

# Окрашивание медных поверхностей путем наноструктурирования с помощью ультракоротких лазерных импульсов

Г. Лидль<sup>1</sup>, С.П. Мурзин<sup>1,2</sup>, Р. Поспихаль<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Венский технический университет, Гетрайдемаркт 9, Вена, Австрия, 1060

<sup>2</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

**Аннотация.** Изучено окрашивание медных поверхностей путем наноструктурирования с помощью сверхкоротких импульсных лазеров. Экспериментальные исследования проводились с помощью фемтосекундного лазера. Относительное движение импульсного лазерного излучения по поверхности образца с плотностью энергии ниже порога абляции приводило к поверхностным структурам с низкой пространственной частотой. При сканировании поверхности с помощью лазерных импульсов 30 фс были сформированы околотоволновые периодические поверхностные структуры, и в итоге яркость поверхности меди была увеличена. Чтобы исследовать возможное влияние топологии поверхности на видимые цвета, области разных цветов изучались методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что даже относительно небольшие изменения в наноструктуре могут привести к значительному изменению цвета поверхности. Изображения растрового электронного микроскопа были взяты в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов из четырех областей образца, имеющих разные цвета, такие как: сине-бирюзовый, оранжевый, серо-зеленый и красно-фиолетовый. Было обнаружено, что причиной различий цвета изображений является также степень окисления.

## 1. Введение

Дифракционные решетки, являющиеся дисперсионными оптическими элементами, широко используются для спектральных приборов и в других областях науки и техники [1, 2]. Перспективным методом изготовления отражающих дифракционных решеток является облучение металлических образцов сверхбыстрыми лазерными импульсами. Полученные таким методом периодических поверхностных структур способны разлагать падающий свет на его спектральные составляющие, генерирующие яркий красочный внешний вид поверхности образца. Сверхбыстрые лазеры, ширина импульса которых определяется от несколько десятков фемтосекунд до единиц пикосекунд, открыли новые возможности для сверхтонкой микро- и нано-обработке [3-5]. Лазеры с пикосекундной длительностью импульса обычно используются для коммерческих и промышленных применений из-за их высокой выходной мощности и высокой надежности, тогда как длительность импульсов короче пикосекундного диапазона используется для фундаментальных исследований [6, 7]. Сверхбыстрые импульсные лазерные источники были использованы для создания поверхностных микро / наноструктур на металлах и для получения поверхностей с необычными оптическими свойствами или смачиваемостью [8-

11]. Впервые эффект окрашивания металлической поверхности с помощью сверхкоротких импульсов был описан в [12]. Такие процессы для генерации поверхностно-периодических структур с помощью ультракоротких импульсов допускают цветную маркировку поверхностей практически любого твердого состава, что особенно важно для слабо окисленных материалов или непрозрачного оксида (например, меди). В работе [13] показана возможность достижения модификаций материалов с использованием ультракоротких импульсов посредством генерации поляризационно зависимых структур, что приводит к определенным цветовым узорам. Эти ориентированные наноструктуры, созданные на поверхности металла показывают периодичность, обычно меньшую длины волны лазера и в диапазоне видимого спектра. В работе [14] подтверждено, что явление окрашивания в основном обусловлено дифракционным эффектом решетки периодических поверхностных пульсаций, вызванных лазером, что может способствовать гибкому управлению эффектом окраски лазерной обработкой на чистой меди. По сравнению с процессом крашивания путем окисления поверхности металла (цвет окраски) применяемый процесс существенно не изменяет физико-химические свойства поверхности материала.

В работе [15] представлен метод манипулирования наноразмерной топологией поверхности, а также химическим составом титановых поверхностей путем сканирования фемтосекундного лазерного луча с асимметричным пространственным распределением плотности по поверхности. Можно предположить, что явления, обнаруженные для титана, также могут наблюдаться с другими материалами, и вполне вероятно, что будут присутствовать отдельные особенности [16-18]. В работе [19] изучались особенности изменений в наноструктуре и расцветке меди при сканировании фемтосекундным лазерным лучом с почти гауссовским распределением плотности энергии. Выявлено, что можно создать комбинированный микрорельеф, состоящий из периодических поверхностных структур с низкой пространственными частотами (LSFL) и дополнительной шероховатостью путем прямого и обратного сканирования поверхности меди пучком сверхкоротких импульсов. Было показано, что относительно незначительные изменения в наноструктуре, полученные при сканировании поверхности меди пучком сверхкоротких импульсов в многоимпульсном режиме, могут привести к значительному изменению цвета при окрашивании поверхности.

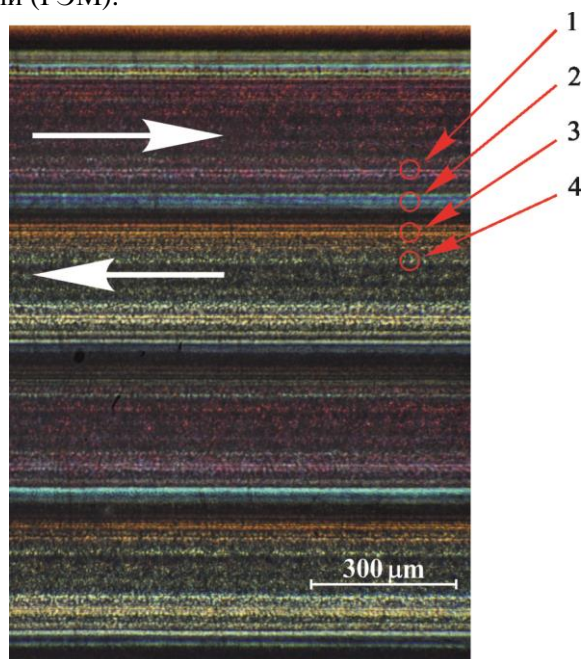
Целью данного исследования является более глубокое изучение управляемого дифракционного окрашивания поверхностей меди путем наноструктурирования с использованием фемтосекундного лазера с ультракороткими импульсами ниже порога абляции материала.

## 2. Результаты экспериментальных исследований

Для проведения экспериментальных исследований использовался фемтосекундный лазер. Система состоит из титан-сапфирового осциллятора и многопроходного усилителя с максимальной энергией в импульсе 0,8 мДж, частотой следования импульсов 1 кГц и длительностью импульса  $< 30$  фс. Лазер осуществляет генерацию импульсов в режиме ТЕМ<sub>00</sub> моды; контраст импульса  $> 10^9$ : 1. Центральная длина волны излучения составляла 800 нм, ширина полосы – приблизительно 100 нм. Для обработки образцов использовалась двухкоординатная система позиционирования, а лазерный луч фокусировался на поверхности чистых медных пластин металлическим зеркалом. Величину пятна регулировали для получения плотности энергии 1,05 Дж/см<sup>2</sup>. Размеры пятна составляли 0,26 мм высота и 0,27 мм ширина, с общей площадью пятна около 0,07 мм<sup>2</sup>. Образцы были получены путем сканирования сфокусированного лазерного луча по поверхности медной пластины. Размер площади обработки составлял 20×20 мм<sup>2</sup>. Во время лазерного воздействия пластина перемещалась на 20 мм в положительном направлении оси  $x$ . В конце дорожки лазер выключался, а пластина смещалась на 0,28 мм в положительном направлении оси  $y$ . После этого лазер снова включался, и образец перемещался в отрицательном направлении оси  $x$ . Весь цикл обработки повторялся до тех пор, пока область 20×20 мм<sup>2</sup> не становилась структурированной сверхбыстрыми лазерными импульсами.

Поверхность меди обрабатывалась фемтосекундными лазерными импульсами соответственно на площади 400 мм<sup>2</sup>. Сначала образцы перемещались в процессе обработки в направлении оси

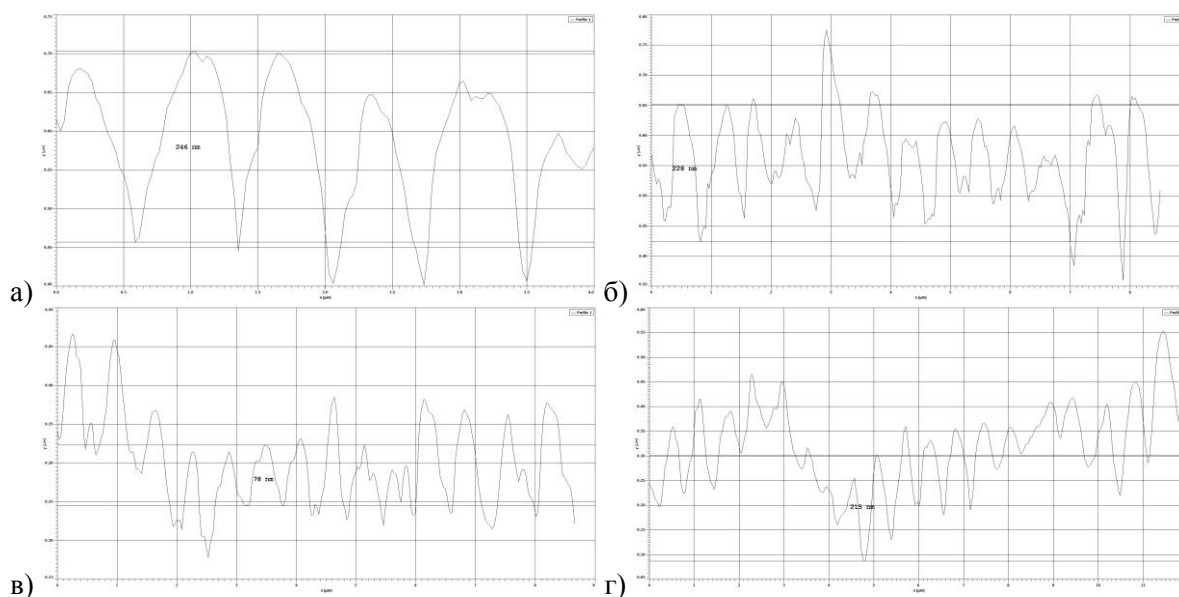
+x, а затем, после небольшого перемещения в направлении y, направление движения менялось на противоположное. Таким образом, может быть достигнута линейная обработка, сначала в направлении +x, а затем обработка в направлении -x. Скорость движения составляла 180 мм/мин, а расстояние между линиями составляло 0,28 мм с перекрытием ~ 0%. Экспериментальные исследования показали, что видимые цвета (с более синим или более красным внешним видом) зависят только от направления движения. На рисунке 1 показано изображение зоны обработки, полученное с использованием металлографического оптического микроскопа. Внутри изображения направление движения образца во время лазерной обработки указано стрелкой. Результаты этих экспериментальных исследований показывают, что прямое и обратное сканирование поверхности меди пучком сверхкоротких импульсов со слабо асимметричным пространственным распределением энергии в многоимпульсном режиме и плотностью энергии ниже порога абляции материала могут приводить к значительным различиям в цвете между различными направлениями сканирования. Воздействие фемтосекундного лазера в мультиимпульсном режиме приводит к появлению дорожек на материале, которые изучались методами атомно-силовой микроскопии (АФМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).



**Рисунок 1.** Изображение зоны обработки, полученной с использованием металлографического оптического микроскопа. Видимые цвета зависят от направления движения: 1 – красно-фиолетовый; 2 – сине-бирюзовый; 3 – оранжевый; 4 – серо-зеленый.

Чтобы исследовать возможное влияние поверхностной топологии на наблюдаемый внешний вид цвета, метод АФМ использовался для изучения областей разного цвета. На рисунке 2 показаны профили высоты четырех областей образца, обнаруживающих разные цвета, такие как сине-бирюзовый, оранжевый, серо-зеленый и красно-фиолетовый. На первый взгляд, нет существенных различий. Поэтому для каждой области высота отдельных пиков измерялась как высота локального максимума минус высота следующего локального минимума, были рассчитаны среднее значение и соответствующее стандартное отклонение для каждой из четырех областей. Результаты измерений представлены в Таблице 1.

Было показано, что даже относительно небольшие изменения в наноструктуре могут привести к значительному изменению цвета поверхности. Средний период, очевидно, одинаков для всех областей поверхности образца и составляет 600-640 нм. Максимальная средняя высота микрорельефа имеет место для сине-бирюзовой области наблюдаемого цветового восприятия и ее значение в 1,7 раза выше, чем в красно-фиолетовой области.

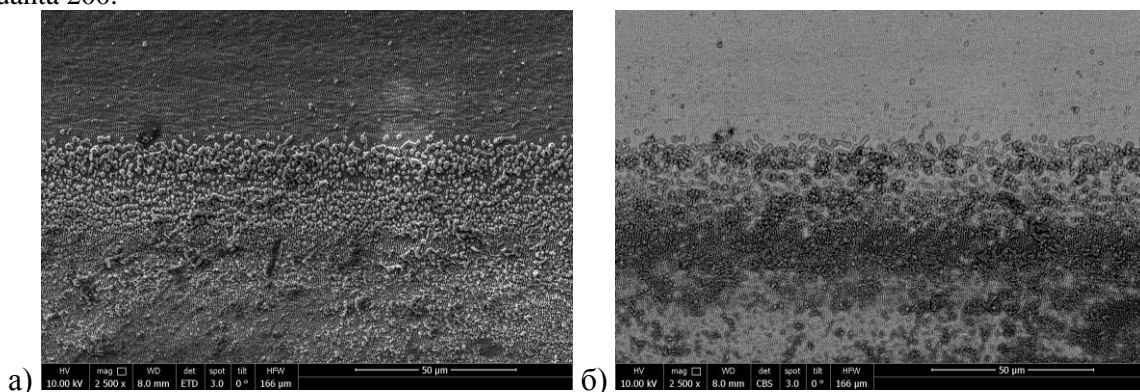


**Рисунок 2.** Профили высоты четырех областей образца разных цветов: сине-бирюзовый (а), оранжевый (б), серо-зеленый (в) и красно-фиолетовый (г).

**Таблица 1.** Средняя высота и средний период микрорельефа в областях разных цветов.

цвет	средняя высота [нм]	стандартное отклонение [нм]	средний период [нм]
сине-бирюзовый	260	28	620
оранжевый	175	54	640
серо-зеленый	177	45	600
красно-фиолетовый	151	28	610

Для исследования обработанных лазером дорожек использовался аналитический РЭМ FEI Quanta 200.

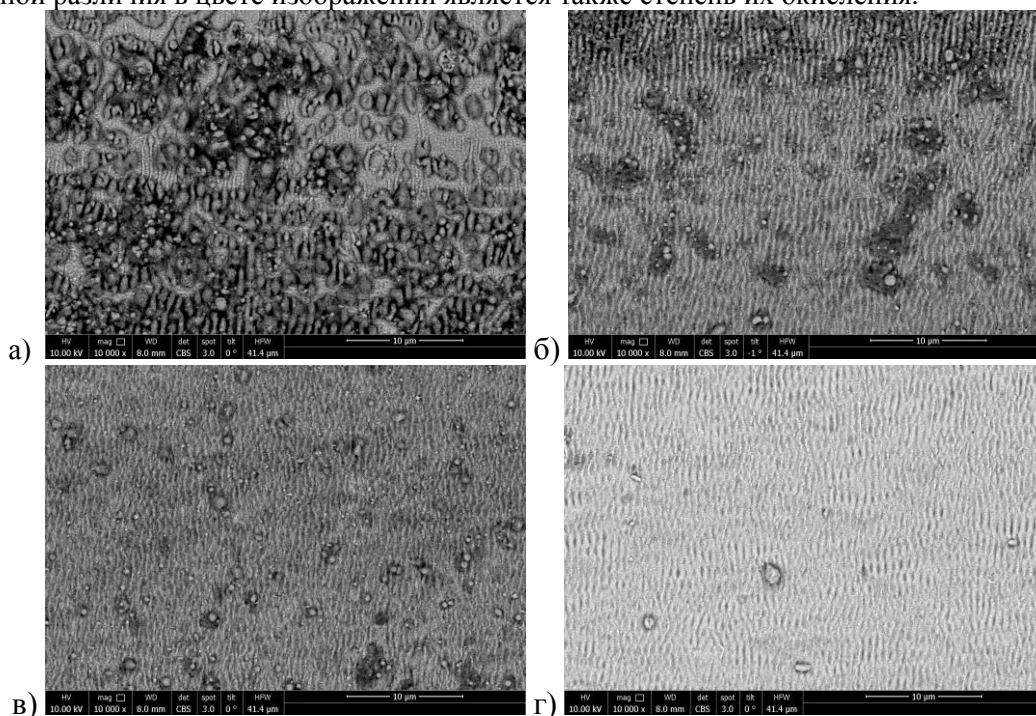


**Рисунок 3.** РЭМ-изображения наноструктур на поверхности меди, соответствующие красно-фиолетовой (вверху) и сине-бирюзовой (внизу) областям, во вторичных (а) и обратно- рассеянных электронах (б).

На рисунке 3 показано изображение дорожек на поверхности образца, сформированное в результате сканирования поверхности с помощью импульсов фемтосекундного лазера. На рисунке 3а показано изображение, выполненное с помощью детектора ETD - Everhart-Thornley, который является детектором вторичных и обратно-рассеянных электронов, используемым в РЭМ. Кроме того, на рисунке 3б показано изображение от CBS - детектора кругового обратного

рассеяния, который представляет собой многосегментный твердотельный высокоэффективный детектор обратного рассеяния электронов (BSE) и который состоит из нескольких колец, способных образовывать изображения одновременно. Изображения показывают, что образец имеет комбинированный микрорельеф, состоящий из LSFL с дополнительной нанощероховатостью.

Существуют районы с большим количеством прилипших частиц и области с меньшим количеством прилипших частиц. Очевидно, что видимые красно-фиолетовые области имеют более мелкие и меньшее количество прилипающих частиц, чем сине-бирюзовые области. Элементный химический анализ поверхности показал, что содержание кислорода в сине-бирюзовых областях (до 12 масс.%) значительно выше, чем в красно-фиолетовых областях (до 2% масс.%). Прилипшие частицы с формой, близкой к сферической, были идентифицированы как оксид меди. Поскольку интенсивность обратно-рассеянных электронов зависит в основном от атомного номера материала, с помощью BSE-изображений можно выявлять элементы. Тяжелые элементы приводят к сильному обратному рассеянию и, в результате, более яркому изображению, в то время как светлые элементы вызывают слабое обратное рассеяние и, следовательно, изображение является темным. Сравнение атомных чисел меди (29) и кислорода (8) показывает, что медь намного тяжелее кислорода, поэтому изображение в обратно-рассеянных электронах неокисленных областей должно быть намного ярче. На рисунке 4 показаны изображения в обратно-рассеянных электронах, полученные из четырех областей. Конечно, на основе этих изображений довольно сложно сделать количественное описание, но с чисто качественной точки зрения видно, что изображение области образца красно-фиолетового цвета намного ярче по сравнению с другими областями, тогда как сине-бирюзовая область образца является намного более темной, чем другие области. Таким образом, показано, что причиной различия в цвете изображений является также степень их окисления.



**Рисунок 4.** РЭМ-изображения в обратно-рассеянных электронах, полученные из четырех областей образца, имеющих разные цвета: сине-бирюзовый (а), оранжевый (б), серо-зеленый (в), красно-фиолетовый (г); более яркие области соответствуют более низкому содержанию кислорода и большому содержанию меди.

### 3. Заключение

Изучено окрашивание медных поверхностей путем наноструктурирования с помощью сверхкоротких лазерных импульсов. Экспериментальные исследования проводились с

помощью фемтосекундного лазера с длительностью импульса  $<30$  фс. Относительное движение импульсного лазерного луча по поверхности образца с плотностью энергии ниже порога абляции приводило к формированию поверхностных структур с низкой пространственной частотой (LSFL). При сканировании поверхности с помощью фемтосекундных лазерных импульсов были сформированы околотоволновые периодические поверхностные структуры, и в итоге яркость поверхности меди была увеличена. Чтобы исследовать возможное влияние поверхностной топологии на наблюдаемые цвета, области разного цвета исследовались методом АФМ. Было показано, что даже относительно небольшие изменения в наноструктуре могут привести к значительному изменению цвета поверхности. Средняя длина периода наноструктур на поверхностях образцов практически одинакова для всех исследуемых областей и составляет 600-640 нм. Средняя высота микрорельефа имеет максимальные значения в сине-бирюзовой области и в 1,7 раза больше, чем в красно-фиолетовой области. Серо-зеленые и оранжевые области имеют среднюю высоту между этими значениями, а их средняя высота близка к значению красно-фиолетовой области.

С помощью растрового электронного микроскопа были получены изображения во вторичных и обратно-рассеянных электронах из четырех областей образца, имеющих разные цвета, такие как: сине-бирюзовый, оранжевый, серо-зеленый и красно-фиолетовый. Было обнаружено, что наблюдаемые красно-фиолетовые области имеют более мелкие и меньшее количество прилипших частиц, чем сине-бирюзовые области. Изображения в обратно-рассеянных электронах представляют собой темные области с четко определенными границами на более ярком фоне. Темные области - это области, содержащие более легкие атомы, из которых электроны пучка отражаются хуже, чем от более тяжелых химических элементов. Результаты показывают, что материал образца проявляет определенную неоднородность в своем составе, обнаружены области с легким элементом, то есть кислородом в общей медной матрице. Элементарный химический анализ поверхности показал, что содержание кислорода в сине-бирюзовых областях значительно выше, чем в красно-фиолетовых областях. Было обнаружено, что причиной наблюдаемой разницы цветов изображений является также степень окисления.

#### 4. Литература

- [1] Davis, J.A. Multichannel polarization imaging with a polarizing diffraction grating / J.A. Davis, I. Moreno, J.E. Holland, M.M. Sánchez-López, D.M. Cottrell // *Opt. Eng.* – 2017. – Vol. 56(11). – P. 113104.
- [2] Jwad, T. Laser induced ripples' gratings with angular periodicity for fabrication of diffraction holograms / T. Jwad, P. Penchev, V. Nasrollahi, S. Dimov // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 453. – P. 449-456.
- [3] Malinauskas, M. Ultrafast laser processing of materials: From science to industry / M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, S. Juodkazis // *Light Sci. Appl.* – 2016. – Vol. 5(8). – P. e16133.
- [4] Sugioka, K. Progress in ultrafast laser processing and future prospects / K. Sugioka // *Nanophotonics.* – 2017. – Vol. 6(2). – P. 393-413.
- [5] Tan, Y. Metal surface structuring with spatiotemporally focused femtosecond laser pulses / Y. Tan, W. Chu, J. Lin, Z. Fang, Y. Liao, Y. Cheng // *J. Opt.* – 2018. – Vol. 20(1). – P. 014010.
- [6] Phillips, K.C. Ultrafast laser processing of materials: A review / K.C. Phillips, H.H. Gandhi, E. Mazur, S.K. Sundaram // *Adv. Opt. Photonics.* – 2015. – Vol. 7(4). – P. 684-712.
- [7] He, S. Femtosecond laser high precision fabrication for novel applications / S. He, J. Yu, M. Hu // *Current Nanoscience.* – 2016. – Vol. 12(6). – P. 676-684.
- [8] Tanvir Ahmed, K.M. Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining / K.M. Tanvir Ahmed, C. Grambow, A.-M. Kietzig // *Micromachines.* – 2014. – Vol. 5(4). – P. 1219-1253.
- [9] Ahsan, M.S. Colorizing mechanism of brass surface by femtosecond laser induced microstructures / M.S. Ahsan, M.S. Lee // *Optik.* – 2013. – Vol. 124(18). – P. 3631-3635.
- [10] Vorobyev, A.Y. Optical and wetting properties of femtosecond laser nanostructured materials / A.Y. Vorobyev, C. Guo // *J. Nano. R.* – 2011. – Vol. 14. – P. 57-67.

- [11] Li, B.-J. Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity / B.-J. Li, H. Li, L.-J. Huang, N.-F. Ren, X. Kong // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol. 389. – P. 585-593.
- [12] Vorobyev, A.Y. Colorizing metals with femtosecond laser pulses / A.Y. Vorobyev, C. Guo // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92(4). – P. 041914.
- [13] Dusser, B. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking / B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J.P. Colombier, M. Jourlin, E. Audouard // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18(3). – P. 2913-2924.
- [14] Ou, Z. Colorizing pure copper surface by ultrafast laser-induced near-subwavelength ripples / Z. Ou, M. Huang, F. Zhao // *Opt. Express.* – 2014. – Vol. 22(14). – P. 17254-17265.
- [15] Ionin, A.A. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime / A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 284. – P. 634-637.
- [16] Ionin, A.A. Nonlinear evolution of aluminum surface relief under multiple femtosecond laser irradiation / A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, T.P. Kaminskaya, V.V. Popov // *JETP Lett.* – 2015. – Vol. 101(5). – P. 350-357.
- [17] Ionin, A.A. Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces / A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, O.A. Golosova, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev // *Appl. Phys. A.* – 2012. – Vol. 107(2). – P. 301-305.
- [18] Bonse, J. Laser-induced periodic surface structures - A scientific evergreen / J. Bonse, S. Hohm, S.V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger // *IEEE J. Sel. Top. Quant.* – 2017. – Vol. 23(3). – P. 7581030.
- [19] Liedl, G. Features of changes in the nanostructure and colorizing of copper during scanning with a femtosecond laser beam / G. Liedl, R. Pospichal, S.P. Murzin // *Computer Optics.* – 2017. – Vol. 41(4). – P. 504-509. DOI: 10.18287/2412-6179-2017-41-4-504-509.

### **Благодарности**

Растровую электронную микроскопию и атомно-силовую микроскопию Cu образцов проводили с использованием оборудования Университетского сервисного центра трансмиссионной электронной микроскопии Венского технического университета, Австрия.

## Colorization of copper surfaces by nanostructuring with ultrashort laser pulses

G. Liedl<sup>1</sup>, S.P. Murzin<sup>1,2</sup>, R. Pospichal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, Vienna, Austria, 1060

<sup>2</sup>Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

**Abstract.** A colorization of copper surfaces by nanostructuring with ultrashort pulse lasers has been studied. The experiments were performed with a femtosecond laser. A relative movement of the pulsed laser beam across the sample surface with an energy density below the ablation threshold led to surface structures with a low spatial frequency. By scanning the surface with 30 fs laser pulses, almost wavelength-periodic surface structures were formed and eventually the brightness of the copper surface was increased. To investigate the possible influence of surface topology on visible colours, areas of different colours were studied by atomic force microscopy. It was shown that even relatively small changes in the nanostructure can lead to a significant colour change of the surface. Scanning electron microscope images were taken in secondary electron and backscattered electron mode from four areas of the sample showing different colours like blue-turquoise, orange, grey-green and red-violet. It was found that the reason for the colour difference of the images is also the degree of oxidation.