

不锈钢表面陷光微结构的纳秒激光制备

吴 勃^{1,2} 周 明² 李保家² 蔡 兰²

¹ 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

² 江苏大学材料科学与工程学院 光子制造科学技术中心江苏省重点实验室, 江苏 镇江 212013

摘要 利用纳秒激光微加工技术在 316L 不锈钢表面制备了微孔阵列结构, 实现了金属表面 200~900 nm 波长范围内光波的吸收增强。获得的微孔结构的直径和深度取决于激光的单脉冲能量和累积脉冲数。单脉冲能量相同时, 随累积脉冲数的增加, 孔深/孔径比增加, 脉冲次数超过 1200 时, 比值趋于稳定。相同累积脉冲数条件下, 单脉冲能量越小, 孔深/孔径比越大。通过表面光反射率测试对微结构的陷光性能进行了评价, 在微孔投影面积占总面积的比例相等、脉冲次数相同的条件下, 单脉冲能量越小, 所得微孔阵列结构的陷光能力越强。初步探讨了微孔结构特征的形成原因, 以及微结构在提高金属表面陷光性能中的作用。

关键词 超快光学; 微结构制备; 纳秒激光; 陷光效应; 不锈钢

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0903002

Fabrication of Light Trapping Microstructures on Stainless Steel Surface by Nanosecond Laser

Wu Bo^{1,2} Zhou Ming² Li Baojia² Cai Lan²

¹ School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

² Jiangsu Provincial Key Laboratory of Center for Photon Manufacturing Science and Technology,

School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract The micropore array structure is fabricated by nanosecond laser on 316L stainless steel surface. The microstructured metal surface shows a great absorption enhancement with a wavelength range of 200~900 nm. The diameters and heights of the micropores depend on the single laser pulse energy and laser pulse number. With the increase of the laser pulse number, the depth/diameter ratio of the micropore increases, and the ratio tends to be stable when the pulse number is more than 1200. With the same pulse number, the weaker the single pulse energy is, the larger the depth/diameter ratio is. The optical absorption properties of the microstructures are estimated by the surface light reflectivity test. For the same ratio of the micropore projected area to the total area and the same pulse number, the lower the single pulse energy is, the stronger the light trapping ability of the micropore array structure is. The formation mechanisms of the micropores and the roles of these micropores in changing metal-surface optical absorption are preliminarily discussed.

Key words ultrafast optics; microstructure fabrication; nanosecond laser; light trapping effect; stainless steel

OCIS codes 140.3390; 310.6860; 320.7090

1 引 言

陷光效果极好的超黑材料可以有效减少对光的反射, 最大限度地吸收入射光, 近年来引起研究人员

的极大兴趣^[1-2]。尤其是具有强陷光性能的金属, 在光学仪器、传感器以及太阳能转换装置等器件中具有潜在的应用价值^[3-5], 能够有效提升这些器件

收稿日期: 2013-03-05; **收到修改稿日期**: 2013-04-12

基金项目: 国家 973 计划(2011CB013000)、国家自然科学基金(50975128, 50975129)、江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金(GZ200714)

作者简介: 吴 勃(1977—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事激光微结构制备等方面的研究。E-mail: wubobh@sina.com

导师简介: 周 明(1972—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光子制造与测试等方面的研究。

E-mail: zm_laser@126.com(通信联系人)

的工作性能。

金属表面的强陷光性能通常通过在表面构建粗糙的微纳结构来实现,表面粗糙化处理可以大幅增强其对入射光的吸收^[6-9]。由于所构建的微纳结构具有不连续性,难以通过传统的加工方法予以构建,所以目前多采用脉冲激光加工的方法构建这些微纳结构。Kaakkunen等^[10-11]用4束相互干涉的激光在不锈钢和铜表面消融出微孔阵列,其表面对光的反射率有明显下降。Yang等^[8]利用飞秒激光在NiTi合金表面制备了多种不同的微纳结构,经处理后的表面对紫外-红外范围内光的吸收率高达90%以上。Vorobyev等^[12]用激光加工技术在铂金表面制备出微纳粗糙结构,所制备的表面在紫外~红外范围内对光的吸收率达到了95%。Vorobyev等^[13-14]还进一步在铂金、钨和钛合金表面激光制备了微纳结构,同样获得了较好的陷光效果。目前对陷光结构的制备研究主要集中于提高半导体材料^[9,15-17]和少量金属材料^[18]表面的光吸收增强效果,其中对金属表面陷光结构的制备研究相对较少。

本文利用纳秒激光器构造了微结构表面制备实验系统,在316L不锈钢表面上制备微结构,对微结构的形成机理进行初步研究。在200~900 nm光波范围内对微结构表面进行陷光性能测试,确定了激光参数、微结构几何参数对陷光效果的影响规律,并对陷光机理进行研究。

2 实验

实验采用的纳秒激光器(RLA1504-AG/A,苏州德龙激光有限公司)的激光波长为532 nm,脉冲频率为1 kHz,脉宽为500 ns,最大单脉冲能量为

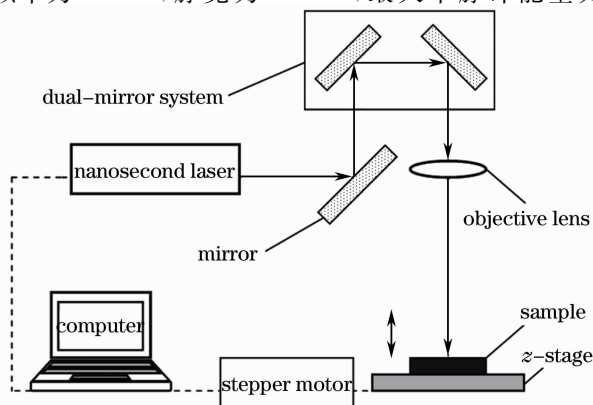


图1 纳秒激光微加工实验装置

Fig. 1 Experimental setup for nanosecond laser micromachining

1 J。采用该纳秒激光器构建的激光微加工实验装置如图1所示。纳秒激光器输出的激光束通过光路进入双振镜系统,传输后通过聚焦镜被聚焦至样品表面,双振镜系统在计算机控制下可以使激光焦点处于 x 轴和 y 轴的精确位置,同时可以控制激光束的行走速度。样品放置于样品台上,样品台由一个计算机控制的步进电机获得 z 轴的精确位置。

实验中依次制备了三组316L不锈钢样品:单脉冲能量分别为80、120、200 μJ ,不同累积脉冲数(200、600、1200、2400次);单脉冲能量为80 μJ ,不同累积脉冲数(200、600、1200、2400次)的梅花型微孔阵列;累积脉冲1200次,不同单脉冲能量(80、120、200 μJ)的梅花型微孔阵列。微结构形貌采用扫描电子显微镜(SEM)(EVO MA 10,德国蔡司公司)观察。样品表面对光波的反射率利用装有球形积分球的紫外-可见分光光度计(UV-2550,日本岛津公司)检测,通过测得的积分反射率 R 和透射率 T 获得材料光波吸收率 $A = 1 - R - T$ 。实验采用的316L不锈钢,为不透明材料,所以可以忽略其透射率。

3 结果与讨论

3.1 累积脉冲数对微孔结构的影响

图2为单脉冲能量为80 μJ 的纳秒激光不同累积脉冲数辐照时,316L不锈钢表面的SEM图。从俯视图中可以看出,累积脉冲辐照在样品表面使其获得了微孔结构,微孔的孔口部位有明显的由材料堆积形成的毛刺。从剖面图中可以看到,在孔口边缘形成的毛刺高度达50 μm 以上,并且毛刺高度随脉冲数的增加而增加。从剖面图中还可看出,所制备的微孔的深度随累积脉冲数的增多而增大。所制备的孔带有一定锥度,微孔的锥度随累积脉冲数的增多而变小。

为了定量分析累积脉冲次数对所加工孔参数的影响规律,测试了SEM图中孔的深度和孔的直径,结果如图3所示。从图3中可以看出,三种单脉冲能量激光所对应的测试结果变化趋势是一致的。图3(a)为孔的深度随累积脉冲次数的变化情况。从图3(a)中可知,孔的深度随累积脉冲次数的增加而增大,但当累积脉冲次数达到1200次以后,孔深度基本不发生变化。孔深度随累积脉冲次数变化的这种趋势是由加工系统中激光光斑与材料作用的位置发生变化导致的。在脉冲开始阶段,激光光斑的焦点在材料表面上,消融区离焦点较近,此时激光的能量

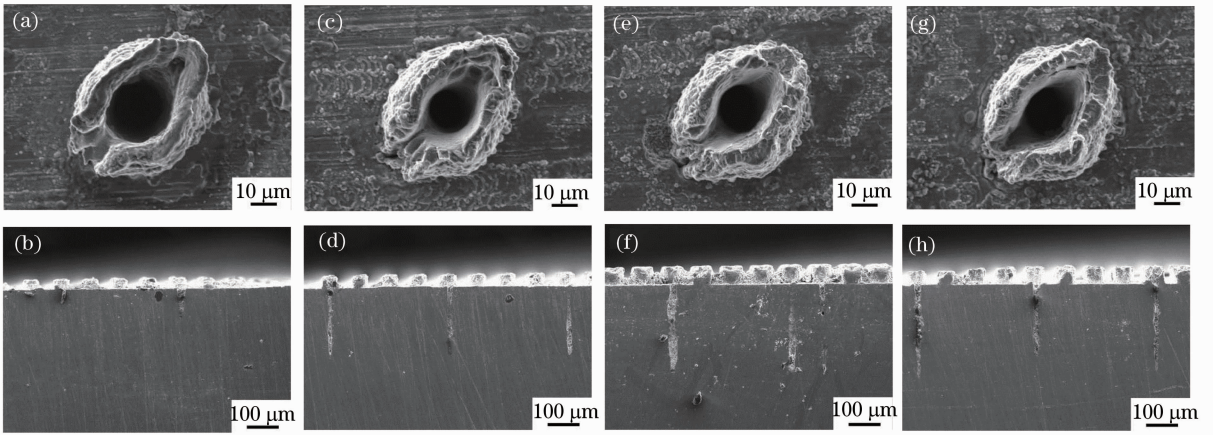


图 2 单脉冲能量为 80 μJ 的纳秒激光辐照时,316L 不锈钢的表面形貌的俯视(上列放大 1000 倍)和剖面(下列,放大 120 倍)SEM 图。(a),(b) 200 次; (c),(d) 600 次; (e),(f) 1200 次; (g),(h) 2400 次

Fig. 2 SEM images of 316L stainless steel surfaces structured by 80 μJ pulsed laser. The upper and the lower columns are top views (×1000) and profile views (×120) respectively. (a),(b) 200 pulses; (c),(d) 600 pulses; (e),(f) 1200 pulses; (g),(h) 2400 pulses

密度高,激光对表面材料的去除作用明显,因此在 200~600 次脉冲范围内孔深增加幅度较大。当激光脉冲与材料作用一段时间后,消融区逐渐远离激光光斑焦点,导致作用区域出的光斑能量密度的下降,光斑的烧蚀能力减弱,所以在 600~1200 次脉冲

范围内孔深增幅略有减小。当激光与材料作用的脉冲数超过 1200 次以后,消融区远离激光光斑焦点,此时光斑在其中心位置的能量密度在材料的烧蚀阈值附近,对材料的去除能力有限,因此在 1200~2400 次脉冲范围内,孔深增幅极小。

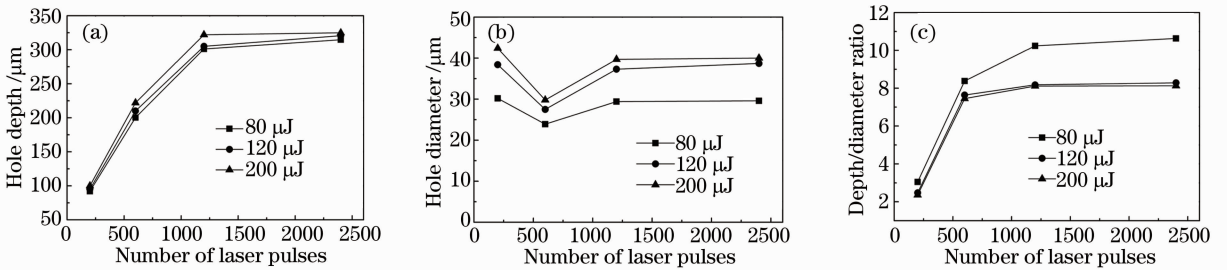


图 3 316L 不锈钢表面制备的微孔形貌随累积脉冲数的变化趋势。(a) 孔深; (b) 孔径; (c) 孔深/孔径比

Fig. 3 Variation trends of the micropores on the 316L stainless steel surface as a function of the laser pulse number.

(a) Depth; (b) diameter; (c) depth/diameter ratio

图 3(b)为孔径随累积脉冲数的变化趋势。在 200 次脉冲时孔径较大,600 次脉冲时孔径反而显著减小,这是由于随着脉冲次数的增加孔深增加,消融区下降,消融区的液态金属被消融产生的压力驱逐于孔口并凝固,因此使孔径减小。当脉冲次数增加到 1200 次时,孔径增大,这是由于脉冲次数的增加导致烧蚀阈值下降^[19],激光光斑中能量密度较小的外围部分对孔口材料进一步消融,使孔径扩大;而较大的孔深导致孔底部的液态金属难以到达孔口,使孔径减小的效应减弱。2400 次脉冲下的孔径几乎没有增加,表明激光光斑中大于孔径部分的激光能量密度低于 2400 次脉冲下的烧蚀阈值。

锥度对表面的光反射率具有一定的影响,因此孔锥度是微孔表面的一个重要参数。从图 2 中可以看出,所制备的微孔为锥状微孔,为考虑加工参数对锥度的影响,根据测量的结果计算了微孔的孔深/孔径比。图 3(c)为孔深/孔径比随累积脉冲数的变化趋势。脉冲次数大于 200 时,孔深/孔径比的数据点都远大于 1,且随脉冲数的增加而增大,表明孔深显著大于孔径,同时,孔深的增大幅度明显大于孔径。这主要跟激光能量密度在光束径向和轴向的分布相关,径向密度的分布为高斯分布,远离中心部位能量密度迅速减小,而轴向以焦点为中心远离焦点能量密度减小的程度相对低于径向。在 200~600 次脉冲范围内,曲线斜率较大,这主要是由于孔深随脉冲

已有的研究表明,对于微孔结构表面,孔的

次数的增大而显著增大,同时孔径反而减小。在600~1200次脉冲范围内,由于孔径的明显增加,以及孔深增幅的下降,曲线的斜率明显减小。在1200~2400次脉冲范围内,孔深/孔径比几乎不变,这与孔深的变化趋势是一致的。

3.2 单脉冲能量对微孔结构的影响

微孔参数不仅决定于累积脉冲次数,还与激光的单脉冲能量相关,为了考察单脉冲能量对微孔参数的影响,采用了不同能量的脉冲对表面进行加工。

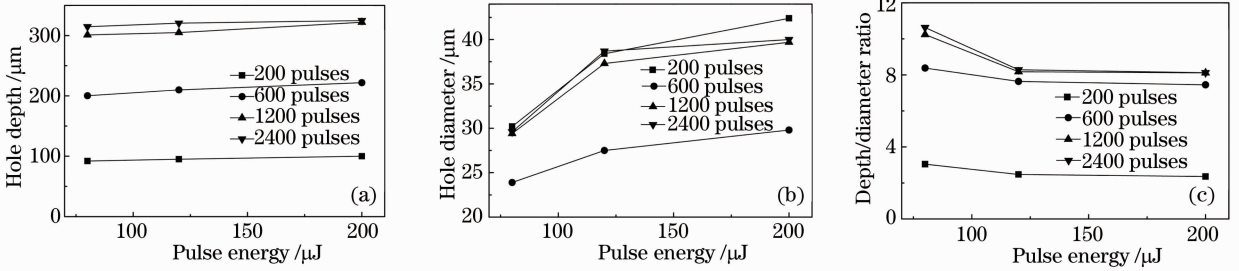


图4 316L 不锈钢表面的微孔形貌随单脉冲能量的变化趋势。(a) 孔深; (b) 孔径; (c) 孔深/孔径比

Fig. 4 Variation trends of the micropores on the 316L stainless steel surface as a function of pulse energy.

(a) Depth; (b) diameter; (c) depth/diameter ratio

3.3 微孔阵列表面的陷光性能

与光滑表面相比,纳秒激光制备的微孔结构表面由于具有深锥微孔,可以增强其对光的“俘获”能力^[20],同时孔口粗糙的毛刺也可以增强对光的吸收^[8],也即样品表面上光滑部分的比例越小,对光的吸收越强。因此,孔的形状和孔的密度对微孔结构表面的陷光性能都有影响,为了实现具有良好陷光性能的表面,对表面上的微结构排列方式进行了设计。在制备微结构样品时,孔的排列方式为梅花型(图5),其阵列单元为正六边形,在六边形的6个顶点和中心分别有一个孔,相邻孔的距离都为 P 。这种孔的排列方式可以获得高的孔分布密度,提高了对光波的吸收能力。

对制备的微孔结构表面进行了反射率测试,测

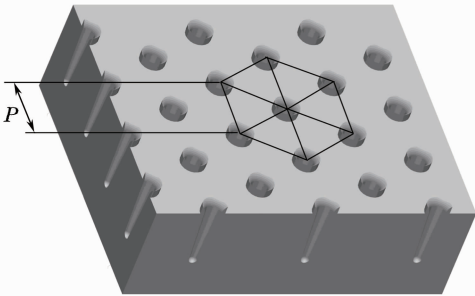


图5 样品表面微孔的梅花型分布方式

Fig. 5 Quincuncial distribution mode of the surface micropores

激光加工时,累积脉冲次数恒定,选择单脉冲能量分别为80、120、200 μJ 的激光辐照样品表面,进一步探讨单脉冲能量对微结构形貌的影响,结果如图4所示。单脉冲能量越高,孔深和孔径均增大(图4);随着单脉冲能量的增大,所得微孔的深度增大幅度极小[图4(a)];而孔径则先大幅度增大,后缓慢增大,总体增大幅度显著高于孔深[图4(b)];孔深和孔径的增幅差异导致孔深/孔径比随单脉冲能量的增大而先显著减小,后趋向于恒定[图4(c)]。

试结果如图6和图7所示。在图6中,测试表面是采用单脉冲能量为80 μJ 的激光,在316L不锈钢表面加工的间距 $P=45 \mu\text{m}$ 的梅花型微孔阵列结构,不同脉冲次数下获得的微结构表面,所测试的光波波长在200~900 nm 范围内。由图6可知,脉冲次数为200时,微结构的光反射率(短划线)为4.53%~16.18%,平均反射率为10.47%,与光滑表面反射率(实线)相比反射率显著降低。600次脉冲作用下的反射率(虚线)为2.28%~8.24%,平均反射率为5.16%,明显低于200次脉冲的结果,这是由于孔深/孔径比的增加,导致了光反射次数的增加,引起的光吸收增强。在脉冲次数增加到1200次时,由于孔深/孔径比的增大以及毛刺范围的扩大,反射率进一步大幅度降低(点划线),所测波长范围内反射率为2.17%~5.37%,平均反射率为2.62%。脉冲次数增加到2400次(双点划线)时,所测波长范围内反射率为1.46%~4.14%,平均反射率为2.13%,增幅较缓。脉冲次数的增加导致孔深/孔径比增加,增加了光在孔中的反射次数,进而提高了表面对光的俘获能力。

图7为用不同单脉冲能量的纳秒激光在316L不锈钢表面1200次脉冲作用下获得的微结构的光反射率曲线图。为了排除孔的投影面积占总面积的比例差异导致的反射率差别,这里不同能量的激光所加工的孔阵列参数不同,微孔阵列都为梅花型,相

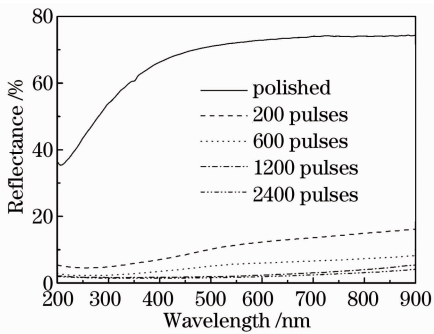


图 6 用单脉冲能量为 80 μJ 的纳秒激光在 316L 不锈钢表面不同次数脉冲作用下获得的微结构的光反射率曲线图, $P=45\mu\text{m}$

Fig. 6 Curves of the reflectance of the 316L stainless steel surface microstructured by 80 μJ pulsed nanosecond laser with different pulse numbers. $P=45\mu\text{m}$

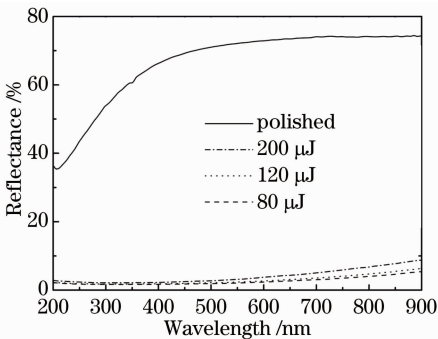


图 7 用不同单脉冲能量的纳秒激光在 316L 不锈钢表面 1200 次脉冲下获得的微结构的光反射率曲线图, 80 μJ 时 $P=45\mu\text{m}$, 120 μJ 时 $P=65\mu\text{m}$, 200 μJ 时 $P=80\mu\text{m}$

Fig. 7 Curves of the reflectance of the 316L stainless steel surface microstructured by nanosecond laser with 1200 pulses and different single pulse energy. $P=45\mu\text{m}$ for 80 μJ , $P=65\mu\text{m}$ for 120 μJ , $P=80\mu\text{m}$ for 200 μJ

邻孔之间的距离对应于单脉冲能量 1200 次累积脉冲加工的毛刺外径尺寸,使两个相邻的孔(包括毛刺)紧密排列,即单脉冲能量为 80 μJ 时 $P=45\mu\text{m}$, 120 μJ 时 $P=65\mu\text{m}$, 200 μJ 时 $P=80\mu\text{m}$, 则不同能量激光所得微结构的反射率差异主要取决于微孔本身的结构。单脉冲能量为 80 μJ (虚线)、120 μJ (短划线)和 200 μJ (实线)时获得的微孔的平均反射率分别为 2.62%、2.98%、4.05%。由于 80 μJ 单脉冲能量下获得微孔的孔深/孔径比最大,光在微孔内部反射次数最多,光反射率最小。在微结构占总面积比值相等的情况下,单脉冲能量越小,表面的反射率越低,因此可以通过采用低能量密度激光、紧密排

列微孔的方法获得较高的光波吸收增强效果。

4 结 论

利用构造的纳秒激光微加工系统,在 316L 不锈钢表面获得了陷光微孔阵列结构。实验结果表明,通过控制激光的单脉冲能量、累积脉冲数以及微孔阵列参数就可以大面积制备强陷光微孔阵列表面。随着累积脉冲数的增加,孔径先减小后增大,孔深和孔深/孔径比都是先显著增大,后趋于恒定不变;随着单脉冲能量的增大,孔深和孔径都增大,同时孔深/孔径比先显著减小,后趋向于恒定。在微孔面积占总面积的比例相等、脉冲次数相同的条件下,单脉冲能量越小,陷光效果越好。金属基陷光微结构的制备与性能研究在光响应材料领域具有重要的研究价值和应用前景。

参 考 文 献

- 1 Wu Wenwei, Xu Jiaming, Chen Hongyan. Simulation of optical model base on micro-cones structure of "black silicon" [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(6): 0603029.
- 2 吴文威, 徐嘉明, 陈宏彦. "黑硅"表面特殊锥状尖峰结构的制备及其光学模型仿真[J]. 中国激光, 2011, 38(6): 0603029.
- 3 N I Landy, S Sajuyigbe, J J Mock, *et al.*. Perfect metamaterial absorber[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100(20): 207402.
- 4 N P Fox. Trap detectors and their properties[J]. Metrologia, 1991, 28(3): 197-202.
- 5 M Ibn-Elhaj, M Schadt. Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies[J]. Nature, 2001, 410(6830): 796-799.
- 6 A Divochij, F Marsili, D Bitauld, *et al.*. Superconducting nanowire photon-number-resolving detector at telecommunication wavelengths[J]. Nat Photonics, 2008, 2(5): 302-306.
- 7 A Y Vorobyev, C L Guo. Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorbance of metals [J]. Appl Phys A, 2007, 86(3): 321-324.
- 8 Huang Yongguang, Liu Shibing. Preparation and reflection spectra response of Ti-6Al-4V alloy surface with ultrafast laser micro-nano-structuring[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(12): 3133-3137.
- 9 黄永光, 刘世炳. Ti-6Al-4V 合金表面微纳米结构的超快激光制备及其反射光谱响应 [J]. 中国激光, 2009, 36(12): 3133-3137.
- 10 Y Yang, J J Yang, C Y Liang, *et al.*. Ultra-broadband enhanced absorption of metal surfaces structured by femtosecond laser pulses[J]. Opt Express, 2008, 16(15): 11259-11265.
- 11 L A Dobrzański, A Drygała, K Gołombek, *et al.*. Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties [J]. J Mater Process Tech, 2008, 201(1-3): 291-296.
- 12 K Paivasaari, J J J Kaakkunen, M Kuittinen, *et al.*. Enhanced optical absorbance of metals using interferometric femtosecond ablation[J]. Opt Express, 2007, 15(21): 13838-13843.
- 13 J J J Kaakkunen, K Paivasaari, M Kuittinen, *et al.*. Morphology studies of the metal surfaces with enhanced absorption fabricated using interferometric femtosecond ablation[J]. Appl Phys A, 2009, 94(2): 215-220.

- 12 A Y Vorobyev, C L Guo. Femtosecond laser blackening of platinum[J]. J Appl Phys, 2008, 104(5): 053516.
- 13 A Y Vorobyev, Chunlei Guo. Metallic light absorbers produced by femtosecond laser pulses [J]. Advances in Mechanical Engineering, 2009, 2010: 452749.
- 14 Chunlei Guo, A Y Vorobyev. Black metals produced by femtosecond laser pulses [C]. AIP Conference Proceedings, 2010, 1278: 838—842.
- 15 Wen Ya, Peng Yan, Zhang Dongsheng, *et al.*. Effect of pulse energy of femtosecond laser on the formation of spikes on the silicon surface in the ambient gas of SF₆ [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(4): 0406001.
温 雅, 彭 滢, 张冬生, 等. 飞秒激光脉冲能量对 SF₆ 气体环境下硅表面尖峰结构形成的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(4): 0406001.
- 16 Qian Chaofeng, Wang Qingkang, Li Haihua. Design of black silicon with ultra-light-trapping structure[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(10): 1005007.
钱超峰, 王庆康, 李海华. 超陷光黑硅结构研究[J]. 光学学报, 2011, 31(10): 1005007.
- 17 J T Zhu, L Zhao, W Li, *et al.*. Great enhancement of infrared light absorption of silicon surface-structured by femtosecond laser pulses in N₂ ambient [J]. Mater Lett, 2006, 60 (17-18): 2187—2189.
- 18 A Y Vorobyev, C L Guo. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications[J]. Laser Photonics Rev, 2013, 7(3): 385—407.
- 19 D Q Yuan, M Zhou, L Cai, *et al.*. Micromachining of Au film by femtosecond pulse laser[J]. Spectrosc Spect Anal, 2009, 29(5): 1209—1212.
- 20 Qian Yong, Feng Shimeng. Effect of multi-crystalline silicon pit-trap shape on the optical reflectance [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(2): 0224001.
钱 勇, 冯仕猛. 多晶硅表面陷阱坑形貌对表面光反射率的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(2): 0224001.

栏目编辑: 韩 峰