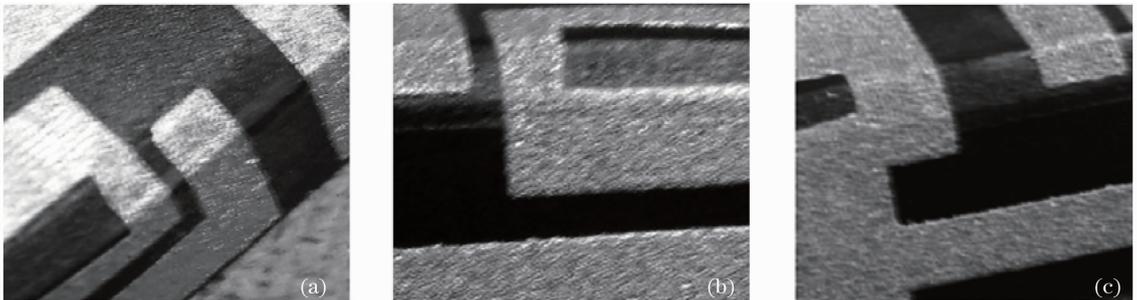


图 7 样品化学镀镍后的照片。(a) 3 kHz,(b) 10 kHz,(c) 20 kHz

Fig. 7 Photo of chemical nickel-plated sample with modulation frequency (a) 3 kHz, (b) 10 kHz, (c) 20 kHz

镀铜、镀镍后的三种样品通过 X 射线荧光光谱法(XRF),对基材的镀涂层厚度进行多点测试,其中图 7(a)为 4 号样品镀铜层平均厚度为 11.30  $\mu\text{m}$ ,均

方差为 0.70,镀镍层平均厚度为 2.14  $\mu\text{m}$ ,均方差为 0.11;图 7(b)为 8 号样品镀铜层平均厚度为 11.54  $\mu\text{m}$ ,均方差为 0.68,镀镍层平均厚度 2.58  $\mu\text{m}$ ,

均方差为 0.09;图 7(c)为 11 号样品镀铜层平均厚度为 11.61  $\mu\text{m}$ ,均方差为 0.30,镀镍层平均厚度为 2.69  $\mu\text{m}$ ,均方差为 0.08。图 8 为该实验厚度对比

图,通过调制频率为 20 kHz 激光扫描后的样品镀层更致密,而且均匀性也更高。

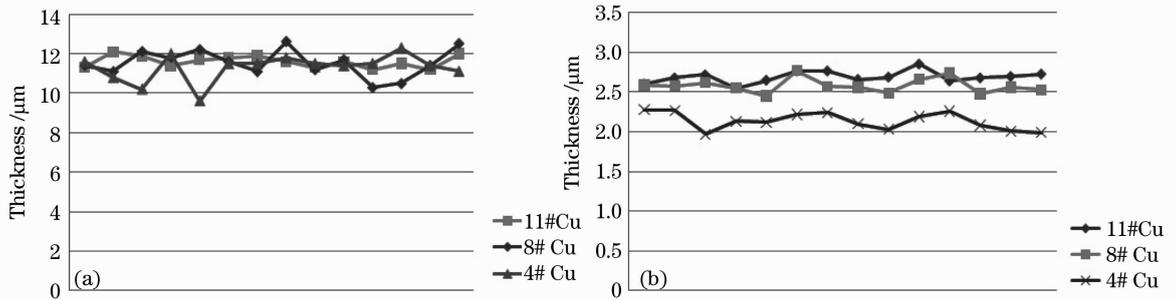


图 8 样品化学镀铜(a)和镀(b)镍厚度曲线图

Fig. 8 Graph of chemical copper (a) and nickel (b) plating thickness

## 4 结 论

使用近红外激光调制后扫描金属络合物表面,完成了金属络合物表面的物理和化学改性过程,通过表面分析实验,得到了金属元素被还原的证据,样品通过化学镀铜、镀镍,镀层的厚度和均匀性良好,找到了比较适合的工艺参数,初步完成了在非金属材料表面指定区域的金属化问题。

通过实验,发现在今后的进一步研究中还需要注意以下问题:

1) 激光的模式对加工效果影响较大,早期采用连续氩灯抽运的激光束扫描时,均匀性不好,热效应较大,基材的碳化现象严重,影响实验效果。目前使用的半导体侧面抽运激光器,在连续激光功率为 28 W 时,通过  $M^2$  仪测得其光束质量因子为  $M_x^2 = 4.69$ ,  $M_y^2 = 4.24$ 。但为了获得更为理想的效果,在今后的实验中可以选激光模式更为理想的半导体端面抽运激光器或光纤激光器;

2) 通过激光扫描后的金属络合物表面还原性增强,但长时间放置在空气中会被二次氧化,影响化学镀效果,因此需要及时清理后进行后期实验,如想长时间保存需要通过惰性气体进行保护隔离;

3) 通过使用 10.6  $\mu\text{m}$  的  $\text{CO}_2$  激光器和 532 nm 的倍频 Nd:YAG 激光器对样品进行照射,通过比较实验可找到更适合的激光参数。

## 参 考 文 献

- Zhang Guoshun, Wang Meng, Liu Tiegeng *et al.*. Application of auto laser welding in rechargeable battery manufacture [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1693~1697
- 张国顺,王 萌,刘铁根等. 激光自动焊接技术在二次电池制造中的应用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1693~1697
- Zhang Guoshun. *Laser Manufacturing Technology Today* [M].

- Beijing: Chemical Industry Press, 2007. 107~135
- 张国顺. 现代激光制造技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 107~135
- Yang Jiaoxi, Zuo Tiechuan, Wang Xibing *et al.*. Microstructure of laser cladding Ni-base alloy on manganese bronze[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1766~1769
- 杨胶溪, 左铁钊, 王喜兵等. 锰青铜表面激光熔覆镍基合金的微观组织[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1766~1769
- Fan Meigong, Yao Jiannian, Tong Zhenhe. *Molecular Photochemistry & Photo-Functional Materials Science* [M]. Beijing: Science Press, 2009. 10~56
- 樊美公, 姚建年, 佟振合. 分子光化学与光功能材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2009. 10~56
- Chen Suiyuan, Dong Jiang, Liu Daliang *et al.*. Ceramic particle reinforce Co-based alloy gradient coating by laser synthesis in-situ on the surface of Cu-Cr alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1218~1223
- 陈岁元, 董 江, 刘大亮等. 铜合金表面激光原位制备陶瓷颗粒增强钴合金梯度涂层[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1218~1223
- LPKF 激光和电子股份公司, 设置在一种非导电基材上的电路结构, 特别是细微电路结构及其制造方法: 中国, 98800775 [P]. 2005-04-06
- R. Robert, K. Blaz, P. Boštjan *et al.*. Optimisation of direct laser structuring of printed circuit boards [J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(17): 5524~5529
- F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle. *Macromolecule-Metal Complexes*[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 1~8
- Liu Aihua, Zhang Yunhai, Man Baoyuan. Surface modification and ablation of polytetrafluorethylene by excimer laser irradiation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1073~1077
- 刘爱华, 张云海, 满宝元. 聚四氟乙烯材料表面激光改性与刻蚀 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1073~1077
- Shi Yan, Zhang Hong, Xu Chunying. Laser surface modification of copper-based powder metallurgy friction materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1246~1250
- 石 岩, 张 宏, 徐春鹰. 铜基粉末冶金摩擦材料激光表面改性处理 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1246~1250
- Wang Baojun, Ji Lingfei, Jiang Yijian. Study of dielectric temperature coefficient of  $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$  based ceramics modified by laser thermal compensation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2413~2416
- 王宝军, 季凌飞, 蒋毅坚.  $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$  基陶瓷介电温度系数激光热补偿改性研究 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2413~2416

- 12 Wang Meng, Liu Tiegen, Xu Baozhong *et al.*. Sound controlled focus system for laser drilling system[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8): 1277~1280  
王 萌, 刘铁根, 许宝忠等. 基于声波控制激光焦点的打孔系统[J]. *中国激光*, 2008, **35**(8): 1277~1280
- 13 Ke Yikan, Dong Huiru. Analytical Chemistry Handbook (Second Edition) Book Three Spectral Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 866~895  
柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册(第二版)第三分册 光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 866~895
- 14 Ling Yuan, Gang Yan, Zhonghua Shen *et al.*. Investigation of surface acoustic waves in laser shock peened metals[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(11): 837~840
- 15 Zhang Qinghua, Yang Wei, Ma Hongju *et al.*. Modification of porous silica antireflective coatings with fluorine-containing organosilicon[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1719~1723  
张清华, 杨 伟, 马红菊等. 含氟有机硅改性多孔二氧化硅减反射膜[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1719~1723
- 16 Zhou Le, Chen Peifeng, Wang Ying. Study and practice on multi-head laser texturing technology using polygon scanning for beam modulation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 210~215  
周 乐, 陈培锋, 王 英. 多棱镜扫描分光多头激光毛化技术研究与实践[J]. *中国激光*, 2009, **36**(1): 210~215
- 17 Weihui Wu, Yongqiang Yang, Yanlu Huang. Direct manufacturing of Cu-based alloy parts by selective laser melting [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 37~40
- 18 Gao Jinsong, Shen Zhenfeng, Wang Xiaoyi *et al.*. Research on surface modification of space used SiC mirror[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2624~2629  
高劲松, 申振峰, 王笑夷等. 空间反射镜基底材料碳化硅表面改性研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2624~2629
- 19 Zhang Guoshun, Li Ruiming, Cui Manfeng *et al.*. The analysis and experiment of the transformation of the laser beam from a glass ring[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(12): 1809~1812  
张国顺, 李瑞铭, 崔满丰等. 环镜对激光束变换的理论分析与实验[J]. *光学学报*, 1996, **16**(12): 1809~1812
- 20 Wang Meng, Zhang Guoshun, Li Hefen *et al.*. New type high speed laser drilling system[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(s1): 360~363  
王 萌, 张国顺, 李荷芬等. 新型激光高速柔性线路板打孔系统[J]. *中国激光*, 2007, **34**(s1): 360~363
- 21 Zhang Heng, Zhou Yun, Fang Zongbao *et al.*. Fabrication of micro-grating structure on glazed stainless-steel by nanosecond laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 448~451  
张 恒, 周 云, 方宗豹等. 用纳秒激光在镜面不锈钢表面刻蚀微光栅结构[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 448~451