激光织构工艺对铜表面红外激光吸收率的影响

赵莹[1,2]，冯爱新[1,2]，杨海华[1,2]，程好[1,2]

（1.温州大学，浙江 温州 325035；2.浙江省激光加工机器人重点实验室，浙江 温州 325035）

摘 要：目的 高功率红外激光进行铜构件加工时，激光吸收率低是阻碍其工业加工、影响加工质量的重要因素，因此拟通过皮秒激光织构预处理工艺，将铜表面红外激光吸收率从低于 10%提高至 70%以上。**方法** 从改变铜表面特性着手，利用精密微细加工系统进行凹槽织构处理，通过共聚焦显微镜和扫描电镜对 20%~50%激光功率、20~90 次扫描次数下的织构特征进行分析，通过反射率检测仪对不同织构下铜表面的红外激光吸收率进行测试。**结果** 相比原始铜板，织构后铜表面红外激光吸收率有了大幅提高，且十字凹槽织构工艺下的吸收率高于同参数下的平行凹槽织构。在 30%激光功率、60 次扫描次数的工艺下，形成深度 44 μm、间距 50 μm、表面粗糙度 12.15 μm、倾角 75°的十字凹槽织构，铜表面红外激光吸收率达 86.75%。**结论** 织构深度、表面粗糙度、氧化物是影响吸收率的重要因素，经过“周期性微米级织构-相爆炸喷溅颗粒物-形成黑色 CuO 层”三个过程，对应“光自陷织构-表面喷溅颗粒物-CuO 层”三步吸收，织构工艺能够将铜表面红外激光吸收率提高近 9 倍。

关键词：红外激光吸收率；激光织构；T2 紫铜；表面状态；精密加工；凹槽

中图分类号：TG166.2；TN249 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)09-0057-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.008

Effects of Laser Texture Process on Infrared Laser Absorptivity of Copper Surface

ZHAO Ying[1,2], FENG Ai-xin[1,2], YANG Hai-hua[1,2], CHENG Hao[1,2]

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;
2.Key Laboratory of Laser Processing Robot of Zhejiang Province, Wenzhou 325035, China)

ABSTRACT: In the process of copper parts processing by high power infrared laser, low laser absorptivity of copper surface is an important factor hindering its industrial processing and affecting processing quality. The work aims to improve infrared laser absorptivity of copper surface from less than 10% to over 70% through picosecond laser texture pretreatment. Based on changing of copper surface characteristics, precision & minuteness machining system was used to texturize the groove. Texture characteristics at 20%~50% laser power and 20~90 scanning times were analyzed by confocal microscope and scanning electron microscope. The infrared laser absorptivity of copper surface receiving different textures was tested by reflectivity detector. Compared with the original copper plate, the infrared absorptivity of textured copper surface was greatly improved. The absorptivity of copper surface with cross groove textures was higher than that with parallel groove textures under the same parameters. In the

收稿日期：2018-03-09；修订日期：2018-06-08

Received：2018-03-09；**Revised**：2018-06-08

基金项目：温州市激光加工与光电器件科技创新团队项目（R20170612）

Fund：Supported by Project of Wenzhou Laser Processing and Photoelectric Device Innovation Team (R20170612)

作者简介：赵莹（1992—），女，硕士研究生，主要研究方向为异种金属激光焊接。

Biography：ZHAO Ying (1992—), Female, Master, Research focus: laser welding of dissimilar metals.

通讯作者：冯爱新（1970—），男，博士，教授，主要研究方向为激光表面性能调控。

Corresponding author：FENG Ai-xin (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: Laser property modulation on surface.

process of 30% laser power and 60 scanning times, the cross groove textures formed showed depth of 44 μm, spacing of 50 μm, surface roughness of 12.15 μm and dip angle of 75°, and infrared laser absorptivity of copper surface was up to 86.95%. Texture depth, surface roughness and oxide are three important factors affecting laser absorptivity. After the three processes of "periodic-microscale textures-phase explosion and particles splashing-formation of black CuO layers", corresponding to three-step absorption of "light self-trapping texture-spatter particles on surface-CuO layer", texture technology can improve the infrared laser absorptivity of copper surface by nearly 9 times.

KEY WORDS: infrared laser absorptivity; laser texture; T2 copper; surface states; precision machining; groove

铜及其合金因优异的导热/导电性能、稳定的化学性能以及良好的加工成形性能，被广泛应用在电子、电气、制冷、化工、食品及能源等行业中，是国民经济发展中不可替代的支撑材料。由于铜的热导率大、熔化后张力小而流动性大、高温时吸氢性强等特性，导致铜及铜合金焊接时，构件出现变形大、表面形成能力差、易产生气孔等缺陷[1]。与 TIG、高压电弧、MIG 等传统的铜焊接工艺方法相比，激光束具有高柔性、高能量密度分布的特点[2]，使铜的激光焊接具有热影响区小、变形小、焊缝深宽比大、效率高等优点。

图 1 是铜表面对各波长激光吸收率的变化[3]，可以看出，对红外波段激光，铜表面吸收率非常低，在 10%以下；对短波段激光，铜表面吸收率相对较高。由于铜热导率大，焊接时往往需要使用较高功率的红外激光，铜对激光的吸收率低是阻碍铜构件工业加工的重要因素。影响 Cu 对激光吸收率的因素主要是工件表面特性、激光波长、材料温度和激光功率密度。传统方法会在工件表面涂覆相应的吸光涂料，如磷化剂、石墨涂层等，能够有效提高材料表面对激光的吸收，但存在表面粗糙、易烧蚀、气味刺鼻、清理困难和工艺复杂等问题[4-5]。Ruettimann C 等人[3]利用铜对短波长激光吸收率高的特点，通过 532 nm 和 1 μm 两种波长激光的叠加，10%~15%的绿光与 85%~90%的红外光同时加载预热熔化，之后用红外光进行焊接，显著提高了激光焊接铜材的重复加工精度和加工效率。但是双波长激光设备复杂，成本也比较高。Wiesława Piekarska 等人[6]基于钢焊接连续冷却转换图建立了双光束激光预热焊接相变数值模型，从有无预热作用的焊接模拟获得的焊缝横截面相组织分布可以看出，预热焊接的焊缝马氏体组织较少，从焊缝结构和热影响区看，其效果也较好。但是工件预热范围会受限于工件尺寸，预热时间和预热保温后的焊接工艺控制也比较困难。

激光微织构工艺是根据机械系统的工况要求，在摩擦副表面精确、可控地加工出特定形状、尺度和分布的织构形貌，主要应用于优化表面摩擦学特性，提高零部件性能和服役寿命[7]。目前，关于提高金属表面激光吸收率方面的报道很少。基于上述理论基础和研究现状，本文提出采用短波长绿激光织构铜表面的新工艺，通过不同织构工艺提高铜表面对红外激光的吸收率。

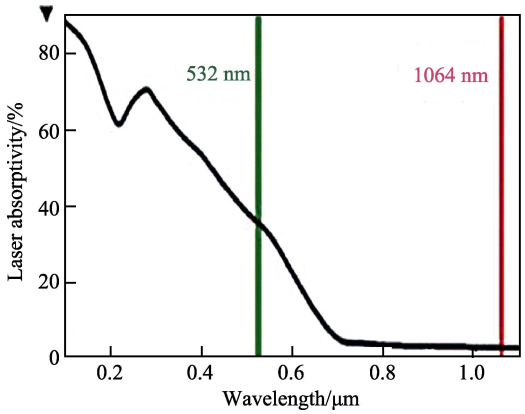


图 1　铜表面对各波长激光吸收率的变化

Fig.1 Laser absorptivity changes of copper at different wavelengths

1　实验条件及方法

实验材料为 2 mm 厚的 T2 紫铜板，其化学成分见表 1。样品用丙酮清除油污，使用西安中科微精光子制造科技有限公司和温州大学联合研制的激光精密微细加工系统，进行铜表面织构工艺处理，激光波长为 515 nm，激光器峰值功率 P 为 50 W，激光频率为 10 kHz，脉宽为 10 ps。

表 1　T2 紫铜化学成分

Tab.1 Chemical composition of T2 copper

wt%

Cu&Ag	Bi	Sb	As	Fe	Sn	S
99.9	0.001	0.002	0.002	0.008	0.008	0.005

分别采用不同功率（用占峰值功率 P 的百分比表示）和扫描次数 T（次）对 10 mm × 10 mm 区域内沿焊接方向的铜表面进行凹槽织构化处理，扫描速度为 1 m/s，凹槽间距为 50 μm（取 0.25D，D 为焊接光斑直径，D=200 μm）。利用 OLYMPUS4000 共聚焦显微镜，观察铜表面织构形貌特征和表面粗糙度。利用广州景颐光电科技有限公司研制的 JY-F01 型反射率检测仪，测量各工艺参数组合下样品表面对红外激光的吸收率，仪器可测波长范围为 180~1100 nm。利用 SM-6700F 冷场场发射扫描电子显微镜及其附属设备牛津 INCA 能谱仪，表征不同凹槽织构微观形貌，检测元素种类与含量，分析影响铜红外激光吸收率的因素，从而获取最佳的提高紫铜红外激光吸收率的表面织构工艺。实验参数方案如表 2 所示。

表 2　凹槽织构工艺实验参数

Tab.2 Experiment parameters of grooves textureprocess

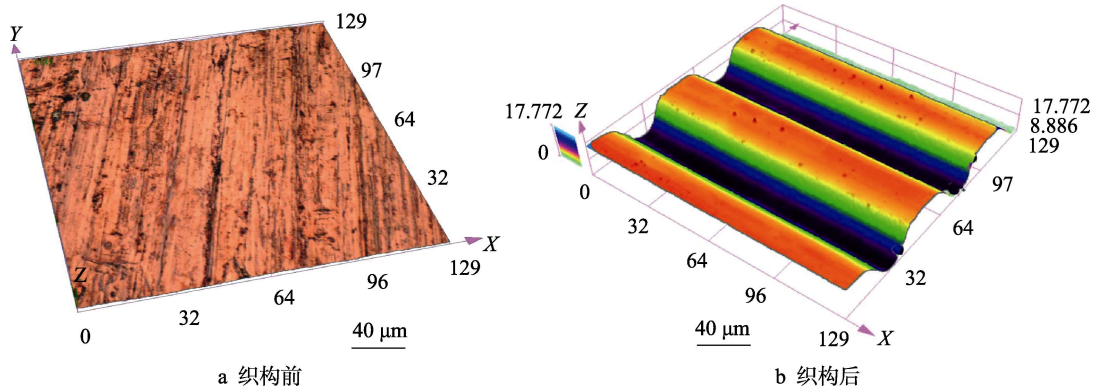
Laser power	Scanning times							
20%*P*	20	30	40	50	60	70	80	90
30%*P*	20	30	40	50	60	70		
40%*P*	20	30	40	50	60	70		
50%*P*	20	30	40	50	60	70		

2　实验结果与分析

2.1　不同皮秒激光织构工艺下铜的表面状态

在 T2 紫铜板上分别选取 10 mm×10 mm 的区域，以不同功率、不同扫描次数沿焊接方向进行凹槽织构处理。图 2a 为原始铜板表面形貌，其表面较光洁，有轧制成形的竖向纹路，原始粗糙度为 0.14 μm，红外波段下的激光反射率达 90%。图 2b 为织构后的铜板表面形貌，呈现有规律的凹槽分布，凹槽织构截面为抛物线型。

铜板沿焊接方向进行凹槽织构化后，织构深度和铜板表面粗糙度随激光功率和扫描次数的变化规律曲线如图 3 所示。织构深度变化曲线和铜板表面粗糙度变化曲线走势一致，并存在明显的两个特征：1）同一功率下，随扫描次数的增加，扫描深度和表面粗糙度值均先增大后减小，存在明显的“最大深度拐点”



a 织构前　　b 织构后

图 2　织构前后铜板表面形貌

Fig.2 Surface morphology of copper plate before (a) and after (b) texturing

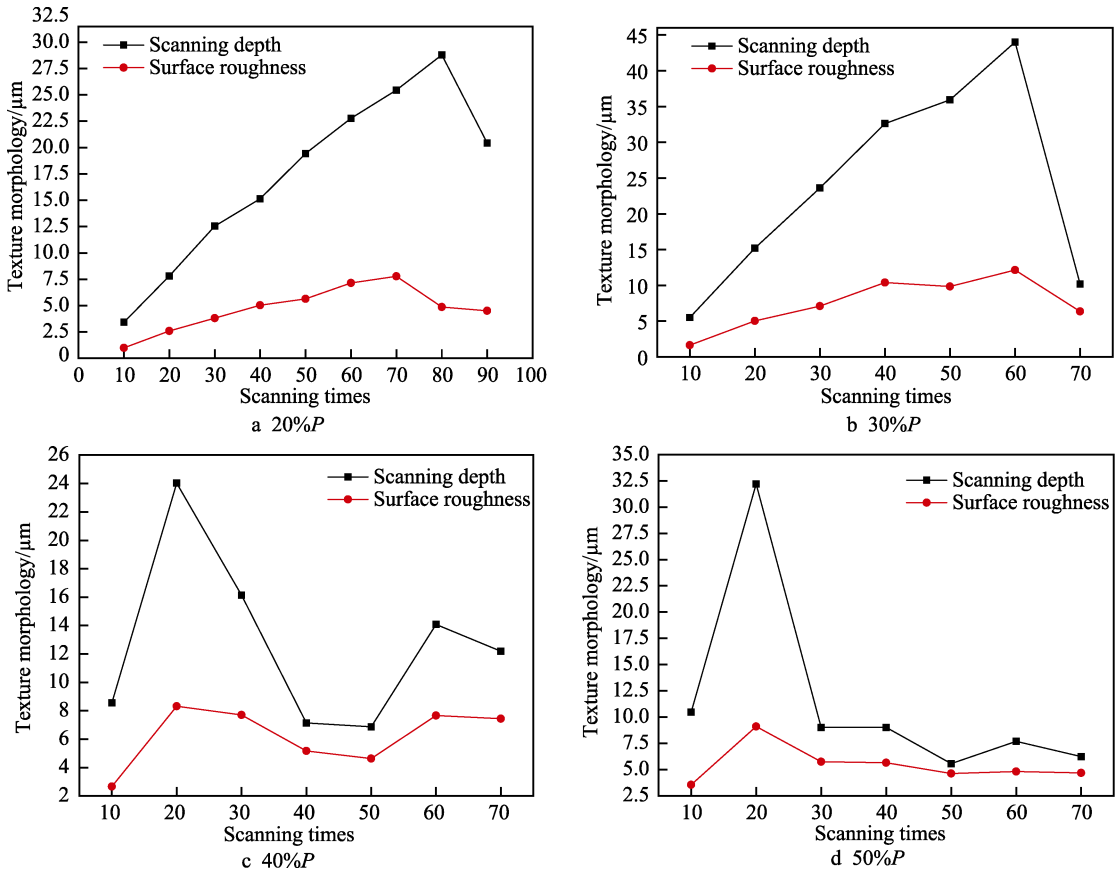


图 3　织构深度和表面粗糙度随激光功率和扫描次数的变化曲线

Fig.3 Variationcurves of texture depth and surface roughness withdifferent laser power and scanning times

和“最大粗糙度拐点”（20%P，T=80；30%P，T=60；40%P，T=20；50%P，T=20）。随着功率的增大，达到最大深度和最大粗糙度所需要的扫描次数减少，由 60~80 次减少至 20 次。2）扫描次数较少时，同一扫描次数下，扫描深度和表面粗糙度随功率的增大而增加；在扫描次数较多、最大深度出现后，扫描深度和表面粗糙度随功率的增大而减小，并在小范围内出现波动。

通过观测凹槽织构截面和表面微观形貌，结合皮秒激光对铜的作用机制，对上述现象进行分析。由于材料破坏累积效应的存在，随着扫描次数的增加，材料的损伤阈值会下降，有利于工件扫描深度的加深[8]。

图 4 是各织构工艺参数下比较具有代表性的凹槽织构表面微观形貌和截面参数。从凹槽织构表面微观形貌（40 μm 尺度下）分析，激光功率较小、扫描次数较少时，皮秒激光作用在铜表面发生汽化和熔化

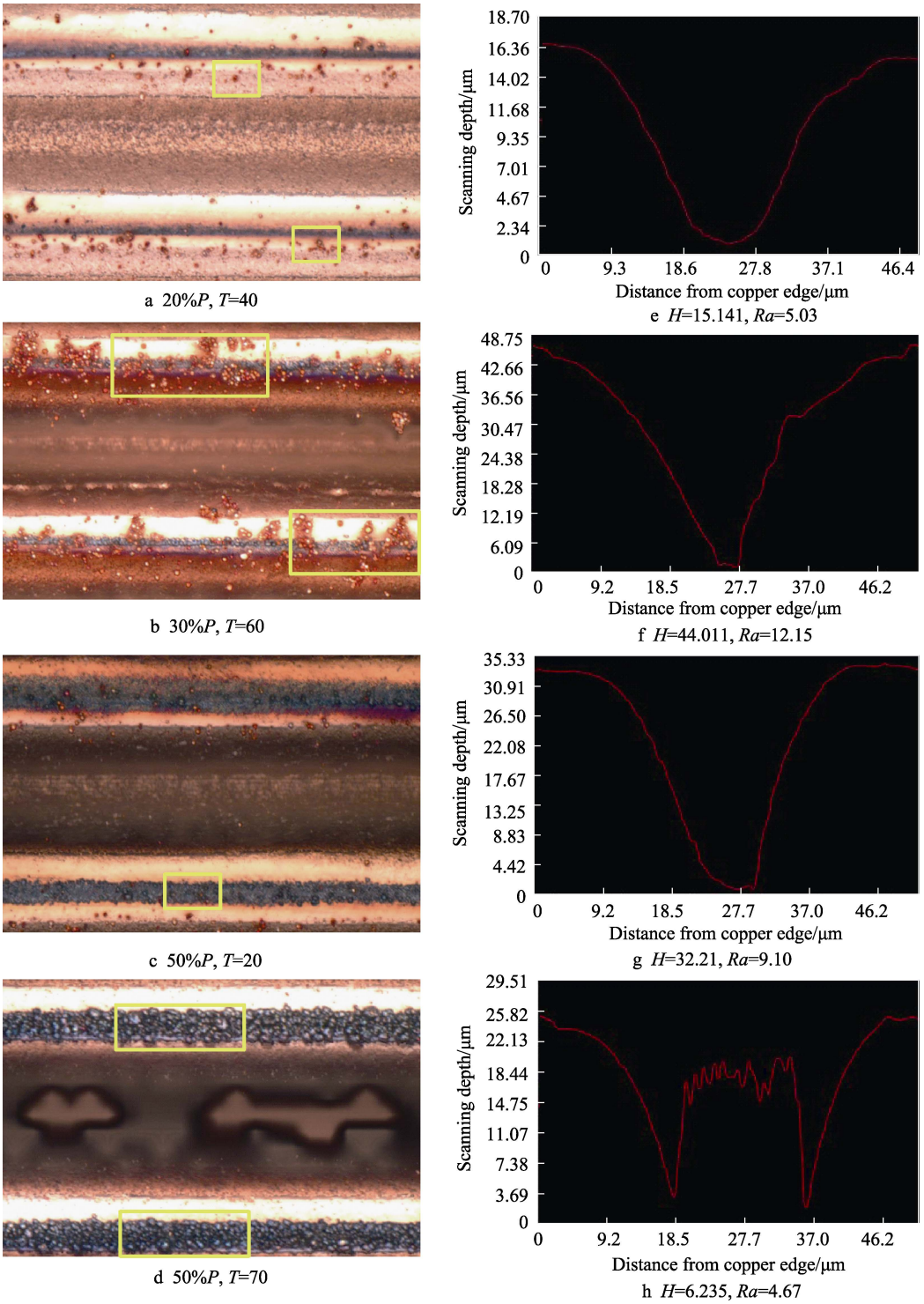


图 4　不同工艺参数下凹槽织构表面微观形貌和截面参数

Fig.4 Micromorphology and cross-sectional parameters of groove texture surface under different process parameters

现象，由于皮秒激光作用下铜热量沉积过快，部分处于超热状态的铜介质发生“相爆炸”[9]，形成的液滴、气化物、固体小颗粒从材料表面喷溅，冷却后在上表面形成鹅卵石状结晶，如图 4a 所示。随着功率和扫描次数的增加，上表面鹅卵石状结晶增多（图 4b），颗粒物尺寸增大，平均面积由原来的 1.07 μm^2 增大至 1.92 μm^2，表面粗糙度增大。达到最大粗糙度后，一方面，由于能量大于铜等离子体点燃阈值，在等离子体冲击波的作用下，形成的液滴、气化物、固体小颗粒飞溅减少，分布在凹槽底部，表面飞溅的颗粒物尺寸基本不再增大，材料表面粗糙度值下降；另一方面，功率增加使得飞溅的 Cu 蒸气、颗粒冷却后吸附在铜表面[10]（图 4c），并在皮秒激光作用下发生烧蚀，形成均匀分布的重铸层，重铸层厚度保持在 1.8 μm 左右（图 4d），铜表面粗糙度下降。

结合截面形貌参数分析，光斑能量呈高斯分布，在铜表面形成的凹槽织构截面也呈现相应的抛物线型（图 4e、f、g）。在能量小于铜等离子体点燃阈值时，形成的凹槽截面底部平整，随着功率和扫描次数的增加，扫描深度会迅速增加，最大深度可达 44 μm（图 4f），此时形成的凹槽倾角在 75°左右。随着扫描功率和扫描次数的增加，当能量大于铜等离子体点燃阈值时，由于等离子体有对光的吸收和屏蔽作用，材料来不及喷溅就会在凹槽内重铸[11]，使得扫描深度减小（图 4g），甚至凹槽中心处的材料去除不完整（图 4h），出现未刻蚀的突起，因此在最大扫描深度出现之后，整体扫描深度下降，并在一定范围内波动。

2.2　不同皮秒激光织构处理后铜表面对光的吸收率

2.2.1　吸收率测试结果

根据上述实验分析，确定 4 组能在铜表面形成一定深度、均匀平整的凹槽的织构工艺参数（20%P，T=80；30%P，T=60；40%P，T=20；50%P，T=20），并在铜表面沿焊接方向分别进行凹槽织构化处理和十字凹槽织构化处理（凹槽间距 50 μm），测试样品表面对红外激光的吸收率，测试光的波段为 1025~1080 nm，测试结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出，无论是平行凹槽织构，还是十字凹槽织构，铜表面红外光吸收率比原始铜板（≤10%）有了大幅提高，但是十字凹槽织构表面的吸收率均高于同参数下的平行凹槽织构表面。两种织构工艺均在 30%激光功率、扫描次数为 60 次时，使吸收率达到最大值，分别为 71.77%和 86.75%。

2.2.2　织构后铜表面红外激光吸收机制分析

图 6a 和 b 分别为 30%激光功率、扫描次数为 60 次工艺所得十字凹槽织构的三维和二维形貌，图 6c 为图 6b 中标记处织构的 SEM 图像。皮秒激光作用于

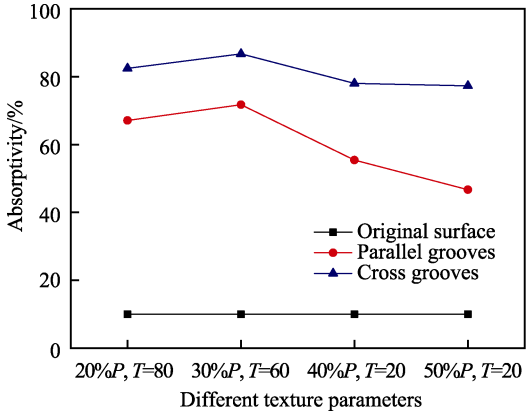


图 5　各工艺参数所得不同织构铜表面对红外光的吸收率

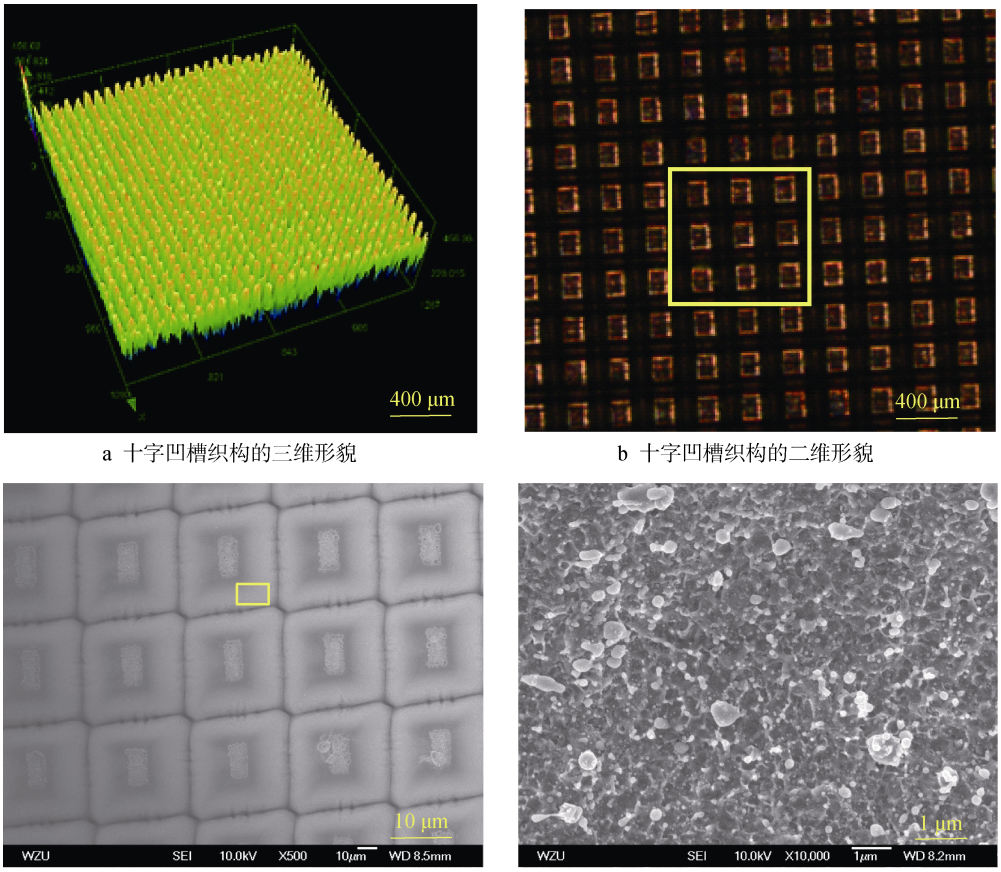
Fig.5 Infrared absorptivity of copper surfaces with different textures under various process parameters

铜表面，烧蚀出致密、深度下陷的“孔窝”结构（图 6d），同时在振镜作用下重复、快速地在表面形成一定深度的规律性织构。由于产生的热量沉积速度快，部分铜介质处于超热状态发生“相爆炸”，形成的液滴、气化物、固体小颗粒从材料表面喷溅，冷却后在上表面形成鹅卵石状结晶（图 4a—d），铜表面粗糙度增大；当功率增大、扫描次数增多时，能量大于铜等离子体点燃阈值，气态铜在等离子体冲击波的作用下排出，氧化后在织构附近沉积形成黑色 CuO 层。这与在铜构件加工过程中，红外激光作用于织构后铜表面的“三步吸收”过程一一对应，如图 7 所示。第一步，非连续凹槽形成抛物线型“光自陷”结构，激光束在凹槽中被多次反射吸收，也是最主要的吸收过程，凹槽壁面的“孔窝”结构使这一吸收过程得到增强；第二步，冷却后非连续凹槽上表面形成鹅卵石状结晶，通过表面粗糙度的增加来提高对激光的吸收；第三步，铜表面在皮秒激光作用下形成黑色 CuO 层，也能使织构后铜表面的激光吸收率增加，但由于其高温不稳定性，在加工过程中，仍然是前两步主导对红外激光的吸收作用。

2.2.3　铜表面红外激光的吸收率影响因素

分析发现，造成不同织构处理后铜表面对光吸收率差异的主要因素有三个：

1）织构深度。结合图 3 中的实验数据可知，凹槽织构深度越大，其吸收率越高。在 30%激光功率、扫描次数为 60 次的工艺下，在铜表面形成的均匀平整的凹槽织构深度最大，为 44 μm，此时凹槽倾角也最大，在 75°左右。一方面，激光通过凹槽反射直接作用于深度方向，有利于辐射的波导传输[2]，凹槽越深，越有利于垂直入射的激光束在凹槽表面形成多次反射，从而在抛物线型凹槽织构中得到吸收；另一方面，凹槽倾角比较大（75°左右），凹槽张角就比较小，垂直入射的激光束可认为是自陷的，即通过多次反射来吸收激光束的所有能量，提高激光在铜表面的吸收率，这也是提高铜表面红外激光吸收率的主导因素。



a 十字凹槽织构的三维形貌　　b 十字凹槽织构的二维形貌

c 图6b中标记处织构的SEM图像　　d 图6c中标记处的织构平面SEM放大图

图 6　30%P、60T 工艺所得十字凹槽织构微观形貌

Fig.6 Micromorphology of cross groove texture in 30%*P* and *T*=60 process: a) 3D,b) 2D, c) SEM image of mark in b),d) Enlarged SEM images of mark in c)

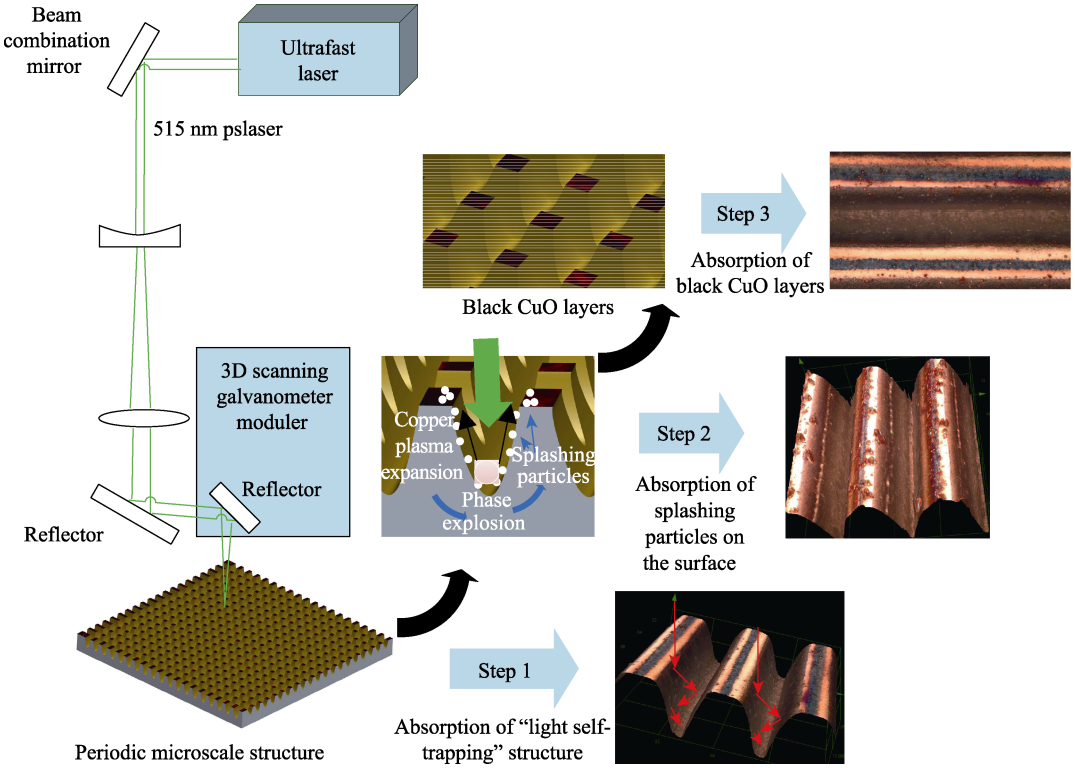


图 7　皮秒激光与铜表面作用过程与红外激光"三步吸收"机制

Fig.7 Function process of picosecond laser with copper surface and "three-step absorption" mechanism of infrared laser

相比于平行凹槽，十字凹槽的“光自陷”结构数量是其 2 倍多，各织构工艺下的红外激光吸收率也高出 15%以上。

2）织构表面粗糙度。织构前铜表面原始粗糙度为 0.14 μm，织构后铜表面粗糙度增大，且粗糙度越大，铜表面吸收率越高[12]。在 30%激光功率、扫描次数为 60 次工艺下织构处理后，表面粗糙度达到最大，*Ra*=12.15 μm。皮秒激光作用在铜表面，喷溅形成液滴、气化物、固体小颗粒，冷却后在上表面形成鹅卵石状结晶，使得材料表面粗糙度增大。在这种周期性微米级结构下，电磁波会产生聚合效应，形成对激光的多次吸收，提高激光在铜表面的吸收率[13-14]。

3）织构表面氧化物的生成。织构后，发现铜表面生成了黑色物质，经过 SEM 和 EDS 测试，其结果如表 3 所示，表层 O 含量平均高达 11.5%。皮秒激光对铜的烧蚀过程中，熔池中的铜原子容易与空气中的氧原子结合，因此织构处理后，在铜表面生成黑色的 CuO。CuO 是一种 p 型窄禁带宽度的半导体材料，在红外激光作用下自由载流子浓度增大，因此对红外激光具有良好的吸收率[15]。但是 CuO 在高温下不稳定，对铜制件进行红外激光加工时，织构后铜表面的氧化铜在高温下发生分解，如公式（1）。因此，在提高铜表面红外激光吸收率的工艺过程中，仍然是铜表面的织构起主导作用。

$$4CuO \xrightarrow{>1000\,℃} 2Cu_2O + O_2 \quad (1)$$

表 3　织构后铜表面元素平均含量

Tab.3 Average content of elements on copper surface after texturing

wt%

Cu	C	O	Fe
56.4	32	11.5	0.1

3　结论

1）经过一系列汽化、熔化和烧蚀反应，在 20%*P*/*T*=80、30%*P*/*T*=60、40%*P*/*T*=20、50%*P*/*T*=20 这四种工艺参数下，短波绿激光能够在 T2 紫铜表面形成一定深度且均匀平整的凹槽织构。

2）织构后铜表面红外光吸收率比原始铜板（10%以下）有了大幅提高，并且十字凹槽织构铜表面的吸收率均高于同激光参数下获得的平行凹槽织构表面。在 30%激光功率、扫描次数 60 次的工艺下，形成深度为 44 μm、间距为 50 μm、表面粗糙度为 12.15 μm、倾角为 75°的十字凹槽织构，铜表面红外激光吸收率接近 90%，相比原始铜板提高了 9 倍。

3）织构深度、织构后表面粗糙度以及表面氧化物的生成是影响激光吸收率的重要因素。经过“皮秒激光周期性微米级织构-相爆炸产生喷溅颗粒物-形成黑色 CuO 层”这三个过程，能够在表面形成形状高度相似、分布规律的具有一定深度、凹凸不平的轮廓线；经过“光自陷织构-表面喷溅颗粒物-表面 CuO 层”三步吸收过程，织构后的铜构件红外激光吸收率显著提高。

参考文献：

[1] 张日恒. 大规格铜及铜合金构件焊接缺陷控制工艺探索[J]. 焊接技术, 2003, 32(3): 53-54.
ZHANG R H. Research on controlling welding defects for large size copper and copper alloy components[J]. Welding technique, 2003, 32(3): 53-54.

[2] 王欣, 焦俊科, 张文武, 等. 表面状态对激光焊接 7075 铝合金组织和性能的影响[C]//第四届激光先进制造技术应用研讨会. 北京: [s. n.], 2015: 35-45.
WANG X, JIAO J K, ZHANG W W, et al. Effect of surface state on microstructure and properties of laser welded 7075 aluminum alloy[C]//The fourth symposium on the application of advanced laser manufacture technology. Beijing: [s. n.], 2015: 35-45.

[3] RUETTIMANN C, BARTLOME R, DURY N. Reproducible copper welding[J]. Industrial laser solutions, 2013, 28(5): 24-27.

[4] 华希俊, 丁积霖, 张培耘, 等. 不同吸光涂层对激光微织构加工性能影响研究[J]. 激光技术, 2017, 41(4): 498-502.
HUA X J, DING J L, ZHANG P Y, et al. Influence of different light absorbing coatings on properties of laser surface texturing[J]. Laser technology, 2017, 41(4): 498-502.

[5] 耿广刚, 姚建华, 王维夫, 等. 不同金属氧化物对 CO_2 激光吸收性能的比较研究[J]. 应用激光, 2010, 30(6): 447-450.
GENG G G, YAO J H, WANG W F, et al. Comparative research on absorption properties of different metal oxides for CO_2 laser[J]. Applied laser, 2010, 30(6): 447-450.

[6] WIESŁAWA P, DOROTA G K, TOMASZ D, et al. Analytical and numerical model of laser welding phenomena with the initial preheating[J]. Procedia engineering, 2017, 177: 149-154.

[7] 符永宏, 康正阳. [例 42]激光表面微织构技术在机械工程领域的应用[J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 封二.
FU Y H, KANG Z Y. [Example 42] application of laser surface micro-texturing technology in the field of mechanical engineering[J]. China surface engineering, 2015, 28(5): Cover 2.

[8] 张恒. 纳秒激光诱导若干金属材料微结构及其应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008: 68-88.
ZHANG H. Research on fabrication of microstructures on metals induced by nanosecond laser and its applications[D]. Suzhou: Suzhou University, 2008: 68-88.

[9] 陶淑芬. 纳秒激光脉冲烧蚀金属铜的物理过程分析[J]. 激光杂志, 2011, 32(4): 36-37.
TAO S F. The physical processes of the metallic materials in nanosecond laser ablation[J]. Laser journal, 2011, 32(4): 36-37.

[10] 王广安, 章玉珠, 陆建. 纳秒激光对铜靶环形损伤的实验研究[J]. 物理实验, 2007, 27(8): 10-13.
WANG G A, ZHANG Y Z, LU J. Experimental study on ring damage of copper target by nanosecond laser[J]. Physics experimentation, 2007, 27(8): 10-13.

[11] 王玲, 王兴盛, 黎宁慧, 等. 基于长脉冲激光的304L不锈钢表面微织构加工[J]. 激光与光电子学进展, 2017(3): 031402.
WANG L, WANG X S, LI N H, et al. Processing of microstructures on 304L stainless steel surface based on long pulse laser[J]. Laser & optoelectronics progress, 2017(3): 031402.

[12] 于鸿楠, 张德勇, 许龙江, 等. 用光偏转技术研究铜的激光烧蚀阈值[J]. 中国激光, 2001, 28(12): 1089-1092.
YU H N, ZHANG D Y, XU L J, et al. Study on the laser ablation threshold of copper using laser beam deflection technique[J]. Chinese J lasers, 2001, 28(12): 1089-1092.

[13] 陈君, 张群莉, 姚建华, 等. 材料表面粗糙度对激光吸收率影响的研究[J]. 激光技术, 2008, 32(6): 624-627.
CHEN J, ZHANG Q L, YAO J H, et al. Influence of surface roughness on laser absorptivity[J]. Laser technology, 2008, 32(6): 624-627.

[14] 左铁钏. 高强铝合金的激光加工[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.
ZUO T C. Laser processing of high strength aluminum alloy[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018.

[15] 范庆飞. CuO和CuO/Ag纳米材料的制备及光催化性能[D]. 成都: 西南交通大学, 2016: 2-4.
FAN Q F. Preparation and photocatalytic properties of CuO and CuO/Ag nanomaterials[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016: 2-4.