

飞秒激光金属着色颜色差分析

李阳博^{1,2} 柏 锋^{1,2} 范文中^{1,2} 赵全忠¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 利用飞秒激光聚焦辐照金属表面可以诱导出亚波长周期结构,从而实现金属表面着色。改变照明光入射角和样品水平旋转角,金属表面结构色的色调和亮度均发生变化,这说明结构成色具有方向性。为探究飞秒激光在金属表面着色的均匀性,基于国际光学照明委员会关于颜色差的规定对成色的偏差作了分析,结果表明,样品加工面积越大,颜色的均匀性越差。在设定的实验参数下,当样品加工面积达到 64 mm² 时,其边缘与中心颜色的差异可以被肉眼明显察觉。通过制作两个彩色图标来展示结构色的方向性和均匀性对飞秒激光彩色标记实际应用的影响。

关键词 激光光学;直写技术;结构色;飞秒激光

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0714003

Color Difference Analysis of Femtosecond Laser Colorized Metals

Li Yangbo^{1,2} Bai Feng^{1,2} Fan Wenzhong^{1, 2} Zhao Quanzhong¹

¹ State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Femtosecond lasers focused on metal surfaces can induce subwavelength periodic structures, which can make metal surfaces colorize. The hue and brightness of the structural colors vary with the incident angle of illumination and sample rotation angle, which indicates the structural color has directional property. In order to investigate the uniformity of femtosecond laser colorization on metal surfaces, based on the color system of International Commission on Illumination the color deviation is analyzed. The results show that the larger the processing area is, the worse the color uniformity is. With the specified experimental parameters, when the processing area of sample reaches to 64 mm², the difference between edge color and center color is obvious to human eyes. Two colorized icons are made to demonstrate the effects of the directionality and uniformity of structural colorization on the practical application of femtosecond laser color marking.

Key words laser optics; direct writing technique; structural color; femtosecond laser

OCIS codes 140.3390; 320.2250; 220.4241; 050.6624

1 引 言

1965 年 Birnbaum^[1] 在半导体表面观察到激光诱导的条纹结构(LIPSS)。此后,激光诱导材料表面及内部微纳周期结构获得了广泛关注,科研工作者们利用不同激光源在各种不透明材料表面^[2-6]和透明材料表面、体内^[7-8]都制备出了条纹结构。根据条纹空间周期和激光波长的比值将条纹结构分为低空间频率条纹(LSFL)和高空间频率条纹(HSFL)^[9-10]。到目前为止条纹结构的形成机理还没有形成统一说法。激光正入射诱导出的不透明材料表面条纹取向都是与电场偏振方向垂直的^[2]。科研工作者利用这一特性控制条纹的

收稿日期: 2016-01-18; **收到修改稿日期:** 2016-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(11374316)

作者简介: 李阳博(1991—),男,硕士研究生,主要从事激光微加工方面的研究。E-mail: yblee@siom.ac.cn

导师简介: 赵全忠(1974—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事激光微加工方面的研究。

E-mail: zqz@siom.ac.cn(通信联系人)

取向来实现材料表面的改性,如:利用飞秒激光在材料表面诱导出表面条纹结构,其会在自然光下发生衍射效应,在不同方向上呈现不同颜色。2007年首次报道了飞秒激光金属表面着色,Vorobyev等^[11-12]在飞秒激光金属表面着色这一方向上作了系列的研究工作,利用激光扫描金属表面,诱导出条纹结构,进而制备出颜色随视角变化的彩色贵金属和颜色不随视角变化的黑金属,以及发光效率提升一倍的钨灯丝等。Dusser等^[13]利用对飞秒激光的电场偏振的控制,制作出了彩色的梵高图、世界地图等。将飞秒激光金属表面着色的应用提高到了艺术的高度,展示了飞秒激光金属表面着色技术的可行性和潜力。

尽管如此,要实现飞秒激光金属表面着色的工业化应用仍有很长的路要走。由于超短激光脉冲在与材料相互作用中对材料的性质极为敏感,因此,均匀性和可重复性成为实现飞秒激光材料表面着色的工业应用的最大限制。本文利用飞秒激光表面直写加工技术制作出了成色与视角相关的彩色304不锈钢样品,并基于国际光学照明委员会关于颜色差的规定,对色彩的均匀性作了定量分析,这些研究为飞秒激光金属表面着色技术的工业化应用提供了技术支持。

2 实验条件

在实验中,利用中心波长为800 nm、脉冲宽度为120 fs、重复频率为1 kHz的水平线偏振的飞秒脉冲激光器(Spitfire Pro, Spectra-Physics公司,美国)加工样品。激光光束通过10倍物镜(焦距 $f=20$ mm,数值孔径 $NA=0.3$)聚焦在样品表面,光斑直径约为 $15\ \mu\text{m}$ 。实验所用样品为普通商用镜面304不锈钢。在空气中进行加工,将样品放置在三维微加工平台上,利用计算机控制平台沿X轴往返,逐行扫描完成加工,能量密度 $F=0.64\ \text{J}/\text{cm}^2$ 、扫描间距为 $20\ \mu\text{m}$ 。加工完成后在酒精中超声清洗样品,并自然风干。

样品表面呈现的不同颜色的数字图像是通过金属卤光灯斜入射照明在样品表面正上方并利用数码相机拍摄得到的。通过改变照明光源的照明入射角度,使样品呈现出不同颜色,并采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA, 日本电子株式会社,日本)来观测加工区域的表面结构形貌。

3 实验结果

图1所示为利用飞秒激光直写加工技术制备出的彩色不锈钢样品的表面形貌及其在不同入射角度照明下呈现的结构色,其中 α 为照明光入射角度。空间周期约为630 nm、长为 $5\ \mu\text{m}$ 的条纹结构整齐分布在激光扫描路径上,如图1(a)所示,其中 α 为照明光入射角度。条纹形成机理为:在初始阶段入射激光脉冲与其激发的微弱的表面等离子激元相干^[14],通过调制能量周期分布使得材料表面温度分布梯度化,诱导局部发生库仑爆炸,产生局部条纹结构^[2]。此后,最初形成的条纹会加强入射光与等离子激元的耦合,进而加强激光与表面等离子激元的相干,从而诱导出更多条纹结构;这种类光栅条纹结构辅助的表面等离子激元与激光相干会使得上述过程产生正反馈效应^[9,15],最终在激光辐照区域内诱导出大量条纹结构。当条纹结构波矢 \mathbf{g} 平行于电场强度 \mathbf{E} 时,条纹的空间周期 d 可利用波矢匹配关系得到^[16]:

$$d = \frac{\lambda}{\text{Re}(\eta) \mp \sin \theta_i}, \quad (1)$$

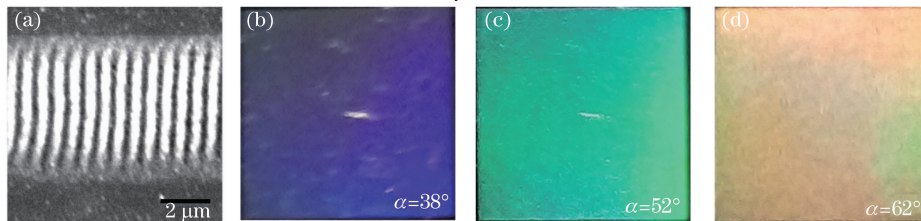


图1 激光诱导表面条纹结构的SEM图和不同入射角度照明下的结构色。

(a) SEM图; (b) $\alpha=38^\circ$, 紫蓝色; (c) $\alpha=52^\circ$, 绿色; (d) $\alpha=62^\circ$, 橙色

Fig. 1 SEM image of laser induced strip structures and structural colors under illumination with different incident angles. (a) SEM image; (b) $\alpha=38^\circ$, purplish blue; (c) $\alpha=52^\circ$, green; (d) $\alpha=62^\circ$, orange

式中 $\eta = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{air}} \epsilon_{\text{metal}}}{\epsilon_{\text{air}} + \epsilon_{\text{metal}}}}$, ϵ_{air} 、 ϵ_{metal} 分别为空气和金属的介电常数, λ 为激光波长, θ_i 为激光辐照角度。

金属表面成色是表面条纹结构衍射自然光而成, 其衍射波长与照明入射角满足光栅方程^[8]:

$$m\lambda = d(\sin \alpha \cdot \cos \theta + \sin \beta), \quad (2)$$

式中 β 为衍射角度, θ 为样品水平旋转角, λ 为衍射波长, m 为衍射级次, 一般取 $m=1$ 。在卤灯光源照明下, $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 不锈钢样品表面正上方 ($\beta=0^\circ$) 拍摄到的结构色, 如图 1(b)~(d) 所示, 颜色范围从蓝紫色变化到橙黄色, 说明样品表面可呈现出可见光波段的大部分颜色。同时, 从(2)式也可以得知, 样品表面成色与其水平旋转角有关。照明光入射角 α 固定, 改变样品水平旋转角 θ , 结构色变化如图 2 所示。不锈钢表面结构色的色调不随样品水平旋转角的改变而改变, 但色彩的亮度随着旋转角度的增大而变弱。说明样品表面的结构色具有方向性。

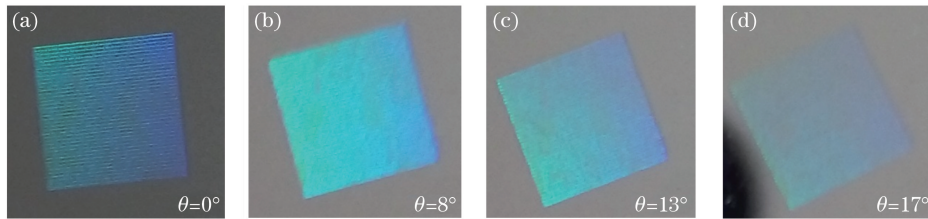


图 2 结构色的亮度随着样品水平旋转角度的增大而变弱。(a) $\theta=0^\circ$; (b) $\theta=8^\circ$; (c) $\theta=13^\circ$; (d) $\theta=17^\circ$

Fig. 2 Brightness of structural color decreases with the increment of horizontal rotation angle.

(a) $\theta=0^\circ$; (b) $\theta=8^\circ$; (c) $\theta=13^\circ$; (d) $\theta=17^\circ$

另一方面, 因为衍射效应对照明入射角度或观察角度的变化非常敏感, 如果加工面积足够大, 边缘和中心的照明入射角和观察角均有偏差, 所以不锈钢表面呈现出不同颜色。图 3 所示为制备出的面积分别为 4, 16, 36, 64 mm^2 的方形着色区域, 放置在相同的条件下进行观测, 制备面积越大, 呈色的均匀性越差, 当样品加工面积达到 64 mm^2 时其右边缘处的颜色明显红移。

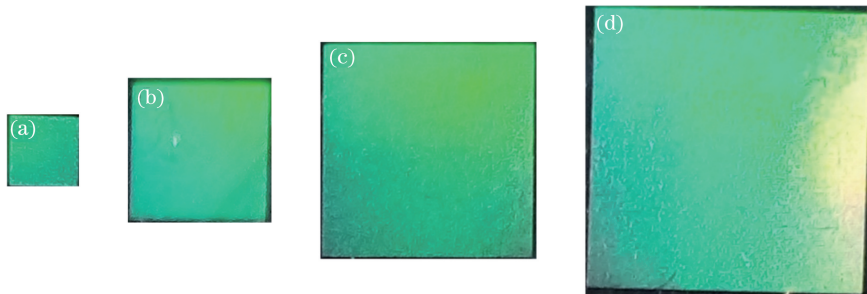


图 3 结构色的均匀性随着着色面积的增大而变差。(a) $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$;

(b) $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$; (c) $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$; (d) $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$

Fig. 3 Uniformity of structural color becomes worse with the increment of colorization area. (a) $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$;

(b) $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$; (c) $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$; (d) $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$

为了进一步探究加工面积对着色均匀性的影响, 基于国际光学照明委员会关于颜色差的规定^[17-18], 计算出了同一着色区域所有像点颜色相对于中心处颜色偏差的平均值和均方差。由于 RGB 模式不能用于颜色差分析, 需要先将色彩的 RGB 模式转换到 XYZ 系统(理想原色的色度系统)中, 然后再将颜色从 XYZ 系统中转换到 $L^* a^* b^*$ 系统中。具体转换方式如下

$$\begin{cases} L^* = 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* = 500\left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right)\right], \\ b^* = 200\left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right)\right] \end{cases}, \quad (3)$$

式中 X, Y, Z 为理想原色色度值, X_n, Y_n, Z_n 为标准色度的刺激值, 这里 $X_n = 95.047, Y_n = 100.0, Z_n = 108.883$, 且有

$$f(t) = \begin{cases} t^{\frac{1}{3}}, & t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \frac{1}{3} \left(\frac{29}{4}\right)^2 t + \frac{4}{29}, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

颜色差 ΔE_{ab}^* 定义式

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (5)$$

式中 $\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$ 是将颜色转换到 $L^* a^* b^*$ 系统后, 每个坐标轴上的色度值差异。一般情况下认为, 如果 $\Delta E_{ab}^* < 2$, 即便是专业人员也很难察觉, 对于普通人的眼睛而言, $\Delta E_{ab}^* < 4$ 是可以接受的。

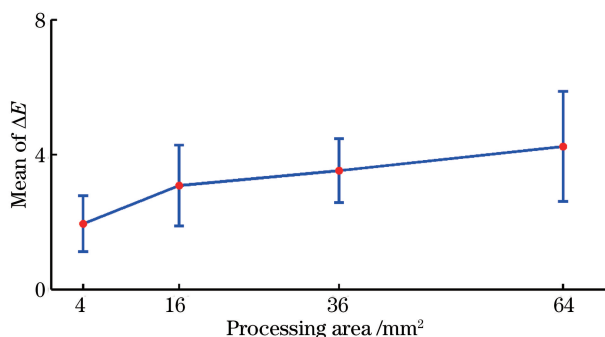


图 4 结构色颜色偏差的平均值随加工面积的增大而增大

Fig. 4 Mean color deviation of structural color increases with the increment of processing area

结构色颜色偏差的平均值随加工面积的变化关系如图 4 所示。由图可知, 随着样品着色区域面积的增大, 颜色偏差增大, 均方差也呈增大趋势。当样品加工面积达到 64 mm^2 时, ΔE_{ab}^* 大于 4, 此时颜色差异可被人眼察觉, 如图 3(d) 所示。由此可见, 衍射效应引起的颜色偏差严重制约着飞秒激光在 304 不锈钢表面的着色面积。图 5 所示为利用飞秒激光表面着色技术在 304 不锈钢表面制作的彩色图标, 其中字母 S、O 和字母 I、M 分别是采用 S 和 P 偏振入射波制作的。光源分别从垂直 [图 5(a)、(b), $\theta=0^\circ$] 及平行 [图 5(c)、(d), $\theta=90^\circ$] 于条纹的方向上, 以不同入射角 ($\alpha=65^\circ$ 和 $\alpha=38^\circ$) 进行照明。图 5(e)、(f) 为采用 S 偏振入射波制作的 $15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的彩色标记。由图 5(c)~(f) 所示可见, 面积过大引起的颜色差异非常明显。图 5 充分展示了结构色的方向性和加工面积引起的颜色偏差给飞秒激光彩色标记的实际应用带来的影响。

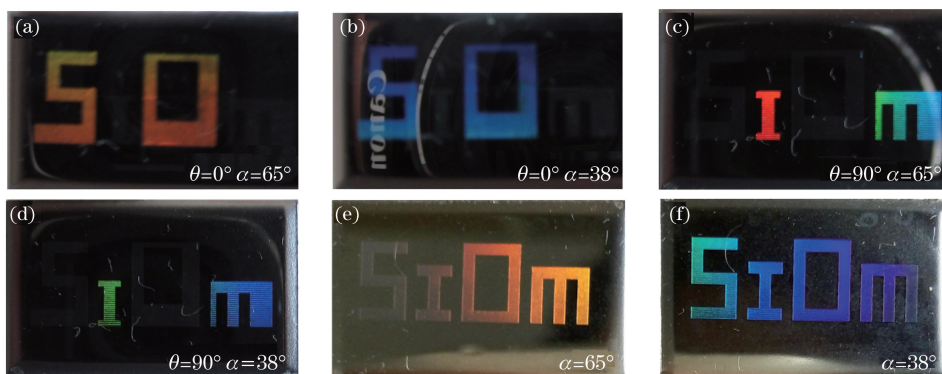


图 5 利用飞秒激光表面着色技术在 304 不锈钢表面制作的彩色图标

Fig. 5 Color icons manufactured on the 304 stainless steel surfaces by using femtosecond laser colorization technique

4 结 论

采用飞秒激光直写加工技术扫描 304 不锈钢表面, 制备出了颜色随入射角和视角变化的彩色不锈钢样品。SEM 图显示, 空间周期约为 630 nm , 长为 $5 \mu\text{m}$ 的周期条纹结构均匀分布在激光扫描路径上。在卤光

灯斜照明下周周期条纹结构发生光栅效应,沿不同方向衍射出不同彩色(蓝绿橙),彩色的亮度随样品的水平旋转而变弱,但色调不改变。说明飞秒激光金属表面着色具有方向性和防伪潜质,同时衍射效应对角度变化的敏感性使得加工区域成色的均匀性受到制约。为了探究这一效应,通过对不同加工面积下颜色偏差的定量分析,发现颜色均匀性随着样品加工面积的增大而变差,当样品加工面积达到 64 mm^2 时,边缘颜色差异可被人眼察觉。制作了两个彩色图标,展示了结构色的方向性和均匀性对飞秒激光彩色标记实际应用的影响。

参 考 文 献

- 1 Birnbaum M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(11): 3688–3689.
- 2 Buividas R, Mikutis M, Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances[J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2014, 38(3): 119–156.
- 3 Tang Yanfu, Nie Zhenwei. Study on periodic ripples on metallic surfaces induced by polarized lasers[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(7): 0702002.
唐延甫, 聂真威. 偏振激光诱导金属表面周期条纹结构机理的研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0702002.
- 4 Wang Haozhu, Yang Fenghe, Yang Fan, *et al.*. Investigation of femtosecond laser induced periodic surface structure on molybdenum[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(1): 0103001.
王浩竹, 杨丰赫, 杨帆, 等. 飞秒激光在金属钼表面诱导产生纳米量级周期条纹结构的研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0103001.
- 5 Wang Jixiang, Ran Lingling, Kong Degui, *et al.*. Microstructures on the surface of Si induced by femtosecond laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(s1): s114002.
王积翔, 冉玲玲, 孔德贵, 等. 飞秒激光在硅表面诱导微结构[J]. *光学学报*, 2014, 34(s1): s114002.
- 6 Peng Liyong, Lin Jiabin, Tang Peng, *et al.*. Research on properties of femtosecond laser ablation of 0Cr18Ni9 stainless steel[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(7): 071401.
彭丽勇, 林家新, 唐鹏, 等. 0Cr18Ni9 不锈钢飞秒激光烧蚀特性的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(7): 071401.
- 7 Tan D Z, Sharafudeen K N, Yue Y Z, *et al.*. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 76: 154-228.
- 8 Xue Jun, Yang Yong, Li Chen, *et al.*. Research on polarized scattering of self-organized nanogratings induced by femtosecond laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0432001.
薛军, 杨勇, 李晨, 等. 飞秒激光诱导自组织纳米光栅偏振散射特性研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0432001.
- 9 Huang M, Zhao F L, Cheng Y, *et al.*. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser[J]. *Acs Nano*, 2009, 3(12): 4062-4070.
- 10 Dufft D, Rosenfeld A, Das S K, *et al.*. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(3): 034908.
- 11 Vorobyev A Y, Guo C L. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(3): 385-407.
- 12 Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C L. Brighter light sources from black metal: Significant increase in emission efficiency of incandescent light sources[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(23): 234301.
- 13 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.
- 14 Brueck S R J, Ehrlich D J. Stimulated surface-plasma-wave scattering and growth of a periodic structure in laser-photodeposited metal films[J]. *Physical Review Letters*, 1982, 48(24): 1678-1681.
- 15 Sakabe S, Hashida M, Tokita S, *et al.*. Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(3): 033409.
- 16 Bonch-Bruевич A M, Libenson M N, Makin V S, *et al.*. Surface electromagnetic waves in optics [J]. *Optical Engineering*, 1992, 31(4): 718-730.
- 17 Skowroński L, Antończak A J, Trzcinski M, *et al.*. Optical properties of laser induced oxynitride films on titanium[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 304: 107-114.
- 18 Antończak A J, Kocoń D, Nowak M, *et al.*. Laser-induced colour marking-sensitivity scaling for a stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 229-236.