

激光诱导材料表面着色研究进展

钱静¹, 李阳博^{1,2}, 王关德¹, 沈丹阳^{1,2}, 姜孔昱^{1,2}, 付强^{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 材料科学与光电子工程中心, 北京 100049)

摘要: 概述了三种激光着色机理: 氧化膜干涉着色, 以纳秒激光为主要着色方式, 具有成本低、工业应用成熟等特点; 周期性结构衍射着色, 除了传统的超快激光诱导条纹结构着色, 近些年发展起来的多光束干涉着色, 丰富了周期性结构的种类, 又大大提高了着色效率, 更加适用于工业应用; 等离基元金属纳米结构着色, 通过调节纳米结构的间距、纳米结构尺寸等参数, 可以对单个纳米结构实现显色控制, 因而可以打印出具有纳米尺度像素大小的超高分辨率彩色图案。根据各种着色机理, 概述了激光着色在防伪标记、激光隐写、彩色全息图等领域的应用, 并提出了激光着色面临的重复性和稳定性的共性问题, 提出了下一步的研究方向, 包括从理论上对工艺技术进行研究, 提高模型与实际效果的一致性, 优化工艺方式得到输入和输出的定量关系, 提高着色效果和加工效率等。

关键词: 激光表面着色; 氧化层; 表面周期性结构; 等离基元; 激光干涉

中图分类号: TG14; TN249 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0016-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.002

Recent Progress in Surface Colorization Induced by Laser

QIAN Jing¹, LI Yang-bo^{1,2}, WANG Guan-de¹, SHEN Dan-yang^{1,2},
LOU Kong-yu^{1,2}, FU Qiang^{1,2}, ZHAO Quan-zhong¹

(1.State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2.Center of Materials Science and
Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: This paper summarizes three mechanisms of laser-induced surface colorization: nanosecond laser induced oxide layer, which is characterized by low cost and mature industrial application; periodic structures induced by direct laser-writing or by direct laser interference pattern, which enriches the categories of periodic structure and greatly improves the coloring efficiency, making it more suitable for industrial applications; laser induced plasmonic metal nanostructures, which can tune the color of a single nanostructure by adjusting the size and spacing of nanostructures, so that ultra-high resolution color patterns

收稿日期: 2020-10-08; 修订日期: 2020-12-24

Received: 2020-10-08; Revised: 2020-12-24

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB1102405); 国家自然科学基金 (61675214); 上海市扬帆计划 (20YF1455200)

Fund: Supported by National Key Research and Development Program of China (2016YFB1102405); National Natural Science Foundation of China (61675214); Shanghai Sailing Program (20YF1455200)

作者简介: 钱静 (1989—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究超快激光与透明材料相互作用。

Biography: QIAN Jing (1989—), Female, Doctor, Assistant researcher, Research focus: the interaction of ultrafast laser with transparent materials.

通讯作者: 赵全忠 (1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为激光与材料相互作用、激光微纳制造。邮箱: zqz@siom.ac.cn

Corresponding author: ZHAO Quan-zhong (1974—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: the interaction of laser and materials, laser micro-nano manufacturing. E-mail: zqz@siom.ac.cn

引文格式: 钱静, 李阳博, 王关德, 等. 激光诱导材料表面着色研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 16-29.

QIAN Jing, LI Yang-bo, WANG Guan-de, et al. Recent progress in surface colorization induced by laser[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 16-29.

with nanoscale pixel size can be printed. The application of laser-induced surface colorization in anti-counterfeiting, steganography and color hologram is also introduced. As the repeatability and stability of laser-induced surface colorization is a critical issue for its application, therefore further investigation should focus on the theoretical study, so as to improve the consistency of the theoretical and actual results, and optimize the process to establish the quantitative relation of the input and output parameters, thus enhancing coloring effect and processing efficiency.

KEY WORDS: laser-induced surface colorization; oxide layer; surface periodic structures; two-temperature model; laser interference

材料,尤其是金属(如不锈钢、贵金属、钛合金、镁铝合金等),表面着色具有极其重要的实际应用价值。例如,彩色不锈钢所具有的优异特性可用于高层建筑、内外装潢、广告陈列、工艺美术;颜色多样的贵金属可用于装饰装潢、佩带物品个性标识;色彩斑斓或镶有美观图画铝合金用于门窗、间壁墙、阳台、幕墙等,可大大增加其观赏性,同时由于其密度小、塑性好,可用于手机、电子产品的品牌标识、外壳装饰^[1-8]。传统金属表面着色技术包括化学着色技术和电解着色技术两大类^[4]:化学着色主要利用氧化膜表面的吸附作用,将染料或者有色粒子吸附在膜层的空隙内,或利用金属表面溶液进行反应,生长有色粒子沉积在金属表面,使金属呈现出所要求的色彩。电解着色技术是将被着色的金属制件置于适当的电解液中,被着色制件作为一个电极,当电流通过时,金属颗粒、金属氧化物或金属微粒与氧化物的混合体便电沉积在金属表面,从而达到金属表面着色的目的^[5]。

传统的着色方法具有如下不足:第一,加工材料种类非常有限,不适用于半导体、玻璃、聚合物等,而对半导体表面着色也有重大的应用价值,如硅表面黑化可以大大提高太阳能吸收效率以及光电探测效率等。第二,难以对非平面的材料表面实现着色。第三,加工尺度有限,不能实现微观尺度的着色。激光诱导材料表面着色在兼顾传统表面着色优势的基础上,又可以克服传统着色的缺点,具有选择性、多色域着色等特点,同时对加工环境要求低,还可用于防伪等。因此,激光诱导表面着色具有重要的研究意义,事实上,也是近年来比较热点的研究方向。

本文从激光着色的基本问题出发,探讨了激光与金属材料相互作用的双温模型、色彩 CIE 规定等。然后以表面成色机理分类,分别介绍了纳秒激光诱导氧化层着色、超快激光诱导周期性条纹着色、激光诱导等离子基元金属纳米结构着色、激光干涉着色等 4 种着色方式,并介绍了激光表面着色在防伪等领域的应用。最后对激光着色进行了总结与展望。

1 激光着色原理

1.1 双温模型

激光照射材料表面的热效应较为复杂,尤其对于

非晶体可能涉及多光子吸收等现象。对于金属可利用双温模型说明^[9]:

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + S(z, r, t) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(K_l \nabla T_l) + g(T_e - T_l) \end{cases} \quad (1)$$

式中: S 为激光热源; C_e 和 C_l 分别是电子和晶格比热; T_e 、 T_l 为电子和晶格温度; K_e 、 K_l 为电子热传导率; g 为电子声子耦合系数。

方程(1)中第一式是电子温度变化的微分方程,右边第一项是电子热传导项,反映的是电子之间的相互作用;第二项是电子晶格耦合项,反映的是电子和晶格之间的相互作用;第三项是光源项,反映的是电子和光源之间的相互作用。由此可知,电子的温度变化跟激光光源、电子热传导以及电子晶格耦合有关。第二式是晶格温度变化的微分方程,右边第一项是晶格热传导项,反映的是晶格之间的相互作用;第二项是电子晶格耦合,反映的是电子和晶格之间的作用。由此可知,晶格的温度变化跟晶格热传导和电子晶格耦合有关^[10]。

这种经典的热传导模型可以很好地适用于纳秒激光。当激光脉宽为纳秒量级时,电子的温度和晶格温度变化基本一致。对于飞秒激光加工,电子和晶格的温度变化并不一致。为了清晰激光加热材料过程,选用飞秒激光下的简化模型说明^[11]:

$$\begin{cases} \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - \frac{T_e - T_l}{\tau_e} + \frac{I A \alpha}{C_e} \exp(-\alpha z) \\ \frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{T_e - T_l}{\tau_l} \end{cases} \quad (2)$$

该简化模型取 $S=I(t)A\alpha\exp(-\alpha z)$, I 为激光光强, A 和 α 分别是表面吸收率和材料吸收系数,并认为晶格热导率 K_l 比电子热导率 K_e 要小得多,因此晶格热传导项就可以忽略。同时定义电子冷却时间 $\tau_e=C_e/g$, 量级为飞秒级别,电子-声子耦合时间 $\tau_l=C_l/g$, 量级为皮秒级别,飞秒激光脉冲时间 τ_L , 量级为飞秒级别,晶格融化时间为纳秒级别。即有 $\tau_e \approx \tau_L$, $\tau_e, \tau_L \ll \tau_l$, $D=K_e/C_e$, 考虑边界条件,在单脉冲加热结束时,电子和晶格的温度分别为^[12]:

$$\begin{cases} T_e(0) = \frac{F_a \alpha}{DC_e} \frac{1}{\tau_1} \frac{1}{\beta^2 - \alpha^2} \left[\exp(-\alpha z) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\beta z) \right] \\ T_l(0) = \frac{F_a \alpha}{DC_e} \frac{1}{\tau_1 + \tau_l} \frac{1}{\beta^2 - \alpha^2} \left[\exp(-\alpha z) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\beta z) \right] \end{cases} \quad (3)$$

式中: α^{-1} 、 β^{-1} 分别为光学渗透深度和热渗透深度; F_a 为激光能流密度。

则 $\frac{T_e}{T_l} = \frac{\tau_1 + \tau_l}{\tau_l} \approx \frac{\tau_1}{\tau_l} \sim 10^3$, 在飞秒激光脉冲结束

瞬间, 电子温度是晶格温度的 1000 倍以上。在不考虑热电子扩散的情况下, 经过一段时间的电子声子耦合后, 电子和晶格最终达到平衡温度:

$$T_{eq} = \frac{F_a}{C_l} \frac{1}{\tau_l + \tau_1} \frac{\alpha^2 \beta^2}{\beta^2 - \alpha^2} \left[\exp(-\alpha z) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\beta z) \right] \quad (4)$$

式(4)没有考虑热电子扩散、烧蚀过程中的材料去除现象等, 与实际情况有较大的差异, 但为理解激光与材料相互作用提供了一个完善清晰的过程。

在上述双温模型的激光加热材料过程中, 同时还伴随着表面材料去除现象, 包括气化蒸发、库仑爆炸、平衡沸腾与液相爆炸等^[13-15], 对于飞秒激光, 液相爆炸可能是最合理的机理^[16-17]。

1.2 颜色系统分析

在工业应用中, 必须对其所成颜色标准化, 即用已成熟的国际照明委员会 (CIE) 的颜色系统定量分析所成色彩。这涉及到 CIE 1976 LAB 规定, 故对其进行简单介绍。建立一欧式空间为颜色空间 (如图 1 所示): 其中正 x 轴为红色, 负轴为绿色; 正 z 轴为蓝色, 负轴为黄色; y 轴代表亮度, 正无穷大代表 $L^*=100$ 最亮, 负无穷小代表 $L^*=0$ 最暗。

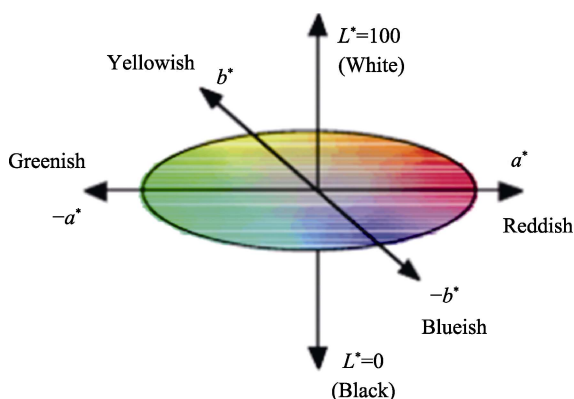


图 1 CIE LAB 颜色空间^[18]
Fig.1 CIE LAB color space^[18]

对已有色彩, 则通过式(5)将其在标准光源照射下的反射谱转化为具体值^[18]:

$$\begin{cases} X = k \sum_{\lambda} \bar{x}(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) \Delta\lambda \\ Y = k \sum_{\lambda} \bar{y}(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) \Delta\lambda \\ Z = k \sum_{\lambda} \bar{z}(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) \Delta\lambda \end{cases} \quad (5)$$

其中:

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} \bar{y}(\lambda) S(\lambda) \Delta\lambda} \quad (6)$$

式中: \bar{x} 、 \bar{y} 、 \bar{z} 为光谱三基色刺激值, 反映人眼对红、绿、蓝三原色的平均敏感程度; $S(\lambda)$ 为标准光源光谱; $R(\lambda)$ 为用 D55 标准光源在 2° 入射角照射样品表面所测得的样品反射谱。再利用式(7)将色彩转化到颜色欧式空间。

$$\begin{cases} L^* = 116 f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* = 500 \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \\ b^* = 200 \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \\ f(t) = \begin{cases} \sqrt[3]{t} & t > e \\ \frac{k \cdot t + 16}{116} & t \leq e \end{cases} \end{cases} \quad (7)$$

式中: $e \approx 0.008856$; $k \approx 903.3$, 为常数^[19]; $X_n=95.68$, $Y_n=100$, $Z_n=92.15$, 为 D55 照明标准中的三原色参考坐标值^[18]。

基于以上转换, 就可以把颜色差异这个非常主观的感觉在欧拉空间距离化, 定义如下:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8)$$

一般认为, 人眼能察觉的最小色差为 $\Delta E_{ab}^*=1$, 而在商业应用中, $\Delta E_{ab}^*=6\sim 9$ 即被认为是消费者可以接受的范围。通过上述标准对激光成色的分析, 将对工业应用中的颜色变化衡量和重复加工控制有重要应用意义。

2 纳秒激光表面氧化着色

纳秒激光表面氧化着色, 是指激光照射到材料表面, 利用其强大的热源效应, 催化介质表面氧化, 生成透明或者半透明的氧化介质层, 自然入射光在氧化介质层两侧的反射光相干, 产生不同色彩。纳秒激光氧化介质表面着色的研究时间较为久远, 目前较为成功的氧化着色是在 SS304L 钢板^[20-24]和 Ti 合金^[8, 25-26]表面实现。纳秒激光在金属表面着色比较复杂, 除了氧化层产生的薄膜干涉外, 氧化物自身的颜色、氧化层表面的形貌以及条纹等复合结构也会对氧化层干涉着色形成一定的影响^[22-23]。

对于钛合金, 在纳秒激光的照射下, 钛合金表面会产生氧化层, 可以划分为三层, 如图 2 所示。最表层的是 TiO_2 , 厚度为几个纳米到几百纳米, 最薄; 中间层为 TiO , 厚度为几十纳米到几百纳米之间; 底层为无规则的 TiO_xN_{1-x} , 厚度在微米级别, 最厚^[26]。一般认为, 随着激光的能流密度或持续时间的增加, 氧

化层厚度增加。当光束能量特别大时,表面的蒸发或喷射效应会加强,反而会减小氧化层的厚度。同样,SS304L 钢板氧化层也可以分为两层:最表层的富铁氧化层及下层的富铬氧化层。扫描速度很低时,存在消融现象;扫描速度很高时,表层的富铁氧化层会变得很薄到忽略不计^[24]。

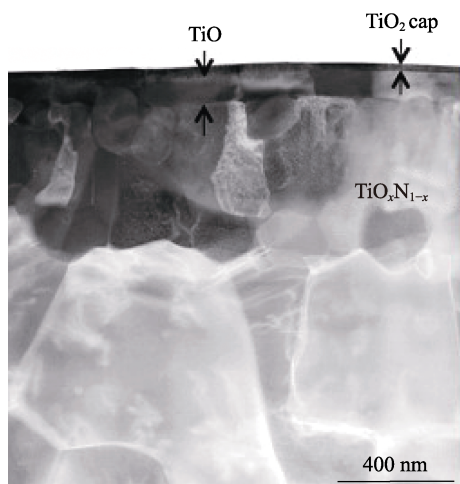


图 2 金属钛氧化层暗场电子传输^[26]

Fig.2 Dark field electron transport in titanium oxide layer^[26]

在纳秒激光诱导表面氧化着色中,裂痕的产生可以说是其最大的特点,因为无论是在初始光束照射样品表面时,还是在着色成形后,都观察到了裂痕的存在,如图 3 所示。在开始激光照射的 SS304L 表面,

由于高密度、高压的同时存在,在冲击点周围产生裂痕。同时正是因为这种裂痕的形成,使得分层氧化物的形成成为可能,缝隙为离子的移动和内部氧分子的吸收提供了通道。整个过程也可以作为表面氧化层形成的一种模型解释。

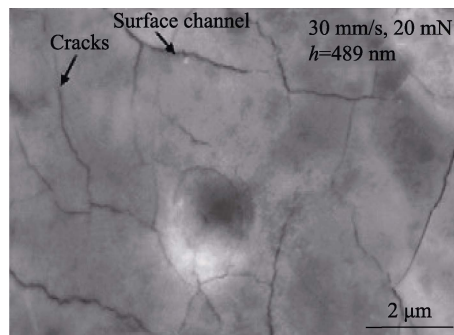


图 3 钢板在激光束照射下表面产生裂痕^[24]

Fig.3 Micrograph of cracks induced by laser irradiation^[24]

纳秒激光氧化着色已较为成熟,若大范围应用于工业加工和日常生活,其所成色的抗紫外辐射能力、抗腐蚀性、抗氧化性、耐磨损性等各种性能都应该有所考虑。在 AISI 316 不锈钢表面诱导的表面氧化着色老化测试如图 4 所示。与参考样板对比可见,除金属本身被腐蚀(与成色无关),所成颜色在两种情况下都保持得很好,说明激光着色抗紫外辐射和抗腐蚀的性能优越。

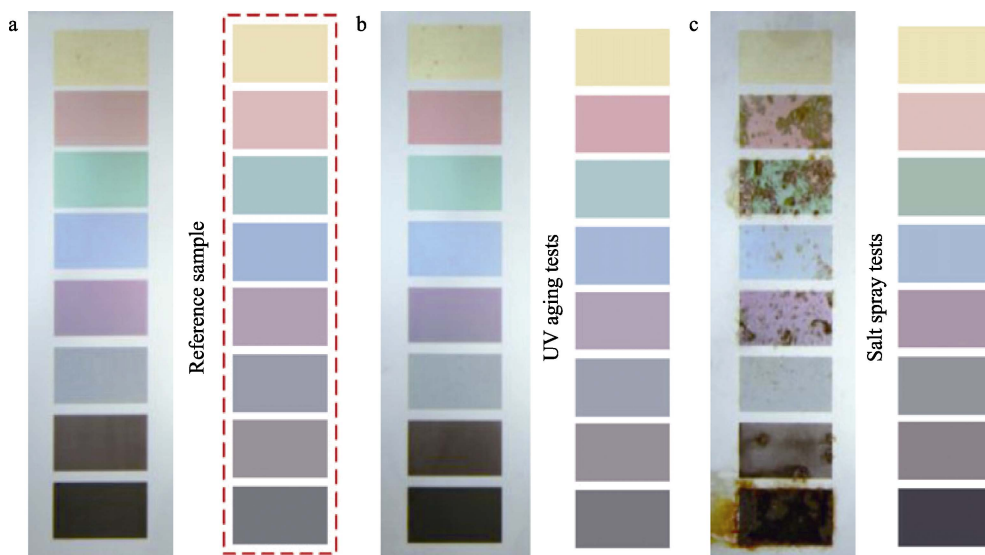


图 4 激光表面氧化着色老化测试^[20]

Fig.4 Ageing tests of laser color marking^[20]

图 5 展示了纳秒激光在钛合金^[26]和不锈钢表面^[20]制成的彩色图案,包括二维码、公司标识及商标等图案。要实现激光着色工艺在工业上的大规模推广,必须保证其有足够的稳定性和可重复性。在实际情况下,激光着色是多因素共同作用的结果。这些因素包

括激光器参数,如扫描速度、功率、激光脉宽、离焦量、加工环境(材料成分和温度等)等。在加工系统中加入反馈控制,可以改善着色的稳定性和可重复性,但如何实现多参数的有效反馈控制也是待解决问题之一。



a 钛合金

b 不锈钢

图5 纳秒激光在钛合金^[26]和不锈钢表面着色^[20]Fig.5 (a) Coloration of nanosecond laser-induced oxidation on titanium^[26] and (b) stainless steel^[20]

3 超快激光诱导表面周期性结构着色

激光诱导周期性表面结构,一般是指飞秒激光辐射到材料表面所形成的条纹结构。一般来说,条纹分为两大类^[27]:一类是大空间周期条纹,其空间周期接近辐射激光波长;另一类是小空间周期条纹,比入射光小得多。两者的形成机制相同,都是入射激光和表面等离子极化激元相干产生,但其过程较为复杂,目前尚没有给出清晰的物理模型和定量的解释。关于激光诱导表面条纹的研究已经持续近30年了。1982年,Brueck等^[28]第一次提出了表面等离子极化激元对条纹形成机制的解释。1989年,Clark和Schmidt等^[29-30]提出了入射光和等离子电场相干形成条纹的物理机制。2003年,Barnes等^[31]报告了通过改变金属表面结构,控制入射光和表面等离子极化激元的相干结果。近年来,随着飞秒激光器在实验中的应用,关于激光诱导的材料表面条纹结构的研究吸引了更多科研者的兴趣。Vorobyev和Cuo^[32-34]在这方面做了大量的工作,他们利用飞秒激光扫描金属表面生成大范围的条纹结构,并首次实现了对材料表面颜色的控制性改变,加工出了彩色贵金属,并认为会成为更有效、更有前途的金属表面特性加工技术。Dusser等人^[35]成功利用飞秒激光辐射金属表面生成特定方向条纹控制颜色的方式,制作出了彩色的梵高图、世界地图,进一步说明了飞秒激光直写加工的可行性和巨大应用潜力。

3.1 周期性条纹结构形成及成色机理

要理解表面周期性条纹结构形成机制必须回答两个基本问题,即周期性源是如何产生的和周期性源如何在材料表面形成周期性结构。目前主流解释为,

入射光与其激发的表面等离子极化激元相互作用,导致材料表面能量周期分布,最终在材料表面形成周期性结构。

如图6所示,其过程如下^[34-37]:1)初始的几束光在材料表面产生一些稀疏、随机的纳米结构。2)纳米结构使入射光产生了衍射,衍射光和表面等离子体激元耦合,产生周期电场能量分布,电场加热电子,再通过电子、声子耦合加热晶格,能量的周期沉淀使得材料表面温度分布梯度化,从而调制该局部表面,使其形成条纹结构。值得注意的是,这个现象在烧蚀开始时只是极个别现象。3)局部条纹的出现会使光强在条纹谷中和条纹两侧出现极大值,同样的能量沉积加热表面使得条纹谷加深,以及在原有一个或多个条纹两侧各产生和原条纹平行的新条纹(如图7所示)^[27]。4)过程3)犹如一个正反馈,在入射激光照射下不断发生,即已产生的条纹不断本深化、规整化,同时又有新的条纹不断产生。当入射光束次数达到一定值后,整个激光聚焦区域将会形成朝向统一、分布均匀的周期条纹。

要实现对诱导周期结构在自然光下成色的控制,就必须能够控制条纹周期和朝向。将周期条纹看作表面光栅结构,有光栅公式:

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (9)$$

若考虑条纹朝向的不同,式(9)应修改为^[35]:

$$m\lambda = d(\sin \alpha \sin \theta + \sin \beta) \quad (10)$$

式中: θ 为条纹的朝向角。

需要指出的是,周期条纹表面纳米粒子的存在使得光栅矢量会有一个大范围的分布,这使得可以和光栅矢耦合的入射波长跨度与传统意义上的光栅相比宽得多。其结果是反射谱并没有锐利的峰出现,而是宽广的隆起。

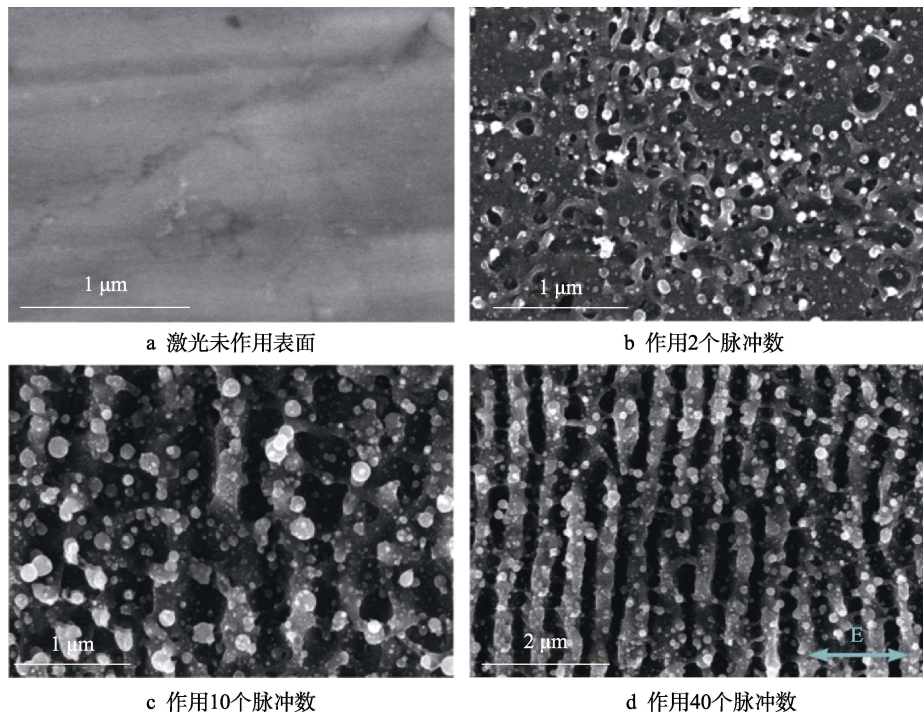


图 6 空气中金属钛表面随着飞秒激光脉冲的增加表面周期性结构逐渐形成^[34]
Fig.6 Periodic structure formation on titanium irradiated in air wjkith the increase of femtosecond laser pulse^[34]: (a) sample surface prior to laser treatment. Sample surface after application of (b) 2, (c) 10, and (d) 40 laser shots

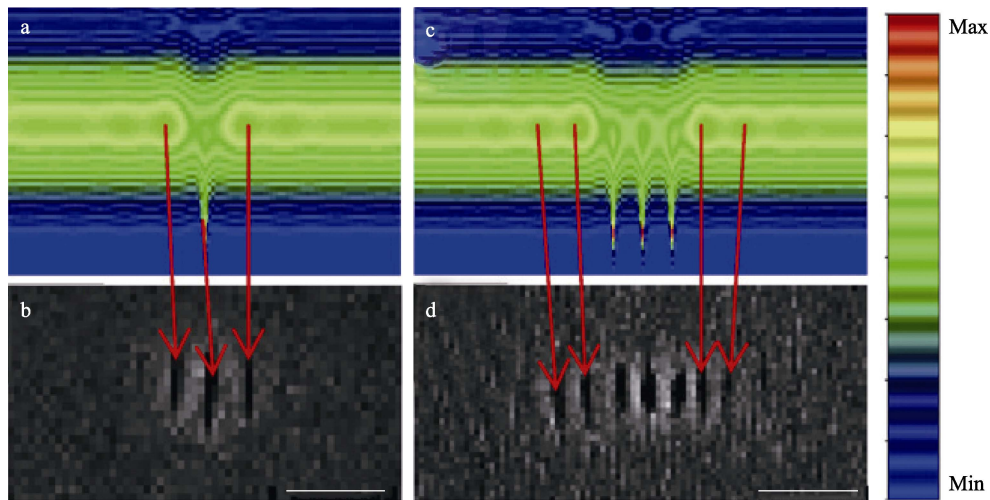


图 7 在初始条纹两侧产生新的条纹^[27]
Fig.7 New ripples initiated around the initial ones with increasing laser shots^[27] (scale bar: 2 μm)

3.2 超快激光诱导表面周期性结构着色及应用

2008 年，郭春雷团队首次实现了利用周期性表面结构对金属表面着色，并且相继在不锈钢、铜、铝以及贵金属银等金属材料表面实现着色^[32-34]。研究发现，激光诱导的表面条纹结构，其条纹方向垂直于入射激光偏振方向。因此，可以通过控制激光束的偏振改变条纹朝向，实现不同的着色。Dusser 等人^[35]成功利用飞秒激光辐射金属表面，生成特定方向的条纹调控颜色，制作出了彩色的梵高图。如图 8 所示，用以

显色的条纹结构明显规整、均匀、统一。实现如此均匀规整的条纹结构，需要严格控制好脉冲能量密度、重复频率、重叠比以及扫描速度，同时还需要选择合适的移动方式。因此，着色图案越复杂，颜色越丰富，激光着色的难度就越大。

超快激光着色的最大特点是利用条纹衍射成色，使得成色和视角相关。这正使得激光着色和传统着色相比，在商标标识/防伪、装潢装饰、个性化制作、信息存储方面都有着重大潜力。2012 年，Yao 等^[38]在不锈钢表面利用选择性显示展示了其防伪特性。如图 9 所示，利用条纹的取向不同，实现空间上重叠的

数字“8”和“5”选择性显示。随着视角的改变,显色数字的颜色也相应发生变化。

事实上,对于任何2个或多个字母、数字甚至图案,只要其表面条纹结构互相垂直,不管有没有空间

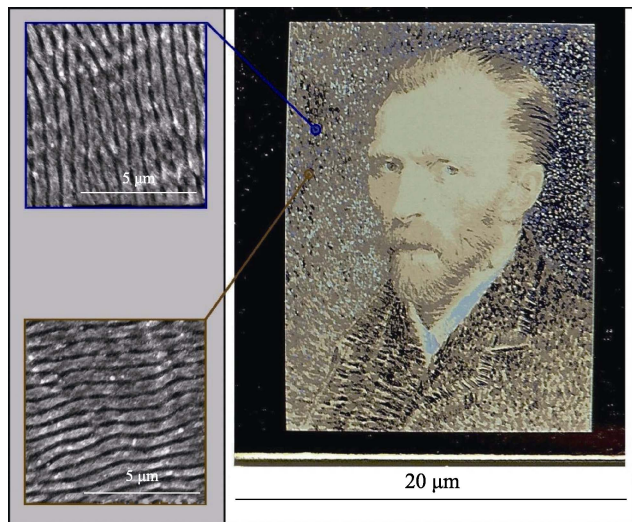


图8 飞秒激光在不锈钢表面制作的梵高画像^[35]

Fig.8 Portraiture of Van Gogh on stainless steel by femtosecond laser^[35]

交叠,用不同方向的人射光都可以对其实现选择性显示。金属表面诱导的条纹结构稳定持久,不易复制,在日光下就可以显色,因此可以在贵重的珠宝饰品、手表以及消费电子产品等上实现防伪应用。

除了金属材料,超快激光也能够半导体材料(例如硅)表面诱导周期性条纹结构。同样由于光栅原理,其颜色显示与视角相关,与在金属表面诱导的条纹不同的是,硅表面的条纹衍射的颜色更灰暗^[39]。Yang等^[40]对比了在不同气体氛围下飞秒激光诱导硅表面条纹结构的着色效果,发现在氮气和真空中诱导的条纹结构更齐整,因而比在空气中诱导的条纹具有更明艳的着色效果。除了条纹结构,飞秒激光也能够硅表面诱导一维和二维纳米孔阵列实现着色^[41]。此外,其他的周期性结构也能有效地调节材料表面的光学性能。例如通过在硅表面诱导大的深宽比结构^[42],可以有效降低硅表面的反射率,提高吸收效率,使材料表面发生黑化。这种黑化技术广泛地应用在太阳能电池以及光电探测器中,有效地提高了光电器件的性能。硅表面的黑化,还可以在大的深宽比结构上引入金属纳米粒子^[43],利用表面等离子体共振效应,进一步提高硅表面的吸收率。

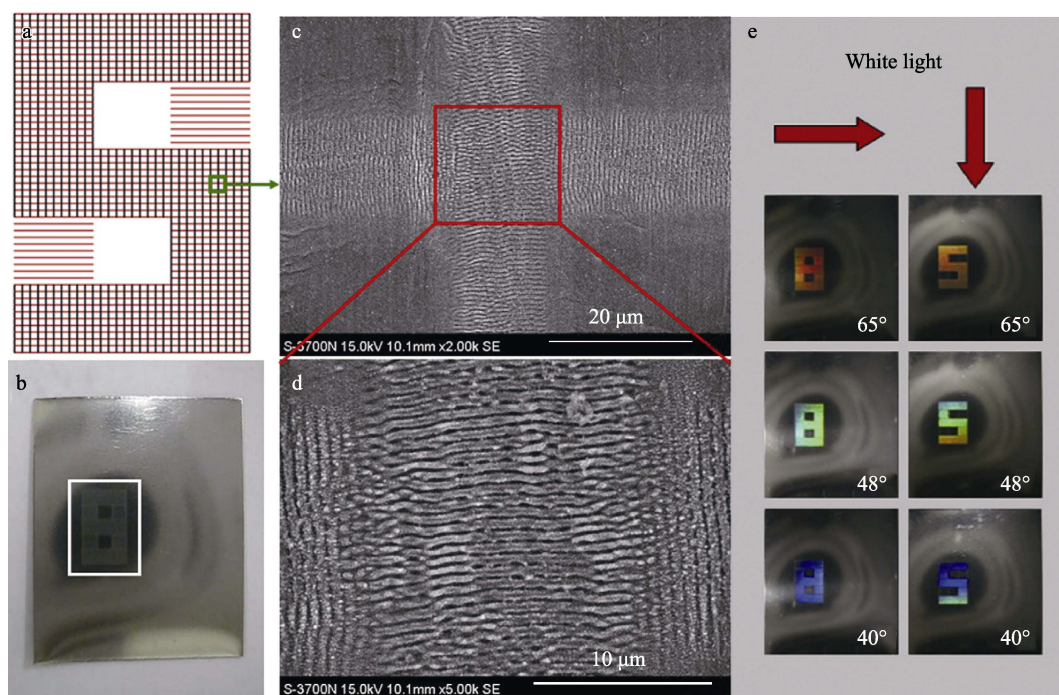


图9 飞秒激光诱导条纹结构实现数字“8”和“5”选择性显示^[59]

Fig.9 Schematic of a structure designed for selectively displaying “5” and “8” with spatial overlapping^[59]

4 激光诱导等离子体金属纳米结构着色

金属纳米结构因在光波段的表面等离子体共振效应而使其光响应特性完全不同于金属体材料。表面

等离子体是一种存在于金属与电介质界面附近的非辐射局域电磁场模式。金属纳米结构是激发和控制表面等离子体的主要结构。当外加电磁场的频率与表面等离子体的频率相同时,会产生表面等离子体共振。这种共振会产生两个重要的特性:第一,表面等离子体可以很好地增强局域电磁场能量,在结构表面处形

成增强的局域近场; 第二, 表面等离子体会使金属纳米颗粒在共振波长处产生显著的光吸收现象。局域电磁场增强效应, 可用于表面增强拉曼散射、生物传感、光学成像等领域。共振波长吸收效应, 则可用于太阳能电池、电磁隐身、光电探测、表面着色等领域。

利用金属纳米粒子的表面等离子共振效应对入射光谱的调控, 已经在金、银、铜、铝等纳米结构中实现表面着色^[44-45]。这种着色方法是用电子束蒸镀等技术在原有的纳米结构上镀一层金属膜实现的。原有的纳米结构则通过纳米压印、电子束光刻或离子束光刻等技术在聚合物表面制作而成。通过调节纳米结构的间距、纳米结构尺寸以及金属膜厚度等参数, 可以实现表面颜色的精确调控。

与传统的光刻刻蚀工艺、纳米压印和电子束光刻技术相比, 超快激光具有材料兼容性强、加工精度高、热效应小、损伤阈值低等特点, 可以有效地实现对纳米结构的控制, 是一种在材料表面诱导出理想的表面等离子体纳米结构的有效方法。下面根据金属纳米结构的形成方式不同, 分别从激光诱导自组织微纳米金属粒子、激光在金属膜表面直接诱导纳米凸起结构、激光辅助纳米结构形成等 3 个方面来阐述。

4.1 激光诱导自组织微纳米金属粒子

早在 2008 年, 郭春雷团队报道利用周期性表面

结构对金属铝表面着色的同时, 也报道了飞秒激光在金属铝表面^[32-33]诱导自组织的纳米金属粒子结构, 使金属铝表面呈现金色、灰色和黑色, 并且颜色不随角度变化。他们通过改变激光作用参数, 同样利用表面等离子共振效应, 在金属钛表面也实现了金色和蓝色着色, 同时也使金、铂、钛的表面在 250 nm~2.5 μm 波段反射率接近 0, 实现表面黑化^[32-33]。2014 年, 清华大学 Fan 等^[46]利用高功率皮秒激光在铜表面实现深蓝到粉红颜色的着色。除了在空气环境中着色外, 2007 年, 巴黎第七大学 Truong 等^[47]在乙醇和去离子水中, 用皮秒激光烧蚀银表面, 在表面诱导出纳米粒子结构, 实现银表面黄色着色。希腊克里特大学 Stratakis 等^[48-49]利用飞秒和皮秒激光, 在空气、水以及乙醇中, 都实现铝表面黄色着色。

2017 年, 渥太华大学 Guay 等^[50]用皮秒激光在加拿大银币、金、铜、铝等表面实现着色。如图 10 所示, 在金属银表面, 通过改变激光扫描间距、扫描速度以及激光偏振, 可以实现覆盖整个光谱区域的完整色调。可以发现, 蓝色、红色和黄色的色度相对较高, 而绿色和青色的色度较低。数值模拟结果表明, 表面颜色是由纳米粒子等离子共振吸收引起的。同时, 研究人员还在表面起伏高度为 1 cm 的加拿大银币上实现大面积着色, 如图 10d、e 所示。



图 10 皮秒激光在银表面着色^[50]

Fig.10 Color palettes on Ag by picosecond laser^[50]

以上利用激光在金属表面诱导的自组织纳米粒子,其颜色与视角无关,与纳米粒子的大小、间距以及所处的媒介环境有关。这种着色方法适用于飞秒、皮秒激光,对波长没有依赖性,因此更容易实现工业应用。这种着色方法最大的缺点是金属纳米粒子容易氧化,并且尺寸越小,越容易氧化,因而颜色的持久性不好。

4.2 激光诱导金属纳米凸起结构

超表面是指基于亚波长共振微纳米结构,按照一定宏观“序”建造而成的人工电磁材料,其具有自然材料不具备的一系列奇异电磁特性,因而对电磁波展现出前所未有的强大调控能力。利用超表面,可以通过改变其结构单元的尺寸、形状等几何参数来实现对超表面颜色的自由调控。与上文用激光在金属表面诱导的自组织纳米结构不同,超快激光直接在金属膜表面诱导纳米凸起结构,建立周期性序列。通过调控纳米凸起结构的尺寸和几何形状控制共振吸收光谱,实现着色效果。

2004年,汉诺威激光中心 Korte 等^[51-2]利用飞秒

激光在金膜的表面诱导出纳米凸起结构。利用同样的加工方法,2018年,暨南大学 D. J. Hu 等^[53]利用飞秒激光在银-氮化硅-钛(Metal-Insulator-Metal, MIM)结构表面直接诱导纳米凸起结构,实现了对单个纳米结构的光谱调控。如图 11 所示,随着入射激光功率密度的增加,MIM 结构的法-珀腔表面等离子基元共振模式会诱导表层的金属钛膜产生不同的光热形变,分别形成不同尺寸的纳米凸起结构。纳米结构不同,对光谱的散射也不一样,因此每种结构对应不同的颜色。值得注意的是,空间对称的纳米结构,在不同角度入射光的激发下,显示出近乎相同的颜色。但是对于火山口形状的纳米结构,对不同角度的入射光表现为各向异性,会显示出不同的颜色。利用不同纳米结构各向同性和各向异性的着色性能,可以实现防伪应用。如图 11d、e 所示,把“暨南大学”的中英文打印为纳米火山口结构,对其进行加密,将其他信息打印为空间对称性结构(i, ii)。入射光的角度都为 27°时,“暨南大学”的中英文字样不可见;当入射光的角度为 52°时,可以读出加密信息。这种方法在防伪加密等领域具有广阔的应用前景。

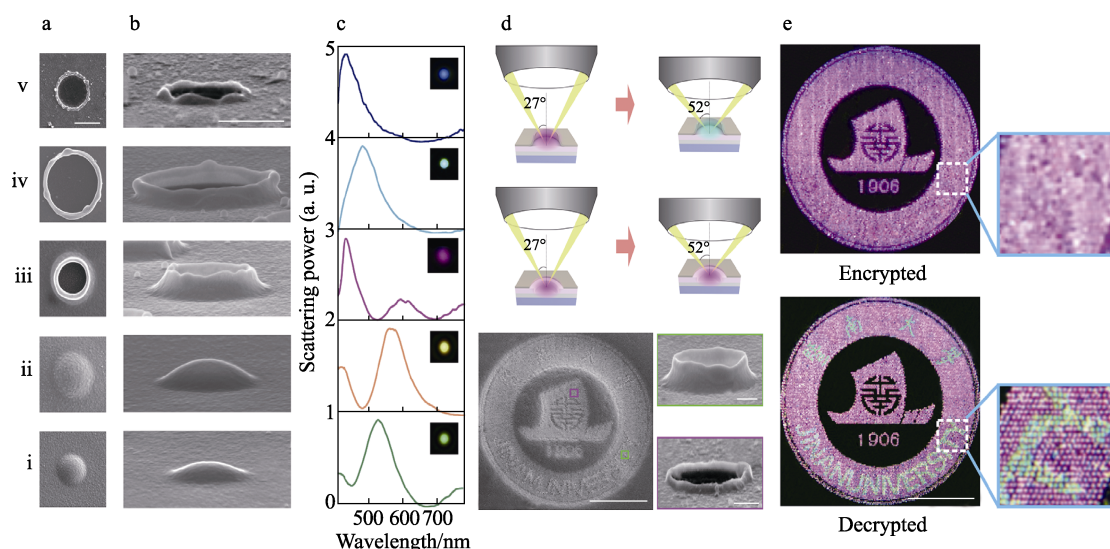


图 11 不同激光功率密度下诱导纳米凸起结构及入射角隐写加密暗场显微结果^[53]

Fig.11 SEM images of nanovolcanoes at different splashing stages and image steganography in angular anisotropy^[53]

4.3 激光辅助金属纳米结构形成

随着微纳加工技术和表征手段的不断发展,人工制造的金属微纳结构已成为产生结构色的主要方法。金属微纳材料的结构色器件具有色域高、耐久性好、易于制造、可回收利用等优点,同时还可以突破衍射极限,减小像素面积,提高成像分辨率,因此被广泛应用于彩色打印技术。除了上文提到的激光直接在金属表面诱导纳米结构,激光还可以作为后写入技术,在已有的纳米等离子体表面实现彩色打印。

2015年,丹麦科技大学 X. L. Zhu 等^[54]利用激光后写入技术,在纳米等离子体表面进行彩色打印操

作。先采用电子束刻蚀的母版,通过纳米压印等技术在有机玻璃上形成周期性纳米圆盘结构,然后在纳米压印的表面镀一层 20 nm 的铝膜。纳秒激光经高倍物镜聚焦,其光斑大小能够实现单个圆盘的光热形变精确控制。如图 12a 所示,激光脉冲会引起微纳结构瞬间发生局部热变化,随着激光脉冲能量密度逐渐增大,附着在有机玻璃上的金属纳米圆盘依次变为椭球体、球体,直至完全蒸发扩散至周围环境中,底层的金属膜也在更大功率密度激光的作用下发生烧蚀,生成不同尺寸的纳米颗粒和纳米腔体结构(如图 11b 所示)。形变后的等离子激元结构支持不同的共振模式,

具有不同的反射光谱分布, 从而产生不同的颜色分布。同时, 这种方法还可以在聚合物内部进行加工, 相当于用有机玻璃附着在打印金属结构的表面, 保护打印出的颜色不易损坏。此外, 由于每个像

素点小于人眼的分辨极限, 因此通过相邻像素的颜色混合, 理论上可以产生任何颜色。如图 11c—e 所示, 将相邻像素分别控制为蓝色和粉红色, 最后呈现的颜色为紫色。

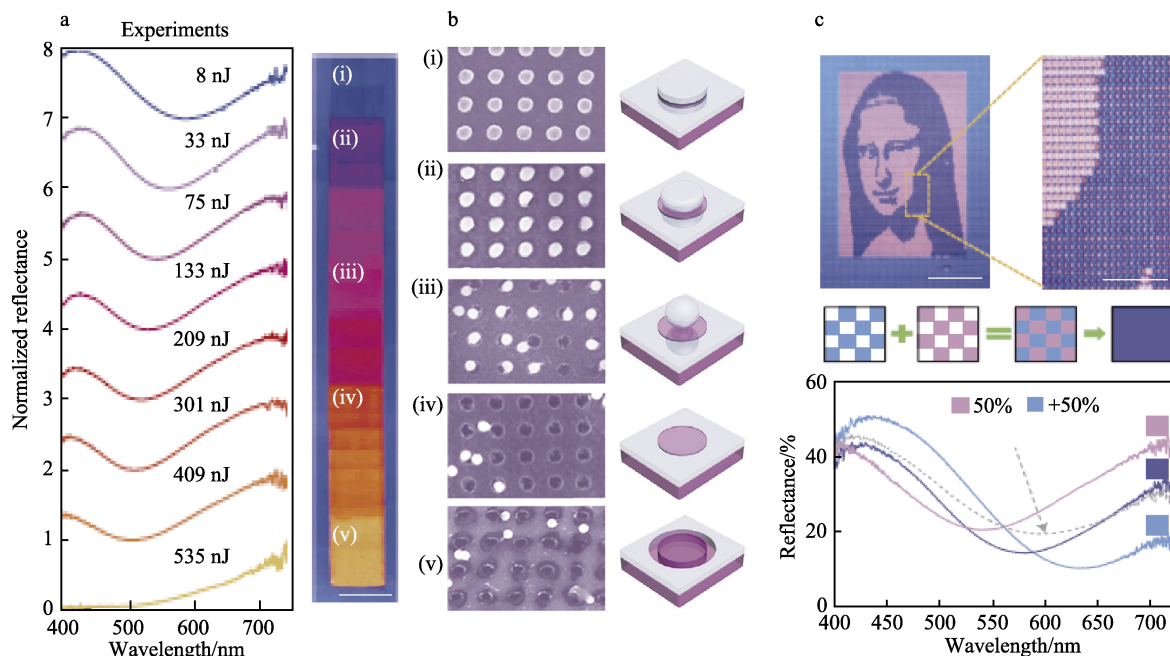


图 12 激光后写入诱导纳米结构三维形貌图及彩色蒙娜丽莎图^[54]

Fig.12 SEM images and 3D diagrams of the nanostructures by laser heating and a printed portrait of Mona Lisa^[54]

这种通过等离子表面和超快激光后处理的彩色打印技术, 打印速度最高可达 1 pixel/ns, 折合成写入速度为 1 Gbit/s, 分辨率达 127 000 DPI, 每个像素的打印能耗仅需 0.3 nJ。因此这种激光辅助的彩色打印具有色域范围广、打印速度快、分辨率高、能耗低等优点, 特别适合于大面积工业应用以及高密度信息存储。

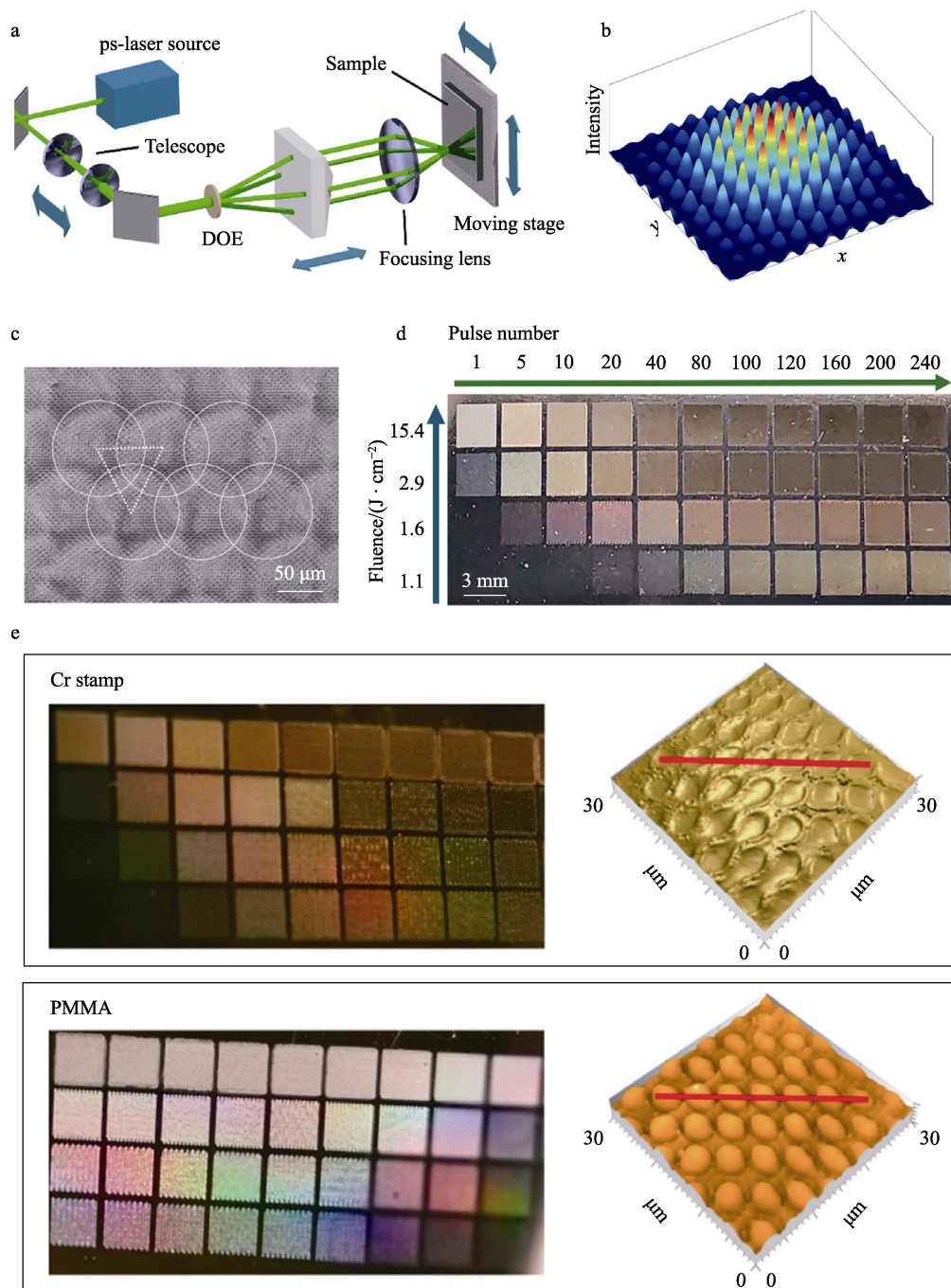
同样利用激光后处理方式, 南丹麦大学的 Roberts 等^[55]和暨南大学 Y. N. Zhang 等^[56]在 MIM 类型的等离子体结构上, 利用激光诱导的金属光热形变, 分别对金和铝的纳米结构实现形貌调控, 从而实现着色。研究发现, 光热重构诱导的颜色变化具有偏振敏感性, 使用水平或竖直偏振光进行加工, 由于金属纳米颗粒几何取向上的差别, 加工的结构略有差别, 表现为不同的反射光谱。因此, 使用水平或竖直偏振光可以加工出不同的彩色图。这种激光打印方法可以很容易推广到微纳等离子体天线阵列, 同时也进一步提高了功能性微纳超构表面的扩展性, 可以被广泛应用于波片制作、全息加密和多路复用光存储技术。

5 激光干涉着色

激光干涉 (Direct Laser Interference Pattern, DLIP) 着色是一种通过双光束^[57-58]或者多光束^[59]干

涉, 在材料表面实现周期性、准性结构, 通过光的衍射产生着色。激光干涉着色与超快激光的诱导周期性结构表面着色的成色机理类似, 都是利用周期性结构的衍射成色, 因而成色和视角相关。相比于超快激光诱导周期性结构表面着色, 激光干涉着色有如下优势: 1) 对激光器使用的选择度更高, 适用于纳秒^[58]、皮秒^[59]和飞秒^[57]激光; 2) 着色材料更广泛, 除金属半导体^[57,59]外, 还可以实现聚合物^[58]、陶瓷^[60]等材料表面的着色; 3) 周期性结构种类更多, 除了条纹状的周期结构, 多光束干涉可以形成更多形状的二维、三维周期性结构, 并且对周期性结构的调控范围更大; 4) 成色范围更大, 效率更高, 特别适用于工业大面积的着色。

德累斯顿工业大学 Y. X. Fu 等^[59]利用衍射元件将一束皮秒激光分成四束, 在金属表面产生干涉图案, 如图 13 所示。图 13b 展示了四束光干涉形成的强度, 干涉最大强度位置直接烧蚀金属材料, 在其表面产生周期性孔状结构。产生的周期性结构与激光参数相关, 如脉冲持续时间、激光波长、偏振、能量密度、干涉角等。四光束干涉在金属铬表面诱导的周期性结构的着色效果随脉冲数、能量密度的变化如图 13d 所示。这种在金属上诱导的周期性孔状结构可用作压印模具, 在有机玻璃箔上压印微结构图案也可以用于着色 (如图 13e 所示)。

图 13 激光四光束干涉着色^[59]Fig.13 Coloration by direct laser interference pattern of four laser beams^[59]

这种多光束干涉直接烧蚀材料表面形成的着色，激光光源必须提供足够的脉冲能量直接烧蚀材料。为保证良好的吸收效果，一般要求激光波长位于材料吸收波段。例如聚合物和陶瓷一般是用紫外激光，金属材料用红外激光。通过调控激光参数，可以精确控制周期性结构的形状、周期和深度。

激光干涉着色提供了一种快速、高效、廉价的制备微纳米结构的方法，因此特别适合工业应用。德国夫琅禾费应用光学与精密机械研究所开发的表面干涉装备（DLIP-μFAB 系统）^[61]，可以在金属表面制作任意的彩色图案。对于任意选定的彩色图像，首先用

图像处理软件工具将原始图像的颜色转换为离散的颜色。然后，将不同颜色转换为栅格图案，对栅格图案进行进一步处理，并将其转换为机器码进行表面结构处理。处理后的图像的每个颜色都被分配到一个定义的空间周期。如图 14 所示，利用 DLIP-μFAB 系统在不锈钢表面打印出彩色的教堂图像。图案表面相对于入射光的倾角和角度的变化也会引起局部颜色变化。通过控制结构周期也可以达到类似的效果，更小的周期产生更高的彩色光谱色散，因此对于具有不同空间周期的局部结构的表面，可以在相同的观测角度观察到不同的颜色。



图 14 使用 DLIP- μ FAB 系统在不锈钢表面打印的圣母教堂图像^[61]

Fig. 14 Processed image of the Church of our Lady on stainless steel using DLIP- μ FAB system^[61]

对于飞秒激光来说,由于脉冲宽度太短,导致相干长度只有几个微米到几十个微米。尽管飞秒激光有更强的功率密度,对材料的选择性低,烧蚀的精度更高,但飞秒激光的干涉面积限制了飞秒激光干涉着色的广泛应用。利用皮秒、纳秒激光干涉,使激光干涉着色速度更快,可以在不同的材料,包括金属、陶瓷、聚合物中一步完成。该技术制造周期短,可以实现批量生产,适合工业应用。特别值得一提的是,激光干涉技术也是全息技术的重要应用方法,在防伪领域有重要应用^[62]。

6 总结

由于激光源的能量密度高、精度高、可控性强等优点,为从微观到宏观的各尺度范围加工提供了有力工具。目前,激光着色主要集中在金属和合金领域。在激光照射下,金属表面产生周期性结构或氧化膜,导致可见光范围内光学性质的改变而实现着色。根据其物理机理,主要的着色方法有三种:

第一,激光诱导氧化薄膜引起的干涉效应着色。这种着色研究起源较早,且研究相对成熟,目前一般利用纳秒激光实现。纳秒激光由于其成本较低,因此比较适合工业应用。但是,纳秒激光在金属表面着色除了氧化膜的干涉效应,也会受到氧化物自身的颜色、氧化层表面的形貌等影响,因此要实现激光着色工艺在工业上的大规模推广,必须保证其有足够的稳定性和可重复性。在加工系统中加入反馈控制,可以改善着色的稳定性和可重复性,但如何实现多参数的有效反馈控制也是待解决问题之一。

第二,激光诱导周期性结构引起的衍射效应着色。传统的超快激光直写技术可以在金属表面诱导周期性条纹结构。利用条纹朝向,对彩色图案着色,要求条纹结构规整、均匀、统一。实现如此均匀规整的条纹结构,需要严格控制好脉冲能量密度、重复频率、重叠比以及选择合适的扫描速度。同时还需要选择合

适的移动方式,如光束移动、平台移动或者两者结合。因此,着色图案越复杂,颜色越丰富,激光着色的难度就越大。而激光干涉技术的出现,使周期性的结构不再局限于条纹结构,并且纳秒和皮秒激光的使用可以克服飞秒激光干涉着色效率低的问题,更加适用于工业应用。但是激光干涉着色对于整个光路的设计以及衍射光学元件的要求较高,要实现高效的工业应用,必须做到激光光源、光学系统以及图案结构设计的完美配合。

第三,激光诱导等离子基元金属纳米结构着色。这种着色方式的特点是,通过调节纳米结构的间距、纳米结构尺寸以及金属膜厚度等参数,可以实现表面颜色的精确调控。超快激光直接在金属表面诱导自组织纳米粒子实现等离子基元着色,这种直写的加工方式简单,颜色与视角无关,显色色域广。但是这种着色方法最大的缺点是金属纳米粒子容易氧化,因而颜色的持久性不好。飞秒激光直接在 MIM 表面诱导金属纳米结构凸起,其特点是可以对单个纳米结构实现显色控制,因而可以打印出具有纳米尺度像素大小的超高分辨率彩色图案。但是由于这种方法是通过控制纳米结构的形貌来实现不同颜色的着色,所以激光参数对其形貌的控制尤其重要,需要实现精密的参数调控才能实现可重复性的颜色显示。激光后写入技术与纳米压印、电子束蒸镀等技术结合实现等离子基元着色,可以加快彩色打印速度,也可以在大面积柔性材料中打印,但是同样需要精密控制激光参数以实现纳米结构形貌的精确调控。

综上所述,不管使用哪种着色机理,都应该从工业应用的角度解决激光着色的瓶颈限制,包括从理论上对不同工艺技术进行研究,提高模型与实际效果的一致性;提高着色的可重复性与稳定性,解决表面均匀性问题;优化工艺方式,得到输入和输出的定量关系,提高着色效果和加工效率等。随着激光技术和加工工艺的发展,激光着色可大范围应用于装饰、标识、防伪、光电探测、光电子激发、生物医药、航空航天等各方各面,因此激光着色的应用必将开启新纪元。

参考文献:

- [1] 李青. 不锈钢着色工艺及彩色不锈钢的应用[J]. 材料保护, 1994, 27(1): 1-6.
LI Q. Colouring of stainless steel and its application[J]. Materials & protection, 1994, 27(1): 1-6.
- [2] 张海霞, 李淑英. 铝合金阳极氧化膜电解着色及功能膜应用[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(4): 10-13.
ZHANG H X, LI S Y. Electrolysis coloration and applications of aluminum alloy anodic oxidation film[J]. Total corrosion control, 2006, 20(4): 10-13.
- [3] 刘复兴, 夏正才. 铝阳极氧化电解着色膜的电镜分析[J]. 材料保护, 1992, 25(3): 34-36.

- LIU F X, XIA Z C. Scanning electron microscope analysis of electrolysis coloration of aluminum alloy anodic oxidation film[J]. *Materials & protection*, 1992, 25(3): 34-36.
- [4] 黄楷. 纳秒激光与金属材料相互作用过程及微结构加工研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- HUANG K. Interacting process and microstructure machining on metal materials by nanosecond laser ablation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [5] 李广武. 不锈钢表面着色与电化学抛光工艺的研究[D]. 济南: 山东大学, 2005.
- LI G W. A research on electropolishing of stainless steel[D]. Jinan: Shandong University, 2005.
- [6] 吴俊辉, 邹建平. 硫酸溶液中形成多孔质阳极氧化铝膜的结构模型[J]. *化学物理学报*, 1999, 12(1): 1-4.
- WU J H, ZOU J P. A structure model for porous anodic alumina films formed in sulfuric acid[J]. *Chinese journal of chemical physics*, 1999, 12(1): 1-4.
- [7] 赵建华, 赵占西, 尹小三. 铝合金复合阳极氧化表面处理工艺[J]. *表面技术*, 2008, 37(4): 54-56.
- ZHAO J H, ZHAO Z X, YIN X S. The composite anode oxidation technique of aluminum alloy[J]. *Surface technology*, 2008, 37(4): 54-56.
- [8] ANTONCZAK A J, STEPAN B, KOZIOŁ P E, et al. The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium[J]. *Applied physics A*, 2014, 115(3): 1003-1013.
- [9] ANISIMOV S I, KAPELIOVICH B L, PEREL'MAN T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses[J]. *Zh eksp teor fiz*, 1974, 66(776): 375-377.
- [10] 王志军. 飞秒激光与金属材料相互作用研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- WANG Z J. Interaction of femtosecond laser pulses with metal materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [11] VALETTE S, HARZIC R L, HUOT N, et al. 2D calculations of the thermal effects due to femtosecond laser-metal interaction[J]. *Applied surface science*, 2005, 247(1): 238-242.
- [12] 高飞. 飞秒激光在微加工中的应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- GAO F. Practical applications of femtosecond laser micromachining[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.
- [13] FALCOVSKY L A, MISHCHENKO E G. Electron-lattice kinetics of metals heated by ultrashort laser pulses[J]. *Journal of experimental and theoretical physics*, 1999, 88(1): 84-88.
- [14] WANG X, LU P, DAI N, et al. Morphology and oxidation of Zr-based amorphous alloy ablated by femtosecond laser pulses[J]. *Applied physics A*, 2007, 89(2): 547-552.
- [15] CHENG C, XU X. Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation[J]. *Physical review B*, 2005, 72(16): 165415.
- [16] XU X. Phase explosion and its time lag in nanosecond laser ablation[J]. *Applied surface science*, 2002, 197: 61-66.
- [17] CHEN J K, BERAUN J E, GRIMES L E, et al. Modeling of femtosecond laser-induced non-equilibrium deformation in metal films[J]. *International journal of solids and structures*, 2002, 39(12): 3199-3216.
- [18] OHNO Y. CIE fundamentals for color measurements[C]// NIP & Digital fabrication conference. [s. l.]: Society for Imaging Science and Technology, 2000.
- [19] JOERGER R, FORCHT K, GOMBERT A, et al. Influence of incoherent superposition of light on ellipsometric coefficients[J]. *Applied optics*, 1997, 36(1): 319-327.
- [20] ANTOŃCZAK A J, KOCOŃ D, NOWAK M, et al. Laser-induced color marking-sensitivity scaling for a stainless steel[J]. *Applied surface science*, 2013, 264: 229-236.
- [21] 吴章平, 徐良文, 姚路, 等. 基于纳秒激光诱导不锈钢表面着色的技术研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(19): 191401.
- WU Z P, XU L W, YAO L, et al. Nanosecond laser directly-induced stainless steel surface coloring[J]. *Laser & optoelectronics progress*, 2020, 57(19): 191401.
- [22] 高鸿志, 李建美, 霍孟友. 纳秒激光金属表面着色技术机理研究的发展与展望[J]. *应用激光*, 2017, 37(5): 752-758.
- GAO H Z, LI J M, HUO M Y. Development and expectation of coloring mechanism of nanosecond laser on metal surface[J]. *Applied Laser*, 2017, 37(5): 752-758.
- [23] 陈宇翔, 高洋, 高亮. 基于激光诱导表面条纹微结构的着色机理[J]. *中国激光*, 2020, 47(9): 103-115.
- CHEN Y X, GAO Y, GAO L. Coloration mechanism based on laser induced periodic surface microstructures[J]. *Chinese journal of lasers*, 2020, 47(9): 103-115.
- [24] LAWRENCE S K, ADAMS D P, BAHR D F, et al. Mechanical and electromechanical behavior of oxide coatings grown on stainless steel 304L by nanosecond pulsed laser irradiation[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 235: 860-866.
- [25] SKOWROŃSKI Ł, ANTOŃCZAK A J, TRZCINSKI M, et al. Optical properties of laser induced oxynitride films on titanium[J]. *Applied surface science*, 2014, 304: 107-114.
- [26] ADAMS D P, MURPHY R D, SAIZ D J, et al. Nanosecond pulsed laser irradiation of titanium: Oxide growth and effects on underlying metal[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 248: 38-45.
- [27] HOU S, HUO Y, XIONG P, et al. Formation of long-and short-periodic nanoripples on stainless steel irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2011, 44(50): 505401.
- [28] 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.
- [29] CLARK S E, EMMONY D C. Ultraviolet-laser-induced periodic surface structures[J]. *Physical review B*, 1989, 40(4): 2031.
- [30] SCHMIDT V, HUSINSKY W, BETZ G. Dynamics of laser desorption and ablation of metals at the threshold on the femtosecond time scale[J]. *Physical review letters*, 2000, 85(16): 3516.
- [31] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-829.

- 824-830.
- [32] VOROBYEV A Y, GUO C. Colorizing metals with femto-second laser pulses[J]. *Applied physics letters*, 2008, 92(4): 041914.
 - [33] VOROBYEV A Y, GUO C. Metal colorization with femtosecond laser pulses[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 7005: 70051T.
 - [34] VOROBYEV A Y, GUO C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications[J]. *Laser & photonics reviews*, 2013, 7(3): 385-407.
 - [35] 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.
 - [36] GUAN Y C, ZHOU W, LI Z L, et al. Femtosecond laser-induced iridescent effect on AZ31B magnesium alloy surface[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2013, 46(42): 425305.
 - [37] LOU K Y, QIAN J, SHEN D Y, et al. Recording, erasing, and rewriting of ripples on metal surfaces by ultrashort laser pulses[J]. *Optics letters*, 2018, 43(8): 1778-1781.
 - [38] YAO J W, ZHANG C Y, LIU H Y, et al. Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses[J]. *Applied surface science*, 2012, 258: 7625-7632.
 - [39] VOROBYEV A Y, GUO C. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon[J]. *Optics express*, 2011, 19(S5): A1031-A1036.
 - [40] YANG H D, LI X H, LI G Q, et al. Formation of colorized silicon by femtosecond laser pulses in different background gases[J]. *Applied physics A*, 2011, 104: 749-753.
 - [41] ZHANG C Y, YAO J W, LIU H Y, et al. Colorizing silicon surface with regular nanohole arrays induced by femtosecond laser pulses[J]. *Optics letters*, 2012, 37(6): 1106-1108.
 - [42] WU C, CROUCH C H, ZHAO L, et al. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon[J]. *Applied physics letters*, 2001, 78(13): 1850-1852.
 - [43] YANG J, LUO F F, KAO T S, et al. Design and fabrication of broadband ultralow reflectivity black Si surfaces by laser micro/nanoprocessing[J]. *Light: Science & applications*, 2014, 3: e185.
 - [44] KUMAR K, DUAN H G, HEGDE R S, et al. Printing color at the optical diffraction limit[J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7: 557-561.
 - [45] CLAUSEN J S, HØJLUND-NIELSEN E, CHRISTIANSEN A B, et al. Plasmonic metasurfaces for coloration of plastic consumer products[J]. *Nano letters*, 2014, 14: 4499-4504.
 - [46] FAN P X, ZHONG M L, LI L, et al. Angle-independent colorization of copper surfaces by simultaneous generation of picosecond-laser-induced nanostructures and redeposited nanoparticles[J]. *Journal of applied physics*, 2014, 115(12): 124302.
 - [47] TRUONG S L, LEVI G, BOZON-VERDURAZ F, et al. Generation of Ag nanospikes via laser ablation in liquid environment and their activity in SERS of organic molecules[J]. *Applied physics A*, 2007, 89: 373-376.
 - [48] STRATAKIS E, ZORBA V, BARBEROGLU M, et al. Laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in liquids[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 105303.
 - [49] STRATAKIS E, ZORBA V, BARBEROGLU M, et al. Femtosecond laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in air and liquids[J]. *Applied surface science*, 2009, 255: 5346-5350.
 - [50] GUAY J M, LESINA A C, COTE G, et al. Laser-induced plasmonic colors on metals[J]. *Nature communications*, 2017, 8: 16095.
 - [51] KORTE F, KOCH J, CHICHKOV B N. Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses[J]. *Applied physics A*, 2004, 79: 879-881.
 - [52] KOCH J, KORTE F, BAUER T, et al. Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics[J]. *Applied physics A*, 2005, 81: 325-328.
 - [53] HU D J, LU Y D, CAO Y Y, et al. Laser-splashed three-dimensional plasmonic nanovolcanoes for steganography in angular anisotropy[J]. *ACS nano*, 2018, 12(9): 9233-9239.
 - [54] ZHU X L, VANNAHME C, HØJLUND-NIELSEN Emil, et al. Plasmonic color laser printing[J]. *Nature nanotechnology*, 2016, 11: 325-330.
 - [55] ROBERTS A S, NOVIKOV S M, YANG Y Q, et al. Laser writing of bright colors on near-percolation plasmonic reflector arrays[J]. *ACS nano*, 2019, 13(1): 71-77.
 - [56] ZHANG Y N, SHI L, HU D J, et al. Full-visible multi-functional aluminium metasurfaces by in situ anisotropic thermoplasmonic laser printing[J]. *Nanoscale horizons*, 2019, 4(3): 601-609.
 - [57] TAMULEVIČIUS T, JUODĖNAS M, KLINAVIČIUS T, et al. Dot-matrix hologram rendering algorithm and its validation through direct laser interference patterning[J]. *Scientific reports*, 2018, 8: 14245.
 - [58] STORM S, ALAMRI S, SOLDERA M, et al. How to tailor structural colors for extended visibility and white light generation employing direct laser interference patterning[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2019, 220: 1900205.
 - [59] FU Y X, SOLDERA M, WANG W, et al. Picosecond laser interference patterning of periodical micro-architectures on metallic molds for hot embossing[J]. *Materials*, 2019, 12: 3409.
 - [60] ROITERO E, LASSERRE F, ANGLADA M, et al. A parametric study of laser interference surface patterning of dental zirconia: Effects of laser parameters on topography and surface quality[J]. *Dental materials*, 2017, 33(1): e28-e38.
 - [61] LASAGNI A, BENKE D, KUNZE T, et al. Bringing the direct laser interference patterning method to industry: a one tool-complete solution for surface functionalization[J]. *Journal of laser micro nanoengineering*, 2015, 10(3): 340-344.
 - [62] FLORIAN R, TIM K, FABIÁN L A. Fabrication of diffraction based security elements using direct laser interference patterning[J]. *Optics express*, 2017, 25(19): 22959-22970.