

飞秒激光制备仿生功能微纳结构及其应用

曹嘉冀, 修思羽, 许金凯*, 于化东**

长春理工大学机电工程学院跨尺度微纳制造教育部重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 自然界中的微纳结构蕴藏着无尽的功能,为材料科学和工程技术的创新与发展带来了新的机遇。受生物体功能表面的启发,针对仿生表面开发出大量新功能,如结构色、超疏水、自清洁、光学性能调控等。飞秒激光制造是一种可以在微米和纳米尺度上精确控制材料结构的加工方式。通过调控飞秒激光加工参数,可以在多种材料体系中实现超越衍射极限的三维加工。飞秒激光直写加工技术的独特之处在于可以实现材料的跨尺度修饰,通过模拟优化,制备更加复杂的微纳结构。综述了利用飞秒激光技术制备仿生功能微纳结构的新进展,展示了该结构在结构色、表面浸润性、光学性能调控等方面的性能。讨论了飞秒激光制备仿生功能表面的应用前景。最后举例说明了激光微纳制造复杂高分辨率结构的新应用。

关键词 激光技术; 飞秒激光; 仿生结构; 微纳结构; 功能表面

中图分类号 O436 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL202249.1002702

OCIS codes 140.3460; 140.7090

1 引言

在长期残酷的自然选择和生物进化的过程中,各种生物进化出各自独特的功能以适应外界环境。在显微成像技术的帮助下,人们发现许多生物的表面覆盖着大量的微纳结构。正是这些微纳结构使得生物体能够适应极端的生存环境。科研工作者对生物表面的微纳结构展开了大量的研究,利用不同的加工方法在多种材料体系中仿制生物体的结构,实现了材料表面的结构色^[1-2]、超疏水^[3-4]、减反增透^[5-6]、大视场角^[7-8]等功能。目前,利用纳米压印^[9-10]、3D 打印^[11-12]、等离子刻蚀^[13-14]、光刻^[15-16]、超快激光加工^[17-18]等技术,已经可以实现仿生功能微纳结构的制备。其中,飞秒激光加工技术具有高精度、冷加工、突破衍射极限、可加工材料范围广的特点,与传统的加工方式具有明显的技术互补性。

本文首先介绍了飞秒激光的特点及加工优势,然后详述了飞秒激光制备仿生功能微纳结构在结构色、超疏水、减反射和仿生复眼等领域中的应用。此外,还简要列举了飞秒激光制备仿生功能微纳结构

在其他领域的应用。最后对飞秒激光制备仿生功能微纳结构的发展前景进行了展望。

2 飞秒激光精密加工技术

2.1 飞秒激光的简介

激光(Laser)的英文全称是 light amplification by stimulated emission of radiation,阐释了激光产生的主要过程,即受激辐射的光放大。1916年,物理学家爱因斯坦提出受激辐射的概念。随着科学技术的发展,激光已经被广泛地应用在工业、医疗、军事、通信等领域^[19]。按照激光的工作方式,激光可以分为连续激光和脉冲激光。其中,以飞秒激光为代表的超短脉冲激光在超快物理、微纳加工、外科医疗等领域中有着不可替代的应用^[20]。

飞秒激光(femtosecond laser)具有两个明显的特点。其一是飞秒激光脉冲的持续时间极短,在 10^{-15} s量级,抑制了激光焦点区域周围热作用区的形成。其二是飞秒激光具有极高的峰值功率,聚焦后的能量密度达 $10^{14} \sim 10^{15}$ W/cm²,电场强度达 10^{10} V/cm,远远超过原子的库伦场。飞秒激光与物

收稿日期: 2021-11-30; 修回日期: 2021-12-20; 录用日期: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(U19A20103)、国家重点研发计划(2018YFB1107403)

通信作者: *xujinkai@cust.edu.cn; **yuhd@cust.edu.cn

质相互作用的基础是物质对激光的吸收^[21-24]。对于金属材料来说,很容易产生大量的自由电子。对于禁带宽度小于激光能量的半导体来说,低能级的电子会发生跃迁,产生电子-空穴对。在飞秒激光高强度的激发下,绝缘体和禁带较大的半导体则会发生非线性的多光子吸收。

与传统连续激光和长脉宽激光相比,飞秒激光加工具有以下特点。1) 超越光学衍射极限的高精度加工能力。飞秒激光的激光强度呈高斯分布,经过聚焦及激光功率调整后,焦点附近很小范围处的强度可以刚好达到材料的多光子吸收阈值,只在激光聚焦处发生能量吸收。同时,由于飞秒激光的脉冲持续时间非常短,只发生自由电子吸收入射光子能量的储能过程,而未发生电子与声子的能量弛豫过程和热扩散过程。在飞秒激光与物质相互作用时,飞秒激光将声子激发到高能态。被激发到高能态的声子还未将能量传递给晶格时,脉冲就已经结束,实现真正意义上的“冷加工”^[25]。利用飞秒激光可以实现超越衍射极限、精度达到亚微米甚至是纳米级的加工。2) 具有真三维数字化加工能力。由于飞秒激光可以无损地聚焦在透明材料内部,只在紧聚焦点处很小的范围内才能够达到材料的多光子吸收阈值^[26]。同时,在利用飞秒激光进行加工时,可以根据透明材料的透光范围有针对性

地选择紫外到中红外波段的激光。因此,在实际加工时,利用由计算机控制的高精度位移平台,便可以实现数字化的真三维加工。3) 单脉冲能量高,可加工材料的选择范围广。紧聚焦后的飞秒激光具有极高的峰值功率,理论上可以达到任何一种材料的加工阈值,从而实现加工。目前,已有大量关于利用飞秒激光在金属^[27]、半导体^[28]、透明固体材料^[29]、光聚合材料^[30]等材料体系中进行微纳加工的相关工作。

2.2 飞秒激光直写技术

在以飞秒激光作为激光源进行微纳加工时,通常需要搭建相应的加工光路。图 1 分别展示了振镜加工平台和三维压电陶瓷位移加工平台。这两种加工平台都利用透镜、折射镜、反射镜等对激光器出射光束进行整形,以满足使用要求。在振镜加工平台中,整形后的激光束经过扫描振镜入射到聚焦物镜中。通过计算机控制振镜的偏转来实现结构的加工。在三维压电陶瓷位移加工平台中,整形后的激光束入射到聚焦物镜中。通过计算机控制三维压电陶瓷位移平台的移动来实现结构的加工。这两种加工平台有着各自不同的优势。振镜加工平台的跳转速度快,加工精度高,适用于非连续结构加工。三维压电陶瓷位移平台的加工范围由位移平台决定,适用于直线结构加工。

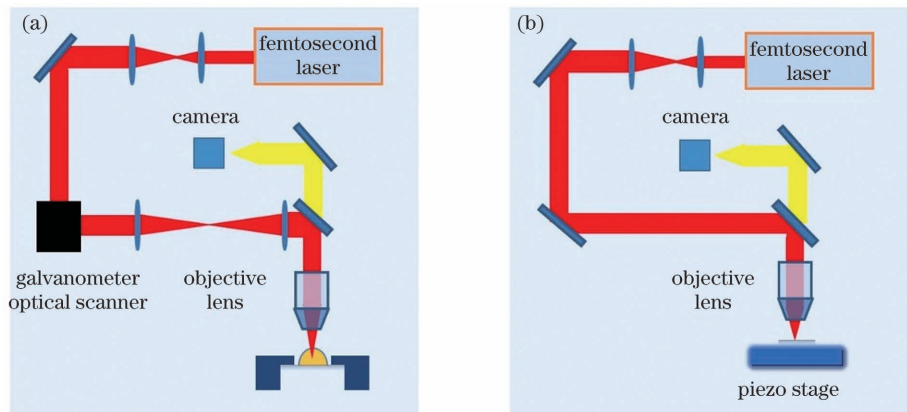


图 1 飞秒激光直写加工平台示意图。(a)振镜加工平台;(b)三维压电陶瓷位移加工平台

Fig. 1 Schematics of femtosecond laser direct writing platform. (a) Galvanometer processing platform; (b) 3D piezoelectric ceramic displacement processing platform

飞秒激光可加工材料范围广,目前常见的飞秒激光直写微纳加工方式有以下三种。1) 飞秒激光双光子聚合加工^[31-33]。树脂材料中的光引发剂同时吸收两个光子的能量发生光聚合的现象称为双光子聚合。双光子聚合只发生在激光聚焦焦点附近,在激光未聚焦处不会发生双光子吸收。双光子聚合加

工时,通常选择波长较长、能量较低的激光,因此在激光未聚焦处不会发生单光子聚合。双光子聚合加工具有良好的材料穿透性和空间选择性。2001年, Kawata 等^[34]制备了长为 $10\ \mu\text{m}$ 、分辨率达 $120\ \text{nm}$ 的纳米牛,开拓了利用双光子聚合 3D 打印亚微米级三维结构的新领域。目前,双光子聚合加工按照

扫描方式的不同,可以分为逐点扫描和壳层扫描。其中,壳层扫描的方式是通过激光扫描的方式使结构最外层的壳层先发生双光子聚合,然后通过紫外曝光使内部材料发生单光子聚合。这种加工方式可以有效地提高加工效率,但在加工较高结构时,受自身重力的影响易发生形变。2) 飞秒激光在硬质材料表面加工^[35-37]。利用飞秒激光在硬质材料表面进行加工受激光能量的影响较大。当使用的激光能量接近材料的损伤阈值时,能够在材料表面诱导出周期性的微纳结构。这种激光诱导的周期性表面微纳结构(laser induced periodical surface structure, LIPSS)的周期和方向受激光波长和偏振的影响。当使用的激光能量高于材料的损伤阈值时,能够实现材料表面的去除。在材料表面使用高能量激光进行去除加工时会产生碎屑并导致结构的粗糙度增加,因此通常在激光加工后选择干法刻蚀或湿法刻蚀的方式对结构进行进一步的处理。3) 飞秒激光在材料内改性加工^[38-39]。飞秒激光直写加工技术与传统的微纳加工技术有着明显的技术互补性,其中一点在于飞秒激光可以无损地聚焦在透明材料内部进行加工。飞秒激光在材料内部加工受激光焦点处能量密度和材料损伤阈值的影响较大。当激光焦点处的能量密度低于材料损伤阈值时,会产生色心。或通过多光子吸收的非线性效应引起材料内的活性离子的价态的变化,实现光学着色。当激光焦点处的能量密度接近于材料损伤阈值时,可以在材料内部诱导折射率的变化。当激光焦点处的能量大于材料的损伤阈值时,则会在焦点处产生微空洞或微裂痕。

3 仿生功能微纳结构的飞秒激光制备

飞秒激光直写加工技术有着超越衍射极限、数字化真三维加工能力和适用材料范围广的优势,因而被广泛应用在仿生功能微纳结构的制备工作中。目前业界已有多篇关于飞秒激光制备仿生功能微纳结构的综述,均有各自不同的侧重点。Zhang等^[40]首先介绍了自然界的超疏水现象,然后例举了接触角、滚动角、接触态模型等相关理论模型,其后介绍了多种超疏水表面材料,并详述了超疏水相关的功能浸润性和超疏水材料的应用,最后对飞秒激光微加工技术在超疏水材料制备方面遇到的挑战与前景进行了介绍。Yong等^[41]系统地总结了飞秒激光诱导水下超疏油表面的最新研究进展,主要包括材料、制备方法、性质、功能和应用。文章以构建水下超疏油表面的原则和飞秒激光微纳加工技术的优势作为

背景,介绍了利用飞秒激光烧蚀在多种材料(如硅、玻璃、金属、聚合物等)表面上制备空气中超亲水及水下超疏油的结构。飞秒激光诱导的水下超疏油表面具有可控油黏滞性、水下各向异性油润湿、透明性和良好的稳定性等。目前飞秒激光制备水下超疏油界面技术仍处于发展的初始阶段,未来该领域具有良好的应用前景。Zhang等^[4]详细地介绍了飞秒激光直写技术在仿生功能微纳结构制备方面的优势,并系统地阐述了“仿生-制备-结构-应用”四者之间的本征联系。通过与当前制造策略的对比,突出了飞秒激光在仿生微结构表面制造中的独特优势。并且总结了多功能微纳结构的典型仿生(荷叶、猪笼草、水稻叶、蝴蝶翅膀等)设计。最后基于界面化学和几何光学原理,讨论了这些多功能仿生微纳表面的潜在应用,并分析了飞秒激光直写技术在仿生微纳结构制造领域的机遇与挑战。Liu等^[42]简要回顾了近年来通过激光微纳制造获得超疏水表面的研究成果,并分别介绍了三种激光图案化方法。激光直写的加工方式可以通过快速扫描实现微结构(如微结构、微网格)的制备,便于构建分层表面结构。激光干涉的方法可以直接获得周期性的三维微纳结构,并能够简单地操纵表面润湿性。此外,激光诱导的加工方式可以在激光直写或激光干涉的结构中制造更小尺度(数百纳米的空间周期)的结构。最后,对激光加工技术在仿生功能表面制造领域的发展前景进行了展望。

3.1 结构色

在蝴蝶翅膀和孔雀羽毛上闪烁着色彩斑斓的颜色,这些颜色与生物的生存和繁衍息息相关。通过显微观察,科学家们发现这些生物体表面覆盖着大量周期性排布的脊、条、纹和颗粒状的微纳结构。这些微纳结构的周期尺寸与可见光波长接近,当白光照射在这些有序排列的微纳结构上时会发生反射、散射、衍射和干涉,并形成明显的结构色^[43-45]。结构色的颜色、饱和度和亮度受微纳结构的形状、周期和表面质量的影响。不同于化学着色,结构色具有持久、环保、可设计等优点,在显示、防伪、装饰等领域有着广泛的应用。

随着信息技术的飞速发展,人们对数据采集、传输和分析等信息处理能力的需求正在快速增长。在当前发展的技术中,集成光学因其在小形化、多功能化和高效率等方面的独特优势而受到广泛的关注。绝缘体上硅结构(silicon-on-insulator, SOI)由具有优异光学性能的单晶硅构成,具有较高的折射率对

比度。此外,在制备 SOI 器件时,基于表面可控微纳结构的光子集成电路设计可以将各种单个器件组装成集成器件,并系统实现复杂的光学功能。然而,目前的制造技术往往限制了这种设计。2021 年,Huang 等^[46]提出了一种无掩模的一步飞秒激光光刻方法,可以在 SOI 器件上高效地制备高质量可控平面光子结构[图 2(a)]。利用这种加工方式可以在 SOI 晶片上灵活地制备出大面积、高均匀性的亚波长光栅。所制备的结构具有明显的结构色和分光特性。通过精确调整脉冲注入,可以对 SOI 表面结构形态实现从光栅到周期性硅线的主动控制。在 SOI 器件上成功地制备了均匀硅光子线,为制备波导提供了一种替代方法。这种在 SOI 器件上制作可控光子结构的有效飞秒激光光刻方法有望进一步促进集成光学的发展。

超快激光辐照会在材料表面产生高精度的微纳结构并使材料的性能得以提升。通过精确设计微纳结构,可以改变材料的特性并产生新的光学性能。2010 年,Dusser 等^[47]通过调整飞秒激光直写的参数(偏振、能量、扫描速度等),在 316L 不锈钢的表面上制备了具有特定颜色的图案[图 2(b)]。

受到蝴蝶翅膀上结构色的启发,当白光照射具有亚波长周期波纹的表面时,可以动态显示彩虹色。这种结构色在信息存储、防伪等领域具有诸多潜在应用。然而,使用传统方法制备多模式动态可变换显示表面仍然存在一定的问题。2021 年,Wu 等^[48]提出了一种基于飞秒激光与变极化处理相结合的新方案[图 2(c)]。该方案通过半波片调节激光器的

偏振制备具有不同颜色的表面。利用 LIPSS 方向独立于激光扫描方向的特性以及像素覆盖四个不同 LIPSS 方向区域的可能性,对图像进行编码,并在表面显示不同信息。白光发光二极管(light emitting diode, LED)照明的 LIPSS 颜色响应显示出样品围绕法线旋转的角度依赖性。在同一个样本上同时制备四种特定周期方向的结构单元,以展示四种不同的彩色图像。通过改变观察角度可以显示不同的颜色,通过旋转样品可以实现多模式显示。这项研究展示了一种将 LIPSS 与颜色结合起来的的有效方法。在同一样品不同方向的单个像素中编码不同的信息,使得通过细分相同区域获得新的光学各向异性结构成为可能。在偏振白光照明下,LIPSS 之间的反射率差异可以进一步丰富单位面积信息致密化的性能。这种新的标记方法可以应用于防伪、动态显示、代码识别、材料着色和信息存储等领域。

从实际应用的角度出发,有必要制备大面积且深度均匀的 LIPSS。LIPSS 的质量在很大程度上取决于激光脉冲的辐照通量和激光束的扫描速度。通过优化关键参数来制备高质量的 LIPSSs 以获得高效的表面光栅,已成为微纳制造中需要解决的主要问题。此外,在材料表面上同一区域利用不同偏振的激光诱导制备结构也具有重要的应用价值。2012 年,Yao 等^[49]利用最佳的能量密度和扫描速度在不锈钢箔上制备了均匀的 LIPSSs[图 2(d)]。当用白光照射并以不同角度观察样品表面时,可以观察到横跨整个可见光谱范围的生动结构色。此外,研究还表明,对金属表面进行选择性装饰,使波纹朝向不

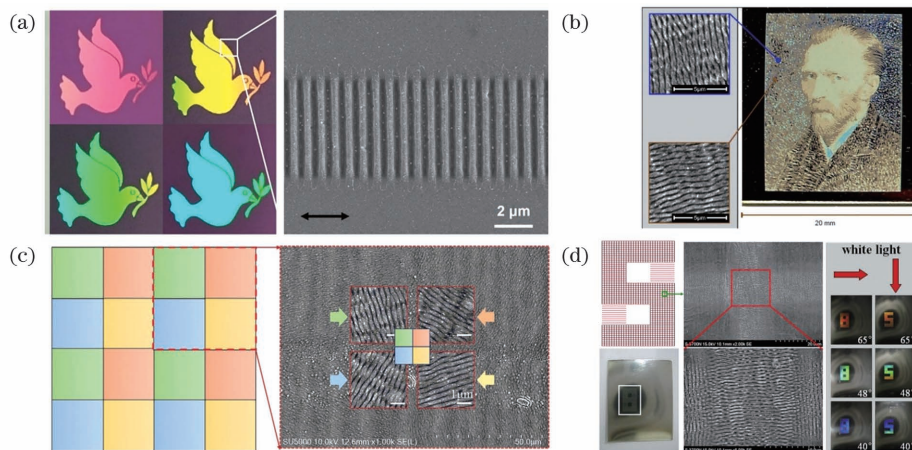


图 2 利用 LIPSS 在不同材料表面制备的微纳结构。(a)SOI 表面光栅和结构色^[46]; (b) 316L 不锈钢表面微纳结构和结构色^[47]; (c)不同方向的 LIPSSs^[48]; (d)具有偏振依赖性的 LIPSSs 和结构色^[49]

Fig. 2 Micronano structures prepared by LIPSS on surfaces of different materials. (a) SOI surface grating and its structural color^[46]; (b) micro-nanostructure prepared on surface of 316L stainless steel and its structural color^[47]; (c) LIPSSs in different directions^[48]; (d) LIPSSs with polarization dependence and its structural color^[49]

同的方向,可以制备对照明方向敏感的模式。最后,科研人员根据 LIPSSs 的偏振依赖性,在同一区域制备了多种 LIPSSs。这种偏振复用技术有望应用于防伪、彩色显示、装饰、加密和光数据存储等领域。

除了制备周期固定的结构色外,科研人员也对可调节的结构色展开了研究。2019 年,Gräf 等^[50]引入了机械响应颜色变化的新概念,利用柔性材料制备光学-机械敏感传感器(图 3)。在该研究中,使用飞秒激光在韧性不锈钢表面(X2CrNiMo17-12-2)上制作了基于 LIPSS 的衍射光栅,并在不同的观察

角度下看到明显的结构色。通过对韧性不锈钢的拉伸,可以看到结构色由黄到红最终消失的一系列变化。结构色消失可能是不锈钢材料强烈的塑性形变导致的。为了更进一步探究结构色随拉伸的变化,科研人员将不锈钢上的周期性结构转写到了聚合物材料上,并对其进行了线性重复拉伸。实验证明,聚合物材料在弹性形变期间,结构色的变化是可逆的。

前期飞秒激光诱导金属表面的周期性表面结构的工作表明,调节激光能量和扫描速度可以实现金属着色,调节激光的偏振可以改变 LIPSS 的方向。

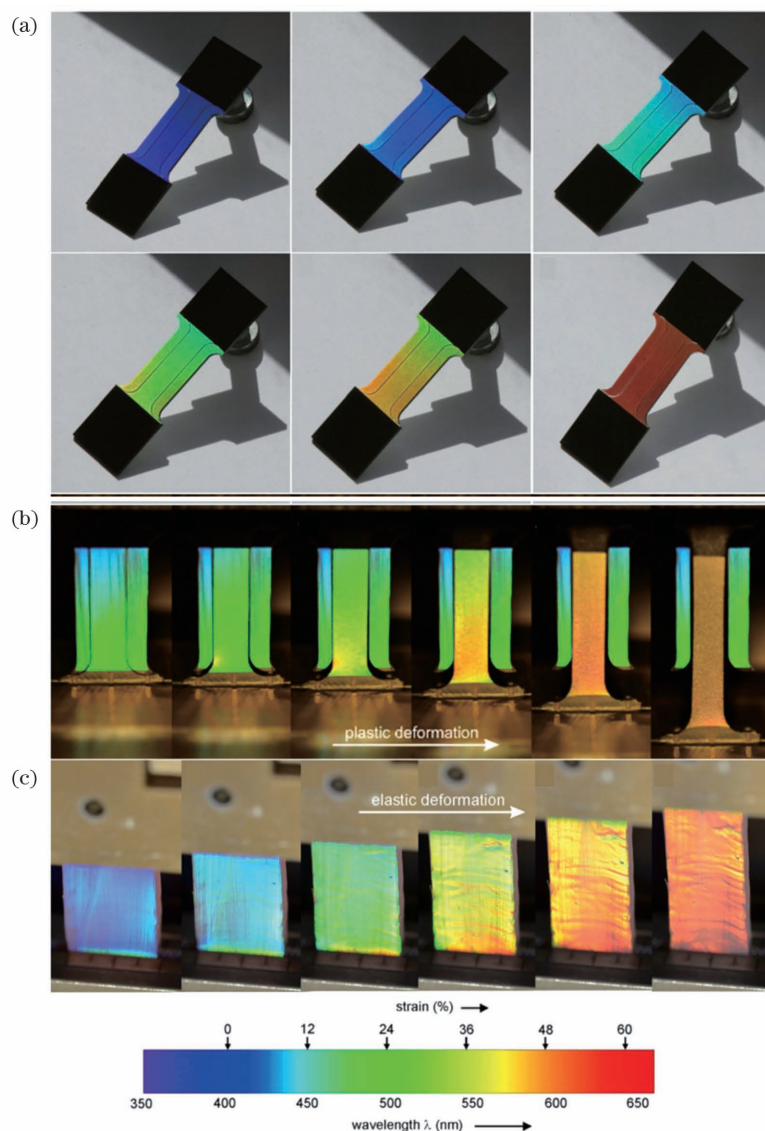


图 3 在不锈钢(X2CrNiMo17-12-2)表面和聚合物表面制备的可调节结构色^[50]。(a)白光照明时在不同的观测角度下不锈钢表面上 LIPSS 产生的结构色;(b)以不同程度拉伸不锈钢时,结构色由绿到黄最终消失;(c)以不同程度拉伸聚合物时结构色的变化

Fig. 3 Adjustable structure colors prepared on stainless steel (X2CrNiMo17-12-2) and polymer surfaces^[50]. (a) Structural colors produced by LIPSS on surface of stainless steel under different observation angles with white light illumination; (b) change of structural color from green to yellow when stainless steel is stretched in different degrees; (c) change of structural color when polymer is stretched in different degrees

除此之外,2015 年,Li 等^[51]发现,LIPSS 的周期也受激光波长和材料的影响。目前大多研究表明,颜色是在约 800 nm 的激光波长下产生的,相应的波纹周期为 480~580 nm(图 4)。然而,关于其他激光波长形成的结构色的研究较少。研究者详细研究

了结构颜色对 400~2200 nm 波段激光的依赖性。研究发现,不同波长的激光产生不同类型的波纹,可以得到完全不同的颜色。该工作表明,通过调控飞秒激光的波长可以调控结构色,进而控制金属的光学性质。

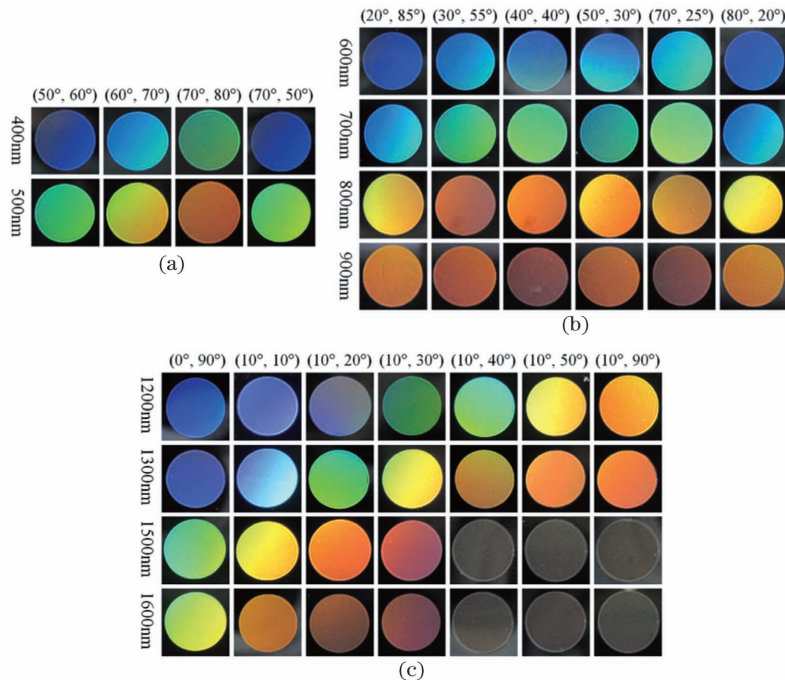


图 4 不同加工波长形成的 LIPSS 在不同观察角度下得到的结构色^[51]

Fig. 4 Structural colors of LIPSS formed at different processing wavelengths and viewing angles^[51]

除此之外,Nakata 等^[52]利用红外和紫外飞秒激光干涉的加工方式在石英玻璃衬底的金薄膜上,制备了金属孔阵列超材料器件。通过单次激发加工和步进扫描,成功地制备了面积为 10 mm×10 mm 的器件。该器件在红外波段的晶格常数为 1930 nm,在紫外波段的晶格常数缩短为 760 nm,并且具有明显的结构色。

3.2 超疏水

“出淤泥而不染,濯清涟而不妖”,古代先贤早已发现荷叶不染纤尘、不着露水的特点,即“荷叶效应”。通过电子显微镜的观察,可以看到荷叶表面覆盖着平均大小约为 10 μm 的小突起。正是这种天然的微纳结构赋予了荷叶超疏水的特性。这种结构有着环保、不易脱落的优点,被广泛应用在抗污、抗菌、防雾等领域^[53-55]。

固体表面浸润性具有四个典型特性,分别为超疏水性、可控水黏附性、各向异性滑动性和各向异性润湿性。这些特性在基础研究和实际应用中引起了国内外学者的广泛兴趣。然而,使用一种简单有效的方法来实现这些特性仍然是一个巨大的挑战。

2014 年,Yong 等^[56]提出了一种利用飞秒激光实现周期性线型聚二甲基硅氧烷(PDMS)功能表面的方法。通过调整相邻微槽的周期,可以制备具有超疏水、水黏附性可控、各向异性滑动和各向异性润湿的表面[图 5(a)]。此外还系统地研究了平行和垂直于微槽方向的液滴的接触角(contact angle, CAs)、滚动角(sliding angle, SAs)与周期的关系,并展示了超疏水聚合物的自清洁效应。这种多功能表面在新型微流控器件、微液滴操作、微液滴定向转移和芯片实验室等方面具有巨大的潜在应用。

在自然界中,即使青蛙的质量是荷叶质量的数倍,但其仍然可以很容易地在荷叶上休息。受荷叶的启发,2014 年,Yong 等^[57]利用飞秒激光直写的加工方式在 PDMS 材料上制备了具有超疏水上表面的超疏水舟(superhydrophobic microboat, SMB)[图 5(b)]。制备时采用连续扫描的方式,相邻激光扫描线的间隔为 5 μm,扫描速度为 5 mm/s。SMB 不仅可以轻松地漂浮在水面上,还可以举起一些重物,表现出出色的承载能力。水面在 SMB 的上表面边缘附近弯曲,SMB 的上边缘低于水位,大大增

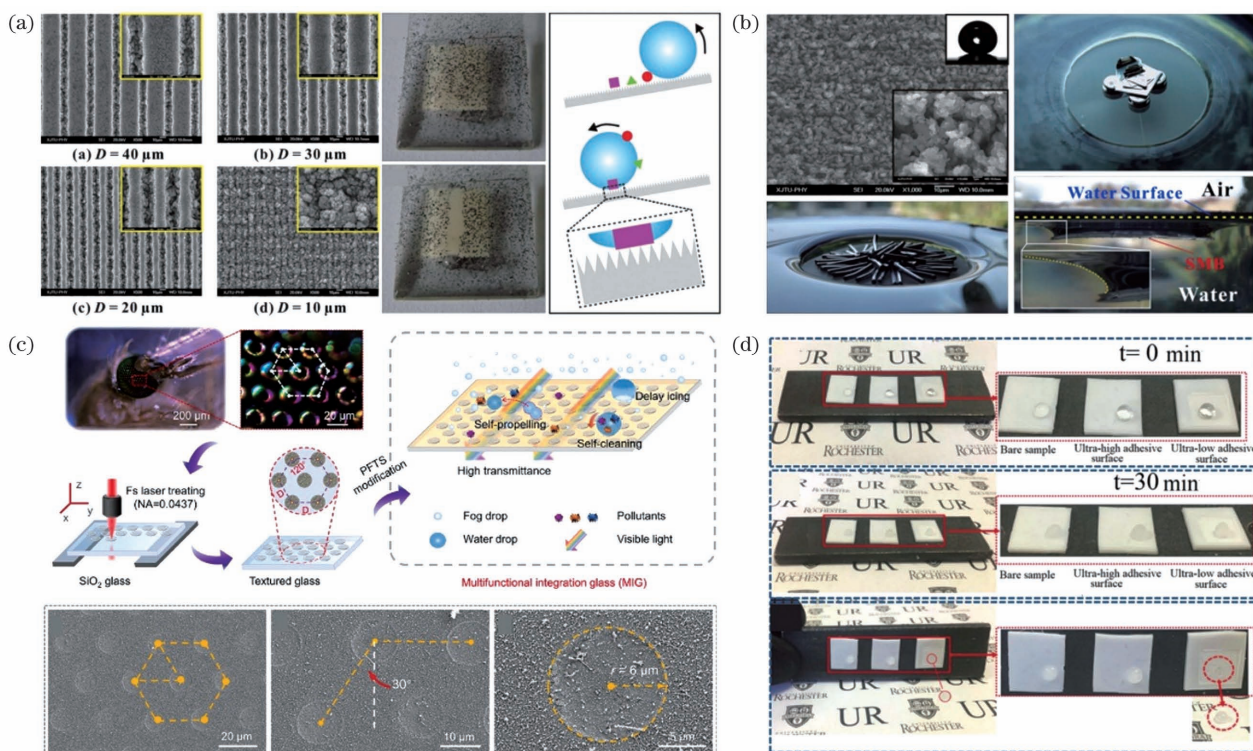


图 5 不同材料表面的超疏水结构。(a)大面积超疏水表面^[56]；(b)仿荷叶超疏水微涂层^[57]；(c)仿生复眼多功能集成玻璃^[58]；(d)聚四氟乙烯上超疏水结构的抗冰性^[59]

Fig. 5 Superhydrophobic structures on different material surfaces. (a) Large-area superhydrophobic surface^[56] ; (b) lotus leaf like superhydrophobic microboat^[57] ; (c) compound eye inspired multifunctional integration glass^[58] ; (d) ice resistance of superhydrophobic structure on PTFE^[59]

强了位移。实验结果和理论分析表明，上表面边缘的超疏水性是 SMB 承载能力大的原因。这种现象又被称为“超疏水边缘效应”。

电子显示器、车辆挡风玻璃和大量建筑窗户对集成了防水、防雾、防冰、防污染等能力的光学透明玻璃具有极大的需求。然而，尽管透明超疏水玻璃已经取得了一些进展，但权衡制造功能玻璃中遇到的光学性能和新功能间的冲突仍然是一项巨大的挑战。2021 年，He 等^[58]受昆虫复眼功能性六边形微结构阵列的启发，开发了一种多功能集成的玻璃 (multifunctional integration glass, MIG)，可以实现对水、雾、冰等污染物的全方位排斥[图 5(c)]。通过飞秒激光直写的加工方式在石英玻璃表面制备了仿生结构，使得 MIG 具有良好的耐久性和透射率 (约为原始玻璃透射率的 98%)。透射率的略微下降，可能是微纳结构的聚焦导致的。此外，该玻璃还具备多种污染物的自清洁能力、在浓雾环境中的稳定防雾性能以及在低温下的出色结冰延迟能力。这项作为智能时代设计多功能玻璃提供了一个新的思路。

目前，利用飞秒激光直写的加工方式制备超疏水表面时大多加工的都是一维微纳结构。2019 年，Chu 等^[59]首次提出了利用飞秒激光贝塞尔光束在聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 上制备附着力可控的超疏水表面的简便方法[图 5(d)]。与以往大多基于高斯光束产生的一维微结构相比，该表面具有高度均匀的二维周期性山沟状结构，结构上还覆盖着大量多孔网状纳米结构。最重要的是，由于贝塞尔光束的能量分布在较长的聚焦范围内更加均匀。因此所制备的二维山沟状结构具有非常高的纵横比，微结构轮廓是一个近乎完美的半球形。实验结果表明，半球形的微结构较金字塔形的微结构具有更好的抗水抗油性。加工后的 PTFE 表面变得超疏水，水的接触角为 166°，油的接触角为 160°。此外，通过调整二维山沟状结构的周期，可以控制表面附着力从超低到超高的变化。研究发现，超低附着力表面具有优异的防雾和防冰性能，而超高附着力表面可用于水和油的收集。这两种表面都具有良好的机械稳定性，并且在较宽的温度范围内保持稳定。这种具有可调附着力的超疏水 PTFE

表面可用于防污和防冰等。

2017 年, Sarbada 等^[60]利用飞秒激光直写的加工方式在铜表面上制备了超疏水结构, 并利用翻模在 PDMS 上转写了铜表面的结构。与此同时, 还介绍了一种快速且廉价的方法来制作具有超疏水内通道壁的微流控器件。这些通道可以利用微流控装置来控制液体的流速。与无纹理通道相比, 超疏水结构使液体的流动更加顺畅, 且所需的外部压力更低。与化学处理表面不同, 利用这种方式所制备的超疏水结构表面与母体聚合物材料一样稳定耐磨, 其性能不会受使用时间的影 响。该工艺还允许创建复杂形状, 通过改变所用表面结构的几何形状, 可以改变疏水的程度, 从而可以精确控制通道内的流体流速。通过在 PDMS 微通道内壁制造疏水结构, 流体流速增加了 186%。

除了传统的金属、聚合物等材料外, 2019 年, Bai 等^[61]积极拓宽适用于制备超疏水表面的材料范围, 选择了具有热响应形状记忆特性的聚合物 (shape memory polymer, SMP) 进行研究 (图 6)。

早期报道的在 SMP 衬底上制备超疏水微纳米结构的方法主要是基于模板复制法。在制备模板的过程中, 通常选择光刻或化学刻蚀的方法, 整体工序繁琐, 缺乏灵活性。作为一种特殊的高分子材料, 并不是所有传统的微加工方法都能在 SMP 表面制备超疏水微纳米结构。开发一种简单有效的方法来实现 SMP 表面的可切换超疏水性仍然是一个重大挑战。基于上述因素, 科研人员利用飞秒激光直写在 SMP 表面诱导分级微柱阵列, 成功制备了能够改变其表面形貌和润湿性的超疏水记忆表面。当合成表面受到外部载荷的挤压, 微柱向一侧倾斜时, 微纳米尺度结构的变形会削弱超疏水性。有趣的是, 由于这种聚合物具有良好的宏观/微观形状记忆效应, 仅通过简单的加热即可恢复原始表面的形态和润湿性。即使经过 10 次压制加热处理, 表面也能恢复原有的超低黏性和超疏水性。除了可恢复性外, SMP 上的激光诱导微观结构还能够承受各种处理和恶劣环境, 例如砂纸磨损、胶带剥落、紫外线照射以及浸泡在不同 pH 溶液中。与此同时, 超疏水性记忆表面被成

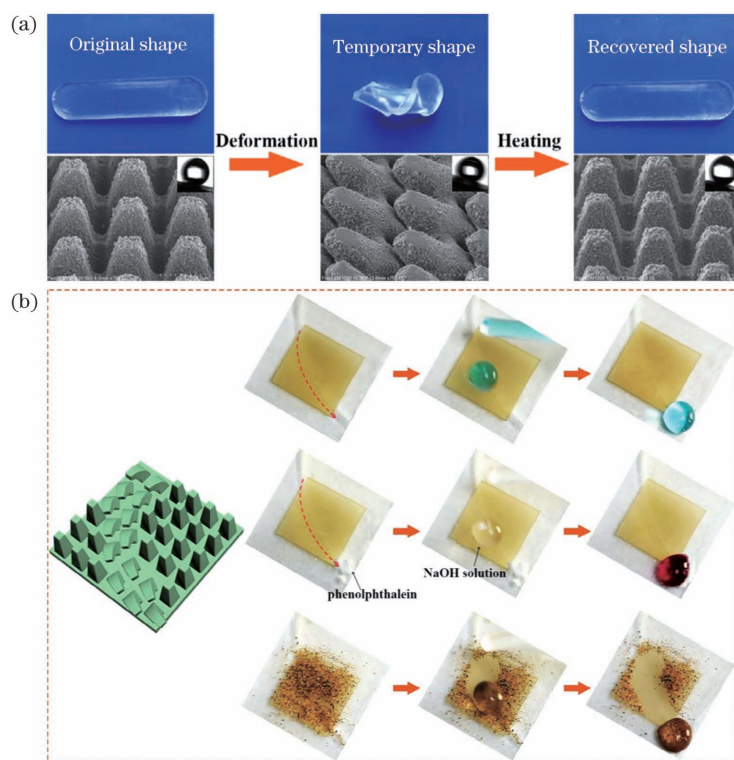


图 6 基于具有热响应形状记忆特性聚合物的超疏水结构^[61]。(a)SMP 薄膜的初始状态、形变状态和复原后的实物图及原始微柱阵列和变形微柱阵列之间可逆形态转换的扫描电镜(SEM)照片;(b)SMP 微柱阵列表面不同轨道液体输送示意图和实物图以及自清洁效果

Fig. 6 Superhydrophobic structures based on polymer with shape memory property of thermal response^[61]. (a) Physical diagrams of SMP film in initial state and deformation state and after restoration, and SEM images of reversible morphological transformation between original and deformed micro-column arrays; (b) schematic and physical diagrams of liquid transportation in different tracks on surface of SMP micro-column array and self-cleaning effect

功地用作液体定向输送的可重写平台。激光诱导的具有超疏水性和记忆特性的分级微柱未来有望应用在可调润湿性、液滴操纵和化学工程等领域。

3.3 减反射

夜行昆虫飞蛾的眼睛在能视物的同时对近红外的光波基本不产生反射^[62],从而躲避鸟类、青蛙等天敌的捕食。针对这一特点,科研工作者对其展开了研究^[63-64]。通过显微观察,人们发现蛾眼、蝉翼、蝴蝶翅膀等表面都分布着微米甚至是纳米结构。生物减反射结构多种多样,其减反射途径大致分为两类。其一是在增加透光率的同时减少菲涅耳反射,多见于飞蛾等昆虫的复眼或翅膀表面的亚波长结构。这些结构的特征尺寸远小于入射波长,又被称为亚波长阵列结构。这种亚波长阵列结构在空气与本体材料之间自上而下引入了连续的折射率变化,增加了材料的透过率,减小了光的反射率。其二是通过表面结构或多级结构使入射光在结构内部多次反射,增加平均光程以实现陷光作用,进而提高光能吸收效率。这种结构多见于蝴蝶翅膀和玫瑰花瓣表面。这些结构与传统的光学镀膜相比,具有以下优点:其一,想要获得宽角度的减反射就要有针对性地设计多层膜,而仿蛾眼减反射结构具有宽角度减反射的特点,解决了多层膜设计的难度。其二,减反射结构与材料的一体化解决了镀膜与材料间由热膨胀失配而造成的膜层脱落的问题,同时也避免了镀膜受风沙、雨水、颗粒等冲击和腐蚀而出现的脱落现象。

蓝宝石具有高硬度、热稳定和化学稳定的特点,并在紫外到中红外波段具有较高的光学透明度,是应用最广泛的光学窗口材料之一。然而,蓝宝石的折射率较大,在空气和蓝宝石界面处有相对较高的反射率,极大地限制了蓝宝石的实际应用。2017年,Li等^[65]利用湿法刻蚀辅助飞秒激光直写的加工方式在蓝宝石表面制备了亚波长减反射结构。该亚波长减反射结构由周期约为 $2\ \mu\text{m}$ 、高度约为 $900\ \text{nm}$ 的倒金字塔和倒锥状阵列组成,在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间具有明显的增透效果。当测试波长为 $4\ \mu\text{m}$ 时,可达到 92.5% 的透射率,且理论模拟结果与实验结果吻合。

硅作为一种重要的半导体材料,在太阳能电池、传感器和光电器件等领域具有广泛的应用。但空气和硅的折射率不匹配,通常在空气和硅片界面处有较高的反射。研究表明,一维光栅可以显著改变半导体的光学特性,并有效抑制反射。为了减少硅片的反射,Vorobyev等^[66]于2011年首次研究了飞秒激光在硅片表面诱导的周期性表面结构在宽光谱范围内的减反射效应(图7)。经飞秒激光照射后,硅片上产生了由更精细的纳米结构叠加形成的独特光栅结构。研究表明,这种结构可显著抑制硅表面的总偏振反射和镜面偏振反射。与未经处理的样品相比,处理后表面的总偏振反射率在可见光下降低了 $1/3.5$ 左右,在紫外线下降低了 $1/7$ 左右。这种加工技术所制备的减反射结构具有无化学污染、耐用度高和尺寸易于控制的优点。

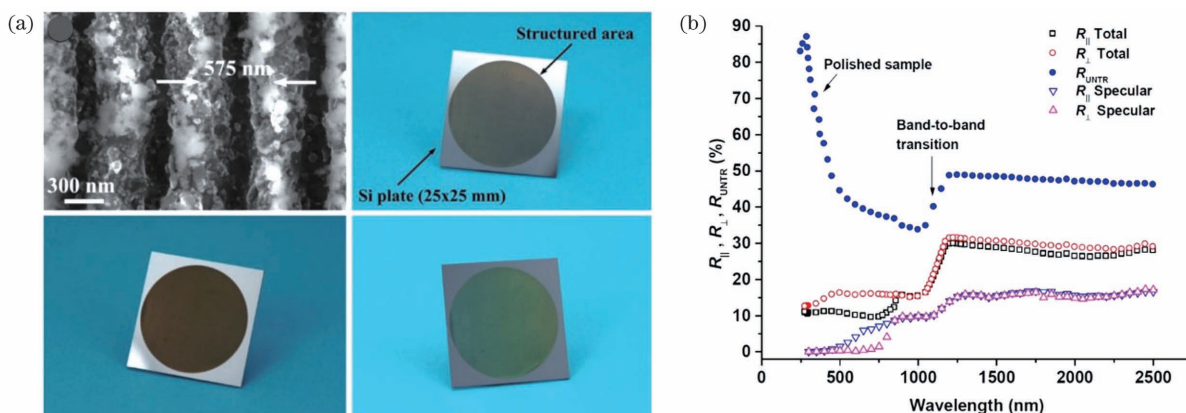


图7 利用飞秒激光在硅表面诱导的减反射结构^[66]。(a)飞秒激光在硅片上诱导的周期性表面结构的SEM图像和在不同视角下观察硅片时呈现出的不同颜色;(b)利用FLIPSSs制备的结构在 6° 入射角下的偏振光总反射和镜面反射的减反射测试结果

Fig. 7 Antireflective structures induced by femtosecond lasers on silicon surface^[66]. (a) SEM image of periodic surface structure induced by femtosecond laser on silicon wafer and different colors when observing silicon wafer at different viewing angles; (b) antireflection test results of total reflection and specular reflection of polarized light at 6° incident angle by structure prepared by FLIPSSs

基于人类在自然界中发现的基本原理,研究者已经开发出一个全新的跨学科领域,旨在设计和制造仿生结构。在该领域中,已有多种制备微纳仿生表面的加工工艺。激光加工是一种无掩模的加工工艺,允许对材料在尺寸和特征形状上进行高精度修饰。然而,由于光学衍射、特征尺寸分辨率通常限制在波长量级,仿生激光加工面临的挑战是突破衍射极限,特别是在纳米尺度上实现对复杂自然表面的模仿和制备。基于以上原因,Papadopoulos 等^[67]受昆虫

翅膀独特的抗反射特性的启发,利用飞秒激光圆偏振脉冲在熔融石英上制备了自组织纳米柱结构(图 8)。激光诱导的纳米结构选择性地在玻璃表面形成纹理,以随机的柱状形态模拟了昆虫翅膀上的结构,具有显著的抗反射特性。当可见光以不同角度入射经激光处理后的玻璃表面时,其反射率都在 1% 以下。对玻璃的两个表面都进行处理可进一步提高材料的抗反射性。借助飞秒激光加工技术,可以很容易地扩大抗反射表面的面积,从而改善光电和电光组件的性能。

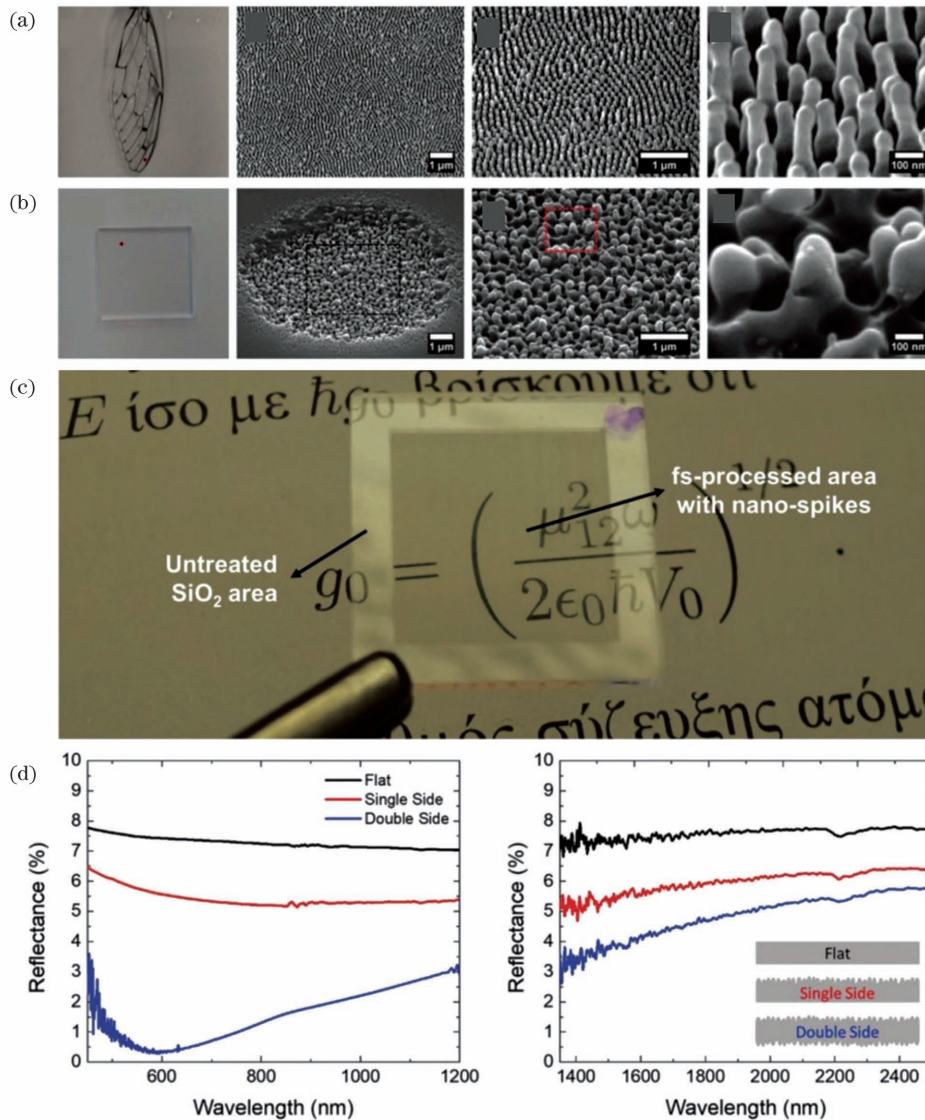


图 8 利用飞秒激光在熔融石英表面诱导的减反射结构^[67]。(a)昆虫翅膀及其表面微结构的光学照片和 SEM 照片;(b)处理后的熔融石英片及其表面微结构的光学照片和 SEM 照片;(c)处理后的减反射熔融石英片的照片;(d)无结构、单面减反射结构和双面减反射结构在可见光波段到中红外光波段的反射率的测试结果

Fig. 8 Antireflection structures induced by femtosecond laser on fused quartz surface^[67]. (a) Optical photo and SEM image of insect wing and its surface microstructure; (b) optical photo and SEM image of treated fused quartz sheet and its surface microstructure; (c) photo of treated antireflection fused quartz sheet; (d) test results of reflectance of unstructured and single-sided antireflection structure and double-sided antireflection structure from light band to mid infrared light band

304 不锈钢被广泛应用于食品工业、建筑和生物医学等领域。在不锈钢表面制备微纳米结构可以为其赋予亲水、抗反射和广谱吸收等特性,从而拓宽其实际应用范围。然而,在某些特殊领域,在制备微结构的过程中不改变不锈钢的原始物理性能显得极其重要。2017 年,Yao 等^[68]利用飞秒激光在单点曝光模式和扫描模式下制备了微纳米结构包覆的不锈钢(图 9)。通过对偏振和能量密度进行调整,获得了两种类型的微结构:蛾眼状结构和纳米颗粒覆盖的激光诱导周期性表面结构。蛾

眼结构的形成可能是由于激光与物质相互作用过程中高能等离子体的喷溅。纳米颗粒覆盖的激光诱导周期性表面结构的形成则可能是由于表面等离子体波与入射光波之间的干涉。在加工过程中,微纳米结构的尺寸随着激光强度的增加而增加。通过控制激光扫描线间的重叠,可以有效降低表面粗糙度。由于微纳米结构的散射和吸收,与原始不锈钢相比,激光辐照表面具有更好的减反射性能。该研究对拓宽不锈钢的应用范围具有重要的意义。

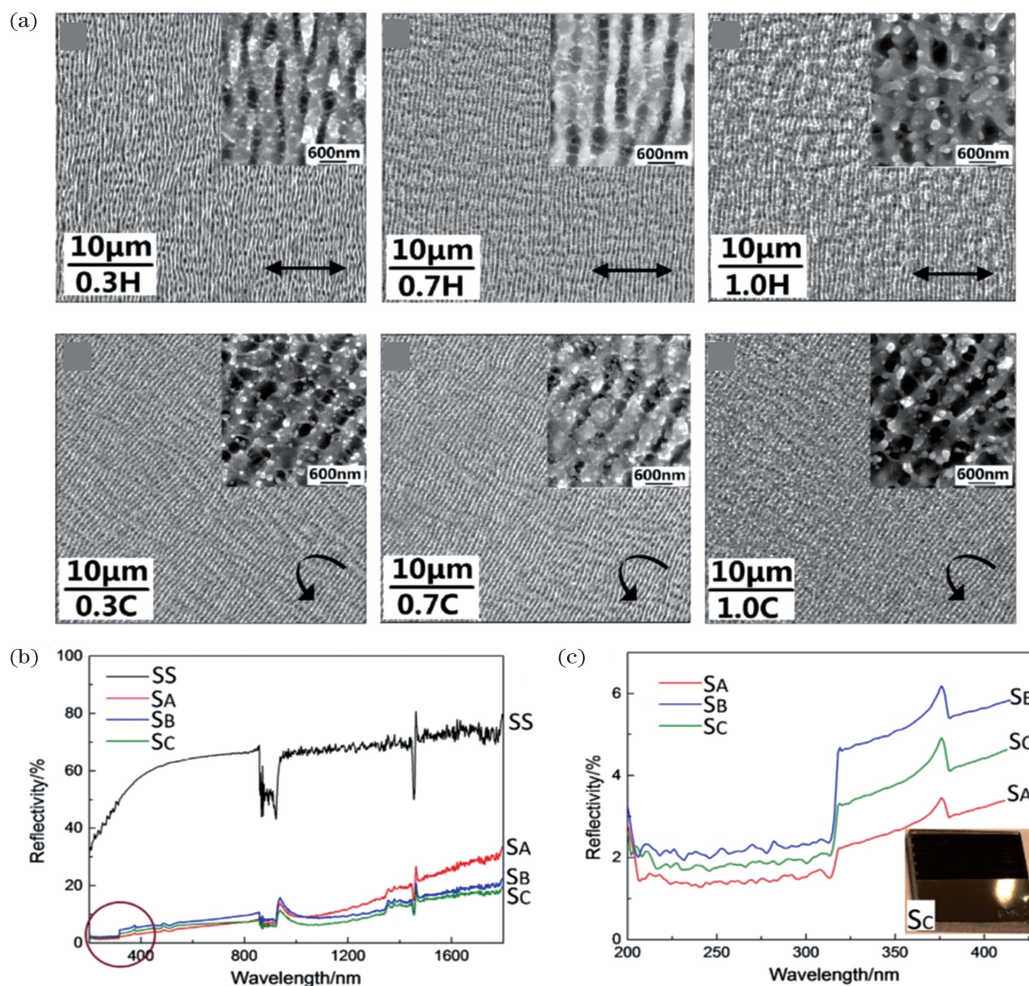


图 9 利用飞秒激光在 304 不锈钢表面诱导的减反射结构^[68]。(a)不同偏振和能量密度下飞秒激光诱导微结构的 SEM 照片;(b)所制备样品的镜面反射特性;(c)所制备样品在图 9(b)圆圈波段上的反射特性

Fig. 9 Antireflection structures induced by femtosecond laser on 304 stainless steel surfaces^[68]. (a) SEM images of femtosecond laser-induced microstructures under different polarization and energy densities; (b) specular reflection characteristics of prepared samples; (c) reflection characteristics of prepared samples in circle band in Fig. 9 (b)

硫化锌(ZnS)作为一种重要的红外透射材料,具有较高的折射率(波长为 9 μm 时折射率为 2.2),在光学窗口中会产生较大的反射损耗。目前已有研究者利用飞秒激光直写加工技术制备中红外波段亚波长减反射结构,但使用飞秒激光单点写入的方法

制备大面积的亚波长微结构相当耗时。如,利用线扫描飞秒激光,制备周期为 2 μm 的 2 cm×2 cm 正方形亚波长微结构几乎需要 50 h。因此,实现微尺度亚波长周期和宏观尺度大面积亚波长微结构的制备是加工中遇到的挑战。2018 年,Zhang 等^[69]针对

传统亚波长微结构制备工艺的不足,提出了利用飞秒激光平行多光束在 ZnS 衬底上高效制备亚波长微结构的实验方法(图 10)。微透镜阵列将平行光转化为多束小光束,在样品表面形成多焦点图案。此外,还研究了物镜与微透镜阵列之间的距离、激光重复频

率、入射激光的偏振度和激光功率对亚波长微结构形貌演化的影响。在 ZnS 表面制备的亚波长微结构可以在红外波段宽光谱范围和大的入射角下实现减反射,同时具有强大的机械强度。这些结果将有助于促进功能表面结构在光学和光电子工业中的广泛应用。

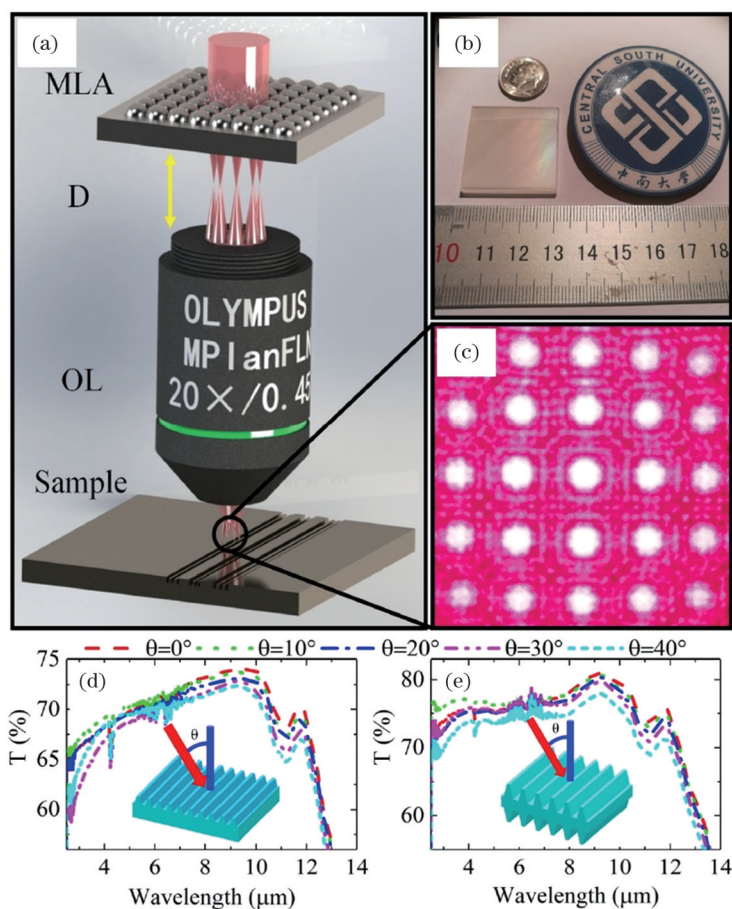


图 10 利用飞秒激光平行多光束在 ZnS 衬底上制备亚波长微结构^[69]。(a)飞秒激光并行加工亚波长微结构的实验装置示意图;(b)所制备样品的实物图;(c)5×5 聚焦衍射图样的光场强度分布图;(d)不同入射角度下单面结构的透射光谱;(e)不同入射角度下双面结构的透射光谱

Fig. 10 Subwavelength microstructures fabricated on ZnS by parallel femtosecond laser beams^[69]. (a) Schematic of experimental setup for femtosecond laser parallel processing of subwavelength microstructures; (b) physical diagram of prepared sample; (c) 5×5 light field intensity distribution of focused diffraction pattern; (d) transmission spectra of single-sided structure at different incident angles; (e) transmission spectra of double-sided structure at different incident angles

二维/三维可控的金属微纳米结构在等离子体、电子学、生物科学和化学等领域具有广泛的应用。人们致力于探索实现各种可控金属微纳米结构的途径。例如,传统的自上而下的微加工方法,包括电子束光刻、聚焦离子束(focused ion beam, FIB)和 X 射线光刻,已被广泛应用于金属微纳米结构制造。但高效、经济地制备这种大面积的微纳米结构仍然是一个巨大的挑战。另一方面,利用自下而上的方法,如通过胶体微球自组装、金属沉积和剥离工艺,

也能够制备二维周期金属微结构。但是,聚合物结构的非导电性限制了其在微电子、平板和纳米光子学等领域的广泛应用。因此,开发一种能够快速制备大面积二维微纳结构金属表面的技术是非常有必要的。2015 年, Li 等^[70]利用乙醇辅助飞秒激光在镍表面制备了三维多孔金属微纳米笼阵列(图 11)。通过一系列的飞秒激光照射,在 5~30 ms 的曝光时间下,研究了其形成机理。此外,还证明了利用不同的单脉冲能量,可以将微纳米笼阵列的尺寸控制在

0.8~2 μm 之间。这种方法具有快速(约 10 min)、简单(一步工艺)、易于大面积(4 cm^2 或以上)制造的特点。所制备的三维笼状微纳米结构能够将材料

的反射率从 80% 降低到 7%。这种简单而快速的大面积三维可控金属微纳米结构的制备方法在光电子、工业、电池和化学催化领域具有广泛的应用。

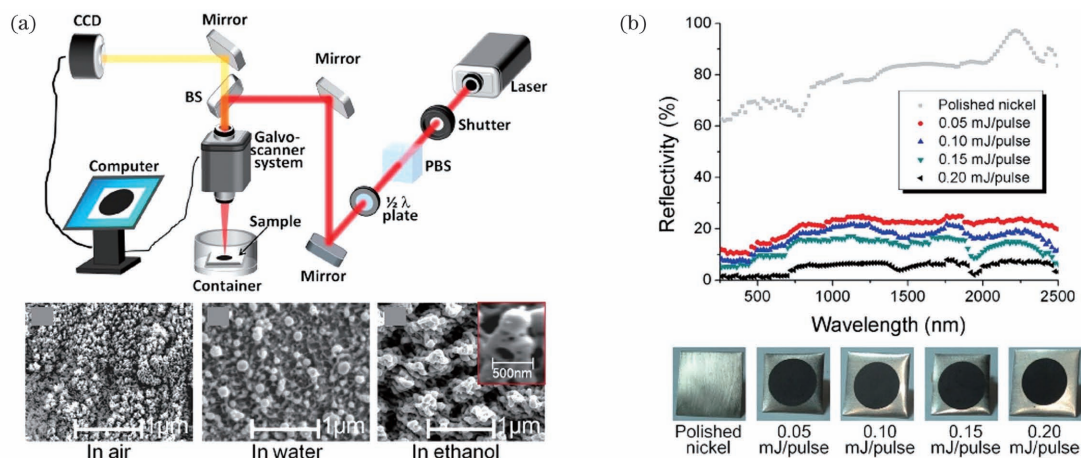


图 11 利用乙醇辅助飞秒激光在镍表面制备的减反射结构^[70]。(a)乙醇辅助飞秒激光辐照下大面积一步组装三维微纳米笼状结构的实验装置示意图以及空气中激光诱导的不规则微结构、蒸馏水中激光诱导的球形微结构和乙醇溶剂中诱导的三维微纳米笼状结构;(b)不同脉冲能量的激光辐照镍表面后所制备的三维微纳米笼状结构的反射率测试和实物照片

Fig. 11 Antireflection structures on nickel surface prepared by ethanol assisted femtosecond laser irradiation^[70]. (a) Schematic of experimental setup for one-step assembly of 3D micro-nano cage structure under ethanol assisted femtosecond laser irradiation, irregular microstructure induced by laser in air, laser induced spherical microstructure in distilled water, and 3D micro-nano cage structure induced in ethanol solvent; (b) reflectivity test and physical diagrams of 3D micro-nano cage structures prepared by laser irradiation of nickel surface with different pulse energies

2020 年, Bhupathi 等^[71] 利用飞秒激光诱导的加工方式在 VO_2 薄膜表面制备了基于可调谐超材料的纳米图案, 并对其在智能窗口领域的应用进行了研究。这种纳米光栅结构在近红外波段表现出增强的透射率。通过对一维 VO_2 纳米光栅结构的数值模拟, 发现纳米光栅结构可以提高 VO_2 表面的透光率。值得一提的是, 透光率也与偏振有关, 较大的光栅高度和较小的光栅周期性都会增强材料的透光率。同时, 当材料处于特性温度时, 横电 (TE) 偏振的光也会增强材料的透射率。

3.4 仿生复眼

与哺乳动物的单眼不同, 节肢类动物的眼睛多为复眼。复眼由大量六边形、呈半球面均匀排布的小眼组成。复眼是一种天然的多孔径光学系统, 具有体积小、重量轻、视场角大的特点^[72-74]。针对复眼的上述优势, 国内外的科研工作者展开了大量的研究, 在不同的材料体系中制备了仿生复眼^[75-76]。

2014 年, Wu 等^[77] 利用飞秒激光双光子聚合的方式制备了 SU-8 基仿生复眼。该仿生复眼半球形底座的直径为 84 μm , 小眼填充因子达 100%, 复眼

的数值孔径为 0.4, 整体结构的粗糙度仅为 2.5 nm。在制备仿生复眼时, 采取高速体素调制激光扫描 (high-speed voxel-modulation laser scanning, HVLS) 的策略, 即先利用大的扫描间隔加工半球形底座, 再利用小的扫描间隔加工球面上密排布的六角微透镜阵列。利用这种加工方法既能够有效地提升加工效率又能够保证光学元件的加工精度。所制备的仿生复眼由多个小眼组成, 每一个小眼都可以接收垂直入射的光信号, 保证了元件的成像能力和大视场角。通过实验和模拟, 证实了复眼在入射角为 30° 和 45° 的情况下成像失真较普通透镜降低了约 2/3。同时, 通过调整半球形底座的曲率半径, 可以有效地调整仿生复眼的视场角, 最大视场角可达 90° 。

2012 年, Liu^[78] 利用飞秒激光直写技术和热机械弯曲工艺制备了基于聚甲基丙烯酸甲酯 [poly (methylmethacrylate), PMMA] 的仿生复眼 (图 12)。首先利用湿法刻蚀辅助飞秒激光直写在石英玻璃上制备负微透镜阵列并将其作为硬质模板, 接下来通过压印转写得到 PMMA 微透镜阵列。然后再利用加热到 95°C 的玻璃球对平面的 PMMA

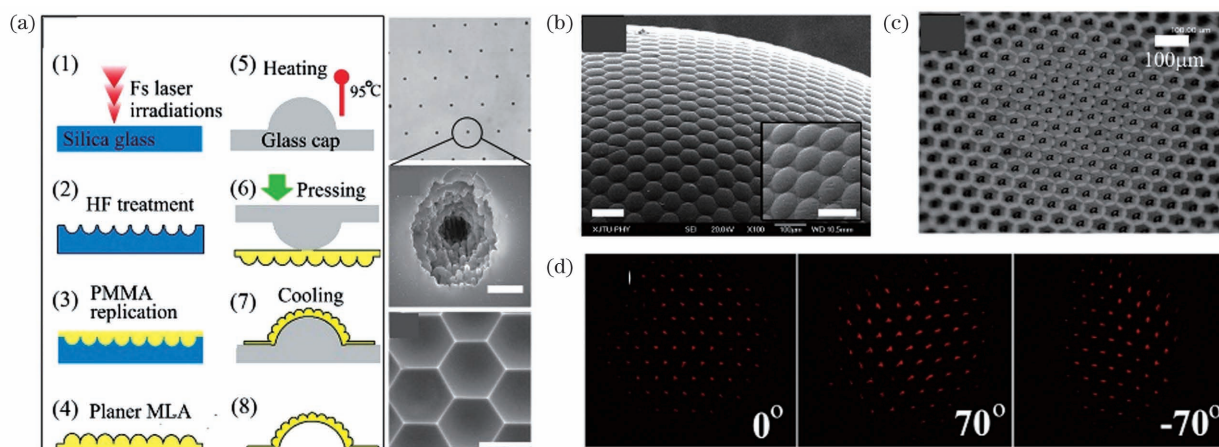


图 12 利用飞秒激光直写技术和热机械弯曲工艺制备了基于 PMMA 的仿生复眼^[78]。(a)PMMA 基仿生复眼制备的流程
图;(b)PMMA 基仿生复眼形貌的 SEM 图;(c)PMMA 基仿生复眼成像的光学显微镜图;(d)PMMA 基仿生复眼的
视场角

Fig. 12 Fabrication of bioinspired compound eye based on PMMA by femtosecond laser direct writing and thermo-
mechanical bending^[78]. (a) Flow chart of preparation of PMMA-based bioinspired compound eye; (b) SEM image
of morphology of PMMA-based bioinspired compound eye; (c) optical microscope diagram of imaging of PMMA-
based bioinspired compound eye; (d) field angle of PMMA-based bioinspired compound eye

微透镜阵列进行热机械加工,最后得到仿生复眼结构。该仿生复眼的底面直径约为 3.5 mm,圆顶高度约为 1.6 mm,表面均匀分布着约 7600 个六边形微透镜,理论视场角可达 140°。这种加工方式具有低成本、易操作、可重复性好的优势,有望应用于制备连续曲面微纳结构。

2016 年, Bian 等^[79]通过湿法刻蚀辅助飞秒激光直写和转写的方式制备了 PDMS 基仿生复眼(图 13)。首先将曲面玻璃基底放置在样品台上,然后保证入射激光垂直样品台加工微点阵列。再将曲面玻璃基底放置在体积分数为 10% 的 HF 溶液中刻蚀 100 min,即可得到微透镜阵列。这种加工方法的优点在于仅利用普通的三维位移平台,而无需保证聚焦激光束垂直于样品表面就可以在曲面玻璃基底上制备均匀、全方位对准的负微透镜阵列。为了找出样品表面的有效入射角与所制备的微透镜形变之间的关系,研究者将飞秒激光束直接聚焦到有不同倾斜角度的平面玻璃片上。通过改变玻璃片的倾斜角度,研究激光入射到曲面上的有效入射角,并研究该条件下激光烧蚀坑的形态变化,即研究了单个微透镜和微透镜个体之间的尺寸偏差。通过研究发现,当倾角小于 40°时,利用这种方式所制备的单个微透镜的偏差在 0.5% 以下,透镜间的偏差小于 2%。通过这种方式,研究者确定了曲面基底的曲率半径。最后利用凹面玻璃基底上的负微透镜阵列作为硬质模板,转写制备了聚合物仿生复眼。该复眼

的主眼透镜直径为 5 mm,表面均匀分布着 3000 个直径为 95 μm 小眼透镜。与传统工艺相比,该方法直接在弯曲模具上制作的负微透镜无畸变,所制备的复眼具有清晰的成像能力。这项工作无需复杂的对准和运动控制过程,为在任何弯曲基底上制造微透镜提供了一条简便而有效的途径。未来可以在激光直写的过程中引入商用自动对焦装置以进一步提高加工的精度和效率。

仿生复眼的传统制备方法有光刻胶热回流、液滴喷墨、灰度光刻和多光束干涉等。然而,这些方法仅适用于软材料,这限制了仿生复眼在极端环境中的使用。为了克服这一缺陷,科研工作者提出了一种飞秒激光辅助局部湿法刻蚀的无掩模方法,并利用该方法在石英玻璃上制造了微光学器件。微透镜阵列的大小和排列可以通过控制刻蚀时间和激光曝光条件来进行轻松调整。然而,大多数的仿生复眼制备方法都是基于激光逐点扫描,这限制了加工的灵活性和效率。2018 年, Cao 等^[80]将飞秒激光脉冲平行辐照与湿法刻蚀相结合,提出了利用飞秒激光并行加工辅助刻蚀在二氧化硅表面制备三维凹面微透镜阵列。利用空间光调制器对激光束的振幅和相位进行调制,将激光束分为所需的小束模式。入射光束经过空间光调制器后形成多个焦点,每一个焦点的位置和能量可单独调节。这种并行加工的方式可以明显提高激光加工效率。实验中所设计的点阵列是通过分裂飞秒激光脉冲烧蚀获得的。仅利用空

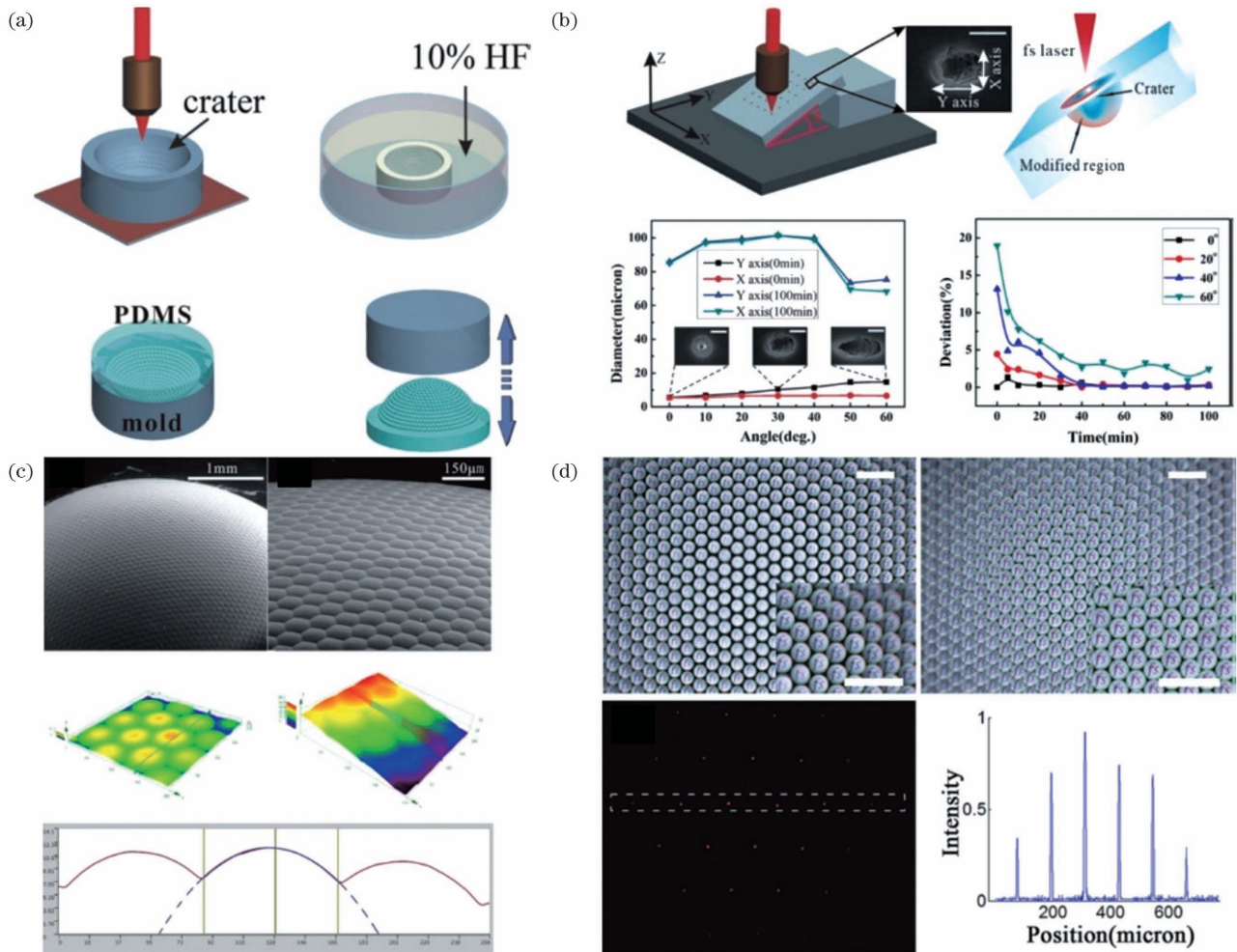


图 13 利用湿法刻蚀辅助飞秒激光直写和转写的方式制备的 PDMS 基仿生复眼^[79]。(a) PDMS 基仿生复眼制备的流程示意图；(b) 飞秒激光在倾斜玻璃片上直接写入微点阵列的示意图和微透镜形变的分析结果；(c) PDMS 基仿生复眼的形貌测试结果；(d) PDMS 基仿生复眼的光学测试结果

Fig. 13 PDMS based bioinspired compound eye prepared by wet etching assisted femtosecond laser direct writing and lithography^[79]. (a) Flow chart of preparation of PDMS-based bioinspired compound eye; (b) schematic of femtosecond laser direct writing micro-dot array on inclined glass sheet and analysis results of micro-lens deformation; (c) test results of morphology of PDMS-based bioinspired compound eye; (d) optical test results of PDMS-based bioinspired compound eye

间光调制器就可以产生具有设计空间分布的二维飞秒激光光斑阵列。只使用单脉冲曝光就可以实现整个阵列的并行制备。刻蚀后,曝光/烧蚀的点阵列演变为微凹透镜阵列,其中每个单位透镜的尺寸都可以通过单独控制相应的激光曝光剂量来进行控制。因此,通过一次脉冲激发辐照和随后的湿法刻蚀,就可以获得包括三维排列在内的复杂微凹透镜阵列。实验中,科研人员在半径约为 $120 \mu\text{m}$ 的曲面上制备了密排六边形排列的三维凹面微透镜阵列,每个单元透镜具有可设计的空间分布。通过显微镜观察发现,该微透镜阵列在多个平面上显示出独特的成像特性。该方法提供了一种并行、高效的方法来制作复杂的三维密排复合微光学阵列,有望应用于光

流体学、光通信和集成光学等领域。

玻璃仿生复眼具有较高的热稳定性和机械稳定性,在大视场成像和快速检测方面具有巨大的应用潜力。然而,快速制造大面积、高集成度、均匀且设计良好的三维玻璃复眼仍然是一个巨大的挑战。2019年,Liu等^[81]提出了利用干刻蚀辅助飞秒激光直写技术在弯曲蓝宝石衬底上制备厘米级的凹面复眼(图14)。与直接激光烧蚀相比,该技术的加工效率提高了两个数量级。蓝宝石凹面复眼具有较高的硬度和热稳定性,可作为硬铸模板用于K9玻璃上凸面复眼的复制。得到的厘米级全玻璃复眼由一个球形透镜(直径为1 cm,高度为2.3 mm)和超过190000个紧密排列的小眼组成(直径约为 $20 \mu\text{m}$,

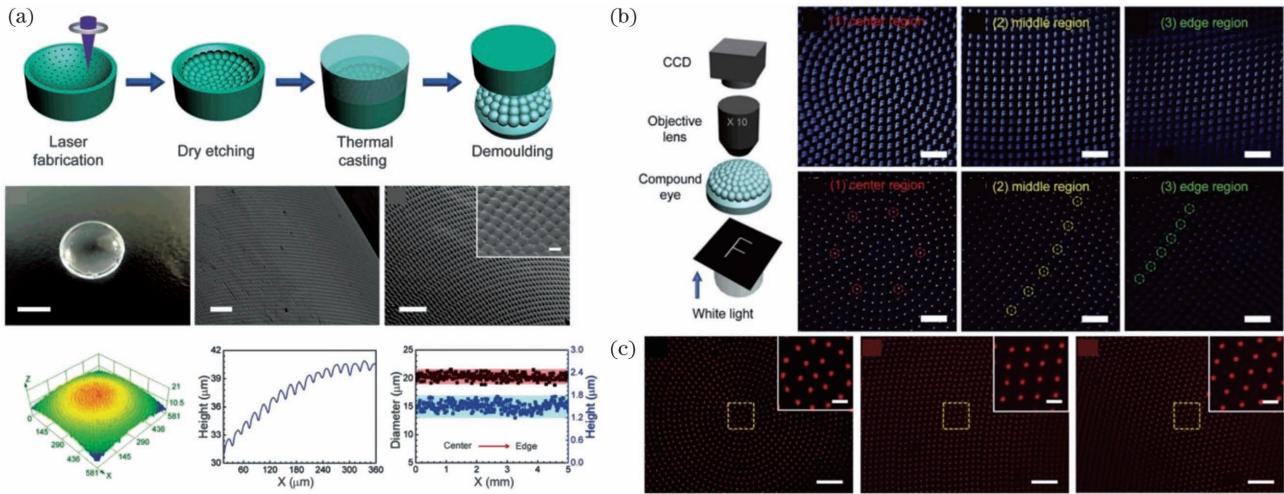


图 14 利用干刻蚀辅助飞秒激光直写技术和超硬材料高温铸造复制技术制备的仿生复眼^[81]。(a)玻璃基仿生复眼的制备流程图和仿生复眼的形貌图;(b)玻璃基仿生复眼的成像和聚焦图;(c)玻璃基仿生复眼的视场角

Fig. 14 Bioinspired compound eye fabricated by dry etching assisted femtosecond laser direct writing and high-temperature casting of superhard materials^[81]. (a) Flow chart of preparation of glass-based bioinspired compound eye and morphology of bioinspired compound eye; (b) imaging and focusing diagrams of glass-based bioinspired compound eye; (c) field angle of glass-based bioinspired compound eye

高度为 $1.5 \mu\text{m}$ 。该复眼的视场角达 90° ，具有良好的成像和聚焦效果。该工作中的干刻蚀辅助飞秒激光直写技术和超硬材料高温铸造复制技术为在硬质材料上制备三维微纳米结构提供了新思路。

人们已经利用飞秒激光直写的加工方式在多种

材料体系中制备了多种具有良好光学性能的仿生复眼。为了进一步拓宽仿生复眼的实际应用范围，Cao 等^[82]利用湿法刻蚀辅助飞秒激光直写加工技术和压印转写技术制备了可变焦成像的仿生复眼(图 15)。在该工作中，科研人员将人眼晶状体变焦

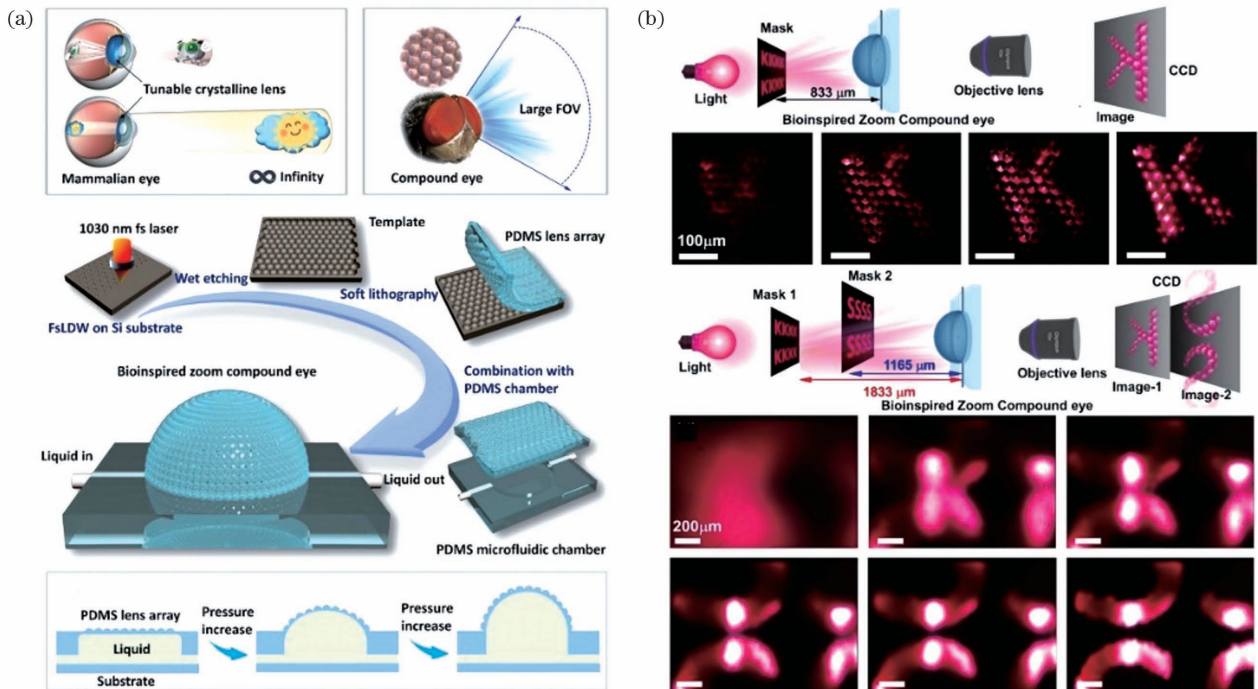


图 15 利用湿法刻蚀辅助飞秒激光直写加工技术和压印转写技术制备的可变焦成像的仿生复眼^[82]。(a)仿生复眼的设计灵感、制备流程和变焦成像原理示意图;(b)仿生复眼变焦成像的测试图

Fig. 15 Zoom imaging bioinspired compound eye fabricated by wet etching assisted femtosecond laser direct writing and lithography^[82]. (a) Principle diagrams of design inspiration, preparation process, and zoom imaging of bioinspired compound eye; (b) test diagrams of zoom imaging of bioinspired compound eye

成像的调节机制与昆虫复眼大视场角的生物特性进行融合,在保证仿生复眼视场角的前提下实现了对不同距离处物体的清晰观测。在实验中,首先利用湿法刻蚀辅助飞秒激光直写的加工方式在硅片上制备了硬质微透镜阵列模板,接下来通过压印转写得到了PDMS基柔性微透镜阵列,最后将柔性微透镜阵列与微流控通道键合,得到了可变焦成像的仿生复眼。通过液体压力控制仿生复眼的曲率半径,实现了复眼主透镜焦距的调节,进而实现了对1165 μm 和 1833 μm 处物体的变焦成像。

4 其他仿生微纳结构的应用

受文章篇幅限制,无法对业界其他优秀的飞秒激光制备仿生功能微纳结构及其应用进行详细介绍。飞秒激光直写技术对荷叶、猪笼草、稻叶、蝴蝶的翅膀、壁虎指纹等表面微纳结构(微孔、微柱、周期性结构、纳米条纹、自组装结构等)的模仿还可以实现自清洁、防冰、油水分离、气泡操纵、结构色、雾收集、水下气泡收集、液滴运输、防振、黏附等功能。

5 结束语

综述了飞秒激光直写加工技术制备仿生功能微纳结构在结构色、超疏水、光学性能调控等方面的应用。生物表面的微纳结构为科研工作者提供了无限的灵感,出现了大量优秀的超快激光制备仿生功能表面的工作。但是目前仍面临一些问题,比如如何快速高效地实现复杂自然表面的模拟及如何精确复刻跨尺度微纳米结构。毫无疑问,这些问题的解决将进一步提升飞秒激光制备仿生功能微纳结构的竞争力。相信随着飞秒激光微纳制造能力的提升以及大自然带给我们的新灵感,未来仿生多功能表面将在生物、医疗、环保等领域创造更多的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Vorobyev A Y, Guo C L. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(3): 385-407.
- [2] Zhao Y J, Xie Z Y, Gu H C, et al. Bio-inspired variable structural color materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3297-3317.
- [3] Yan Y Y, Gao N, Barthlott W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 169(2): 80-105.
- [4] Zhang Y Y, Jiao Y L, Li C Z, et al. Bioinspired micro/nanostructured surfaces prepared by femtosecond laser direct writing for multi-functional applications [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(3): 032002.
- [5] Tadepalli S, Slocik J M, Gupta M K, et al. Bio-optics and bio-inspired optical materials [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(20): 12705-12763.
- [6] Liu X G, Coxon P R, Peters M, et al. Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications [J]. *Energy and Environmental Science*, 2014, 7(10): 3223-3263.
- [7] 张良, 戴博, 张大伟. 人工复眼的研究进展 [J]. *光学仪器*, 2021, 43(4): 86-94.
Zhang L, Dai B, Zhang D W. Research progress of artificial compound eye [J]. *Optical Instruments*, 2021, 43(4): 86-94.
- [8] Yang Q, Li M J, Bian H, et al. Bioinspired artificial compound eyes: characteristic, fabrication, and application [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(10): 2100091.
- [9] Alameda M, Osorio M R, Hernández J J, et al. Multilevel hierarchical topographies by combined photolithography and nanoimprinting processes to create surfaces with controlled wetting [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(8): 4727-4733.
- [10] Wang W J, Li J, Li R H, et al. Fabrication of hierarchical micro/nano compound eyes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34507-34516.
- [11] Wang D F, Chen D D, Chen Z Y. Recent progress in 3D printing of bioinspired structures [J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 286.
- [12] Velasco-Hogan A, Xu J, Meyers M A. Additive manufacturing as a method to design and optimize bioinspired structures [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(52): e1800940.
- [13] Zhang Y C, Qu S X, Cheng X, et al. Fabrication and characterization of gecko-inspired dry adhesion, superhydrophobicity and wet self-cleaning surfaces [J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2016, 13(1): 132-142.
- [14] Park B D, Leem J W, Yu J S. Bioinspired Si subwavelength gratings by closely-packed silica nanospheres as etch masks for efficient antireflective surface [J]. *Applied Physics B*, 2011, 105(2): 335-342.
- [15] Chen Z P, Lin Y Y, Lee W, et al. Additive manufacturing of honeybee-inspired microneedle for easy skin insertion and difficult removal [J]. *ACS*

- Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (35): 29338-29346.
- [16] Yu Y R, Shang L R, Gao W, et al. Microfluidic lithography of bioinspired helical micromotors [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(40): 12127-12131.
- [17] Liu R, Chi Z D, Cao L, et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic and anti-icing Ti_6Al_4V alloy surfaces by direct laser interference lithography and hydrothermal treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 534: 147576.
- [18] Shen H J, Wang Y D, Cao L, et al. Fabrication of periodical micro-stripe structure of polyimide by laser interference induced forward transfer technique [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148466.
- [19] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. *Essentials of Lasers*, 1969, 187: 493-494.
- [20] Du D, Liu X, Korn G, et al. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 64(23): 3071-3073.
- [21] von der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109/110: 1-10.
- [22] Kash J A, Tsang J C, Hvam J M. Sub-picosecond time-resolved Raman spectroscopy of LO phonons in GaAs [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54(19): 2151-2154.
- [23] Tsen K T, Kiang J G, Ferry D K, et al. Subpicosecond time-resolved Raman studies of LO phonons in GaN: dependence on photoexcited carrier density [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(11): 112111.
- [24] Cheng J, Liu C S, Shang S, et al. A review of ultrafast laser materials micromachining [J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 46: 88-102.
- [25] Chichkov B N, Momma C, Nolte S, et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids [J]. *Applied Physics A*, 1996, 63 (2): 109-115.
- [26] Yamada K, Watanabe W, Li Y D, et al. Multilevel phase-type diffractive lenses in silica glass induced by filamentation of femtosecond laser pulses [J]. *Optics Letters*, 2004, 29(16): 1846-1848.
- [27] Sugioka K, Xu J, Wu D, et al. Femtosecond laser 3D micromachining: a powerful tool for the fabrication of microfluidic, optofluidic, and electrofluidic devices based on glass [J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(18): 3447-3458.
- [28] Žukauskas A, Malinauskas M, Kadys A, et al. Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization [J]. *Optics Express*, 2013, 21(6): 6901-6909.
- [29] Tian Z N, Hua J G, Hao J, et al. Micro-buried spiral zone plate in a lithium niobate crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(4): 041102.
- [30] Hu Z Y, Tian Z N, Hua J G, et al. Axially controllable multiple orbital angular momentum beam generator [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117 (2): 021101.
- [31] 胡昕宇, 马卓晨, 韩冰, 等. 飞秒激光制备蛋白质智能软体执行器 [J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402001.
- Hu X Y, Ma Z C, Han B, et al. Femtosecond laser fabrication of protein-based smart soft actuators [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402001.
- [32] Sun Y L, Dong W F, Niu L G, et al. Protein-based soft micro-optics fabricated by femtosecond laser direct writing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(1): e129.
- [33] Zhang Y L, Tian Y, Wang H, et al. Dual-3D femtosecond laser nanofabrication enables dynamic actuation [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4041-4048.
- [34] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412 (6848): 697-698.
- [35] Sugioka K, Cheng Y. Femtosecond laser processing for optofluidic fabrication [J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(19): 3576-3589.
- [36] 周兴汶, 廖嘉宁, 姚煜, 等. 铜微纳结构的激光直写及其应用研究进展 [J]. *中国激光*, 2021, 48(8): 0802012.
- Zhou X W, Liao J N, Yao Y, et al. Direct laser writing of micro/nano copper structures and their applications [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48 (8): 0802012.
- [37] 矫知真, 李纪超, 陈招弟, 等. 激光加工减反射表面研究进展 [J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202011.
- Jiao Z Z, Li J C, Chen Z D, et al. Research progress on laser processing of antireflection surfaces [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202011.
- [38] Shimotsuma Y, Hirao K, Kazansky P G, et al. Three-dimensional micro- and nano-fabrication in transparent materials by femtosecond laser [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(7A): 4735-4748.
- [39] Matushiro Y, Juodkakis S, Hatanaka K, et al. Regenerated volume gratings in PMMA after femtosecond laser writing [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(8): 1632-1635.
- [40] 张径舟, 陈烽, 雍佳乐, 等. 飞秒激光诱导仿生超疏水材料表面的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*,

- 2018, 55(11): 110001.
- Zhang J Z, Chen F, Yong J L, et al. Research progress on bioinspired superhydrophobic surface induced by femtosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(11): 110001.
- [41] Yong J L, Yang Q, Guo C L, et al. A review of femtosecond laser-structured superhydrophobic or underwater superoleophobic porous surfaces/materials for efficient oil/water separation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(22): 12470-12495.
- [42] Liu M N, Li M T, Xu S, et al. Bioinspired superhydrophobic surfaces via laser-structuring [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 835.
- [43] Chen G J, Hong W. Mechanochromism of structural: colored materials [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(19): 2000984.
- [44] Wang Y, Shang L R, Chen G P, et al. Bioinspired structural color patch with anisotropic surface adhesion [J]. *Science Advances*, 2020, 6(4): eaax8258.
- [45] Stratakis E, Bonse J, Heitz J, et al. Laser engineering of biomimetic surfaces [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 141: 100562.
- [46] Huang J, Jiang L, Li X W, et al. Controllable photonic structures on silicon-on-insulator devices fabricated using femtosecond laser lithography [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(36): 43622-43631.
- [47] 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.
- [48] Wu P C, Cao X W, Zhao L, et al. Dynamic structural color display based on femtosecond laser variable polarization processing [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(16): 2100460.
- [49] 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(19): 7625-7632.
- [50] Gräf S, Kunz C, Undisz A, et al. Mechano-responsive colour change of laser-induced periodic surface structures [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 645-651.
- [51] Li G Q, Li J W, Hu Y L, et al. Femtosecond laser color marking stainless steel surface with different wavelengths[J]. *Applied Physics A*, 2015, 118(4): 1189-1196.
- [52] Nakata Y, Matsuba Y, Miyanaga N, et al. Fabrication of metallic hole array metamaterials with 760 nm and 1930 nm lattice constant by interfering femtosecond laser processing [J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2015, 17: 10-14.
- [53] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Superoleophobic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(14): 4168-4217.
- [54] Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2213-2217.
- [55] Zhang W L, Wang D H, Sun Z N, et al. Robust superhydrophobicity: mechanisms and strategies [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(6): 4031-4061.
- [56] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. A simple way to achieve superhydrophobicity, controllable water adhesion, anisotropic sliding, and anisotropic wetting based on femtosecond-laser-induced line-patterned surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5499-5507.
- [57] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. A bioinspired planar superhydrophobic microboat [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2014, 24(3): 035006.
- [58] He X Y, Li G Q, Zhang Y B, et al. Bioinspired functional glass integrated with multiplex repellency ability from laser-patterned hexagonal texturing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129113.
- [59] Chu D K, Singh S C, Yong J L, et al. Superamphiphobic surfaces with controllable adhesion fabricated by femtosecond laser Bessel beam on PTFE [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(14): 1900550.
- [60] Sarbada S, Shin Y C. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 465-475.
- [61] Bai X, Yang Q, Fang Y, et al. Superhydrophobicity-memory surfaces prepared by a femtosecond laser [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123143.
- [62] Clapham P B, Hutley M C. Reduction of lens reflexion by the "moth eye" principle [J]. *Nature*, 1973, 244(5414): 281-282.
- [63] Rahman A, Ashraf A, Xin H L, et al. Sub-50-nm self-assembled nanotextures for enhanced broadband antireflection in silicon solar cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5963.
- [64] Ibn-Elhaj M, Schadt M. Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies [J]. *Nature*, 2001, 410(6830): 796-799.

- [65] Li Q K, Cao J J, Yu Y H, et al. Fabrication of an anti-reflective microstructure on sapphire by femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(3): 543-546.
- [66] Vorobyev A Y, Guo C L. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon [J]. *Optics Express*, 2011, 19 (s5): A1031-A1036.
- [67] Papadopoulos A, Skoulas E, Mimidis A, et al. Biomimetic omnidirectional antireflective glass via direct ultrafast laser nanostructuring [J]. *Advanced Materials*, 2019: 1901123.
- [68] Yao C Z, Ye Y Y, Jia B S, et al. Polarization and fluence effects in femtosecond laser induced micro/nano structures on stainless steel with antireflection property[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 1118-1124.
- [69] Zhang F, Duan J A, Zhou X F, et al. Broadband and wide-angle antireflective subwavelength microstructures on zinc sulfide fabricated by femtosecond laser parallel multi-beam [J]. *Optics Express*, 2018, 26(26): 34016-34030.
- [70] Li G Q, Li J W, Zhang C C, et al. Large-area one-step assembly of three-dimensional porous metal micro/nanocages by ethanol-assisted femtosecond laser irradiation for enhanced antireflection and hydrophobicity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 383-390.
- [71] Bhupathi S, Wang S C, Abutoama M, et al. Femtosecond laser-induced vanadium oxide metamaterial nanostructures and the study of optical response by experiments and numerical simulations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (37): 41905-41918.
- [72] Zhai Y Q, Han Q Q, Niu J Q, et al. Microfabrication of bioinspired curved artificial compound eyes: a review [J]. *Microsystem Technologies*, 2021, 27(9): 3241-3262.
- [73] Land M F. Compound eyes: old and new optical mechanisms [J]. *Nature*, 1980, 287 (5784): 681-686.
- [74] Jacob F. Evolution and tinkering [J]. *Science*, 1977, 196(4295): 1161-1166.
- [75] Lee L P, Szema R. Inspirations from biological optics for advanced photonic systems [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1148-1150.
- [76] Jeong K H, Kim J, Lee L P. Biologically inspired artificial compound eyes [J]. *Science*, 2006, 312 (5773): 557-561.
- [77] Wu D, Wang J N, Niu L G, et al. Bioinspired fabrication of high-quality 3D artificial compound eyes by voxel-modulation femtosecond laser writing for distortion-free wide-field-of-view imaging [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(8): 751-758.
- [78] Liu H W, Chen F, Yang Q, et al. Fabrication of bioinspired omnidirectional and gapless microlens array for wide field-of-view detections [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(13): 133701.
- [79] Bian H, Wei Y, Yang Q, et al. Direct fabrication of compound-eye microlens array on curved surfaces by a facile femtosecond laser enhanced wet etching process [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109 (22): 221109.
- [80] Cao X W, Chen Q D, Zhang L, et al. Single-pulse writing of a concave microlens array [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(4): 831-834.
- [81] Liu X Q, Yang S N, Yu L, et al. Rapid engraving of artificial compound eyes from curved sapphire substrate [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(18): 1900037.
- [82] Cao J J, Hou Z S, Tian Z N, et al. Bioinspired zoom compound eyes enable variable-focus imaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10107-10117.

Fabrication of Bioinspired Functional Micro-Nano Structures by Femtosecond Laser and Their Applications

Cao Jiayi, Xiu Siyu, Xu Jinkai^{*}, Yu Huadong^{**}

Ministry of Education Key Laboratory for Cross-Scale Micro and Nano Manufacturing, School of Mechanical and Electrical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China

Abstract

Significance The micro-nano structures in nature contain endless functions, which bring new opportunities for the innovation and development of material science and engineering technology. Inspired by biological functional

surfaces, many new applications have been developed for biomimetic surfaces, such as structural colors, superhydrophobicity, self-cleaning, and optical performance improvement. Femtosecond laser direct writing technology is a processing method that can accurately control the material structures in the micro-nano scale. By adjusting the femtosecond laser processing parameters, 3D processing beyond the diffraction limit can be realized in a variety of material systems. The unique feature of the femtosecond laser direct writing technology is that it can realize the cross-scale modification of materials, and prepare more complex micro-nano structures through simulation and optimization. In this review, the characteristics and processing advantages of femtosecond laser are first introduced, and then the applications of femtosecond laser in the fields of structural colors, superhydrophobicity, anti-reflection, and bionic compound eyes are described in detail. In addition, the applications of the femtosecond laser fabrication of bionic functional micro-nano structures in other fields are briefly illustrated. Finally, the development of the femtosecond laser fabrication of bionic functional micro-nano structures is prospected.

Progress In the long and brutal process of natural selection and biological evolution, various organisms have evolved their own unique functions to adapt to the environment. With the help of microscopic imaging, it has been found that the surfaces of many organisms are covered with many micro-nano structures. It is the different characteristics of these micro-nano structures that enable the organisms to adapt to extreme living environments. In line with the principle of learning from nature, researchers have carried out a lot of research on the micro-nano structures of biological surfaces, using different processing methods to imitate the structures of organisms in a variety of material systems, realizing the structural colors of material surfaces, superhydrophobicity, anti-reflection, large field of view angles and other functions. At present, nano-imprint printing, 3D printing, plasma etching, photolithography, ultra-fast laser processing, and other technologies have been used to achieve the preparation of bionic functional micro-nano structures. Among them, the femtosecond laser processing technology has the characteristics of high precision, cold processing, and diffraction limit breaking, and has an obvious technical complementarity with the traditional processing methods. Nature may be said to be the guide to the extreme manufacturing of modern industry. Therefore, the bionic design born from learning from nature presents unique functional characteristics due to the micro-nano structures of their unique surfaces widely used in radar, submarine, aircraft, corrosion resistant coating, and self-cleaning occasions. The femtosecond laser direct writing technology is widely used in the controllable fabrication of bionic micro-nano structures. A femtosecond laser has two obvious characteristics. One is that the duration of a femtosecond laser pulse is very short, which inhibits the formation of thermal action zones around the laser focus area. The other is that a femtosecond laser has a very high peak power, which far exceeds that of the Coulomb field in atoms. This kind of technology is highly accurate, simple, and efficient. Compared with other micro-nano manufacturing technologies, it also has the advantage of good compatibility with materials. Bioinspired micro-nano surfaces have been widely concerned in the industrial field and the academic circles due to their wide application background, such as self-cleaning, oil-water separation, and fog collection. This paper reviews the new progress in the preparation of biomimetic functional micro-nano structures by a femtosecond laser, and shows their properties in structural colors, surface wettability, optical performance regulation, and so on. The potential application prospects of the femtosecond laser preparation of biomimetic functional surfaces in present and future are discussed.

Conclusion and Prospect Due to the limitation of the length of this article, other excellent femtosecond laser fabrication of bionic micro-nano functional structures and their applications cannot be introduced in detail. The femtosecond laser direct writing technology can be used to simulate and fabricate the surface micro-nano structures of lotus leaves, nepenthes plants, rice leaves, butterfly wings, and gecko fingerprints. These structures include micropores, micro-columns, periodic structures, and self-assembled structures. The microstructures can realize self-cleaning, anti-ice, oil-water separation, bubble manipulation, structure colors, fog collection, underwater bubble collection, droplet transport, shock resistance, adhesion, and other functions. In this paper, the applications of femtosecond laser direct writing to fabricate bionic functional micro-nano structures in structural colors, superhydrophobicity, and optical performance control are reviewed. The biological surface micro-nano structures have provided infinite inspiration for researchers and stimulated a large number of excellent works on the ultra-fast laser fabrication of bionic functional surfaces. However, there are still some problems, such as how to quickly and efficiently simulate complex natural surfaces and how to accurately reproduce cross-scale micro-nano structures. There is no doubt that the solution of these problems will further enhance the competitiveness of the femtosecond laser fabrication of bionic functional micro-nano structures. It is believed that with the improvement of femtosecond

laser micro-nano manufacturing capability and the continuous new inspiration brought to us by nature, the bionic multi-functional surfaces should create more application value in biological, medical, environmental protection, and other fields in future. Finally, an example is given to illustrate the new application of the laser micro-nano fabrication of complex high-resolution structures.

Key words laser technique; femtosecond laser; bioinspired structure; micro-nano structure; functional surface