

# 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构

泮怀海<sup>1,2</sup> 王卓<sup>3</sup> 范文中<sup>1,2</sup> 王承伟<sup>1,2,4</sup> 李虹瑾<sup>1,2</sup> 柏锋<sup>1,2</sup> 钱静<sup>1,2</sup> 赵全忠<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049

<sup>3</sup>上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240

<sup>4</sup>同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092

**摘要** 提出一种利用线偏振飞秒脉冲激光制备超疏水钛表面的方法。利用飞秒脉冲激光在钛片上辐照扫描诱导表面微纳结构,以提高钛表面的粗糙度,并结合低表面能物质的超声处理得到具有超疏水特性的钛表面。通过改变飞秒脉冲激光辐照的能流密度来改变钛表面的粗糙度,得到不同润湿性能的钛表面。将制备的疏水和超疏水钛表面在大气环境中放置三个月,并对其表面润湿性能进行测量,结果表明,与三个月前相比,其表面润湿性能基本保持不变,即制备的钛表面具有稳定的疏水和超疏水性。

**关键词** 激光制造; 飞秒激光加工; 超疏水; 钛表面; 表面微纳结构

中图分类号 V261.8

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0802002

## Superhydrophobic Titanium Surface Micro/Nanostructures Induced by Femtosecond Laser

Pan Huaihai<sup>1,2</sup> Wang Zhuo<sup>3</sup> Fan Wenzhong<sup>1,2</sup> Wang Chengwei<sup>1,2,4</sup> Li Hongjin<sup>1,2</sup>  
Bai Feng<sup>1,2</sup> Qian Jing<sup>1,2</sup> Zhao Quanzhong<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

<sup>3</sup>School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

<sup>4</sup>School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract** A method to fabricate superhydrophobic titanium (Ti) surface using linearly polarized femtosecond pulsed laser is proposed in this paper. A femtosecond pulsed laser is used to irradiate Ti surfaces to scan and induce the surface micro/nanostructures, so as to improve the surface roughness. The superhydrophobicity of the Ti surfaces is realized by combing ultrasonic treatment of low surface energy material. The roughnesses of Ti surfaces are changed by tuning the energy flux density of femtosecond pulsed laser irradiation, and different wettabilities of Ti surfaces are realized. The fabricated Ti surfaces with hydrophobicity and superhydrophobicity are placed in atmosphere for three months, and the wettabilities of the surfaces are measured. The results show that the wettabilities of the surfaces are nearly the same after three months, namely the fabricated Ti surfaces still exhibit stable hydrophobicity and superhydrophobicity.

**Key words** laser manufacturing; femtosecond laser machining; superhydrophobicity; titanium surface; surface micro/nanostructures

**OCIS codes** 140.3380; 140.7090; 240.6700

收稿日期: 2016-03-14; 收到修改稿日期: 2016-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(11374316)

作者简介: 泮怀海(1983—),男,博士研究生,主要从事短脉冲激光显微改性方面的研究。E-mail: hhp421@siom.ac.cn

导师简介: 赵全忠(1974—),男,博士,研究员,主要从事超短脉冲激光微纳加工方面的研究。

E-mail: zqz@siom.ac.cn(通信联系人)

## 1 引 言

钛金属具有优良的化学物理特性,例如质量轻、熔点高、耐腐蚀性强等,被广泛应用于科学研究、工业生产、医学等领域<sup>[1-5]</sup>。应用于医学领域的钛金属又被称为医学钛<sup>[4,6-10]</sup>,它作为一种移植材料,能够长期存在于人体内而不会造成额外损害,具有优良的生物相容性、机械性、与人体自然骨相差无几的高相似性等其他金属材料无法比拟的性能,可用于制备牙种植体、骨科植体、人工心瓣膜等医疗器件。然而,在医学移植中,往往会因为移植材料表面受到细菌感染而导致移植失败,因此避免移植材料在移植过程中被细菌感染是一个亟待解决的问题。

为此,人们提出多种方法来制备具有特殊表面功能的钛移植材料,例如利用抗菌剂<sup>[11]</sup>或者金属纳米颗粒<sup>[12]</sup>对表面进行处理。但是对于经常使用的抗菌剂,感染细菌能够很快进化出抗药性,从而使抗菌剂失去消灭细菌的作用;而有些纳米金属不仅对细菌具有杀伤力,对某些人体细胞也会造成一定程度的损伤,因此利用生物医药机理来阻止移植材料表面的细菌感染有一定的局限性。由于细菌一般存活于比较潮湿的环境中,在干燥环境中,细菌的存活几率比较小。因此降低材料表面的润湿性,保持材料表面长久干燥,是阻止细菌的繁衍和生存、提高移植成功率的有效方法。

为了得到具有超疏水特性的钛表面,Lai等<sup>[13]</sup>利用电化学阳极氧化技术在纯钛金属片上制备出规则排列的多孔结构,制备过程中金属钛片被浸泡在氢氟酸溶液中,然后利用具有低表面能的氟硅烷对多孔钛进行表面处理,得到了具有超疏水特性的多孔钛,其与水滴的静态接触角达到 $160^\circ$ 。Wang等<sup>[14]</sup>分别利用氢氧化钠辅助的阳极氧化技术和近红外波段的纳秒脉冲激光加工技术制备了具有超疏水特性的钛表面。两种方法制备的超疏水钛表面具有不同的形貌结构,但都表现出超疏水特性。由此可知,为了制备具有超疏水特性的钛表面,首先需要在其表面诱导入微结构,然后利用低表面能物质对制备的钛表面进行处理,最终得到具有超疏水特性的钛表面。

利用超短脉冲激光特别是飞秒脉冲激光制备超疏水特性的钛表面的方法具有简单、高效、环保等优点。飞秒脉冲激光具有极高的峰值功率和极短的脉冲宽度,被广泛应用于微细加工领域<sup>[15-21]</sup>。本文利用飞秒脉冲激光扫描金属钛表面,诱导具有微米沟槽结构的钛表面,提高钛表面的粗糙度,然后利用具有低表面能的物质对钛表面进行超声处理,降低材料表面的比表面自由能,得到具有疏水甚至超疏水特性的钛表面。

## 2 实 验

实验采用北京普瑞新材科技有限公司生产的纯度为99.999%的金属钛片,其规格为 $0.25\text{ cm}\times 25\text{ cm}\times 25\text{ cm}$ 。在进行激光加工之前,将钛片在丙酮溶液中超声处理5 min,去除其表面可能存在的污染杂质,取出后用洗耳球吹干。实验采用的激光光源为钛宝石可再生锁模放大器,其输出中心波长为800 nm、重复频率为1 kHz、脉冲宽度为120 fs的线偏振脉冲激光。飞秒脉冲激光光束经过显微透镜垂直聚焦到固定在三维移动平台的钛表面上进行扫描。其中显微透镜的数值孔径为0.3,所得激光聚焦焦斑的直径约为 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 。在激光对样品扫描过程中,相邻扫描线的间隔设定为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、扫描速度为 $200\text{ }\mu\text{m/s}$ 。通过改变激光单脉冲能流密度得到一系列不同的扫描区域,每块扫描过程中的激光能流密度为一固定数值,飞秒激光单脉冲能流密度的变化范围为 $4.04\text{ J/cm}^2$ 到 $140\text{ J/cm}^2$ 。将飞秒激光扫描之后的钛片浸泡在体积为80 mL的丙酮溶液中超声处理5 min,其中丙酮溶液溶解了尺寸为 $12\text{ mm}\times 45\text{ mm}$ 的双面胶(利用双面胶中的树脂压敏胶成分作为低表面能物质),最后从丙酮溶液中取出钛片,自然晾干。

为了表征经过飞秒激光辐照之后的钛表面的形貌变化,利用型号为JSM 6700F的扫描电子显微镜对其进行表面测量。同时,利用接触角测量仪测量激光作用前后钛表面与水滴的接触角,以研究钛表面润湿特性的变化规律,水滴的体积统一为 $2\text{ }\mu\text{L}$ 。研究了单独利用丙酮超声处理的钛表面的润湿特性,以及经过激光作用和超声处理之后的钛表面随激光能流密度的润湿特性。为了研究制备钛表面的疏水性的稳定性,测量了放置三个月后的样品的表面润湿特性。

### 3 结果与分析

如图 1 所示,未经激光作用的钛片表面与水珠的接触角为  $42^\circ$ ,表现为亲水特性,而经过飞秒脉冲扫描并在混合了低表面能双面胶的丙酮溶液中超声处理之后,钛表面与水珠的接触角达到  $153.8^\circ$ ,实现了表面的超疏水特性。根据 Wenzel 模型<sup>[22]</sup>和 Cassie 模型<sup>[23]</sup>,材料表面的润湿特性取决于表面粗糙度和表面能。因此,可以通过提高材料表面的粗糙度,同时降低其表面能来实现超疏水性能。

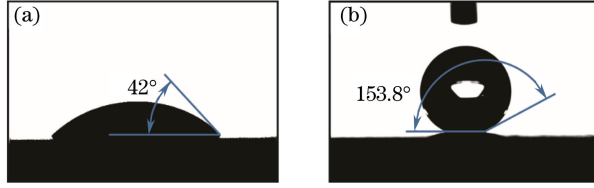


图 1 被飞秒激光扫描处理(a)前(b)后钛表面与水珠表面接触角的对比

Fig. 1 Comparison of contact angles of water droplets on titanium surfaces (a) before and (b) after being processed by femtosecond laser

分别实验研究了表面超声处理和脉冲激光辐照扫描对钛表面润湿特性的影响。一方面,单独利用溶解有双面胶的丙酮溶液对钛表面进行处理,并测得其表面不同位置与水珠的接触角,如图 2 所示,钛表面不同位置与水珠的接触角分别为  $78^\circ$ 、 $88^\circ$ 、 $56^\circ$ 、 $68^\circ$ ,可知在仅仅经过超声处理之后钛表面润湿性表现不稳定,低表面能物质并没有很好地粘附在平整钛表面上。如图 3 所示,水滴与纯双面胶带表面之间的接触角为  $115^\circ$ 。由图 2 和图 3 可知,仅通过超声处理而粘附在平整钛表面的低表面能物质并不稳定。测量了在激光能流密度大于  $4.04 \text{ J/cm}^2$  时,单独利用飞秒激光扫描后钛表面的润湿性,如图 4 所示,当把水珠滴到该表面时,水珠会沿着扫描线的方向迅速完全铺展并浸透到其中,没有形成具有圆弧曲率的表面,此时接触角可视为为  $0^\circ$ ,表现为超亲水特性。

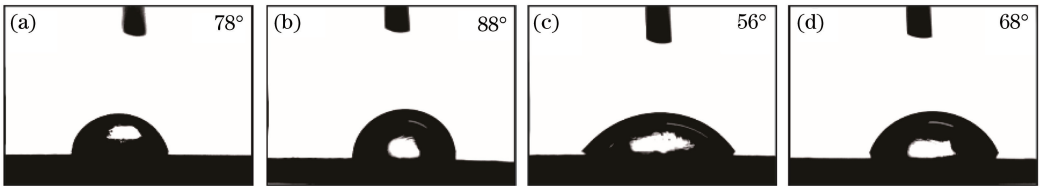


图 2 单独通过超声处理的钛表面不同位置与水珠的接触角。(a) $78^\circ$ ; (b) $88^\circ$ ; (c) $56^\circ$ ; (d) $68^\circ$

Fig. 2 Contact angles of water droplets on different sites of titanium surface only using ultrasonic processing.

(a)  $78^\circ$ ; (b)  $88^\circ$ ; (c)  $56^\circ$ ; (d)  $68^\circ$

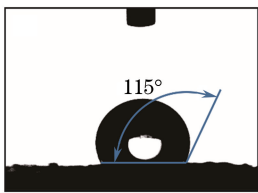


图 3 水滴与双面胶表面之间的接触角的光学显微图

Fig. 3 Optical microscopic image of contact angle between water droplet and double-sides tape surface

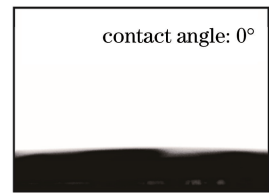


图 4 水滴滴在飞秒激光扫描钛表面时的光学显微图,对应的激光能流密度为  $4.04 \text{ J/cm}^2$

Fig. 4 Optical microscopic image of water droplet on femtosecond laser scanning titanium surface at laser energy flux density of  $4.04 \text{ J/cm}^2$

为了研究飞秒脉冲激光诱导的表面微纳结构对钛表面润湿特性的影响,用扫描电子显微镜观察经不同功率的激光扫描得到的钛表面的形貌结构。图 5 显示了在 4 种不同飞秒激光能流密度条件下扫描的钛表面的形貌结构,其中图 5(a)所用的能流密度为  $4.04 \text{ J/cm}^2$ ,对应的表面形貌基本没有发生变化,可知该能流密度低于钛表面的损伤阈值。当能流密度提高到  $7.9 \text{ J/cm}^2$  时,如图 5(b)所示,钛表面出现了激光诱导的波长尺度的条纹周期结构,由入射的脉冲激光与其在材料表面交界处诱导的表面等离子基元相互干涉产

生<sup>[21,24-25]</sup>。从图 5(b)可观察到,诱导出的表面条纹的周期大约为  $2.5\ \mu\text{m}$ ,条纹的走向垂直于脉冲激光的偏振方向,在该能流密度下,周期条纹结构结合后期的超声表面处理使得钛表面形成了一定的疏水特性。当脉冲激光能流密度提高到  $52.7\ \text{J}/\text{cm}^2$ 时,进一步增加了钛表面的粗糙度,如图 5(c)所示,钛表面形成了更加明显的微沟槽结构,这种微沟槽结构与激光扫描方向一致,并且微沟槽结构中分布着纳米颗粒,两种结构共同提高了钛表面的粗糙度,结合超声表面处理进一步提高了表面的疏水特性。而当激光能流密度升高到  $131\ \text{J}/\text{cm}^2$ 时,如图 5(d)所示,其对应表面形成了更加明显的微米沟槽结构,同时周围布满了大量的纳米颗粒,其表面结合后期的低表面能物质的超声处理可实现更加明显的疏水特性,甚至是超疏水特性。

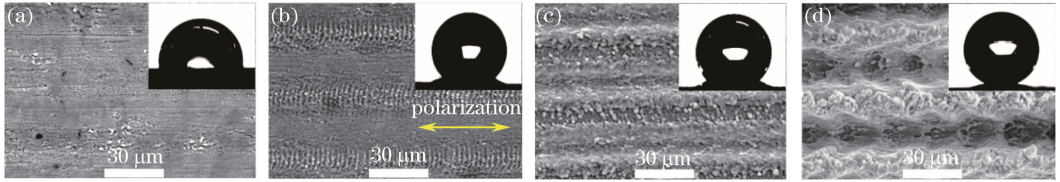


图 5 利用扫描电子显微镜观测的在不同飞秒脉冲激光能流密度下的钛表面形貌,其激光能流密度分别为 (a)  $4.04\ \text{J}/\text{cm}^2$ ; (b)  $7.9\ \text{J}/\text{cm}^2$ ; (c)  $52.7\ \text{J}/\text{cm}^2$ ; (d)  $131\ \text{J}/\text{cm}^2$

Fig. 5 Titanium surfaces observed by scanning electron microscope under different energy flux densities of femtosecond pulsed laser, the corresponding laser energy flux densities are (a)  $4.04\ \text{J}/\text{cm}^2$ ; (b)  $7.9\ \text{J}/\text{cm}^2$ ; (c)  $52.7\ \text{J}/\text{cm}^2$ ; (d)  $131\ \text{J}/\text{cm}^2$

由图 3 和图 4 所示结果对比可知,单独利用飞秒脉冲激光扫描钛表面,只能得到超亲水的表面;单独利用低表面能物质对平整钛表面进行超声处理,得到表面疏水性略微加强,但非常不稳定的亲水钛表面。只有经过飞秒脉冲激光扫描并结合后续的低表面能物质的超声处理,才能在钛表面上实现疏水甚至超疏水特性。随着激光能流密度的增加,得到的钛表面与水珠的接触角高达  $153.8^\circ$ ,最终实现了钛表面的超疏水特性。为了直观地观察飞秒激光扫描和超声处理的钛表面润湿特性,图 6 给出了在不同激光能流密度扫描区域下,不同体积水珠滴在各个对应表面的直观三维图像。飞秒脉冲激光扫描诱导的表面微纳结构在很大程度上增强了对超声过程中低表面能物质的吸附作用,实现了稳定润湿特性。而平整钛表面经过超声处理,粘附在其上面的低表面能物质不均匀,所以表现出如图 2 所示不均匀的润湿特性。

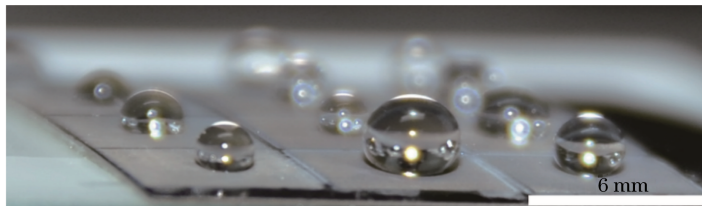


图 6 利用飞秒脉冲激光扫描和低表面能超声处理得到的超疏水钛表面

Fig. 6 Superhydrophobic titanium surfaces processed by femtosecond pulsed laser scanning and ultrasonic treatment of low surface energy

由图 5 可知,随着飞秒脉冲激光能流密度的升高,在钛片上所制备的表面表现出不同的疏水特性,这是因为形成的表面形貌具有不同的粗糙度。为了进一步研究激光能流密度对制备的钛表面润湿性的影响,通过改变激光能流密度得到了一系列的钛片,并对其进行相同的超声处理。图 7 给出了不同激光能流密度作用下钛片与水珠的接触角,其中相邻扫描线的间隔为  $30\ \mu\text{m}$ 、扫描速度为  $200\ \mu\text{m}/\text{s}$ 。其中,测量每个对应能流密度下,5 个不同位置上钛片与水珠的接触角,最后得到该能流密度下接触角的平均值。从图 7(a)可知,当激光能流密度处于  $4.04\ \text{J}/\text{cm}^2$ 时,测得的钛表面与水珠的接触角大约为  $98.41^\circ$ ,而其表面所对应的扫描电子显微镜图如图 5(a)所示。因此,由于能流密度  $4.04\ \text{J}/\text{cm}^2$  低于钛表面的损伤阈值,所以此时的表面形貌可以认为基本没有发生变化,相对于图 2,其表面疏水特性略有增加但是非常不明显。当飞秒激光能流密度达到  $7.9\ \text{J}/\text{cm}^2$ 时,如图 5(b)所示,在钛表面形成了周期性的条纹结构,增加了表面粗糙度,表面与水珠的接触角达到  $132^\circ$ 。在激光能流密度处于  $7.9\ \text{J}/\text{cm}^2$  和  $79\ \text{J}/\text{cm}^2$ 之间时,所对应钛表面与水珠的接触角从  $132^\circ$ 缓慢上升到  $138^\circ$ ,表现出增加稳定的变化规律。一旦激光能流密度超过了  $79\ \text{J}/\text{cm}^2$ ,其所对应钛表面与水珠

的接触角超过  $140^\circ$ ，甚至在激光能流密度为  $131 \text{ J/cm}^2$  时，接触角达到  $150^\circ$  以上，实现了钛表面的超疏水特性。因此，激光能流密度对于制备钛片的润湿性有着最主要的影响，这是由于随着激光能流密度的增加，其诱导的钛表面的粗糙度也逐渐增加。

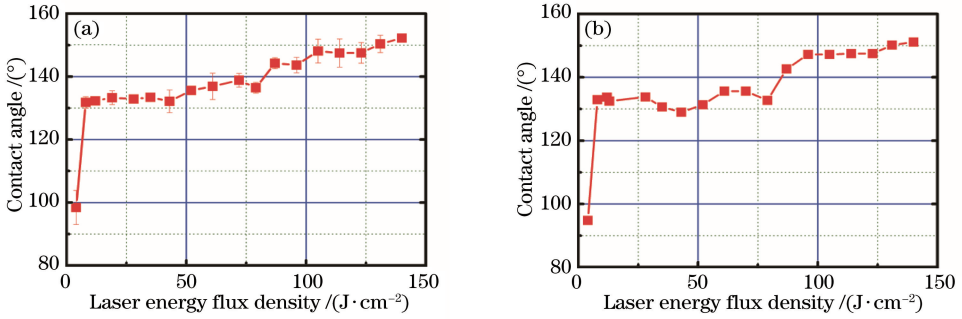


图 7 制备的钛表面与水滴的静态接触角随着飞秒激光单脉冲能流密度的变化规律。

(a) 初始时; (b) 在大气环境中放置三个月之后

Fig. 7 Contact angles between water droplet and fabricated titanium surfaces versus energy flux density of femtosecond laser single pulse. (a) At initial time; (b) after being put in air condition for three months

为了进一步测量这种利用飞秒激光辐照扫描和超声处理的钛表面疏水特性的稳定性，把测量完的钛片在大气环境中放置三个月，然后再对其表面进行润湿性能的测量，得出其表面与水珠接触角随激光能流密度变化的规律，如图 7(b) 所示。通过与图 7(a) 进行对比，发现经过三个月的放置，钛片表面的润湿性并没有发生明显变化，因此可知所得的疏水或超疏水的钛片具有很好的稳定性。

钛表面的疏水特性随着激光能流密度的增强而提高，采用 Wenzel 润湿模型来解释这种现象，在该模型中，材料表面的粗糙度假设为统一均匀的。其数学表达式为

$$\cos \theta_e^W = r \cos \theta_e, \quad (1)$$

式中粗糙度  $r$  为材料表面的比表面，定义为液滴和材料表面实际接触面积与材料的理想几何表现面积之比，由定义可知  $r \geq 1$ ， $\theta_e^W$  为实际测量的接触角， $\theta_e$  为该材料对应平滑表面的杨氏接触角，可由杨氏公式求得

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}, \quad (2)$$

式中  $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_{SG}$  和  $\gamma_{LG}$  分别为固液交相、固气交相和液气交相的表面张力系数。由图 3 可知，对应双面胶内表面与水珠的本征接触角为  $115^\circ$ ，即 (2) 式所表示的杨氏接触角。由图 7(a) 所示，当激光能流密度为  $4.04 \text{ J/cm}^2$  时，对应的接触角为  $98.41^\circ$ ，此时由于钛表面上没有粘附足够稳定的低表面能物质，因此不能用 Wenzel 润湿模型进行有效的解释。而当激光能流密度提高到  $7.9 \text{ J/cm}^2$  时，表面微纳结构被诱导出来，钛表面的粗糙度提高。因此，再经过超声处理，钛表面能够很好地均匀吸附双面胶上的低表面能物质，测得的接触角为  $132^\circ$ 。由 (1) 式可以求出，当激光能流密度为  $7.9 \text{ J/cm}^2$  时，对应钛表面的比表面为 1.5833，最终可以求出图 7(a) 对应的不同激光能流密度下钛表面的比表面，如图 8 所示，其中相邻扫描线的间隔为  $30 \mu\text{m}$ 、扫描速度为  $200 \mu\text{m/s}$ 。

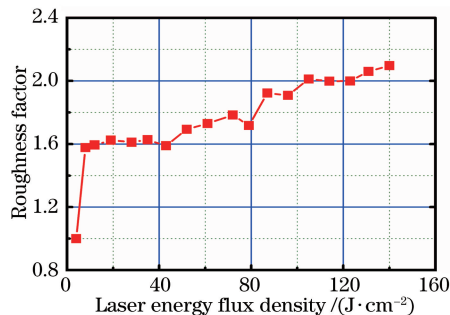


图 8 钛表面的粗糙度随着飞秒激光单脉冲能流密度的变化规律

Fig. 8 Roughness of titanium surface versus femtosecond laser single pulse energy flux density

## 4 结 论

利用线偏振飞秒脉冲激光扫描钛表面并结合低表面能物质的超声处理,得到润湿性能稳定的疏水和超疏水钛表面。实验结果表明,飞秒脉冲激光在钛表面上诱导的微纳结构,对通过超声作用粘附在其表面的低表面能物质具有很强的吸附作用,从而形成了稳定分布的超疏水钛表面;激光能流密度对制备表面的润湿性具有重要的影响,即提高能流密度可以相应提高表面的疏水特性,并最终实现钛表面的超疏水。制备的疏水钛表面具有很好的时间稳定性,在医学材料领域具有广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 Kulkarni M, Patil-Sen Y, Junkar I, *et al.* Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces[J]. *Colloid Surface B*, 2015, 129: 47-53.
- 2 Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9754-9823.
- 3 Liu S, Chen L, Tan L, *et al.* A high efficiency approach for a titanium surface antifouling modification: PEG-o-quinone linked with titanium via electron transfer process[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(39): 6758-6766.
- 4 Liu X, Chu P K, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications[J]. *Materials Science & Engineering R*, 2004, 47(3): 49-121.
- 5 Yang Y, Yang J, Liang C, *et al.* Surface microstructuring of Ti plates by femtosecond lasers in liquid ambiances: A new approach to improving biocompatibility[J]. *Optics Express*, 2009, 17(23): 21124-21133.
- 6 Lorenzetti M, Dogša I, Stošicki T, *et al.* The influence of surface modification on bacterial adhesion to titanium-based substrates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1644-1651.
- 7 Wennerberg A, Albrektsson T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review[J]. *Clinical Oral Implants Research*, 2009, 20(s4): 172-184.
- 8 Faeda R S, Tavares H S, Sartori R, *et al.* Evaluation of titanium implants with surface modification by laser beam: biomechanical study in rabbit tibias[J]. *Brazilian Oral Research*, 2009, 23(2): 137-143.
- 9 Lin L, Wang H, Ni M, *et al.* Enhanced osteointegration of medical titanium implant with surface modifications in micro/nanoscale structures[J]. *Journal of Orthopaedic Trauma*, 2014, 2(1): 35-42.
- 10 Larsson C, Thomsen P, Lausmaa J, *et al.* Bone response to surface modified titanium implants: studies on electropolished implants with different oxide thicknesses and morphology[J]. *Biomaterials*, 1994, 15(13): 1062-1074.
- 11 Parvizi J, Wickstrom E, Zeiger A R, *et al.* Frank stinchfield award: titanium surface with biologic activity against infection[J]. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2004, 429: 33-38.
- 12 Marambio-Jones C, Hoek E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(5): 1531-1551.
- 13 Lai Y, Gao X, Zhuang H, *et al.* Designing superhydrophobic porous nanostructures with tunable water adhesion[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(37): 3799-3803.
- 14 Wang D, Wang X, Liu X, *et al.* Engineering a titanium surface with controllable oleophobicity and switchable oil adhesion[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(21): 9938-9944.
- 15 Fan W, Qian J, Bai F, *et al.* A facile method to fabricate superamphiphobic polytetrafluoroethylene surface by femtosecond laser pulses[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 644: 261-266.
- 16 Su Yahui, Wang Chaowei, Han Mengmeng, *et al.* Refractive-index-mismatch induced aberrations in femtosecond laser processing and its correction[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(s1): s122005.  
苏亚辉, 汪超伟, 韩蒙蒙, 等. 飞秒激光加工中折射率失配引起的像差问题及其矫正[J]. *光学学报*, 2014, 34(s1): s122005.
- 17 Fan Wenzhong, Zhao Quanzhong. Recent progress in ultrashort pulsed laser microwelding of glasses[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(8): 080001.  
范文中, 赵全忠. 超短脉冲激光微焊接玻璃进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(8): 080001.
- 18 Guo X, Zhao Q, Li R, *et al.* Synthesis of ZnO nanoflowers and their wettabilities and photocatalytic properties[J]. *Optics Express*, 2010, 18(17): 18401-18406.
- 19 Liu Shuang, Liu Xin, Tang Wenlong, *et al.* Study of Ti: sapphire double line waveguide written by femtosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(2): 0203001.

- 刘 爽, 刘 欣, 唐文龙, 等. 飞秒激光在钛蓝宝石晶体中刻写双线型波导的研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0203001.
- 20 Wu Dongjiang, Zhou Siyu, Ma Guangyi, *et al.* Experiment of quartz glass flute precise thinning by femtosecond laser[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0303009.  
吴东江, 周思雨, 马广义, 等. 飞秒激光精密减薄石英玻璃凹槽实验[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0303009.
- 21 Dong X, Song H, Liu S. Femtosecond laser induced periodic large-scale surface structures on metals[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(7): 071001.
- 22 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- 23 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- 24 Wang Haozhu, Yang Fenghe, Yang Fan, *et al.* Investigation of femtosecond-laser induced periodic surface structure on molybdenum[J]. Chinese J Lasers, 2015, 4(2): 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, 40(2): 0103001.
- 25 Ardron M, Weston N, Hand D. A practical technique for the generation of highly uniform LIPSS[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 123-131.