

超快激光制备金属表面可控微纳二级结构及其功能化

罗晓, 刘伟建, 张红军, 钟敏霖*

清华大学材料学院激光材料加工研究中心, 北京 100084

摘要 自然界中存在大量具有特殊微纳结构的多尺度表面,如荷叶、水稻叶、玫瑰花瓣、壁虎脚趾、鲨鱼皮、蝴蝶翅膀、昆虫复眼等,这些表面具有超疏水、超亲水、结构色、高敏感性、生物相容性等多种神奇功能。如何人工制备出仿生微纳结构,从而实现师法自然和超越自然的目标,是材料与制造领域的重大课题之一。超快激光加工是灵活制备微纳结构的可靠手段,但衍射极限制约了其纳米结构制备能力,且制备效率低下。本团队在过去的 10 多年中,在拓展超快激光微米与纳米结构制备能力以及仿生微纳结构的功能化方面开展了系统研究,发展了一系列超快激光微纳结构制备与双级精确调控新方法,探索了超快激光制备的微纳结构表面在超疏水、高抗反射、高敏感性和生物医学检测等领域的创新应用。超快激光制备形态多样的微纳结构并实现仿生功能化是一个富有吸引力的研究方向,但仍然面临着诸如突破衍射极限以实现 1~100 nm 典型纳米结构的制备、功能化微纳结构的设计与制备以及大面积微纳结构的高效制备等挑战。本文为《清华大学建校 110 周年之光耀清华》专辑而撰写,旨在总结过去、面向未来,与本领域同仁一起交流探讨,共同推进本研究领域的发展。

关键词 激光技术;微纳结构;特殊浸润性表面;抗反射表面;水分解制氢电极;表面增强拉曼散射

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1502002

1 引言

纳米材料具有小尺寸效应、表面效应、量子效应、宏观量子隧道效应以及特殊的光学、磁学、热学、力学、化学性质,在电子、化工、冶金、宇航、军事、环境保护、医学、生物工程等领域有着巨大的应用潜力,吸引了全球的广泛关注和深入研究。表面微纳米功能结构是指材料表面以微米、纳米或微纳米双尺度规则排列或随机分布的特殊凸起/凹陷结构,该结构由于微纳米尺度所带来的小尺寸效应/表面效应而具有独特的性能,如超疏水性、自洁性能、超亲水性、优异的光学吸收/反射性能、独特的气动力学特性和流体学特性、出色的摩擦学性能、神奇的界面结合/吸附性能,以及由高比表面积引发的催化、气敏、传感、表面拉曼信号增强等一系列特性,因而在微电子机械系统(MEMS)、生物传感器、微流器件、太阳能电

池、燃料电池、发光二极管(LED)、医疗仪器、日常用品、航空器、军事装备、汽车等领域具有广阔的应用前景。表面微纳米结构研究源于自然界一些动物和植物历经千百年进化而形成的一些特殊性能,典型的例子包括荷叶的不沾水自清洁特性、水稻叶的定向润湿特性、壁虎的高黏性攀爬能力、鲨鱼的减阻快速游动特性以及蝴蝶翅膀五颜六色的结构色特性等。文献[1]总结了自然进化微纳米结构的性能,其中的纳米结构提供神奇的性能,包括超疏水、超亲水、定向润湿、自清洁、减阻、可逆附着、定向附着、抗反射、结构色、高敏感性、选择性过滤、细胞相容性和细胞行为调节等特性,而微米结构则提供机械稳定性、机械灵活性、机械强度,保护非常脆弱、极易损坏的纳米结构。这些微纳米结构蕴含着大量的自然奥秘、基础原理和重大应用价值,是仿生学与纳米科技研究的融合与交叉,是目前纳米科技的国际研究前沿之一,近年来得

收稿日期: 2021-03-22; 修回日期: 2021-04-15; 录用日期: 2021-04-27

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)、国家自然科学基金(51575309, 51210009, 51905303)、清华大学自主科研计划(2018Z05JZY009)

通信作者: *zhml@mail.tsinghua.edu.cn

到了世界各国的高度重视和广泛研究。

师法自然和超越自然是人类科技进步的重要法则,如何理解自然界中纳米结构与纳米功能的内在联系,人为制备出仿自然的微纳米结构并对其进行精确调控,最终设计制备出超越自然的微纳米结构,是国内外许多制造学领域科学家多年来孜孜以求的目标。微纳米结构的制备方法主要分为“自下而上”(Bottom-Up)和“自上而下”(Top-Down)两种。“自下而上”是指材料单元通过分子之间的弱相互作用自组装形成一层具有纳米线、纳米棒、纳米粒子等结构的微纳米结构体系,主要包括模板法、溶胶-凝胶法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、水热法、电化学沉积法等。“自上而下”是指在已经存在的材料表面利用光、电等能量刻蚀出所需要的微纳米结构,主要包括光刻法、等离子体刻蚀法、激光烧蚀法、脱合金法等。每种方法各具特色,其中超短脉冲激光刻蚀法是目前国际上制备表面微纳米结构,尤其是可控微纳米结构的主流方法和热点之一。

超快激光是指脉冲宽度在几十飞秒到约十皮秒范围内的激光,具有脉冲宽度极短、瞬时能量密度极高、脉冲重复频率较高等特性,可在极短的时间(脉宽量级)内将光子能量作用于材料内部晶格和电子结构,通过相爆炸、库仑爆炸等多种相变机理,实现对材料快速精确的改形和改性,显著减少加工部位的热影响区,实现极高的加工精度和分辨率,是制备微纳米结构的有效手段。超快激光聚焦光斑的直径往往为微米量级,具有强大的微米结构制备能力,但由于衍射极限的制约,其纳米结构制备能力极其有限,同时制备效率很低。

清华大学材料学院激光材料加工研究中心在过去的 10 多年中,在国家重点研发计划项目、973 计划、国家自然科学基金、重大国际合作项目和清华大学自主科研项目的支持下,装备了新一代高功率超快激光设备(脉宽为 400 fs~10 ps,重复频率为 100 kHz~2 MHz,平均功率为 40~100 W),系统研究了高功率超快激光与材料的相互作用机制、超快激光突破衍射极限制备纳米结构、提升超快激光制备效率以及大面积制备微纳米结构表面等瓶颈问题,发展了一系列超快激光制备新方法,制备出了纳米波纹、纳米颗粒、纳米菜花、纳米绒毛、纳米绒等纳米结构,创新性地制备出了微米柱阵列表面叠加纳米波纹、纳米颗粒、纳米菜花、纳米绒毛、纳米绒、纳米线、纳米球等微纳米结构,提出了纳米两级精确调控方法,形成了强大的超快激光制备纳米和微米结构的能力,并发展出了自己

的研究特色。在此基础上,还开展了超快激光制备纳米结构在超疏水、高抗反射、高敏感性、界面结合力调控以及生物医学检测等五大领域的功能化与应用研究;实现了金属超疏水表面的大面积高效制备,其接触角、滚动角明显优于荷叶;制备出了微米柱阵列、亚微米花和纳米草复合多级结构表面,实现了已知最高的超疏水 Cassie 状态稳定性以及最低的冰粘附力;制备出了图案化的超疏水-超亲水表面,实现了大面积、高集中度、高效率冷凝集水;在超疏水、超疏油表面制备出了图案化油控超滑通道,实现了无污染的高通量液滴操控;制备出了微米柱阵列复合纳米线和纳米颗粒覆盖微米柱两种表面,它们分别具有超低的红外反射率和可见光反射率;开拓了超快激光制备水分解制氢、制氧微纳米电极的新领域,制备出了多种微纳结构,实现了水分解制氢、制氧效率的显著提升;制备出了超疏水围绕超亲水中心的图案化表面,在超亲水中心制备出特殊纳米结构,将该结构作为表面增强拉曼散射(SERS)基底,辅助以超疏超亲图案的蒸发浓缩功能,可以实现阿摩尔每升的 SERS 检测极限,同时也解决了 SERS 基底的稳定性、均匀性、工艺性等问题,大大提高了 SERS 在癌症早期筛查和食品检测等领域应用的可能性。基于这些研究,本课题组发表了 100 多篇论文,申请了 20 余项发明专利,形成了 50 多项专门技术,这些技术已在一些关键领域实现了应用。

值此清华大学成立 110 周年校庆之际,本文总结了本课题组 10 多年的研究成果,挑选出超快激光制备可控微纳结构与特殊浸润性研究、双级调控微纳结构与高抗反射研究、纳米结构与水分解催化性能研究以及超快激光诱导纳米结构与 SERS 研究等 4 个领域的部分代表性研究工作,总结成本综述论文,旨在与本领域同仁一起交流探讨。

2 超快激光制备可控微纳结构与特殊浸润性研究

超亲水、超疏水、超双疏和超滑表面等特殊浸润性表面都有着特定的微纳结构,控制表面结构是控制表面性能的关键。超快激光可以在毫米级、微米级、纳米级多个尺度上精准调控表面的性能,是制备特殊浸润性表面最有效的方法之一。

2.1 超疏水表面的水滴黏附性调控——从荷叶到玫瑰花瓣

近年来,超疏水表面在自清洁、油水分离和液体输运等多个领域都展现出了广阔的应用前景^[2-3]。不同的应用领域对超疏水表面的黏附性有不同的需

求,实现对超疏水表面黏附性的连续调控具有重要的现实意义。

超疏水表面的微纳结构对其润湿性有着决定性影响。例如,荷叶表面具有大量的乳突状微米结构,这些乳突上具有丰富的纳米蜡丝,使水在荷叶表面上呈现出 Cassie 浸润状态,具有较低的黏附性^[4]。在 Cassie 状态下,液滴与表面的实际接触角 θ' 与光滑表面的本征接触角 θ 满足

$$\cos \theta' = f(\cos \theta + 1) - 1, \quad (1)$$

式中: f 是液体与固体表面接触的百分比。玫瑰花瓣表面分布着更加粗大的周期性乳突状微米结构,微米乳突上具有宽度约为 730 nm 的亚微米褶皱,使水在花瓣表面呈现出 Wenzel 浸润状态,具有较高的黏附性^[5]。在这种状态下,实际测量的液滴接触角 θ' 与光滑表面的本征接触角 θ 之间满足

$$\cos \theta' = r \cos \theta, \quad (2)$$

式中: r 为表面的粗糙因子,是固液实际接触面积与投影面积之比。本课题组通过超快激光结合表面化学修饰的方法调控表面微纳结构,实现了对超疏水

表面黏附性的调控,使表面黏附性可以处在“荷叶”与“玫瑰花”之间的任意状态^[6]。

通过改变激光的扫描速度不但可以对表面微米结构的深度进行有效调控,还可以对表面的纳米结构进行控制。图 1 展示了使用脉宽为 800 fs、波长为 1030 nm 的激光对铜片进行加工时,表面微纳结构在不同扫描速度下的演变规律(扫描间距为 30 μm)。由图 1(a1)~(a3)中可以看出,在扫描速度为 10 mm/s 的低速扫描下,微米结构的高度(最低点与最高点的距离)可以达到 35 μm 左右,微米结构表面覆盖有密集的纳米颗粒。当扫描速度增加到 50 mm/s 的中速扫描时,如图 1(b1)~(b3)所示,由于激光能量输入降低,微米结构的高度减小,为 13 μm 左右;此外,微米结构表面上的纳米颗粒急剧减少,并出现了非常明显的褶皱结构。当扫描速度增加到 100 mm/s 的高速扫描后,如图 1(c1)~(c3)所示,激光能量输入进一步降低,表面微米结构的高度降低到 7 μm 左右,微米结构上只剩下较为光滑的褶皱结构和极少量的纳米颗粒。

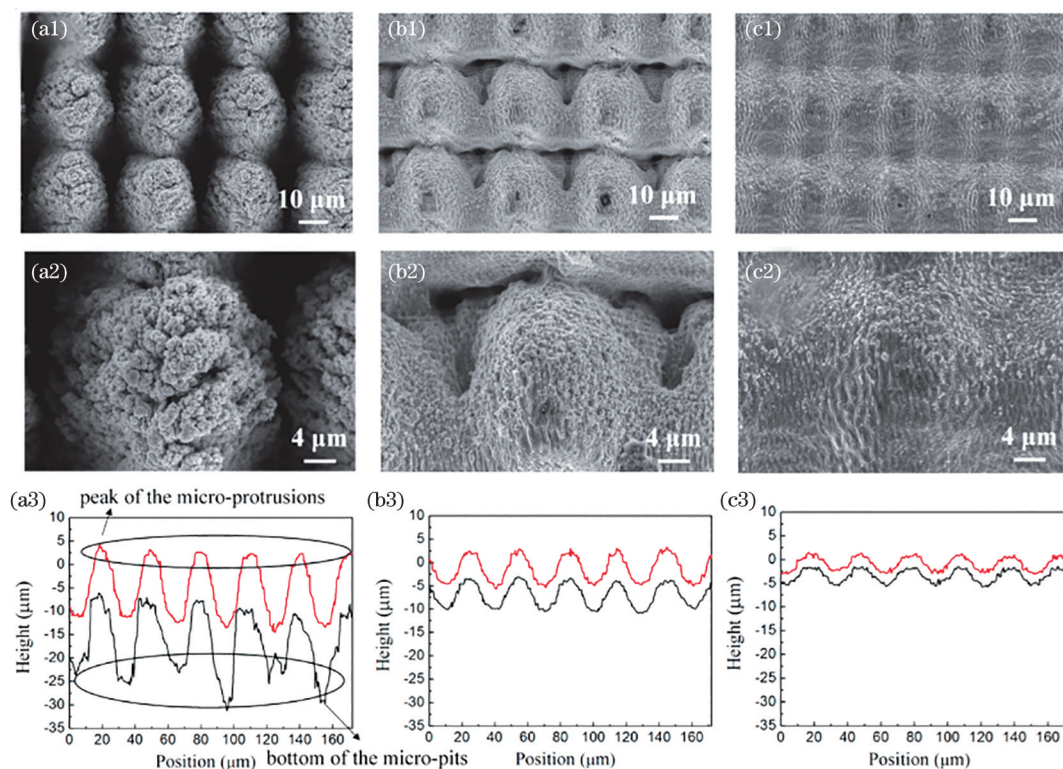


图 1 不同扫描速度下铜表面微纳结构形貌的演变过程^[6]。(a1)~(a3)低速扫描;(b1)~(b3)中速扫描;(c1)~(c3)高速扫描

Fig. 1 Evolution of micro-nanostructures on Cu surfaces with different scanning speeds^[6]. (a1)~(a3) Low speed scanning;

(b1)~(b3) medium speed scanning; (c1)~(c3) high speed scanning

上述具有不同微纳结构的表面经低表面能处理后均可获得超疏水特性。图 2 为不同激光加工参数下制备的表面的滚动角和接触角。在激光低速扫描

时,表面的接触角可以达到 160°左右,而滚动角小于 2°,表面对水的黏附力极低,呈现出“荷叶效应”。在激光中速扫描时,表面的接触角有所降低(但还可

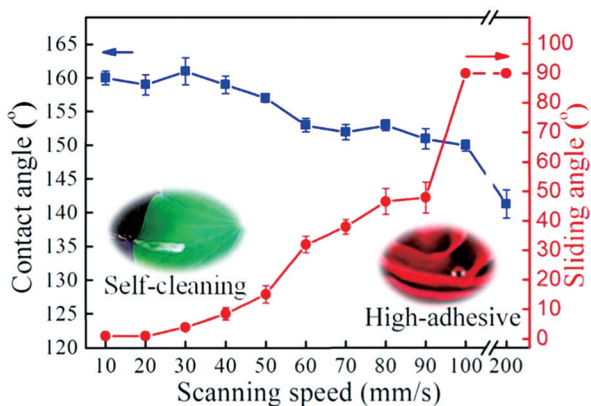


图 2 不同扫描速度下制备的样品的接触角和滚动角^[6]

Fig. 2 Water contact angles and sliding angles of samples with different scanning speeds^[6]

以维持在 150° 以上), 滚动角大幅增大。在激光高速扫描时, 表面的滚动角会增加到 90° 以上, 此时即使表面处于竖直状态水滴也不会滚落, 此时, 表面对水的黏附力很高, 呈现出“玫瑰花瓣效应”。

2.2 超疏水表面的 Cassie 状态稳定性与抗结冰性能

在自然界和工程技术领域, 结冰现象非常常见^[7], 但不必要的结冰会对飞机运行、道路安全、电力传输、风力发电等领域造成严重后果, 甚至会威胁到生命财产安全^[8-10]; 因此, 防除冰工作十分必要。传统的防除冰方法有热气法、电加热法、机械振动法和化学流体法等^[11]。但是这些主动除冰方式通常需要较大的能量输入, 且效率较低, 甚至会对环境造成破坏。为了减小传统防除冰方法的不良影响, 许多领域的研究人员对被动防除冰技术进行了研究。

被动防除冰性能包含防结冰和疏冰能力^[12-13]。防结冰是指表面可以防止或延迟冰的形成与积累。疏冰则是指表面具有很低的冰粘附力(一般情况下小于 100 kPa), 冰极易从表面脱离; 理想情况下, 冰在其自身重力或风力的作用下, 即可自行脱离表面。

超疏水表面由于其自清洁特性被认为是最合适的被动抗结冰材料之一。超疏水表面通过水滴的运动滚落或者合并弹跳脱离表面, 防止水在表面结冰^[14], 或者通过微纳结构中的气囊产生的热阻来减少液体与表面的热传输, 从而延迟结冰^[9, 15]。尽管已经有许多关于超疏水表面被动防除冰的相关报道, 但现有的超疏水表面还难以兼具防结冰性能和疏冰性能。在 Wenzel 状态下, 液体一旦浸入到表面微纳结构中, 便难以脱离表面, 液体与表面之间的热传输速度加快, 从而加速了结冰速率^[15-16]。此外, 液体在 Wenzel 状态下结冰后, 表面的冰粘附力也会急剧增加, 增加了后续除冰的难度^[17-18]。

本课题组利用超快激光-热氧化复合工艺制备了一种三级微纳超疏水表面^[19](MNGF 表面)。该工艺的步骤为: 先用飞秒激光在铜表面烧蚀出微米柱阵列结构, 激光频率为 400 kHz, 功率为 6 W, 扫描速度为 500 mm/s, 然后在 90°C 的 NaOH 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶液中氧化 50 min, 如图 3(a) 所示。采用该工艺得到的微米柱阵列结构的周期约为 $40\ \mu\text{m}$, 微米柱的高度约为 $50\ \mu\text{m}$ 。微米柱表面密集分布着纳米草结构, 微米柱之间随机弥散分布着微米花结构, 如图 3(b1)~(b3) 所示。从图 4(a)、(b) 可以看出, 该表面具有非常优异的 Cassie 状态超

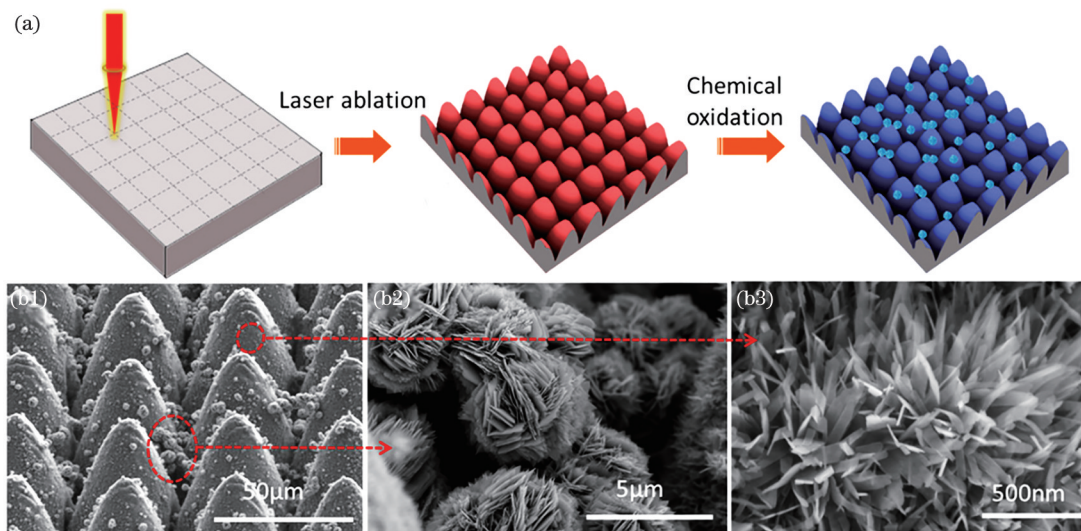


图 3 三级微纳超疏水表面^[19]。(a) 制备工艺; (b1)~(b3) 表面形貌特征

Fig. 3 Micro-nanostructures of triple-scale superhydrophobic surfaces^[19]. (a) Schematic of fabrication processes; (b1)~(b3) characteristics of surface topography

疏水稳定性,其发生 Cassie-Wenzel 转变的临界拉普拉斯压力高达 1450 Pa,为当时已知具有最高稳定性的超疏水表面,有效地提高了承受冰冻和高湿度环境破坏的能力。

MNGF 表面出色的防结冰能力表现为撞击液滴的快速滚落、通过分层冷凝产生的优异耐湿性、延迟非均匀形核这三方面。液滴可以在 MNGF 表面弹跳 20 次以上,如图 4(c)所示,并且在第一次弹跳后 9 ms 内快速反冲脱离表面。研究发现,三级微纳超疏水表面上存在着分级冷凝和冷合并诱导自跳跃现象,凝结于微纳结构间隙的二级小液滴会连续不断地并入处于微米锥阵列顶端的一级大液滴

中,使一级液滴在高湿度环境下也能维持 Cassie 状态,如图 4(d)和图 4(e)所示。此外,在冷冻条件下,微纳结构中稳定气囊的存在增大了液体与表面之间的热阻,可以有效延迟固液界面处的非均匀形核,防止结冰。

更重要的是,MNGF 表面还展现出了优异的疏冰特性,是当时已知具有最低冰粘附强度的超疏水表面,其冰粘附强度仅为 1.7 kPa,如图 4(g)所示,这使得 MNGF 表面上凝结的冰很容易在其自身重力或者轻微风力的作用下脱离表面。即使经过 10 次结冰-除冰循环后,MNGF 表面的冰粘附强度仍保持在不高于 10 kPa 的水平。

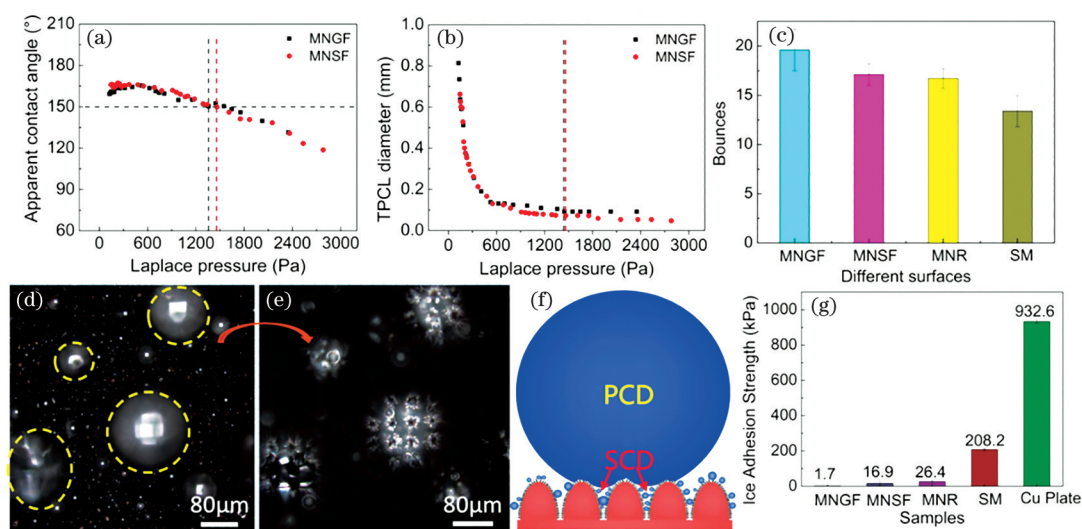


图 4 三级微纳超疏水表面的 Cassie 稳定性和防除冰特征^[19]。(a)(b)接触角和三相接触线直径在液滴蒸发过程中与拉普拉斯压力之间的关系;(c)液滴在不同表面上的弹跳次数;(d)滴状冷凝现象;(e)分级冷凝现象;(f)一级冷凝液滴(PCDs)和二级冷凝液滴(SCDs)示意图;(g)不同超疏水表面的冰粘附力

Fig. 4 Cassie stability and anti/deicing performance of the triple-scale superhydrophobic surfaces^[19]. (a)(b) Evolution of water contact angle and three phase contact line as Laplace pressure increasing during the evaporation process; (c) jumping number of impacting droplets on different surfaces; (d) dropwise condensation; (e) hierarchical condensation; (f) schematic of primary condensed droplets (PCDs) and the secondary condensed droplets (SCDs); (g) ice adhesion strength of MNGF and other superhydrophobic surfaces

2.3 超亲水/超疏水叶脉状图案化仿甲壳虫表面与高效集水

随着经济和人口的不断增长,水资源危机愈发明显。虽然地球上水资源的储量巨大,但是可供人类直接利用的淡水资源却极为稀少。大气中的水资源储量惊人,如果能加以利用,就可以有效缓解一些地区的水资源匮乏问题。Parker 等^[20]发现沙漠中的甲壳虫可以利用其背部来收集水分。该种甲壳虫背部具有大量的亲水凸起,这些亲水凸起周围全是疏水结构,当甲壳虫处于雾气环境中时,水汽就会在甲壳虫背部凝结,凝结在疏水区域的水分在润湿性

梯度的作用下会逐渐汇集到亲水区域,加速亲水区域的水收集速度。受甲壳虫亲/疏图案化表面集水结构的启发,科研人员发展了众多的基于亲/疏表面的集水方案^[21-22]。但是由于亲水与疏水区域的润湿性梯度过大,凝结在表面上的水往往会牢牢地钉扎在图案区域,难以脱离表面。沙漠中的仙人掌提供了一种自驱动的集水方案。仙人掌叶上的针状结构可以使凝结在针状叶上的水滴在不对称的拉普拉斯力的作用下自发地运输到针状叶的根部^[23]。进一步研究发现,具有楔形、锥形、纺锤形等不对称形状的结构都可以实现液滴的自驱动运输,使其从窄

端运输到宽端,但不对称结构的尺度较小,集水量难以满足实际需求。

受到紫荆花网状叶脉结构的启发,本课题组基于超快激光技术设计并制备了一种超亲/超疏叶脉网络集水结构^[24]。这种结构采用激光两次烧蚀的方法制备,先在铝片上用激光烧蚀出深度约为 40 μm 的微米柱阵列结构(激光能量密度为 0.76 J/cm^2 ,扫描速度为 40 mm/s ,重复频率为 400 kHz ,扫描间隙为 35 μm ,扫描次数为 1 次),再用氟硅烷修饰得到超疏水表面,之后采用激光二次烧蚀得到深度约为 50 μm 的微米柱阵列结构(激光能量密度为 0.67 J/cm^2 ,扫描速度为 200 mm/s ,重复频率为 30 kHz ,扫描间隙为 35 μm ,扫描次数为 1 次),这样便可得到亲水脉络部分。该方案结合了亲/疏结构快速集水和不对称结

构自驱动集水的优势,实现了自驱动高效集水。

图 5 展示了叶脉网络结构的具体设计思路。紫荆花叶脉具有典型的被子植物网状叶脉结构,具有多级叶脉,其中:一、二级叶脉是主叶脉,呈枝状分布,负责将叶脉中光合作用的产物运输到叶脉系统以外需要养分的位置;三、四级叶脉是次叶脉,从主叶脉周围延伸而出,彼此间交织成网络,负责收集叶子光合作用的多余产物。超亲/超疏叶脉网络集水系统借鉴了被子植物网络叶脉的工作逻辑,用甲壳虫式的亲/疏结构充当叶脉的三、四级结构,负责收集水分,用仙人掌式的不对称结构充当一、二级叶脉,负责定向运输三、四级叶脉收集到的水分。四级叶脉相互配合可以将整个系统收集到的水分运输到叶脉系统的根部。

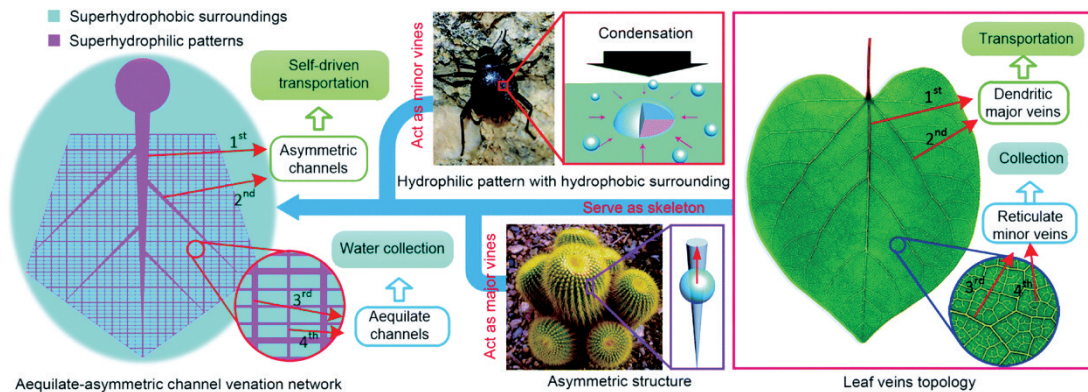


图 5 超亲/超疏叶脉网络高效集水方案^[24]

Fig. 5 Superhydrophilic/superhydrophobic venation network for water collection^[24]

图 6 展示了叶脉结构集水的过程。当水滴位于一、二级楔形叶脉上时,水滴会沿着从二级到一级叶脉的顺序汇集到叶脉根部,如图 6(a)和图 6(b)所示,说明一、二级叶脉具有良好的自驱动能力。当叶脉工作时,交织成网络的三、四级等宽超亲水叶脉可以将凝结在周围超疏水区域的水滴运输到超亲水叶脉中,如图 6(d)所示。从宏观效果来看,当叶脉系统整体工作时,整个叶脉系统中收集到的水分都可以被运输到叶脉根部区域,如图 6(c)所示。这些结果说明四级叶脉系统可以彼此配合实现大面积自驱动集水。文献^[24]进一步比较了不同倾斜角度、温度、湿度和风速等环境下叶脉式网络结构与超疏水表面的集水效率,结果表明,相比超疏水表面,叶脉式网络结构的集水效率明显提升:在 90°、60°和 30°的倾斜角度下,集水效率分别约提升了 166%、352%和 644%。

2.4 油控图案化超滑(超疏水-超亲油)/超双疏表面与液滴操控

甲壳虫背部由两种润湿性不同的区域组成,利

用图案化的润湿性梯度可以实现对液滴的隔离、锚固、引导和自驱动等操控,图案化表面在医疗和检测等领域展现出了重要的应用价值^[24-27]。

虽然相关的研究已有很多,但图案化表面还是难以兼具优异的液滴操控能力和稳定的性能。图案化超亲/超疏表面是人们关注最多的图案化表面^[21,25]。超亲与超疏区域之间的高润湿性梯度使其具有优异的液滴操控能力,但是,超亲水区域高表面能和高黏附性的特点使得该类表面往往面临着稳定性和耐蚀性差、易交叉污染等问题^[27]。最近的研究发现,通过引入亲水区域、第二相超滑区域或物理沟槽,可以在以超滑表面为背底的表面上制成图案化表面,即图案化超滑表面^[28-30]。润滑液的存在不仅阻止了表面与液滴的直接接触,使表面具有良好的防止钉扎、拖尾和交叉污染的能力,还增强了表面的稳定性和耐蚀性。但是,该类表面的液滴操控能力较差,以超滑区域作为图案化表面的背底会导致表面润湿性梯度较小,对液体的隔离、限制、引导和

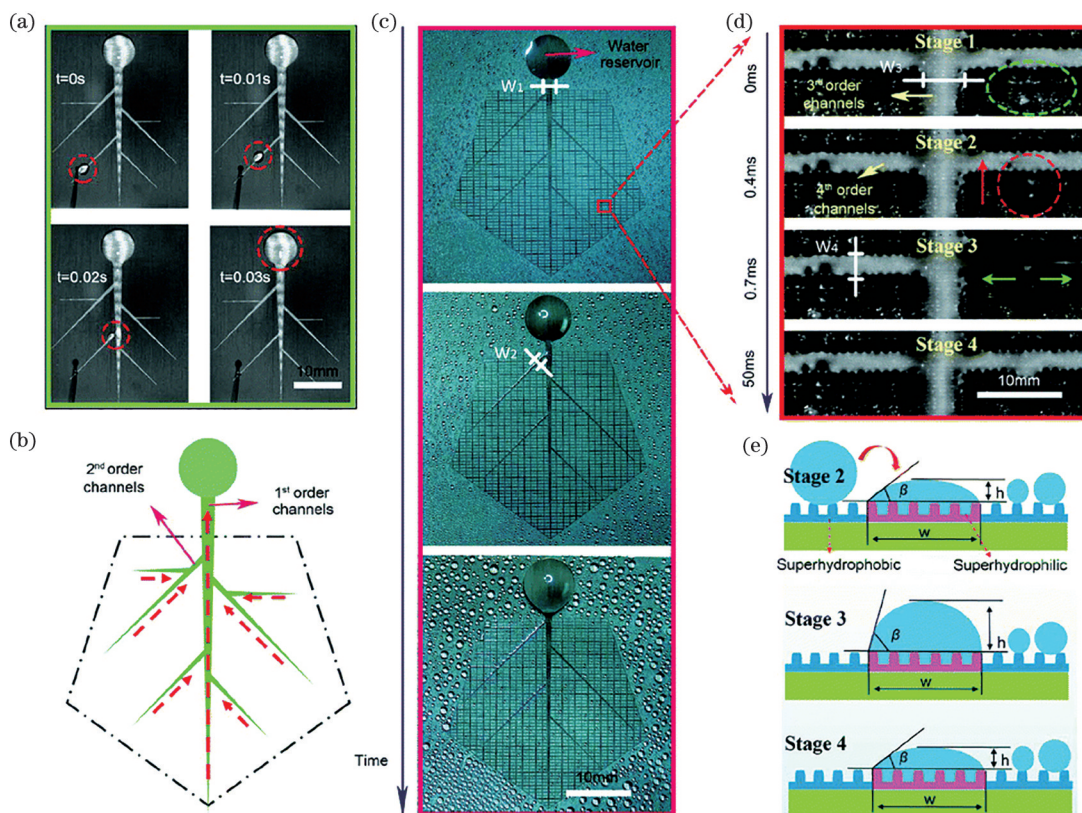


图 6 超亲/超疏叶脉网络集水过程^[24]。(a)(b)一、二级楔形结构自运输;(c)叶脉网络集水过程;(d)三、四级网络收集水分;(e)水滴被叶脉网络收集截面图

Fig. 6 Water collection process of superhydrophilic/superhydrophobic venation network^[24]. (a) (b) Water self-transporting by first and second order channels; (c) water collection process of venation network; (d) water collecting by third and fourth order channels; (e) cross sections of water droplets collected by venation network

自驱动能力相对较弱。此外,超滑表面的高黏滞特性还会造成液滴运动阻力大和运动速度小等问题。

本课题组通过超快激光选区结合图案化表面能修饰技术调控表面微纳结构,制备出了一种油控图案化超滑/超双疏表面,该表面结合了图案化超亲/超疏表面与图案化超滑表面的优点,具有良好的液滴操控能力,还可以通过油控法对其进行快速可逆调控^[31]。该表面由两种不同类型的微纳超疏区域组成。图案区域为月桂酸改性的由微米锥-纳米绒毛组成的超疏水-超亲油(SHB-SOL)表面,如图 7(a)、(e)、(f)中的橙色区域所示。基底区域是采用氟硅烷改性的由微米锥-纳米颗粒组成的超双疏(SAB)表面,如图 7(a)、(c)、(d)所示。

如图 8(b)、(e)所示,当表面处于无油状态时,水滴可以在表面上自由地滚动,表面呈现出各向同性的超疏水状态。当油被添加到图案区域后,便会迅速在超疏水-超亲油(SHB-SOL)图案区域浸润并铺展,使图案区域由超疏状态转为超滑状态,而且由

于超双疏(SAB)区域的疏油作用,其铺展范围会被严格地限制在图案区域内,这一过程如图 8(a)、(c)所示。在此状态下,如图 8(d)、(f)所示,表面上的水滴只能沿着超滑轨道滚动,表面具有良好的液滴操控能力。此外,热力学计算表明,当液滴处于超滑或超双疏区域时,会存在巨大的能量势垒,也就是说两者之间具有很高的润湿性梯度。当油从表面去除后,表面会恢复到初始的各向同性的超疏水状态,说明表面可以通过去除和添加油的方式进行可逆操控。此外,相比超疏水-超亲油表面,油控表面具有更好的稳定性、耐蚀性和抗交叉污染能力。

3 超快激光双级调控微纳米结构与高抗反射研究

金属表面的抗反射性能在基础科研和很多实际应用中都具有重要价值,在电子产品、航空航天和军事等领域受到了国内外学者的高度关注。具有抗反射特性的材料可以消除或屏蔽噪声、电磁波的干扰,提高对特征电磁波的鉴定准确度、吸收和利用效率。

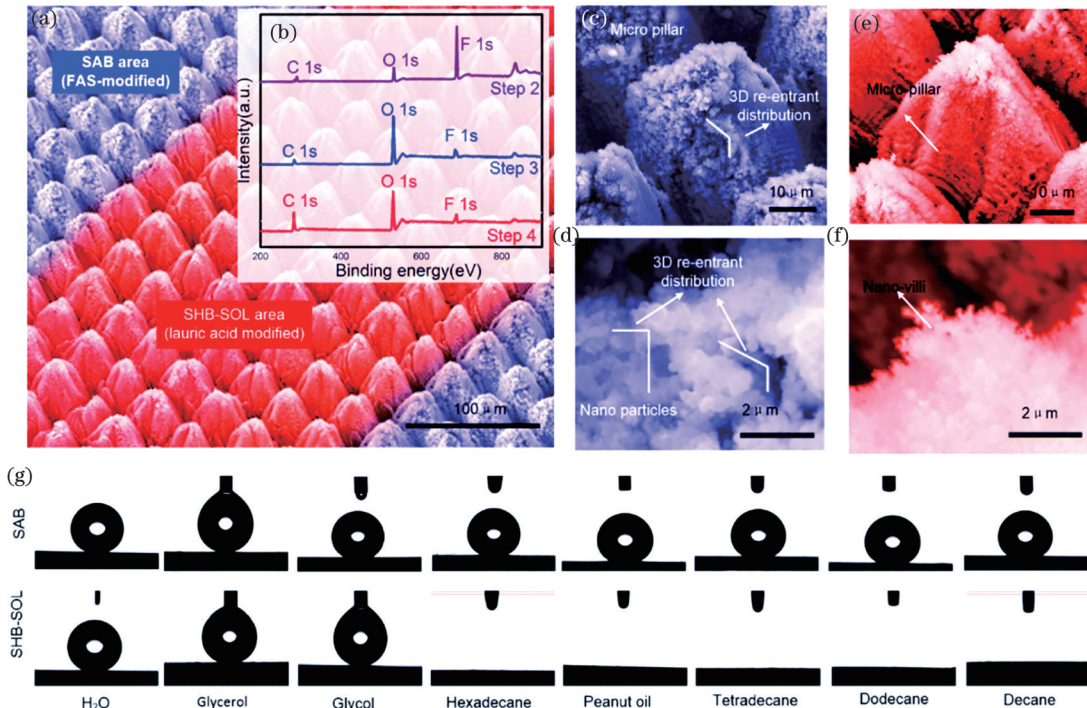


图 7 油控图案化超滑(超疏水-超亲油)/超双疏表面的微纳结构与润湿特性^[31]。(a)表面的微纳结构,紫色部分为超双疏区域,橙色部分为超滑(超疏水-超亲油)区域;(b)不同区域的 XPS 谱,紫色线为超双疏区域,橙色线为超滑(超疏水-超亲油)区域;(c)(d)超双疏背底区域的微纳结构;(e)(f)超滑(超疏水-超亲油)区域的微纳结构;(g)表面不同区域对不同液体的接触角

Fig. 7 Micro-nanostructures and wettability of the oil-triggered surface (OTS)^[31]. (a) Micro-nanostructures of superamphiphobic (SAB, purple) and superhydrophobic-superoleophilic (SHB-SOL, orange) areas; (b) XPS spectrum of the surface of superamphiphobic (purple) and superhydrophobic-superoleophilic (orange) areas; (c)(d) micro-nanostructures of superamphiphobic areas; (e)(f) micro-nanostructures of superhydrophobic-superoleophilic areas; (g) liquid contact angles of superamphiphobic or superhydrophobic-superoleophilic areas

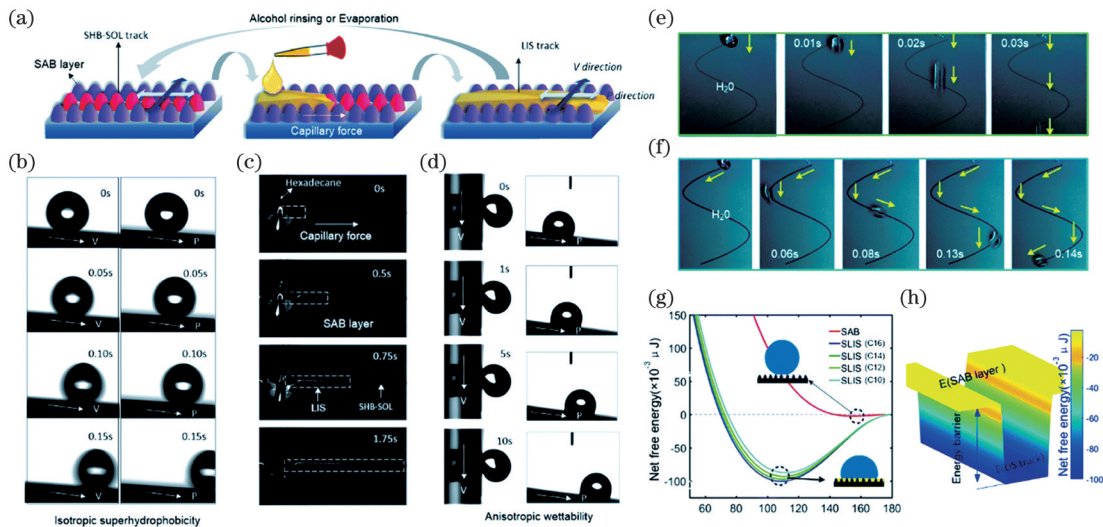


图 8 图案化超滑(超疏水-超亲油)/超双疏表面的润湿性转变过程^[31]。(a)示意图;(b)无油状态下表面展现出各向同性;(c)油在超疏水-超亲油轨道上浸润,使其转化为超滑轨道;(d)有油状态下表面展现出各向异性;(e)水滴在无油轨道上自由滚动;(f)水滴沿着有油轨道滚动;(g)(h)液滴在超滑(SLIS)区域和超双疏(SAB)区域上的能量状态

Fig. 8 Oil-triggered wettability transition of OTS^[31]. (a) Schematic of oil-triggered wettability transition; (b) surface shows isotropic superhydrophobicity before adding oil; (c) oil spreads on the SHB-SOL area; (d) surface shows anisotropic superhydrophobicity after adding oil; (e) water droplet rolls freely on the oil-free track; (f) water droplet rolls along the oily track; (g)(h) energy state of the droplet on SLIS or SAB areas

但是,由于金属材料与外界空间的光学阻抗存在严重的不匹配,因此金属材料往往难以实现较为理想的抗反射性能。传统的涂层方法难以填补金属材料与外界空间之间的折射率差距,导致传统的相消干涉薄膜^[32-33]和多层梯度折射率薄膜^[34]的有效性降低。尽管最近发展起来的微纳米结构法使抗反射性能和抗反射的波谱宽度有了很大进步,但是现有成果主要集中在非金属材料尤其是碳材料和硅材料上,对金属材料微纳米结构抗反射的研究还远未达到成熟水平。

3.1 微纳二级结构的超快激光分级调控以及高抗反射黑色金属表面

通常情况下,实验室设计的具有特定尺寸的金属纳米结构可以通过激发表面等离子激元和产生局域等离子激元共振的方式增强吸收,降低表面反射;但是,吸收波谱的范围取决于纳米结构的形貌和尺寸特征,并且只能局限于一个很窄的特定的波谱范围内^[35-36]。对于激光制备的具有不规则形状和不确定尺寸的微纳米复合结构或者微米-纳米分级结构,可以通过结构陷光和多次散射的机制在一个较大的波谱范围内抑制反射。但是由于缺少对尺寸和形状的限制,表面的抗反射效果较差,紫外-近红外波谱范围内的反射率最小通常只能达到 5% ~ 15%^[37-38]。

本课题组提出了一种通过调控超快激光脉冲输入制备微纳米复合抗反射结构的激光直写方法^[39],

该方法通过控制激光脉冲输入可以灵活地对微米结构和纳米结构进行分级调控。图 9 展示了该方法的技术原理。在超快激光直写过程中,激光烧蚀、形成等离子云、颗粒沉积等激光与材料的相互作用机制,都会对形成不同类型的微纳米结构起到作用。高能激光束照射在材料表面时会烧蚀材料表面,并产生由原子、团簇和纳米颗粒等高能物质组成的等离子体。其中的一部分物质会在初始动能的作用下消散在外部空间中,而有些物质则会在重力和空气压力的作用下回落到材料表面并在表面的纳米结构上形成纳米颗粒。在激光多次快速扫描的过程中,如图 9(b)所示,由于每次扫描过程中激光脉冲在特定区域的能量输入很低,激光烧蚀产生的等离子体就会相对较少,并且其中的大部分会消散在外部空间,因此只有极少量的纳米颗粒会回落到表面上。多次重复的激光扫描会不断加深微米结构的深度,利用多次快扫可以有效调控微米结构的形貌尺寸,形成如图 9(d)所示的周期排列的规则微米锥阵列结构(Stru. 1)。在激光单次慢扫过程中,激光与材料的作用条件会发生改变,大量的高能脉冲在单次扫描过程中作用在材料的局部区域,高热输入会使表面形成大量等离子体,一部分等离子体会消散到外部空间中,而另一部分则会回落到金属表面,形成密集的纳米颗粒,如图 9(c)所示。但是过高的热输入会导致表面微米结构不规则,形成如图 9(e)所示的结构(Stru. 2)。

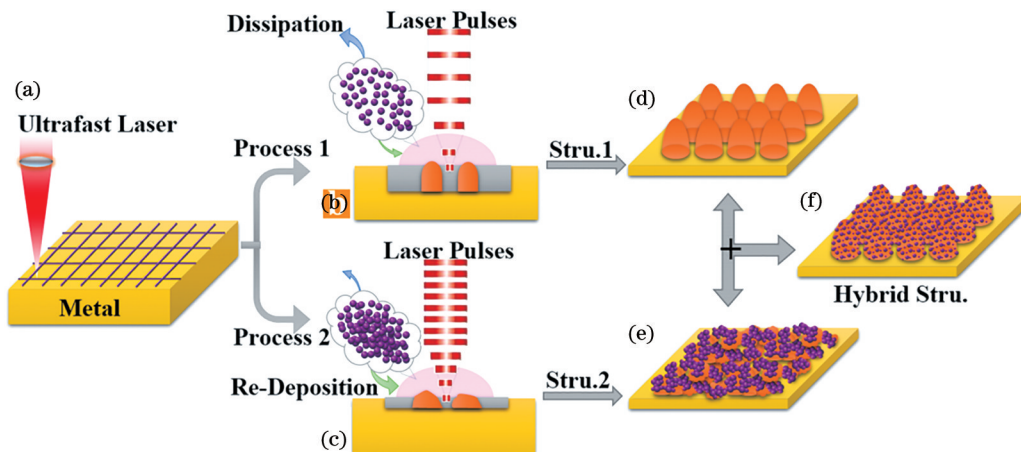


图 9 调控脉冲输入的超快激光直写技术示意图^[39]

Fig. 9 Schematic illustrations of pulse injection controlled ultrafast laser direct writing strategy^[39]

本课题组开发的调控脉冲输入的超快激光直写技术结合了多次快扫(脉冲能量为 25 μJ ,扫描速度为 500 mm/s,扫描间距为 30 μm ,扫描次数为 30 次)和单次慢扫(脉冲能量为 25 μJ ,扫描速度为 25 mm/s,

扫描间距为 30 μm ,扫描次数为 1 次)两种加工模式的优势,利用多次快扫控制微米颗粒的形貌和尺寸,利用单次慢扫控制表面纳米颗粒的尺寸和数量,如图 9(f)所示。图 10(a)展示了采用调控脉冲输入的超快

激光直写技术所制备的微纳复合结构,从图中可以看出,采用该技术制备的表面不但具有周期排列的规则微米锥结构,而且微米锥上还覆盖有丰富的纳米颗粒。测试结果表明,该结构与 Stru. 1、Stru. 2 结构相比,抗反射性具有明显提升,如图 10(b)所示。采用该

技术制备的表面在 Cu、Ti 和 W 等材料上都表现出了优异的抗反射性能,在紫外-近红外宽波谱范围内的最小反射率分别仅为 1.4%、0.29% 和 2.5%。该技术制备的表面抗反射效果好,而且该技术具有简单、可靠和通用性强等优势,具有广阔的应用前景。

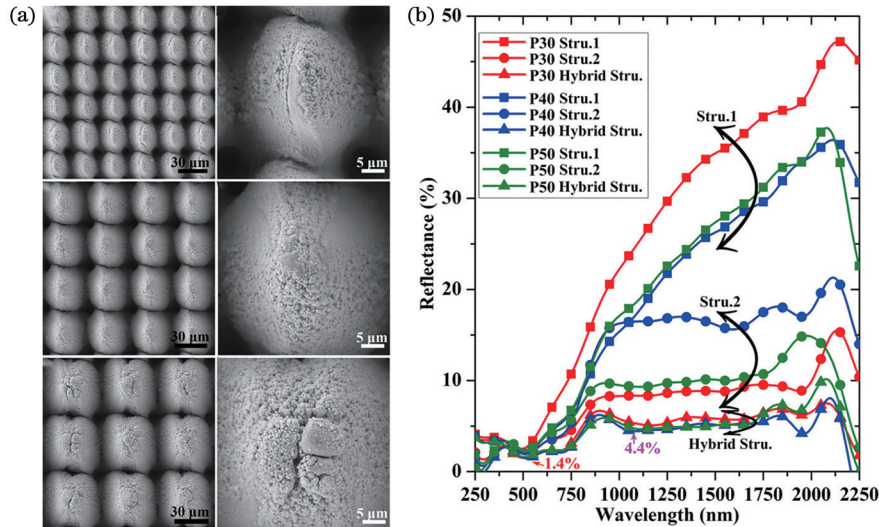


图 10 调控脉冲输入的超快激光直写技术制备的微纳结构及其反射率^[39]。(a)微纳结构;(b)反射率

Fig. 10 Micro-nanostructures prepared by pulse injection controlled ultrafast laser processing strategy and their reflectance^[39]. (a) Micro-nanostructures; (b) reflectance

3.2 “宏-微纳-纳米线”多尺度复合结构表面与中红外高抗反射特性

除了采用调控脉冲输入的方式制备微纳抗反射结构外,本课题组还提出了一种原创的激光-热氧化复合制备技术^[40],如图 11 所示。该方法的过程如下:首先利用超快激光采用“自上而下”的方式在表面制备出特定形貌和尺寸的微纳结构,然后利用热氧化的方式在激光制备的微纳结构上“自下而上”地生长出 CuO 纳米线。

微纳结构以及该结构的抗反射性能。该结构在超快激光制备的微纳结构的基础上生长了密集的纳米线,这些纳米线的长径比可以达到 100 以上(长度大于 10 μm,直径小于 100 nm)。宏观尺度的铜基体、超快激光制备的微纳复合结构,以及热氧化方法在原微纳结构上制备的纳米线,组成了“宏-微纳-纳米线”多尺度多级复合结构。对该结构进行研究后发现,表面覆盖纳米线后,材料在近红外区域的抗反射性能可以在超快激光制备的微纳结构的基础上进一步大幅提升。对于覆盖有纳米线的密集微米柱结构,其在 17 μm 波长处的最低反射率可以低至约 0.6%,这是当时已知的具有最低反射率的金属表面。更重要的是,该表面的近红外抗反射性能对波长并不敏感,具有宽谱抗反射特征。在 14~18 μm 波长处,表面的总反射率维持在 3% 以下。进一步研究后发现,该表面在 10~15 μm、15~20 μm、20~25 μm 波长处的平均反射率均小于 10%,即使在 5~25 μm 的整个光谱范围上,其近红外抗反射性能仍然很优异,总体反射率只有 12.5%。这说明接近 90% 的反射已经被“宏-微纳-纳米线”多级结构表面消除。该方法具有可塑性高、制备成本低等优势。此外,在金属微纳结构上制备纳米线的方法,可以为表面微纳结构功能化提供新的研究思路。

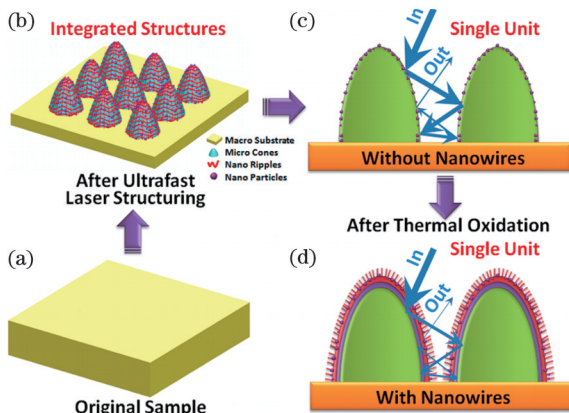


图 11 激光-热氧化复合制备技术示意图^[40]

Fig. 11 Schematic of laser-thermal-oxidation fabrication strategy^[40]

图 12 展示了超快激光-热氧化复合技术制备的

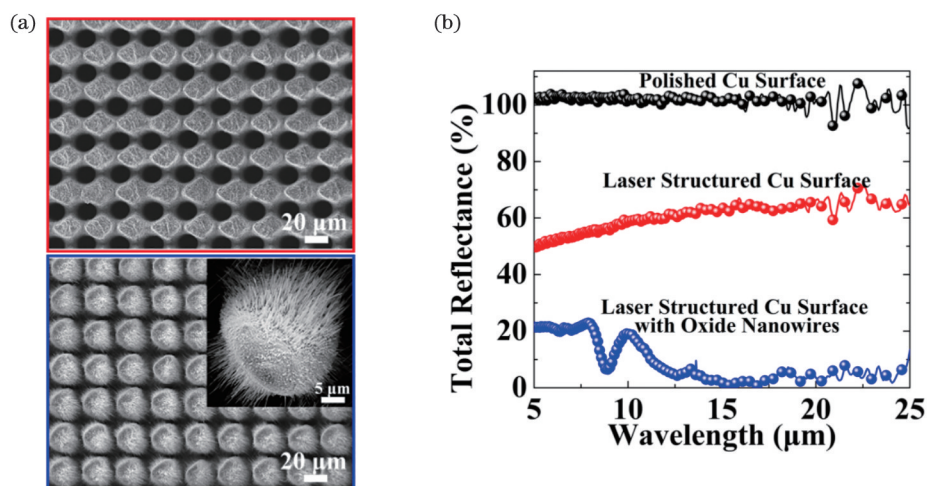


图 12 激光-热氧化复合技术制备的“宏-微纳-纳米线”结构及其表面的抗反射性能^[40]。(a)结构;(b)抗反射性能

Fig. 12 SEM images of micro-nanostructures prepared by laser-thermal-oxidation fabrication strategy and its performance of antireflection^[40]. (a) Structure; (b) antireflection

3.3 菜花状微纳米结构表面及其抗反射性能和高效的光热转化效率

太阳能高效吸收器件和光热转换器件的制备是一项非常重要的技术,可应用于海水脱盐与净化、热光伏发电、抗菌与灭菌、光热疗法等领域。其中,基于太阳能高效吸收的海水淡化策略是应对全球水资源短缺问题的关键技术。拓宽表面吸收光的波段以及提高表面对不同入射角的光的吸收率可以增强其对光的利用效率,进而提高光热转换效率。由前面的讨论可知,微纳

多级金属结构具有优异的抗反射性能,可以有效提高表面对光的吸收率。微纳多级结构不仅可以利用纳米颗粒产生局域等离激元共振的方式增强表面对光的吸收,还可以通过微米结构实现陷光作用,降低表面的反射率。但是,有关利用传统热功能材料的微纳分级结构提高表面光热转化效率的研究还非常少。

为了实现高效的光热转化性能,本课题组利用超快激光直写技术在铜基体上制备出了具有菜花状的微纳米分级结构表面^[41]。图 13 展示了具有不同

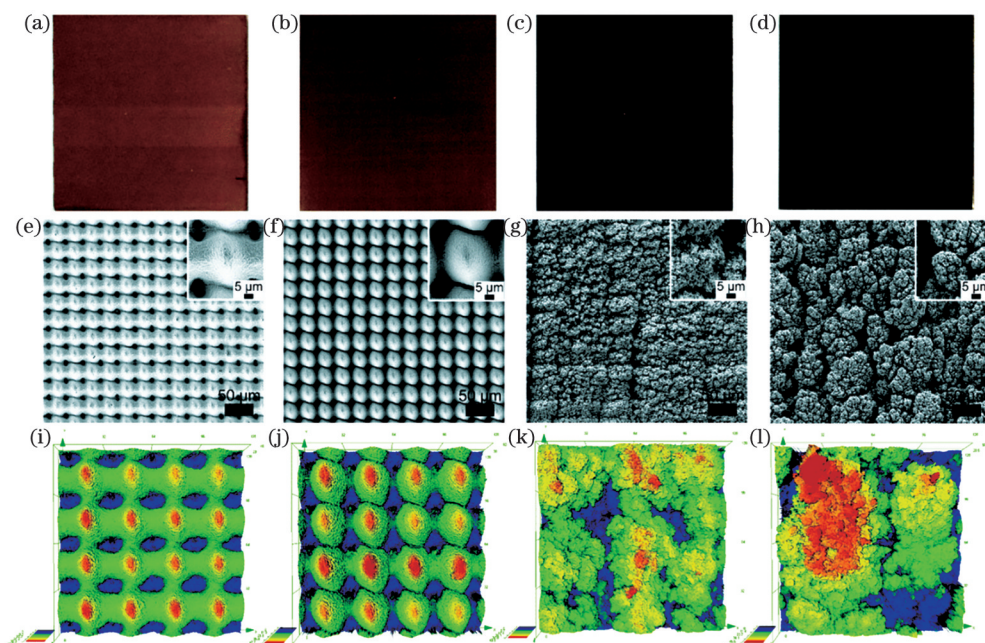


图 13 不同微纳米结构表面的宏观和微观形貌^[41]。(a)~(d)光学照片;(e)~(h)SEM 照片;(i)~(l)激光共聚焦 3D 图像;

(a)(e)(i)结构 1;(b)(f)(j)结构 2;(c)(g)(k)结构 3;(d)(h)(l)结构 4,菜花状微纳米分级结构

Fig. 13 Macroscopic and microscopic morphologies of the surfaces with different micro and nano structures.^[41] (a)~(d) Optical photos; (e)~(h) SEM photos; (i)~(l) laser confocal 3D images; (a)(e)(i) structure 1; (b)(f)(j) structure 2; (c)(g)(k) structure 3; (d)(h)(l) structure 4, cauliflower-shaped micro-nano hierarchical structure

微纳米结构表面的宏观和微观形貌,从图中可以看出,从结构 1 到结构 4,表面的颜色逐渐变黑,这说明表面的抗反射和吸光性能逐渐变好。结构 1 和 2 由规则排列的微米锥结构组成。结构 3 和结构 4 的表面上分布着杂乱的纳米级到微米级的颗粒结构,这些结构随机组成了尺寸更大的结构,呈现出分级形貌特征;其中结构 4 表面的整体结构与菜花非常相似,具有最好的吸光性能。进一步研究发现,相比于商用蓝膜,菜花状微纳米结构在整个波谱范围内都展现出了更好的抗反射性能,吸光效率达到了 98% 左右,如图 14(a) 所示。不仅如此,当光入射的角度发生改变时,激光制备的微纳结构的抗反射优势更加明显。入射角从 10° 增加到 60° 后,蓝膜的反射率会明显增加。激

光制备的菜花状微纳米结构的反射率在所有测试入射角情况下都远低于蓝膜。更重要的是,在入射角度增大后,菜花状结构的反射率几乎没有增加,说明该结构表面具有全角度高抗反射特性。

为了证明飞秒激光制备的菜花状结构的太阳能吸收能力和光热转换效率,本课题组将上述结构应用到水蒸发实验中,结果如图 14(c) 所示。从图 14(d) 可以看出,超快激光制备的微纳结构和商用蓝膜都可以使光吸收率和光热转化效率显著提高,而在所有的表面中,菜花状结构具有最高的光热转化效率,达到了 62% 左右,这说明具有优异抗反射特性的菜花状结构是一种有效的可以将吸收的光能转化为热能并传递到周围环境中的媒介。

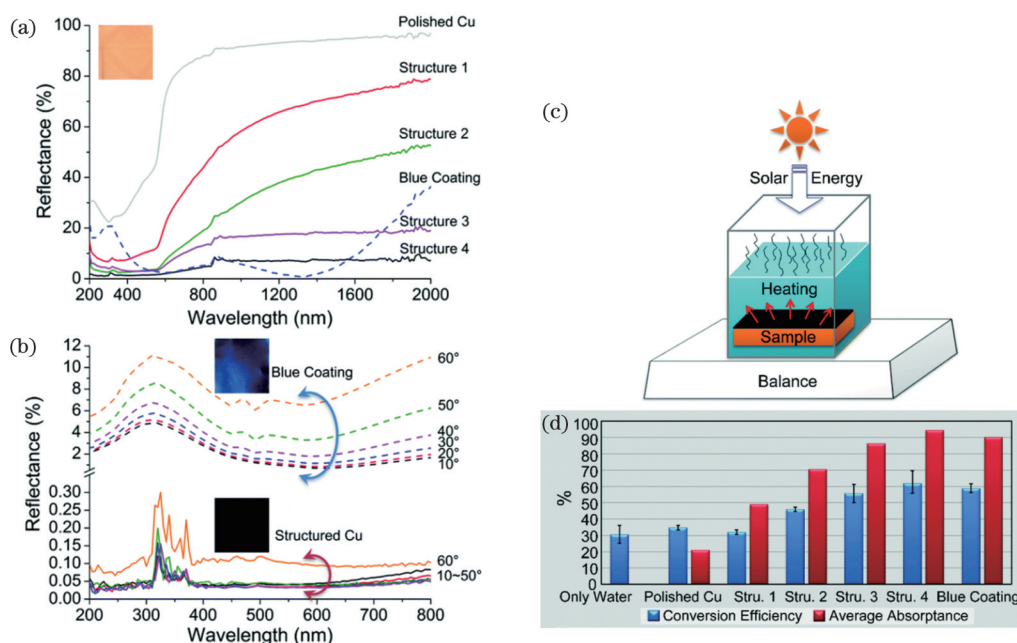


图 14 表面的全角度抗反射性能、光热转换效率与平均吸收率^[41]。(a)(b)全角度抗反射性能;(c)光热转换效率;(d)平均吸收率

Fig. 14 Broadband omnidirectional light absorption performance, photo-thermal conversion efficiencies and the average absorbance of the surface^[41]. (a)(b) Broadband omnidirectional light absorption performance; (c) photo-thermal conversion efficiency; (d) average absorbance

4 超快激光制备纳米结构与水分解催化性能研究

氢气作为一种可再生能源,具有清洁低碳、热值高、用途广泛、来源丰富等优点,而通过电解水制氢可以实现零排放、高纯度制氢,并且地球上水的储存量大,因此,电解水制氢是一种绿色可持续发展的制氢技术^[42-43]。电解水过程由阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)组成,且需要高效催化剂克服反应势垒才能进行,因此制备具有高效

析氢/析氧催化性能的催化剂是提高电解水技术的关键^[44]。

4.1 纳米颗粒结构与水分解催化析氧性能

纳米颗粒具有巨大的表面积,可最大程度地暴露活性位点,从而提高催化效果^[45]。利用激光制备出自支撑的纳米颗粒催化剂,可解决纳米颗粒在催化反应过程中因团聚导致的催化性能下降的问题,得到具有高效催化活性及持久稳定性的催化剂。

本课题组利用长脉冲纳秒激光(脉宽为 250 ns,重复频率为 55 kHz,激光功率为 12 W,扫描速度为 10 mm/s,扫描间距为 30 μm)和短脉冲纳秒激光

(脉宽为 12 ns, 重复频率为 30 kHz, 激光功率为 7.5 W, 扫描速度为 100 mm/s, 扫描间距为 30 μm) 复合加工的方法, 在铁片表面同时完成了镍掺杂以及表面结构纳米化, 制备出了一种独特的高无序镍掺杂 Fe_3O_4 纳米粒子团簇 (Ni-Fe-O 团簇)^[46]。这种疏松多孔的团簇结构由大量直径约为 5 nm 的相互交联的纳米颗粒堆积而成, 见图 15(a)。这种团簇是通过激光辐射过程中材料的熔融和再沉积作用形成的, 不仅增加了暴露的活性位点数, 还调控了 Fe_3O_4 晶格中局部电子结构的配置, 表现出了良好

的析氧催化活性。实验结果表明, 镍掺杂的 Fe_3O_4 团簇结构在电流密度为 10 mA/cm^2 和过电压为 272 mV 时, Tafel 斜率为 39.4 mV/dec, 见图 15(b) 和图 15(c), 性能优于多数已报道的尖晶石铁基氧化物。除此以外, 这种结构可以在 15 mA/cm^2 的电流密度下稳定运行 18 h, 析氧催化活性无明显下降, 具有良好的稳定性, 见图 15(d)。这种长/短脉宽纳秒激光复合烧蚀法可以被广泛应用于制备其他过渡金属 (如 Co、Cu) 掺杂的 Fe_3O_4 催化剂或 Fe 和 Co 掺杂的 NiO 催化剂。

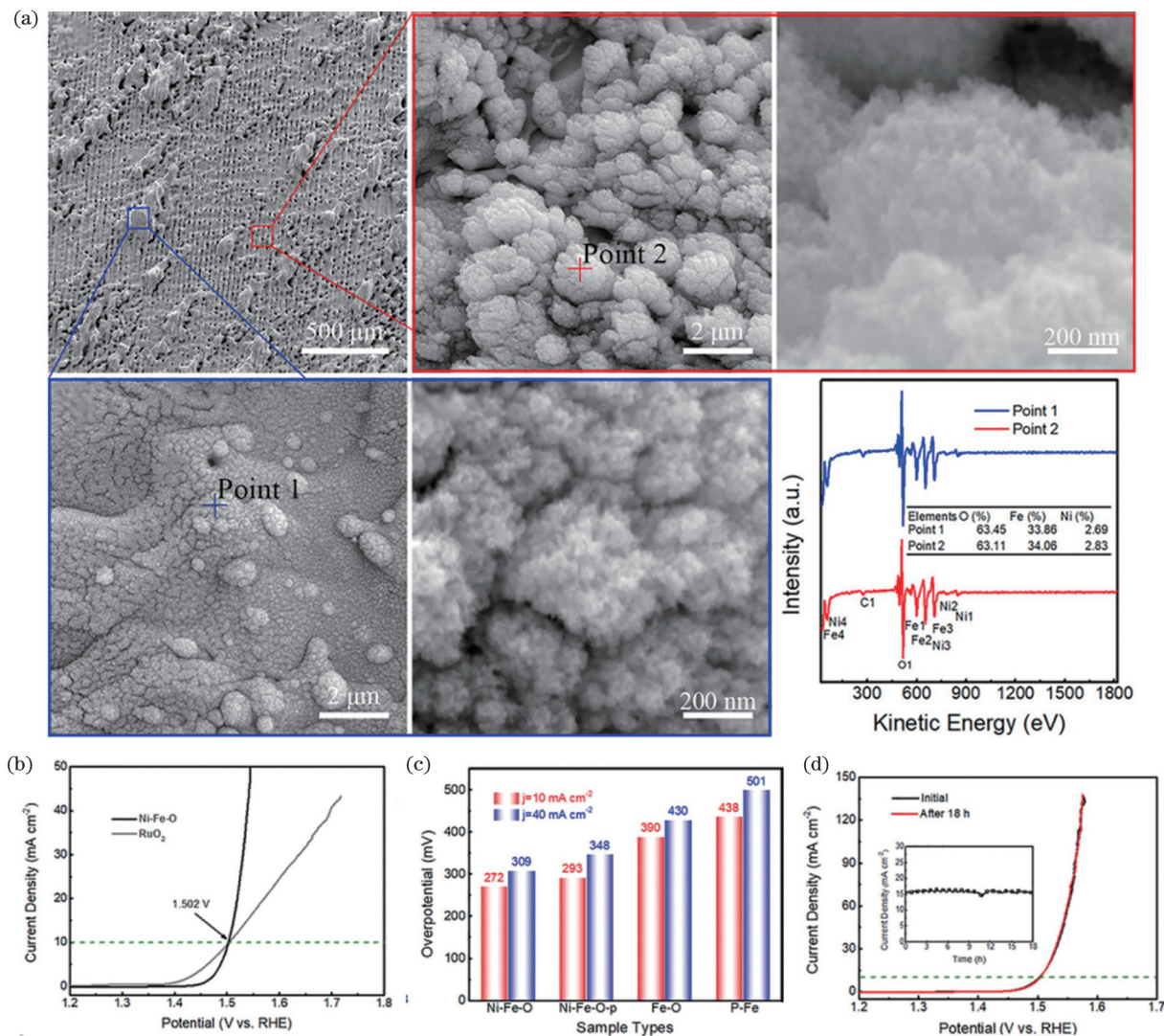


图 15 激光辅助掺杂的 Fe_3O_4 纳米颗粒^[46]。(a) Fe_3O_4 纳米颗粒的电镜图以及不同点处的俄歇电子谱;(b) Ni-Fe-O 团簇和商用 RuO_2 的极化曲线;(c)(d) Ni-Fe-O 团簇在不同电流密度下的过电位及稳定性测试

Fig. 15 Laser-assisted doping Fe_3O_4 nanoparticles^[46]. (a) SEM images of Fe_3O_4 nanoparticles and Auger electron spectra at different points; (b) polarization curves of Ni-Fe-O clusters and commercial RuO_2 ; (c)(d) overpotentials at different current densities and stability testing of Ni-Fe-O clusters

4.2 三维分布的纳米颗粒团簇结构与水分解催化析氧性能

相比于单一的纳米结构, 将纳米颗粒与微米结

构复合的更复杂的呈现三维分布的微纳米结构, 可以进一步提升纳米颗粒催化剂的析氧催化活性^[47]。本课题组将飞秒激光制备可控三维分布微米结构的

优势与纳秒激光制备负载大量纳米氧化物的优势相结合,在不锈钢上制备出了三维分布的纳米颗粒团簇结构^[48],制备方法如下:首先利用飞秒激光以 500 mm/s 的扫描速度在不锈钢表面烧蚀出规则的周期约为 40 μm 的微米锥阵列结构,接着利用短脉冲纳秒激光以 50 mm/s 的扫描速度辐照微米锥表面。纳秒激光烧蚀后,微米锥结构的周期性被破坏,杂乱的微米锥表面形成大量的微米球,微米球表面覆盖着丰富的由疏松多孔纳米颗粒团簇组成的纳米绒,即由微米锥、微米球和纳米颗粒团簇构成的三维

分布的分层级微纳米结构,如图 16(a)~(c)所示。这种通过飞秒激光复合短脉冲纳秒激光的两步激光直写技术制备的可原位活化的 Ni/Cr 掺杂的催化电极具有良好的析氧催化活性:在电流密度为 10 mA/cm^2 和过电压为 262 mV 时,Tafel 斜率为 35 mV/dec ,优于大部分已报道的 NiFe 基催化剂、不锈钢基衍生催化剂和 Fe 基尖晶石型催化剂,如图 16(d)~(e)所示。除此以外,这种催化电极可以稳定工作 120 h,如图 16(f)所示,能满足实际工业电解水装置对催化剂低成本和高活性的要求。

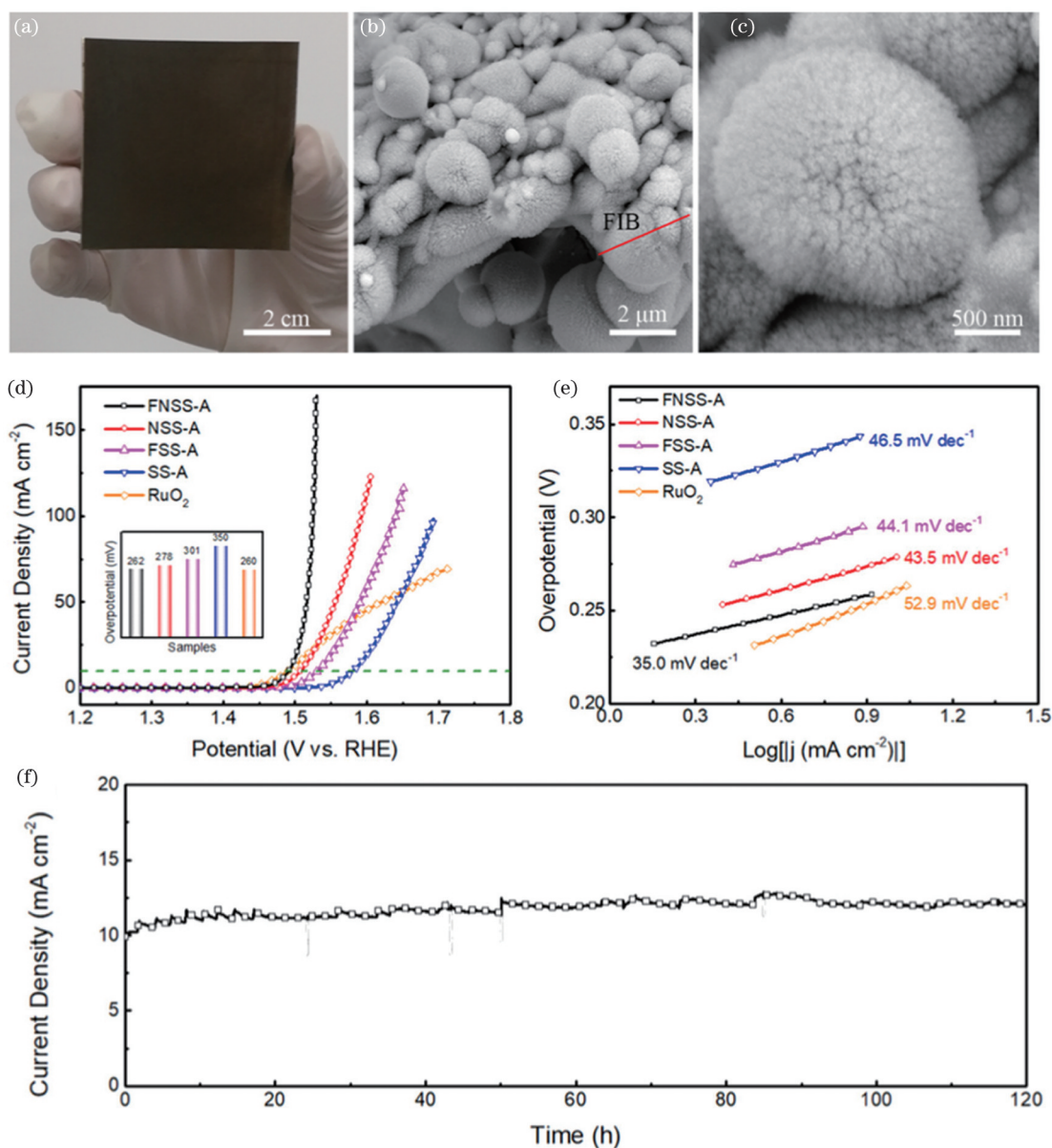


图 16 三维分布的不锈钢纳米颗粒^[48]。(a)~(c)不锈钢催化电极的照片和扫描电镜图;(d)~(e)多种不锈钢催化电极和 RuO_2 的电催化产氧(OER)极化曲线和 Tafel 斜率;(f)不锈钢催化电极的长期稳定性

Fig. 16 Three-dimensional stainless steel nanoparticles^[48]. (a)–(c) Digital photograph and SEM images of stainless steel catalytic electrode; (d)–(e) OER polarization curves and Tafel slopes of different stainless steel-based samples and commercial RuO_2 ; (f) amperometric measurement of stainless steel catalytic electrode for long-term stability

4.3 分层三维自支撑微纳结构与水分解催化析氢性能

除了析氧反应,电催化析氢反应也需要催化剂来降低电压,以进一步降低全解水的电压。本课题组首先利用飞秒激光烧蚀金属 W 得到了规则的、周期约为 $50\ \mu\text{m}$ 的微米锥阵列结构,激光加工参数如下:重复频率为 $200\ \text{kHz}$,激光功率为 $10\ \text{W}$,扫描速度为 $20\ \text{mm/s}$ 。微米锥表面被大量亚微米级和纳米级颗粒覆盖,如图 17(a1)~(a3)所示^[49]。接着,在氩气气氛中,通过控制加热温度,制备得到了不同形貌的纳米结构: WO_3 多孔纳米颗粒团聚体($600\ ^\circ\text{C}$)、共存的 WO_3 纳米颗粒团聚体和纳米线($750\ ^\circ\text{C}$)以及 WO_3 纳米线($850\ ^\circ\text{C}$)。

由于巨大的表面积和高效的界面电荷转移,这种分层三维自支撑 WO_3 微纳结构表现出了优异的压电性能和结构稳定性。在这种三维自支撑 WO_3 微纳结构的基础上,本课题组进一步对其进行低温硫化处理^[50],制备出了 WS_2 纳米复合物。硫化处理后,微米锥表面被垂直表面生长、具有尖锐边缘、相互交叉的纳米片团簇结构覆盖,如图 17(b1)~(b3)所示。由于巨大的表面积以及 CoS_2 与 WS_2 的化学结合,这种多尺度 WS_2 纳米复合物表现出了高效的析氢催化活性(过电压为 $119\ \text{mV}$),如图 17(d)所示,性能可比拟大多数已报道的 WS_2 基和 CoS_2 基析氢催化剂,且具有极好的性能稳定性,如图 17(e)所示。

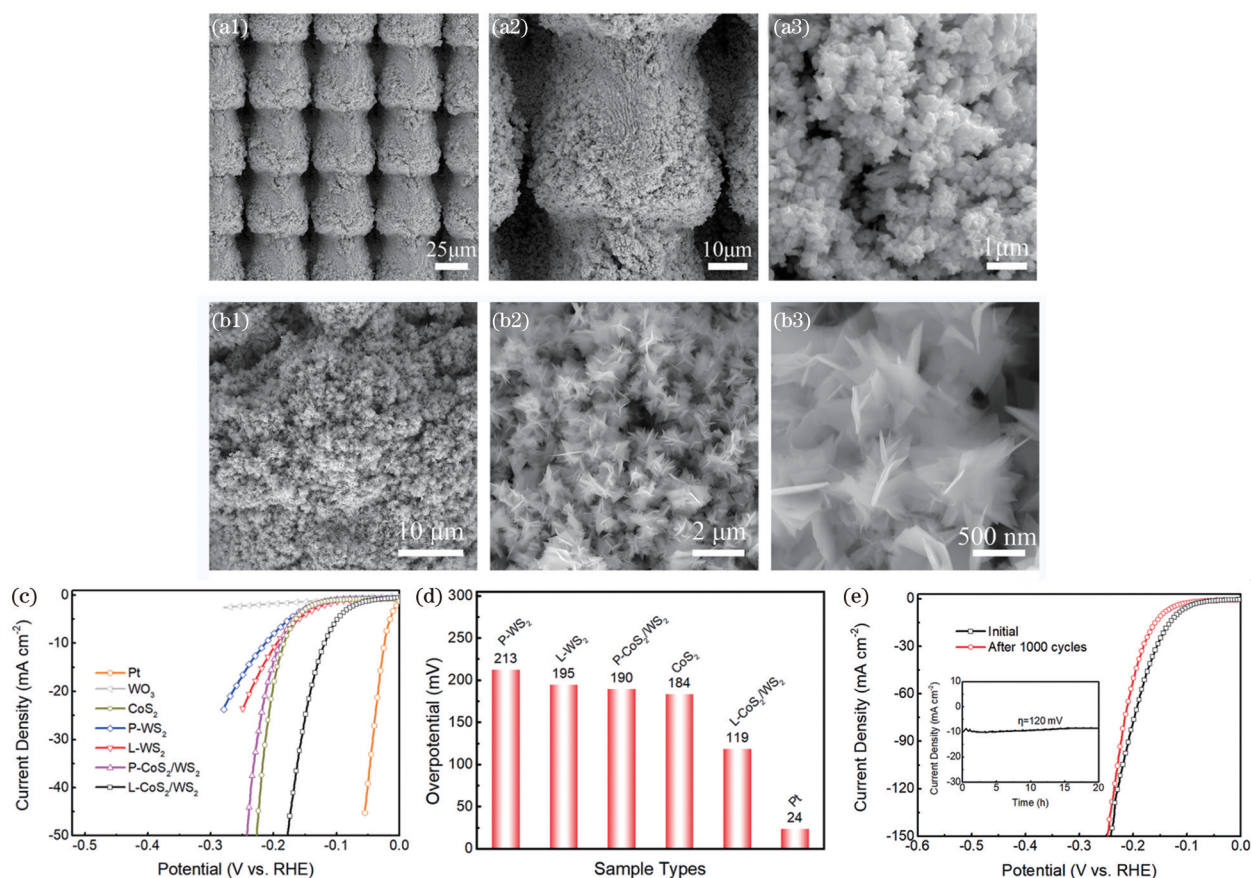


图 17 分层三维自支撑微纳结构。(a1)~(a3)分级多孔 WO_3 纳米颗粒聚集体的扫描电镜图像^[49]; (b1)~(b3)多尺度 WS_2 纳米复合物的电镜图^[50]; (c)~(d)不同样品的极化曲线和过电压^[50]; (e) $\text{L-CoS}_2/\text{WS}_2$ 的稳定性:初始极化曲线以及 1000 次循环后的极化曲线对比(插图给出了电压为 $120\ \text{mV}$ 时,电流密度随时间的变化规律)^[50]

Fig. 17 Hierarchical three-dimensional self-supporting micro-nano structure. (a1)~(a3)SEM images of hierarchical porous WO_3 nanoparticle aggregates^[49]; (b1)~(b3)SEM images at different magnifications for L- WS_2 ^[50]; (c)~(d)polarization curves and overpotential at $10\ \text{mA/cm}^2$ for different samples^[50]; (e) stability for L- CoS_2/WS_2 with initial polarization curve and after 1000 cycles, and the inset shows the time dependence of the current density at $120\ \text{mV}$ ^[50]

5 超快激光诱导纳米结构与 SERS 研究

SERS 是一种通过检测物质的增强拉曼信号从

而对其成分进行分析和鉴定的技术^[51],具有灵敏度高、特异性强、检测速度快、制样简单且是无损检测等优点^[52],已被广泛应用于食品检测^[53]、爆炸物检

测^[54]、毒品检测^[55]、环境监测^[56]、药品质量检测^[57]以及生命科学^[58-60]等领域。SERS 基底的增强机理主要包括两种：电磁场增强机理和化学增强机理^[61]，其增强效果与表面结构的形状、尺寸密切相关，常见结构有纳米颗粒、纳米棒、纳米星、纳米锥、纳米金字塔等^[62]。SERS 基底需要在材料表面形成均匀且丰富的微纳米结构，从而形成“热点”，以达到拉曼增强的效果；因此，具有可控制备微纳结构能力的飞秒激光直写技术^[63-64]在制备 SERS 基底方面具有极大的潜力^[65-67]。

5.1 微纳米结构与 SERS 性能

本课题组提出可以在氩气氛围中利用飞秒激光直接烧蚀来制备银基 SERS 基底(S-Ag-Ar)^[68]。这种基底表面为微米坑阵列结构，由脉宽为 500 fs 的激光逐点烧蚀得到，每点 20 个脉冲，脉冲能量为 5 μJ 。微米坑的深度约为 10 μm ，直径约为 26 μm ，其内部有着丰富的微纳米结构，包括微米颗粒、纳米波纹、纳米突起以及丰富的纳米颗粒团簇，如图 18 (a)所示。此外，与在空气中制备出的 SERS 基底(S-Ag-air)相比，S-Ag-Ar 表面氧化银的含量降低。

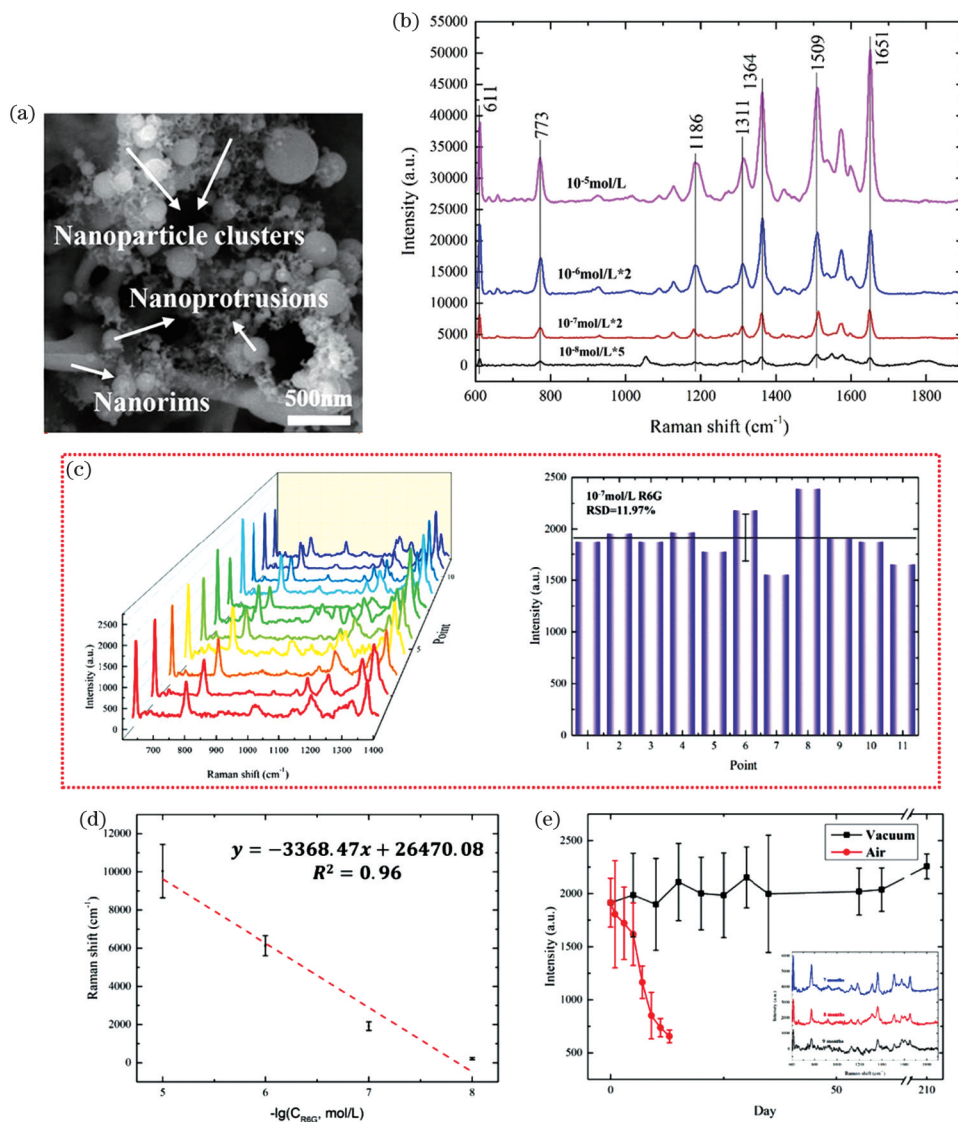


图 18 飞秒激光制备银基 SERS 基底(S-Ag-Ar)^[68]。(a)基底 S-Ag-Ar 的电镜图；(b)不同浓度 R6G 溶液的拉曼光谱；(c) S-Ag-Ar 基底上 11 个随机点的拉曼光谱；(d)拉曼信号强度与分析物浓度的关系；(e)罗丹明 6G 的拉曼信号强度随基底保存时间的变化趋势

Fig. 18 Ag SERS substrates fabricated by femtosecond laser^[68]. (a) SEM image of S-Ag-Ar substrate; (b) Raman spectra of R6G solutions on S-Ag-Ar substrates with different concentrations; (c) Raman spectra of eleven random points on the S-Ag-Ar SERS substrates with the concentration of R6G being 10⁻⁷ mol/L; (d) relationship between Raman signal intensity and analyte concentration; (e) variation tendency of Raman signal intensity of R6G with the storage time of S-Ag-Ar SERS substrates

更加丰富的纳米结构以及较少的氧化物使得 S-Ag-Ar 具有较高的灵敏度:对于罗丹明 6G(R6G),其极限检测浓度为 10^{-8} mol/L,如图 18(b)所示,增强因子约为 5.3×10^6 。针对实际应用需求,本课题组进一步讨论了 S-Ag-Ar 的均匀性、储存时间以及普适性,结果表明,S-Ag-Ar 表面拉曼信号的相对标准偏差为 11.97%,如图 18(c)所示,且信号强度与测试分子浓度之间存在线性关系($R^2=0.96$),表明其具有定量分析的潜力,如图 18(d)所示。此外,S-Ag-Ar 可在真空中保存至少 7 个月,且拉曼信号无明显减弱,如图 18(e)所示。这种 SERS 基底能够检测常见的食品添加剂,包括孔雀石绿(10^{-6} mol/L)、结晶紫(10^{-7} mol/L)、苏丹 I (10^{-6} mol/L)、三聚氰胺(10^{-6} mol/L)、亮蓝 (10^{-6} mol/L) 和 柠檬黄 (10^{-6} mol/L),符合食品质量评估标准。相对于多数商用 SERS 基底,S-Ag-Ar 基底具有制备效率高、成本低、灵敏度高、均匀性好、可长期稳定保存等优点,可广泛应用于食品检测。

5.2 超亲水/超疏水图案化 SERS 基底

利用 SERS 基底测试目标分子的制样方法有两种:浸泡法和滴样法。浸泡法是将基底浸泡在分析物溶液中,一段时间后取出吹干,溶液中的目标分子会吸附在基底表面。然而,大多数的目标分子仍会

游离在溶液中,造成扩散限制效应,影响 SERS 检测的灵敏度。滴样法是将一定体积的目标分子溶液滴在 SERS 基底上,溶剂蒸发后目标分子会沉积到 SERS 基底上。然而大部分 SERS 基底均为亲水表面,因此液滴会在基底上分散至较大面积,同样会降低 SERS 检测的灵敏度。基于此,一种结合 SERS 基底(拉曼增强效应)和超亲/稳定超疏图案化表面(检测物质的定位以及浓缩富集)的新方法被提出,该方法大大提高了 SERS 检测的灵敏度,使极限检测浓度达到 10^{-15} mol/L 甚至 10^{-18} mol/L 量级^[69-71]。

本课题组利用飞秒激光加工聚四氟乙烯(PTFE)得到了微米柱阵列结构,如图 19(a)所示,并探究了激光参数(激光功率、扫描次数和扫描间隔)、微米柱阵列形貌(微米柱高度和微米柱间隔)以及 PTFE 表面超疏水性能(滚动角和滑动角)三者之间的关系^[72]。进一步,本课题组将 5 μ L 罗丹明 6G 与 10^{-6} mol/L 金纳米颗粒的混合溶液滴在优化后的超疏水 PTFE 表面蒸发浓缩,使液滴中的分析物分子全部浓缩到中央未加工的正方形区域(尺寸约为 $0.36 \sim 0.49$ mm²)。相比未加工的 PTFE 表面,这种基于浓缩富集的超疏水 PTFE 表面检测的罗丹明 6G 的拉曼信号强度增加了 1~2 个数量级,如图 19(b)所示。

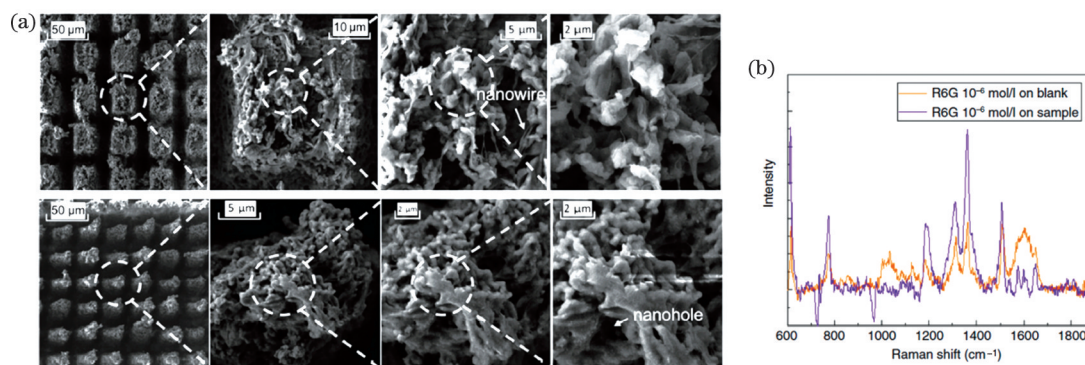


图 19 飞秒激光制备超疏水 PTFE SERS 基底^[72]。(a)超疏水 PTFE 表面的电镜图;

(b) 10^{-6} mol/L 罗丹明 6G 水溶液与金溶胶混合沉积的 PTFE 样品的拉曼光谱

Fig. 19 Superhydrophobic PTFE SERS substrates fabricated by femtosecond laser^[72]. (a) SEM images of the laser-processed superhydrophobic PTFE; (b) Raman spectra of 10^{-6} mol/L R6G aqueous solution mixed with gold sol deposited PTFE sample

超疏水 SERS 基底的灵敏度与其表面超疏水稳定性密切相关,即液滴在蒸发过程中可以长时间保持 Cassie 状态,蒸发时接触线内移且接触角不变^[73]。基于此,本课题组通过激光烧蚀复合氧化和氟化的方法在铜块表面制备出具有超高稳定性的超疏水微纳复合结构(微米柱阵列、微米花和纳米草)^[74],再通过激光二次烧蚀,在指定区域去除氟化

层并烧蚀出具有拉曼增强效果的形貌(微米坑阵列、纳米波纹、纳米突起和纳米颗粒),得到了超亲/稳定超疏水微纳复合表面^[75]。实验结果表明,基于超亲水区域的钉扎作用以及稳定超疏水区域的蒸发浓缩作用,在蒸发过程中,液滴中的分析物分子可完全浓缩至 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 的超亲水区域,如图 20(a)所示。将分析物溶液与具有拉曼增强效果的胶体混

合后,研究了三种胶体——银纳米粒子(AgNPs)、金纳米粒子(AuNPs)和金纳米星(AuNSs)——的拉曼增强效果。结果表明,这三种胶体都表现出了单分子检测能力。其中,混合 AuNSs 的液滴可以检测出 10^{-18} mol/L 的罗丹明 6G 溶液,如图 20(b)所示,通过计算得到其增强因子高达 1.09×10^{14} 。此

外,在检测物浓度为 10^{-14} mol/L 时,超亲水区域的目标分子拉曼信号的相对标准偏差(RSD)约为 11.7%,表明基底具有较好的均匀性与稳定性,如图 20(c)所示。该 SERS 基底制备过程相对简单可控、重复性高、灵敏度高、均匀性好,在各类超高灵敏度检测领域(如癌症的早期筛查)具有极大的应用潜力。

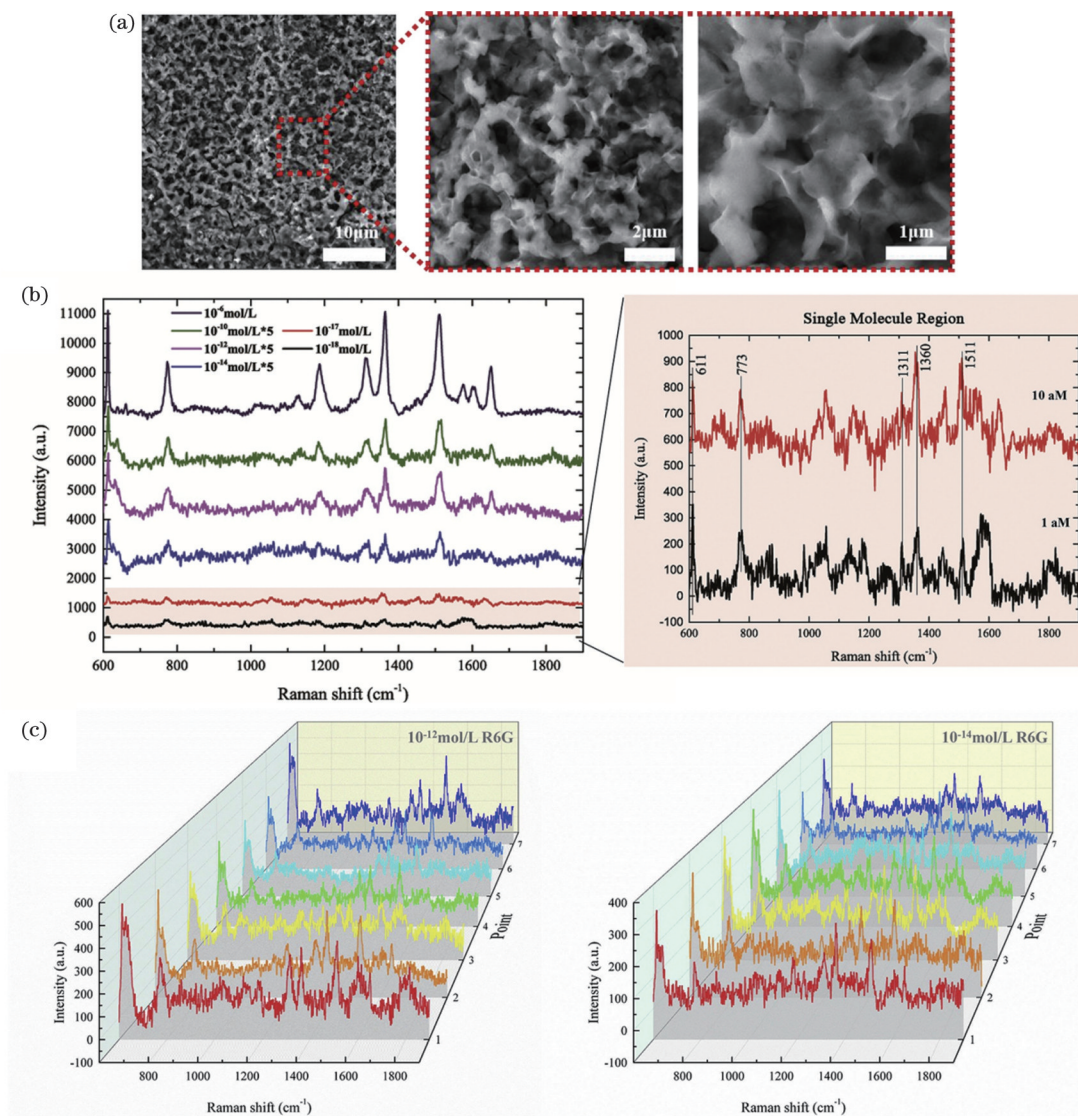


图 20 飞秒激光制备超亲/超疏水图案化 SERS 基底^[75]。(a)蒸发浓缩后,罗丹明 6G 和 AuNSs 在超亲水区域沉积的 SEM 图像;(b)不同浓度罗丹明 6G 和 AuNSs 混合溶液的拉曼光谱;(c)在基底表面随机选取的 7 个点的拉曼信号

Fig. 20 Patterned superhydrophilic-superhydrophobic SERS substrate fabricated by femtosecond laser^[75]. (a) SEM images of the R6G and AuNSs aggregating on the central area after evaporation concentration; (b) Raman spectra of R6G @ AuNSs with different concentrations; (c) Raman signals of seven random points on substrate surface with 10^{-12} mol/L and 10^{-14} mol/L R6G solutions

6 结束语

纳米结构(材料)是目前材料领域的研究热点,具有优异的性能、丰富的研究内涵和巨大的发展潜力。超快激光是激光领域的发展前沿,超快激光脉

冲为皮秒级(10^{-12} s)、飞秒级(10^{-15} s)甚至是阿秒级(10^{-18} s),这样的脉冲宽度短于自然界中的许多超快过程,比如光合作用过程和电子弛豫过程等,可用于极快作用过程的观测,也可以用于分子级甚至原子级的材料去除和加工。超快激光可以作用、加

工任何材料(从金属与合金材料,到无机非金属材料、高分子材料,甚至复合材料等;从最硬的金刚石,到脆性的陶瓷和玻璃,到强韧性兼备的钨、钛合金、不锈钢、铜、铝合金等金属,到软性的橡胶、塑料、皮革,到天然的石材、木材等,甚至各种生物材料包括人体器官等),可以对材料进行形状加工和性能改变,无所不包、无所不能。无论是在基础研究,还是应用研究或产业应用上,超快激光的材料加工都有广阔的天地。

本课题组在超快激光制备表面微纳米结构及功能化方面做了一些研究工作,发展了超快激光制备 5 种纳米结构和 7 种微/纳米两级结构的方法,制备出了大面积、高性能超疏水表面(该表面具有良好的超疏水耐久性和稳定性),获得了静态冰粘附力低于 1.7 kPa 的抗结冰表面、当时最低反射率的金属表面以及极限检测浓度达到阿摩尔每升的 SERS 基底。上述加工方法和已有结果为未来的研究创造了良好的条件,也为今后的产业应用奠定了基础,但在本领域,仍然面临许多挑战,至少有如下三个方面:

1) 衍射极限-超快激光制备纳米结构的挑战

纳米尺度一般定义为 1~100 nm,至少有一维尺度在 1~100 nm 之内的材料称为纳米材料,只有尺度真正在纳米范畴的材料才具备小尺寸效应、表面效应、量子效应、宏观量子隧道效应等纳米效应。从制造角度出发,要想人为制造出纳米尺度的结构,需要纳米级或比纳米更小的精细加工工具。目前,各种光刻技术(如 X 射线光刻、电子束光刻和聚焦离子束光刻等)能实现 5~10 nm 的刻蚀线宽,但这些刻蚀技术往往需要巨资装备和高真空加工环境。相对而言,超快激光是一种方便快捷的制造工具,尤其是近年来随着飞秒激光的快速发展,激光脉冲宽度已压缩到 50 fs,激光波长已缩短至 266 nm (1064 nm 波长激光的四倍频率),平均功率已达数十瓦、数百瓦甚至是上千瓦,重复频率可达到兆赫兹,超快激光已经成为一种非常强大而实用的精细制造工具。但是,由于衍射极限的制约,即使采用 266 nm 波长的激光,聚焦激光束的最下加工区域仍然约为 133 nm,超出了严格意义上的纳米尺度。虽然激光集成扫描近场光学显微方法(SNOM)、激光辅助原子力显微镜(AFM)/扫描隧道显微镜(STM)针尖微纳米结构制备方法、微透镜阵列和接触粒子透镜阵列(CPLA)技术,以及获得 2014 年诺贝尔化学奖的受激发射减损技术(STED)等近场方法,能够突破衍射极限,实现纳米尺度的制造,但这些方法

的效率和实用性较差,不具备较大面积制备的能力,仍然需要发展新的纳米结构的制备方法。

2) 超快激光制备自然界已知结构或自如设计特殊微纳结构的难题

国际上将超快激光制备表面微纳结构的方法大致分为激光直写(DLW)、多光束干涉图案化(LIP)和激光诱导周期性表面纳米结构(LIPSS)制备方法,DLW 的典型制备尺度为 10~500 nm, LIP 的典型制备尺度为 1~10 nm, LIPSS 的典型制备尺度为 200~1000 nm。这几种超快激光制备方法可以制备出许多不同的微米、纳米和微纳米结构,如荷叶的超疏水微纳米结构、水稻叶的定向润湿微纳结构、鲨鱼皮的沟槽式微米结构、表面抗反射微纳结构、高敏感性表面微纳结构、界面调控微纳结构、SERS 基底所需的微纳米结构、抗菌表面纳米结构以及彩虹纳米波纹结构等,可以满足多种需求,但仍有许多自然界中的微纳结构难以制备出来,典型的例子包括蝴蝶翅膀表面的多层次微纳结构、超疏油表面需要的凹角微纳结构等。如何进一步发展特殊微纳结构的制备以实现自然界和自如设计的微纳结构的制备仍然是研究人员面临的难题。

3) 超快激光高效制备大面积微纳结构难题

纳米结构具有神奇的性能,但其必须依附于宏观物体表面才能显示其优异的性能。超快激光在宏观大物体表面制备微纳结构意味着要花很长的时间,如何高效、大面积制备微纳结构表面目前仍然是一大挑战。利用高功率超快激光、转镜高速扫描、空间光调制器分束、多光束干涉等并行处理方法,可以较大幅度地提高加工效率和增大制备面积。但是大面积制备具有微纳米结构的精确可控的功能化表面,以真正满足实用的需求,仍然是一个需要解决的难题。

致 谢 上述综述内容包含了曾在本研究中心从事研究工作且已毕业的范培迅博士、潘瑞博士、龙江游博士和蔡明勇博士的原始研究成果,对他们的贡献表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bae W G, Kim H N, Kim D, et al. 25th anniversary article: scalable multiscale patterned structures inspired by nature: the role of hierarchy [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5): 675-700.
- [2] Dorrer C, Rühle J. Some thoughts on superhydrophobic wetting[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(1): 51-61.

- [3] Zhang P, Lü F Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications [J]. *Energy*, 2015, 82: 1068-1087.
- [4] Liu K S, Yao X, Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(8): 3240-3255.
- [5] Feng L, Zhang Y N, Xi J M, et al. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [6] Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9858-9865.
- [7] Kreder M J, Alvarenga J, Kim P, et al. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 15003.
- [8] Zhuo Y Z, Wang F, Xiao S B, et al. One-step fabrication of bioinspired lubricant-regenerable icephobic slippery liquid-infused porous surfaces[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(8): 10139-10144.
- [9] Guo P, Zheng Y, Wen M, et al. Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(19): 2642-2648.
- [10] Wang F, Xiao S B, Zhuo Y Z, et al. Liquid layer generators for excellent icephobicity at extremely low temperatures[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(10): 2063-2072.
- [11] Jin M M, Shen Y Z, Luo X Y, et al. A combination structure of microblock and nanohair fabricated by chemical etching for excellent water repellency and icephobicity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 883-890.
- [12] Golovin K, Dhyani A, Thouless M D, et al. Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing[J]. *Science*, 2019, 364(6438): 371-375.
- [13] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [14] Bird J C, Dhiman R, Kwon H M, et al. Reducing the contact time of a bouncing drop [J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 385-388.
- [15] Wang Y Y, Xue J, Wang Q J, et al. Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3370-3381.
- [16] Cui W J, Jiang Y, Mielonen K, et al. The verification of icephobic performance on biomimetic superhydrophobic surfaces and the effect of wettability and surface energy [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 503-514.
- [17] Meuler A J, McKinley G H, Cohen R E. Exploiting topographical texture to impart icephobicity[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7048-7052.
- [18] Meuler A J, Smith J D, Varanasi K K, et al. Relationships between water wettability and ice adhesion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3100-3110.
- [19] Pan R, Zhang H J, Zhong M L. Triple-scale superhydrophobic surface with excellent anti-icing and icephobic performance via ultrafast laser hybrid fabrication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 1743-1753.
- [20] Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, 414(6859): 33-34.
- [21] Bai H, Wang L, Ju J, et al. Efficient water collection on integrative bioinspired surfaces with star-shaped wettability patterns[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 5025-5030.
- [22] Lee A, Moon M W, Lim H, et al. Water harvest via dewing[J]. *Langmuir*, 2012, 28(27): 10183-10191.
- [23] Ju J, Bai H, Zheng Y, et al. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1247.
- [24] Liu W J, Fan P X, Cai M Y, et al. An integrative bioinspired venation network with ultra-contrasting wettability for large-scale strongly self-driven and efficient water collection [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(18): 8940-8949.
- [25] Feng W Q, Ueda E, Levkin P A. Droplet microarrays: from surface patterning to high-throughput applications [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): e1706111.
- [26] Tian D L, Song Y L, Jiang L. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5184-5209.
- [27] Xu T L, Xu L P, Zhang X J, et al. Bioinspired superwetable micropatterns for biosensing [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3153-3165.
- [28] Dhiman S, Jayaprakash K S, Iqbal R, et al. Self-transport and manipulation of aqueous droplets on oil-submerged diverging groove[J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12359-12368.
- [29] Paulssen D, Hardt S, Levkin P A. Droplet sorting and manipulation on patterned two-phase slippery lubricant-infused surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17): 16130-16138.
- [30] Bruchmann J, Pini I, Gill T S, et al. Patterned

- SLIPS for the formation of arrays of biofilm microclusters with defined geometries[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 6(1): 1601082.
- [31] Liu W J, Pan R, Cai M Y, et al. Oil-triggered switchable wettability on patterned alternating air/lubricant-infused superamphiphobic surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(14): 6647-6660.
- [32] John S. Why trap light? [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(12): 997-999.
- [33] Kats M A, Blanchard R, Genevet P, et al. Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 20-24.
- [34] Xi J Q, Schubert M F, Kim J K, et al. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(3): 176-179.
- [35] Teperik T V, de Abajo F J G, Borisov A G, et al. Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(5): 299-301.
- [36] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J, et al. Perfect metamaterial absorber[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(20): 207402.
- [37] Vorobyev A Y, Guo C L. Metallic light absorbers produced by femtosecond laser pulses[J]. *Advances in Mechanical Engineering*, 2010, 2: 452749.
- [38] Hwang T Y, Vorobyev A Y, Guo C L. Enhanced efficiency of solar-driven thermoelectric generator with femtosecond laser-textured metals [J]. *Optics Express*, 2011, 19(104): A824-A829.
- [39] Fan P X, Bai B F, Zhong M L, et al. General strategy toward dual-scale-controlled metallic micro-nano hybrid structures with ultralow reflectance[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 7401-7408.
- [40] Fan P X, Bai B F, Long J Y, et al. Broadband high-performance infrared antireflection nanowires facily grown on ultrafast laser structured Cu surface [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5988-5994.
- [41] Fan P X, Wu H, Zhong M L, et al. Large-scale cauliflower-shaped hierarchical copper nanostructures for efficient photothermal conversion[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30): 14617-14624.
- [42] Turner J A. Sustainable hydrogen production [J]. *Science*, 2004, 305(5686): 972-974.
- [43] Sapountzi F M, Gracia J M, Weststrate C J J, et al. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 58: 1-35.
- [44] Cai M Y, Jiang G C, Zhong M L. Laser fabricated electrodes with micro-nano structures for electrocatalytic water splitting[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202008.
- 蔡明勇, 江国琛, 钟敏霖. 面向电解水的激光制备微纳结构催化电极 [J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202008.
- [45] Chen H N, Yang S H. Hierarchical nanostructures of metal oxides for enhancing charge separation and transport in photoelectrochemical solar energy conversion systems[J]. *Nanoscale Horizons*, 2016, 1(2): 96-108.
- [46] Cai M Y, Pan R, Liu W J, et al. Laser-assisted doping and architecture engineering of Fe_3O_4 nanoparticles for highly enhanced oxygen evolution reaction [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(15): 3562-3570.
- [47] Sun H M, Yan Z H, Liu F M, et al. Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(3): e1806326.
- [48] Cai M Y, Liu W J, Luo X, et al. Three-dimensional and *in situ*-activated spinel oxide nanoporous clusters derived from stainless steel for efficient and durable water oxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13971-13981.
- [49] Cai M Y, Fan P X, Long J Y, et al. Large-scale tunable 3D self-supporting WO_3 micro-nano architectures as direct photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 17856-17864.
- [50] Cai M Y, Han J P, Lin Y, et al. CoS_2 -incorporated WS_2 nanosheets for efficient hydrogen production[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 287: 1-9.
- [51] Sharma B, Frontiera R R, Henry A I, et al. SERS: materials, applications, and the future[J]. *Materials Today*, 2012, 15(1/2): 16-25.
- [52] Pu H B, Xiao W, Sun D W. SERS-microfluidic systems: a potential platform for rapid analysis of food contaminants [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 70: 114-126.
- [53] Chen X, Wang D H, Li J, et al. A spectroscopic approach to detect and quantify phosmet residues in oolong tea by surface-enhanced Raman scattering and silver nanoparticle substrate [J]. *Food Chemistry*, 2020, 312: 126016.
- [54] Hamad S, Podagatlapalli G K, Mohiddon M A, et al. Cost effective nanostructured copper substrates prepared with ultrafast laser pulses for explosives detection using surface enhanced Raman scattering [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(26):

- 263104.
- [55] Dana K, Shende C, Huang H, et al. Rapid analysis of cocaine in saliva by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 2015, 6(6): 1-5.
- [56] Wang C, Yu C X. Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review [J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2013, 32(1): 1-14.
- [57] Kline N D, Tripathi A, Mirsafavi R, et al. Optimization of surface-enhanced Raman spectroscopy conditions for implementation into a microfluidic device for drug detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(21): 10513-10522.
- [58] Gao X F, Boryczka J, Kasani S, et al. Enabling direct protein detection in a drop of whole blood with an "on-strip" plasma separation unit in a paper-based lateral flow strip [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(3): 1326-1332.
- [59] Wang Q, Zeng W D, Xia Z P, et al. Recognition of food-borne pathogenic bacteria by Raman spectroscopy based on random forest algorithm [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(3): 0311002.
王其, 曾万聃, 夏志平, 等. 基于随机森林算法的食源性致病菌拉曼光谱识别 [J]. *中国激光*, 2021, 48(3): 0311002.
- [60] Li Z L, Li S W, Zhang S L, et al. Coherent Raman scattering microscopy technique and its biomedical applications [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207005.
李姿霖, 李少伟, 张思鹭, 等. 相干拉曼散射显微技术及其在生物医学领域的应用 [J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207005.
- [61] Li C H, Ma Z C, Hu X Y, et al. Preparation and application of microfluidic Raman detection chip [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202010.
李春赫, 马卓晨, 胡昕宇, 等. 微流控拉曼检测芯片的制备与应用 [J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202010.
- [62] Luo S C, Sivashanmugan K, Liao J D, et al. Nanofabricated SERS-active substrates for single-molecule to virus detection *in vitro*: a review [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 61: 232-240.
- [63] Fan P X, Zhong M L, Bai B F, et al. Tuning the optical reflection property of metal surfaces via micro-nano particle structures fabricated by ultrafast laser [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 7-13.
- [64] Tsiibidid G D, Fotakis C, Stratakis E. From ripples to spikes: a hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(4): 041405.
- [65] Nguyen T B, Nguyen N A, Tran T D. Production of SERS substrates using ablated copper surfaces and gold/silver nanoparticles prepared by laser ablation in liquids [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(10): 6232-6239.
- [66] Chu F J, Yan S, Zheng J G, et al. A simple laser ablation-assisted method for fabrication of superhydrophobic SERS substrate on teflon film [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 244.
- [67] Lin C H, Jiang L, Chai Y H, et al. One-step fabrication of nanostructures by femtosecond laser for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Optics Express*, 2009, 17(24): 21581-21589.
- [68] Luo X, Liu W J, Chen C H, et al. Femtosecond laser micro-nano structured Ag SERS substrates with unique sensitivity, uniformity and stability for food safety evaluation [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 139: 106969.
- [69] Zhizhchenko A, Kuchmizhak A, Vitrik O, et al. On-demand concentration of an analyte on laser-printed polytetrafluoroethylene [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 21414-21424.
- [70] Ma X D, Jiang L, Li X W, et al. Hybrid superhydrophilic-superhydrophobic micro/nanostructures fabricated by femtosecond laser-induced forward transfer for sub-femtomolar Raman detection [J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2019, 5: 48.
- [71] Pavliuk G, Pavlov D, Mitsai E W, et al. Ultrasensitive SERS-based plasmonic sensor with analyte enrichment system produced by direct laser writing [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 1-14.
- [72] Hu X Y, Pan R, Cai M Y, et al. Ultrafast laser micro-nano structured superhydrophobic teflon surfaces for enhanced SERS detection via evaporation concentration [J]. *Advanced Optical Technologies*, 2020, 9(1/2): 89-100.
- [73] Milionis A, Fragouli D, Martiradonna L, et al. Spatially controlled surface energy traps on superhydrophobic surfaces [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1036-1043.
- [74] Pan R, Cai M Y, Liu W J, et al. Extremely high Cassie-Baxter state stability of superhydrophobic surfaces via precisely tunable dual-scale and triple-scale micro-nano structures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 18050-18062.
- [75] Luo X, Pan R, Cai M Y, et al. Atto-Molar Raman detection on patterned superhydrophilic-superhydrophobic platform via localizable evaporation enrichment [J]. *Sensors and Actuators B*, 2021, 326: 128826.

Ultrafast Laser Fabricating of Controllable Micro-Nano Dual-Scale Metallic Surface Structures and Their Functionalization

Luo Xiao, Liu Weijian, Zhang Hongjun, Zhong Minlin*

*Laser Materials Processing Research Center, School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract

Significance Numerous multi-scale surfaces are available in nature with special micro-nano structures, such as lotus leaves, rice leaves, rose petals, gecko toes, shark skin, butterfly wings, and insect compound eyes. Scientists confirm that, among these multi-scale structures, the micro-scale structures function to strengthen the mechanical stability for protecting the nanostructures, while the nanoscale structures exhibit 13 magical functions, including superhydrophobicity, superhydrophilicity, directional wetting, self-cleaning, drag reduction, reversible adhesion, directional adhesion, anti-reflection, structural color, high sensitivity, selective filtration, cyto-biocompatibility, and the regulation of cell behaviors. How to artificially fabricate these bionic multi-scale structures to achieve the goal of imitating and surpassing nature is a major topic in the fields of materials and manufacturing.

An ultrafast laser is a pulsed laser with a pulse duration ranging from tens of femtoseconds to 10 picoseconds. Owing to its extremely short pulse duration, ultrafast lasers have high instantaneous energy density and high pulse repetition frequency. This enables its photon energy to interact directly with the internal lattice and electronic structures of materials in a considerably short time (the magnitude of pulse width) through various phase transformation mechanisms, such as phase and Coulomb explosions. Therefore, ultrafast lasers can process materials rapidly and accurately. These lasers can significantly reduce the heat-affected zone in the ablated area and then achieve extremely high accuracy and resolution. Thus, such a laser is a reliable tool for fabricating various micro-nano structures with high flexibility. However, owing to the diffraction limit, its fabrication capability for nanostructures is far more restricted, along with its lower fabrication efficiency.

Progress For the past decade, the Laser Materials Processing Research Center, Tsinghua University, has been equipped with a new generation of high-power ultrafast lasers (a pulse duration of 400 fs–10 ps, a repetition frequency of 100 kHz–2 MHz, and an average power of 40–100 W), supported by various projects, such as the National Key Research and Development (R & D) Program of China, the 973 project, the National Natural Science Foundation of China, the major international cooperation projects, and the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program. Based on the suitable equipment and projects, a research team led by Prof. Zhong Minlin has performed a systematic investigation to expand the ultrafast laser fabrication ability for micro and nano structures and explore the functionalization of these fabricated bionic micro-nano structures. This team developed a series of novel approaches for micro-nano structure fabrication and dual-scale precise modulation through ultrafast lasers. Moreover, the team discovered several innovative applications of micro-nano structured surfaces in relation to the aspects of superhydrophobicity, high anti-reflection, high sensitivity, and biomedical detection.

Specifically, they achieved an efficient fabrication of large-area superhydrophobic metal surfaces with a higher contact angle and lower rolling angle than those of lotus leaves (Fig. 2). The team fabricated novel surfaces comprising periodical micro-pillar arrays that were covered by dense nanograsses and dispersed microflowers, exhibiting the highest available Cassie state stability and lowest ice adhesion strength compared to the state-of-the-art superhydrophobic surfaces (Fig. 4). Inspired by cacti, beetles, and redbud leaves, they developed a patterned superhydrophobic/superhydrophilic surface using an ultra-contrasting wettability venation network with hierarchical micro-nano structures as the skeleton for the massive water collection with high efficiency (Fig. 6). The team proposed a unique oil-triggered surface (OTS) by combining the “lotus-leaf-like” superhydrophobicity, the “nepenthes-like” slippery liquid-infused surface hydrophobicity, and the “re-entrant structure-induced” superamphiphobicity to achieve a high throughput manipulation of droplets, avoiding pinning, droplet loss, and cross-contamination (Fig. 8). They fabricated two kinds of surfaces: micropillar arrays accompanying nanowires and microcolumns covered by nanoparticles to obtain ultra-low infrared reflectivity and visible reflectivity, respectively (Figs. 10 and 12). Further, the research team explored a new field of micro/nano-textured electrodes for efficient

hydrogen and oxygen production through water splitting (Figs. 15–17). They produced a novel patterned surface-enhanced Raman scattering (SERS) platform consisting of a superhydrophilic central area surrounded by superhydrophobic structures with an extremely high Cassie-Baxter state stability. Based on the evaporation enrichment of water droplets on such a platform, they achieved atto-molar SERS detection (Fig. 20). Furthermore, the team addressed challenging issues in SERS research and applications, such as stability, uniformity, and manufacturability, thus to expand SERS applications to cancer diagnosis and food safety evaluation. Based on the above works, the research team has published more than 100 papers, granted over 20 patents, and developed more than 50 know-hows. More importantly, the technologies achieved significant applications in various critical fields.

Conclusions and Prospects Fabricating various micro-nano structures by ultrafast laser and realizing biomimetic functionalization is an attractive research area. However, challenges still remain, such as the fabrication of typical nanostructures with a size of 1–100 nm via the breaking of the diffraction limit, the design of novel diverse functional micro-nano structures and their free fabrication, and the efficient fabrication of large-area micro-nano structures. Facing these challenges, the authors summarize their research results in the past decade and select four representative research areas: the controllable fabrication of micro-nano structures for special wettings, the two-stage tuning of micro-nano structures for high anti-reflection, the nanostructures for electrocatalytic water splitting, and the laser-induced patterned surfaces for SERS. This paper is written for the special issue of the *Journal of Chinese Lasers*—Celebration of the 110th Anniversary of Tsinghua University—to summarize the past and address the future as well as to exchange, discuss, and promote R & D in the field. All comments are welcome.

Key words laser technique; micro-nano structures; special wetting surfaces; antireflective surfaces; electrocatalytic water splitting; SERS

OCIS codes 140.3390; 160.4236; 160.3900