

皮秒激光制备铝基超疏水表面

刘 顿 伍义刚 胡勇涛 吴 颖 杨奇彪 娄德元 翟中生 陈 列* Bennett Peter

湖北工业大学机械工程学院, 湖北 武汉 430068

摘要 使用皮秒激光制备了铝基超疏水表面,研究了激光脉冲数对试样表面形貌及浸润性的影响。随着脉冲数增加,试样表面微观结构由规则的纳米条纹结构逐渐转变为微纳复合结构,表面粗糙度呈现先增大后减小的趋势。当脉冲数为 177 时,粗糙度 R_a 达到最大值(3.855 μm)。激光加工后,试样表面先是超亲水状态,经过 100 $^\circ\text{C}$ 保温 24 h 处理后转变为疏水甚至超疏水状态。试样表面浸润性的转变是其微观形貌和化学成分共同作用的结果。

关键词 激光技术; 超疏水表面; 多级结构; 皮秒激光; 浸润性转变

中图分类号 TG665 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.101408

Fabrication of Super-Hydrophobic Aluminum Surface by Picosecond Laser

Liu Dun Wu Yigang Hu Yongtao Wu Ying Yang Qibiao Lou Deyuan

Zhai Zhongsheng Chen Lie Bennett Peter

School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430068, China

Abstract The super-hydrophobic aluminum surface is prepared by picosecond laser, and the effect of number of laser pulses on the surface morphology and wettability of samples is investigated. With the increment of number of pulse, the surface microstructure of samples transforms gradually from regular nano-stripped one to micro-nano-hybrid one, and the surface roughness first increases and then decreases. When the number of pulses is 177, the roughness is the maximum (3.855 μm). After laser processing, the surface wettability of samples first appears super-hydrophilic. But after a process with a heat preservation at 100 $^\circ\text{C}$ of 24 h, it becomes hydrophobic or even super-hydrophobic. The surface wettability transformation of samples is the joint action result of both the surface morphology and the chemical elements.

Key words laser technique; super-hydrophobic surface; multi-scale structure; picosecond laser; wettability transformation

OCIS codes 140.3390; 160.3900

1 引 言

超疏水表面具有自清洁、抗结冰和防冰、耐腐蚀、减阻等许多特性^[1-4],其制备方法引起了国内外研究者的极大兴趣。受荷叶表面的启发,研究者提出了多种超疏水表面的制备方法,如化学刻蚀法、电化学法、溶胶凝胶法以及激光刻蚀法等^[5-8]。其中,激光刻蚀法具有加工精度高、热影响小、可控性好、污染小等优势,已成为研究热点之一。

制备超疏水表面基本分两步,首先在材料表面构造出粗糙结构,然后用低表面能物质进行修饰。Xie 等^[5]首先将铝合金浸入沸腾的氢氧化钠溶液中进行刻蚀,然后利用脂酸乙醇溶液修饰得到超疏水表面,接触角大于 150 $^\circ$ 。连峰等^[8]在激光蚀钛合金的表面辅以低表面能的全氟烷基三乙氧基硅烷修饰,得到接触角大

收稿日期: 2016-04-14; **收到修改稿日期:** 2016-05-25; **网络出版日期:** 2016-09-27

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAF20B03)、国家自然科学基金(51405141)、湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(610112052)、湖北省教育厅项目(Q20151404, T201405)、湖北工业大学科研启动金项目(337028)

作者简介: 刘 顿(1980—),男,博士,教授,主要从事激光微加工、浸润性控制方面的研究。E-mail: liudun98@163.com

* **通信联系人.** E-mail: cangn1983@163.com

于 160° 、滚动角小于 3° 的超疏水表面。龙江游等^[9]采用飞秒激光在铜表面构造出规则的微纳复合结构,然后用十三氟辛基三乙硅烷乙醇溶液修饰得到超疏水表面。刘莹等^[10]通过准分子激光加工聚偏氟乙烯表面,制备出聚偏氟乙烯超疏水表面,接触角高达 170° 。林澄等^[11]利用皮秒激光在模具钢表面构造荷叶表面结构,然后以该结构为模板在硅橡胶表面压印得到超疏水表面,接触角达 153.3° 。Kietzig 等^[12]利用飞秒激光器在不锈钢表面一步构造出超疏水表面。Vorobyev 等^[13]利用飞秒激光刻蚀不同的金属表面,得到了超疏水表面。Jagdheesh^[14]利用皮秒激光在 Al_2O_3 上构造出超疏水的表面,研究了不同脉冲数对 Al_2O_3 表面形貌和浸润性的影响,采用不同的脉冲数在材料表面构造出了微孔和微柱状结构,但没有具体研究材料表面化学元素的变化对浸润性转变的影响。

事实上,试样表面经过激光加工后首先显示超亲水特性,随着时间的推移接触角逐渐增大直至表面变为超疏水状态。在接触角转变的过程中,试样表面的形貌处于比较稳定的状态,因此试样表面微观结构不足以解释接触角转变的原因。为了深层次研究激光加工参数、环境等因素对铝板表面浸润性的影响,本文采用不同脉冲数加工铝板表面,并观察了试样表面形貌和化学成分的变化,分析了铝板表面浸润性变化的具体原因。结果表明,激光处理后铝板表面微结构和低表面能化学基团的共同作用是铝板表面浸润性转变的根本原因。

2 铝板超疏水表面制备

实验使用的材料为纯铝。将铝片切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的正方形,依次放入丙酮、去离子水中超声清洗 10 min ,以去除铝片表面的杂质和油污。

分别采用皮秒激光器(Fianium Femto Power 1060-HE, Fianium 公司,英国)和飞秒激光器(Libra-HE, Coherent 公司,美国)对试样表面进行刻蚀处理。皮秒激光器的输出波长为 1064 nm ,重复频率为 200 kHz ,脉宽为 80 ps ,功率为 1.7 W ,光斑直径为 $16.25\text{ }\mu\text{m}$,能量密度为 8.2 J/cm^2 ,脉冲个数为 $1\sim 1963$ 。飞秒激光器的输出波长为 800 nm ,脉宽为 100 fs ,重复频率为 10 kHz ,功率为 4 W ,光斑直径为 $15\text{ }\mu\text{m}$,能量密度为 2.8 J/cm^2 。高斯分布的光束通过双轴振镜系统和平场透镜(焦距 f 为 100 mm),沿样品表面径向进行精密扫描加工,聚焦后光斑直径 ϕ 为 $16.25\text{ }\mu\text{m}$ 。试样表面采用搭接方式扫描(扫描线间距 Δ 在 $0.325\sim 3.25\text{ }\mu\text{m}$ 之间)。在同一个点形成的脉冲数 N 是激光扫描速度 V 和扫描搭接率 α 的函数

$$N = \frac{\pi\phi f}{4V\alpha}, \quad (1)$$

而

$$\alpha = \Delta/\phi, \quad (2)$$

因此(1)式可以简化为

$$N = \frac{\pi\phi^2 f}{4V\Delta}. \quad (3)$$

改变扫描速度 V 和扫描线间距 Δ (加工时保持光斑搭接率和扫描搭接率始终相等),在加工试样表面同一个点处形成不同的脉冲个数(图 1)。

实验采用的皮秒激光的能量密度为 8.2 J/cm^2 ,远高于材料的烧蚀阈值。利用不同数目的激光脉冲对试样表面进行加工,研究其形貌和浸润性的变化。激光加工后采用表面轮廓仪(Contour GK-K0, Bruker 公司,德国)和场发射扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200, FEI 公司,美国)分析试样表面的形貌。采用接触角测

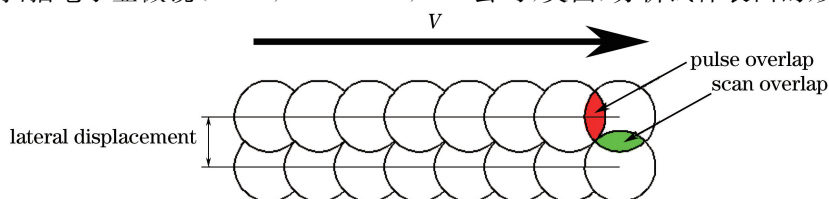


图 1 激光扫描加工方案

Fig. 1 Scheme of laser scanning processing

量仪(DropMeter™ Experience A-300, 宁波海曙迈时检测科技有限公司, 中国)检测试样表面浸润性。在温度为 22.5 °C、湿度为 47%~50% 的环境中进行接触角的测量, 将 5 μL 去离子水滴到试样表面, 通过软件 DropMeter A300 分析液滴的图片得到接触角。试样表面化学成分通过能谱仪(EDS, INCAX-Act, Oxford 公司, 英国)及衰减全反射傅里叶红外光谱仪(ATR-FTIR)(Nicolet IS10, Thermo Fisher 公司, 美国)进行检测。

3 实验结果及讨论

3.1 不同脉冲数对铝板表面结构的影响

皮秒激光加工后试样表面的三维形貌如图 2 所示, 图中清晰地显示了试样表面形貌随脉冲数 N 的变化趋势。当 $N < 79$ 时, 试样表面比较平整无明显结构。当 $N = 79$ 时, 试样表面开始出现微米级乳突状结构, 如图 2(b) 所示。当 $N = 177$ 时, 乳突状结构均匀地分布在试样表面, 如图 2(c) 所示。随着脉冲数 N 的增加, 乳突状结构的密度不断增大, 当 $N \geq 707$ 时, 乳突状结构密集地覆盖了整个试样表面, 如图 2(d)、(f) 所示。图 3 所示为激光加工后试样表面粗糙度随脉冲数 N 的变化趋势。从图 3(a) 中可以看出, 试样表面的粗糙度 R_a 随脉冲数 N 的增加先增大后减小, 当 $N = 177$ 时, R_a 达到最大值 3.855 μm 。进一步增加脉冲数, 试样表面 R_a 逐渐减小, 当 $N \geq 707$ 时, R_a 基本保持不变。这种变化趋势是微米级乳突状结构造成的。当 $N < 79$ 时, 作用在试样表面的激光脉冲数量有限, 不足以改变试样表面的微结构。当 $N = 79$ 时, 试样表面开始出现稀疏的乳突状结构, 乳突凸起的高度约为 10 μm 。当 N 继续增加达到 177 时, 试样表面出现了均匀分布、密度适中的乳突状结构, 导致 R_a 急剧增大。当 N 进一步增加时, 乳突状结构密度不断增加, 此时试样表面逐渐变得平整, R_a 逐步减小。图 3(b) 为激光加工后试样表面粗糙度 R_z 随脉冲数 N 的变化趋势。 R_z 的变化趋势同 R_a 一致, 也是先增加后减小, 并在 $N = 177$ 时达到最大值 26.255 μm 。

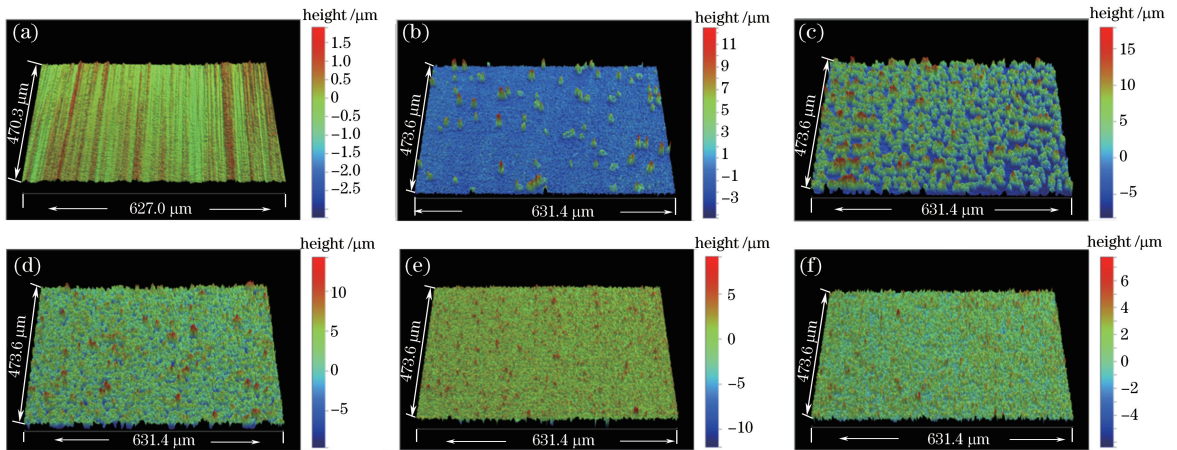


图 2 不同脉冲数下, 皮秒激光加工后试样表面的三维图像。(a) $N = 1$; (b) $N = 79$;
(c) $N = 177$; (d) $N = 254$; (e) $N = 707$; (f) $N = 1963$

Fig. 2 3D images of sample surfaces processed by picosecond laser under different numbers of pulses.

(a) $N = 1$; (b) $N = 79$; (c) $N = 177$; (d) $N = 254$; (e) $N = 707$; (f) $N = 1963$

采用飞秒激光加工铝板表面也发现类似的现象, 加工后试样表面的三维形貌图像和粗糙度随脉冲数 N 的变化趋势分别如图 4, 5 所示。当脉冲数 $N < 144$ 时, 试样表面没有明显的结构。当 $N = 144$ 时, 试样表面出现柱状凸起结构。随着脉冲数的增加, 柱状凸起结构的密度逐渐增加, 且其高度随 N 的增加而增大。试样表面的粗糙度 R_a 和 R_z 随脉冲数的增加不断增大(图 5)。

为了进一步研究脉冲数对试样表面微观形貌的影响, 采用 SEM 分析皮秒激光加工后试样表面形貌的变化, 如图 6, 7 所示。从图中可以看出, 随着脉冲数的增加, 试样表面先呈现出纳米单层结构, 然后呈现出微纳米复合结构。当脉冲数 $N = 1, 3$ 时, 试样表面没有出现明显的微结构。当 N 在 7~79 之间变化时, 如图 6(a)~(f) 所示, 试样表面出现了垂直于激光偏振方向的周期性纳米级条纹, 条纹间距为 700~800 nm。利

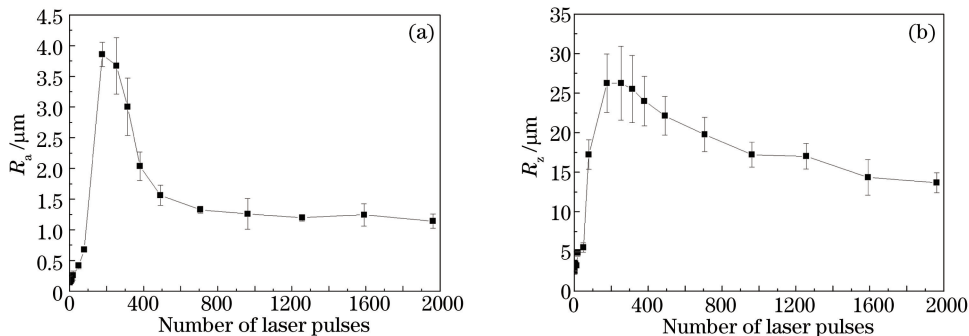


图3 皮秒激光加工后的试样表面粗糙度随脉冲数的变化。(a) R_a ; (b) R_z

Fig. 3 Variation of surface roughness of picosecond laser processed samples with number of laser pulses. (a) R_a ; (b) R_z

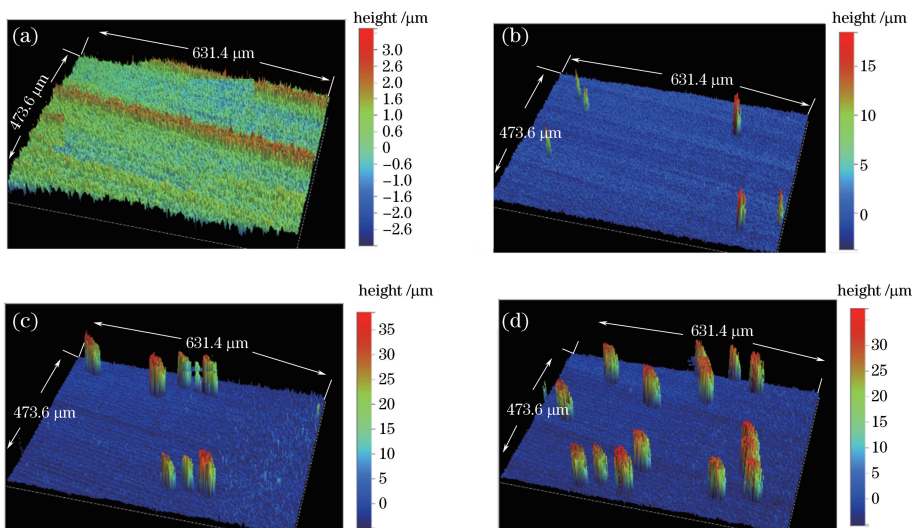


图4 不同脉冲数下,飞秒激光加工后试样表面的三维形貌。(a) $N=79$; (b) $N=113$; (c) $N=154$; (d) $N=177$

Fig. 4 3D surface morphologies of femtosecond laser processed samples under different number of laser pulses.

(a) $N=79$; (b) $N=113$; (c) $N=154$; (d) $N=177$

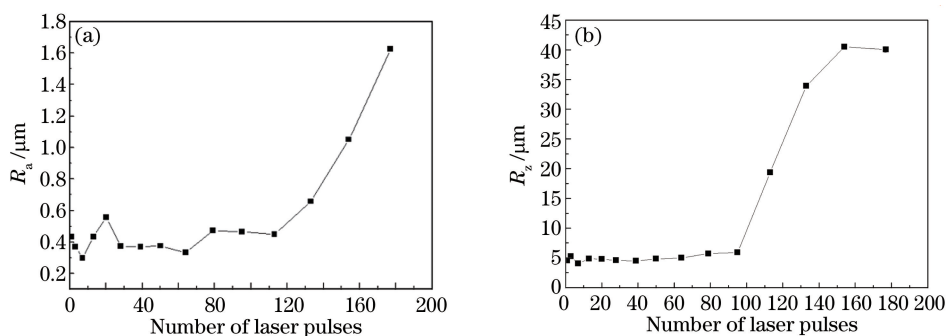


图5 飞秒激光加工后的试样表面粗糙度随脉冲数的变化。(a) R_a ; (b) R_z

Fig. 5 Variation of surface roughness of femtosecond laser processed samples with number of laser pulses. (a) R_a ; (b) R_z

用飞秒激光加工金属表面时也发现了这种周期性的条纹结构^[15-17]。如图6(b)、(d)、(f)中圆圈所示,在纳米级条纹中间出现了熔融和再凝固现象,导致条纹中间出现直径约为100 nm的球状颗粒物。随着脉冲数的增加,作用于试样表面的能量不断增大,且光斑呈高斯分布,中间能量比较高,因此条纹中间出现了熔融现象。当 $N=177$ 时,试样表面出现了微纳米复合结构。如图7(a)、(b)所示,在试样的底部出现了纳米级条纹,条纹间距为800 nm左右。在试样上面出现了微米级乳突状结构,如图7(c)所示,乳突的底部直径约为20 μm ,顶部直径约为10 μm ,在飞秒激光加工金属时也会出现规则的乳突状结构^[12]。如图7(d)所示,这些乳突状的结构沿激光偏振方向的间距约为15 μm ,垂直于激光偏振方向上的间距约为25 μm 。当脉冲数进

一步增加到 254 时,试样表面乳突状结构的密集度不断增加,这些乳突状的结构逐渐连接成一条条平行于激光光束偏振方向的波纹,波纹的间距为 $20\ \mu\text{m}$ 左右。当 $N \geq 707$ 时,乳突状结构铺满整个表面。飞秒激光加工后的试样表面结构稍有不同,试样表面出现的是柱状凸起结构,如图 8 所示。

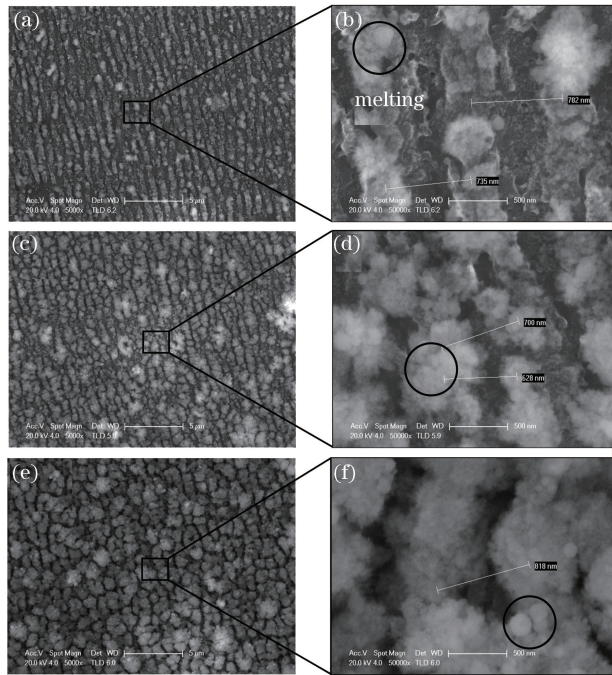


图 6 皮秒激光加工后的试样表面 SEM 图像。(a) $N=20$; (c) $N=50$; (e) $N=79$;

(b) (d) (f) 是分别对应左栏图中黑色线条内区域的放大

Fig. 6 SEM images of surfaces processed by picosecond laser pulses. (a) $N=20$; (c) $N=50$; (e) $N=79$;
(b) (d) (f) magnification of rectangular areas indicated by black lines in figures at left column

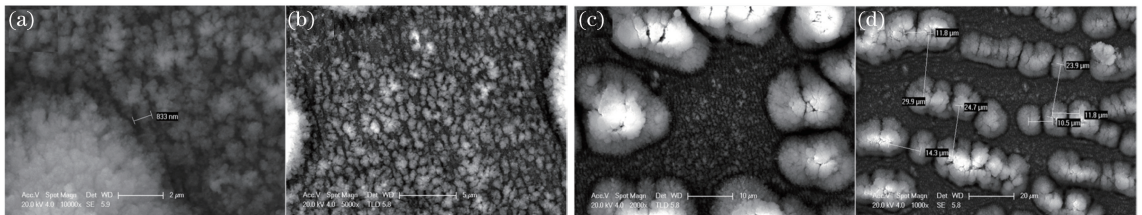


图 7 当 $N=177$ 时,不同放大倍数下的皮秒激光加工后试样表面的 SEM 图像。

(a) $10000\times$; (b) $5000\times$; (c) $2000\times$; (d) $1000\times$

Fig. 7 SEM images of picosecond laser processed sample surfaces under different magnifications when $N=177$.
(a) $10000\times$; (b) $5000\times$; (c) $2000\times$; (d) $1000\times$

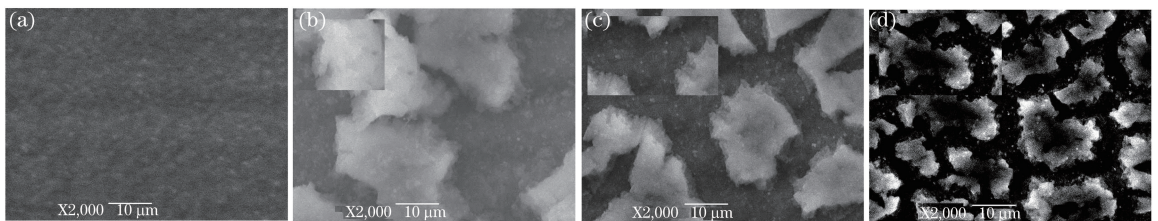


图 8 在不同脉冲数下,飞秒激光加工后试样表面的 SEM 图像。(a) $N=79$; (b) $N=113$; (c) $N=154$; (d) $N=177$

Fig. 8 SEM images of femtosecond laser processed sample surfaces under different number of laser pulses.

(a) $N=79$; (b) $N=113$; (c) $N=154$; (d) $N=177$

当 $N=50$ 时,皮秒激光加工后试样表面的能谱分析(EDS)结果如图 9 所示。由图 9 和表 1、2 的 EDS 结果可以证实,在纳米级条纹中间出现了熔融和再凝固现象。EDS 结果显示,条纹中间的白色区域成分为

Al_2O_3 ,而在两个条纹中间的黑色区域中铝的氧化物含量比较少。纳米级的条纹状结构只出现在脉冲数 $N \leq 254$ 的条件下,当 $N \geq 314$ 时观察不到这种条纹。实际上纳米级的条纹存在于所有脉冲数 $N \geq 7$ 的试样表面,只是 N 较大时试样表面产生的乳突状结构掩盖了这些条纹。

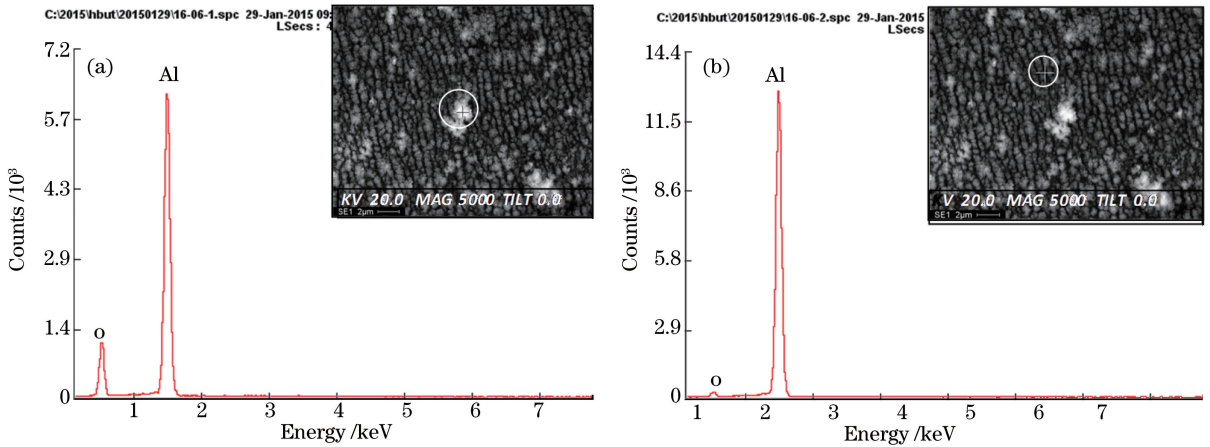


图 9 当 $N=50$ 时,皮秒激光加工后试样表面不同区域处的 EDS 结果。(a) 白色区域处;(b) 黑色区域处

Fig. 9 EDS results at different areas on picosecond laser processed sample surfaces when $N=50$. (a) White area; (b) black area

表 1 当 $N=50$ 时,试样表面白色区域元素成分

Table 1 Elemental compositions of white area on sample surface when $N=50$

Element	Mass fraction /%	Atom fraction /%
O	31.83	44.05
Al	68.17	55.95

表 2 当 $N=50$ 时,试样表面黑色区域元素成分

Table 2 Elemental compositions of black area on sample surface when $N=50$

Element	Mass fraction /%	Atom fraction /%
O	5.95	9.64
Al	94.05	90.36

3.2 铝板表面浸润性的转变及分析

激光加工后所有的试样表面都表现出超亲水特性,接触角小于 10° 。但在电热干燥箱中经过 100°C 保温 24 h 处理之后,所有的试样表面都显示出疏水甚至是超疏水特性,如图 10 所示。飞秒激光加工后的试样经过保温处理后达到疏水效果,当 $N \geq 3$ 时,试样表面达到超疏水效果。经过保温处理后试样表面的浸润性发生了转变,但是保温处理前后试样表面的形貌没有发生变化,因此试样表面的微观结构并不足以解释接触角转变的原因。EDS 分析结果显示保温处理前后试样表面的化学成分发生了改变,因此试样表面浸润性转变很有可能是试样表面化学成分的改变导致的。

从 EDS 结果(图 9,表 1 和表 2)可以看出,保温处理前试样表面仅由铝元素和氧元素组成,且氧元素的含量随着脉冲数的增加而增加。氧元素的原子数分数从 9.64% ($N=50$) 增加到 62.16% ($N=1963$),同时试样表面未检测出碳元素(有可能碳元素含量太少检测不到)。但经过保温处理后试样表面不但有铝和氧元素,同时还检测到原子数分数为 18.13% 的碳元素,如图 11 和表 3 所示。碳元素增加的现象经常会出现于激光加工后的金属材料表面^[12,17]。这些碳元素一般来源于空气,是外来污染碳。为了进一步确认碳的来源,采用 ATR-FTIR 仪检测保温处理前后的试样,结果如图 12 所示。经过保温处理后试样表面出现了亚甲基($-\text{CH}_2$)和甲基($-\text{CH}_3$)化学基团。由于 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 是有机物的基本组成部分,因此认为外来污染碳来源于有机物。这些非极性化学基团的出现能有效降低试样表面能,进而增强试样表面的疏水性。

固体材料的浸润性与材料表面的极性有关,增加材料表面的极性成分会使材料表面更亲水^[18-20],而减少试样表面的极性成分能增强试样表面的疏水性。经过保温处理后有机物吸附在试样表面,非极性碳分子的出现能减少材料表面极性成分从而降低试样表面的自由能,使试样表面与水的接触状态由 Wenzel 模型转变为 Cassie 模型,这就是试样表面由超亲水变为超疏水的原因。

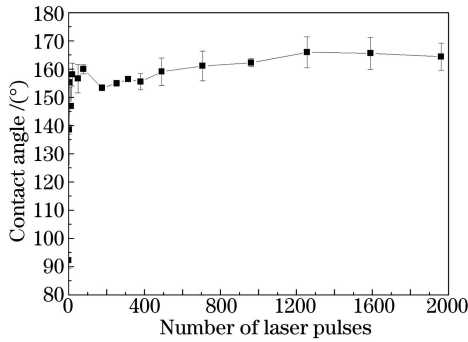


图 10 在不同脉冲数下,保温处理后试样表面接触角随脉冲数的变化

Fig. 10 Variation of contact angle of heat-preservation-processed sample surfaces with number of laser pulses

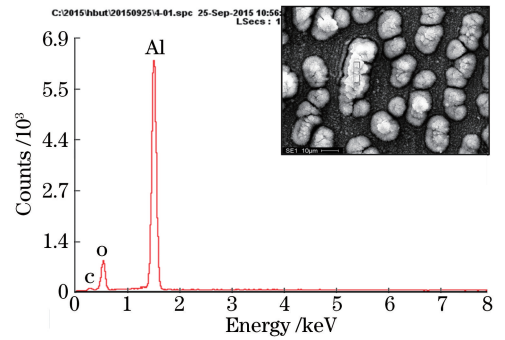


图 11 当 $N=177$ 时,皮秒激光加工试样表面的 EDS 结果

Fig. 11 EDS results of laser processed sample surfaces with when $N=177$

表 3 当 $N=177$ 时,试样表面经保温后的元素成分

Table 3 Elemental compositions of heat-preservation-processed sample surface when $N=177$

Element	Mass fraction /%	Atom fraction /%
C	10.7	18.13
O	27.92	35.53
Al	61.39	46.33

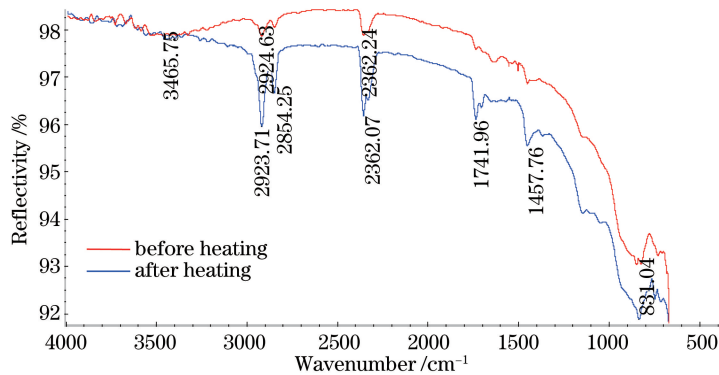


图 12 保温处理前后试样表面的 FTIR 图

Fig. 12 FTIR images of sample surfaces before and after heat-preservation process

激光加工后试样表面产生的微结构同样对浸润性的转变起着重要的作用,粗糙表面与水的接触模型通常用 Wenzel 或者 Cassie 理论来解释。激光加工后,试样表面含有铝的氧化物,而铝的氧化物含有大量的极性成分^[21],其表面表现为亲水性。试样表面与水的接触模式符合 Wenzel 模型,液滴能填满粗糙表面的凹槽。在这种情况下,激光加工后的微结构能增强试样表面亲水性,导致激光加工后试样表面表现出超亲水特性。经过保温处理后,试样表面吸附有机物,表现出疏水甚至是超疏水特性,试样表面与水的接触模式变为 Cassie 模型。液滴不能渗入粗糙表面的凹槽部分,空气容易被液滴截留在试样表面的凹槽中,液滴与粗糙的试样表面的接触为复合接触。在这种情况下,激光加工后的微结构能增强试样表面疏水性,导致保温处理后试样表面表现出疏水甚至超疏水特性。

4 结 论

利用皮秒激光器刻蚀铝板表面得到与飞秒激光加工类似的效果,采用不同脉冲数对铝板表面进行加工,观察了不同脉冲数对铝板表面微观形貌、浸润性、化学成分的改变,分析了变化规律。随着脉冲数的增加,试样表面先出现了规则纳米量级的条纹结构,然后出现微纳米量级复合结构。同时得到了不同粗糙度的纯铝表面,试样表面粗糙度先增大后减小,在脉冲数为 177 时达到最大值,最后趋于稳定。经过保温处理后得到

超疏水表面,接触角高达 $165^\circ \pm 5^\circ$,且试样表面的接触角随脉冲数的增加先增大,然后趋于稳定。当脉冲数大于等于 20 时,得到超疏水表面。激光加工后试样表面显示出超亲水特性,而经过保温处理后试样表面显示出疏水甚至是超疏水特性,非极性碳元素的出现是试样表面浸润性转变的重要原因。因此,激光加工后试样表面的形貌和化学成分的共同作用才是产生超疏水表面的根本原因。

参 考 文 献

- 1 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.
- 2 Wang Y X, Orol D, Owens J, *et al.* Design and development of anti-icing aluminum surface[J]. *Materials Sciences and Applications*, 2013, 4(6): 347-356.
- 3 Valette S, Steyer P, Richard L, *et al.* Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(13): 4696-4701.
- 4 Kietzig A M, Mirvakili M N, Kamal S, *et al.* Nanopatterned metallic surfaces: Their wettability and impact on ice friction[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, 25(12): 1293-1303 .
- 5 Xie D, Li W. A novel simple approach to preparation of superhydrophobic surfaces of aluminum alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(3): 1004-1007.
- 6 Guo C, Wang X W, Yuan Z H. Pore diameter-dependence wettability of porous anodized aluminum oxide membranes[J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(4): 673-677.
- 7 Rao A V, Kulkarni M M, Amalnerkar D P, *et al.* Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330(1-3): 187-195.
- 8 Lian Feng, Zhang Huichen, Pang Lianyun, *et al.* Effects of surface film on superhydrophobic characteristics of Ti6Al4V with dotted matrix structure[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(4): 612-616.
连 峰, 张会臣, 庞连云, 等. 表面膜对点阵结构 Ti6Al4V 表面超疏水特性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(4): 612-616.
- 9 Long Jiangyou, Wu Yingchao, Gong Dingwei, *et al.* Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(7): 0706002.
龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0706002.
- 10 Liu Ying, Jiang Yijian. Super-hydrophobic surface of poly (vinylidene fluoride) film fast fabricated by KrF excimer laser irradiation[J]. *Chinese J of Lasers*, 2011, 38(1): 0106002.
刘 莹, 蒋毅坚. 准分子激光快速制备超疏水性聚偏氟乙烯材料[J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0106002.
- 11 Lin Cheng, Zhong Minlin, Fan Peixun, *et al.* Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(9): 0903007.
林 澄, 钟敏霖, 范培迅, 等. 皮秒激光制备大面积荷叶结构及其硅橡胶超疏水性压印研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(9): 0903007.
- 12 Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4821-4827.
- 13 Vorobyev A Y, Guo C L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(3): 033103.
- 14 Jagdheesh R. Fabrication of a superhydrophobic Al_2O_3 surface using picosecond laser pulses [J]. *Langmuir*, 2014, 30(40): 12067-12073.
- 15 Bizi-bandoki P, Benayoun S, Valette S, *et al.* Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(12): 5213-5218.
- 16 Mannion P T, Magee J, Coyne E, *et al.* The effect of damage accumulation behavior on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 233(1-4): 275-287.
- 17 Bizi-bandoki P, Valette S, Audouard E, *et al.* Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273(2): 399-407.
- 18 Long J Y, Zhong M L, Zhang H J, *et al.* Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser

- microstructured aluminum in ambient air[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 441: 1-9.
- 19 Giovambattista N, Debenedetti P G, Rosky P J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(32): 9581-9587.
- 20 Azimi G, Dhiman R, Kwon H M, *et al.* Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 315-320.
- 21 Gentleman M M, Ruud J A. Role of hydroxyls in oxide wettability[J]. *Langmuir*, 2009, 26(3): 1408-1411.