

引用格式: SHI Hui, LIN Yuhan, JIA Tianqing, et al. Efficient Processing of Super-hydrophobic Biomimetic Structures on Stainless Steel Surfaces by Spatiotemporal Interference of Two Femtosecond Laser Beams Based on Spatial Light Modulator[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(6):0650110

石惠,林御寒,贾天卿,等.基于空间光调制器的飞秒激光时空干涉在不锈钢表面高效率制备超疏水功能的仿生结构[J].光子学报,2021,50(6):0650110

基于空间光调制器的飞秒激光时空干涉在不锈钢表面高效率制备超疏水功能的仿生结构

石惠¹,林御寒²,贾天卿¹,曹凯强¹,张羽婵¹,韩若中¹,孙真荣¹

(1 华东师范大学 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

(2 深圳市坪山区同心外国语学校, 广东 深圳 518118)

摘要:基于空间光调制器的飞秒激光时空干涉方法,改变 800 nm 飞秒激光能流密度和累积脉冲数,在 316 镜面不锈钢上高效率、高质量地制备了面积为 5 mm×5 mm 的双尺度的类鲨鱼皮肤微纳米仿生结构,并研究了该结构在不同激光照射条件下的润湿性。在激光能流密度为 1.37 J/cm²,累积脉冲数为 30~40 的条件下,不锈钢表面碳元素含量最多增加了 13.22%,润湿性由亲水(接触角 88°)转变为超疏水,接触角高达 165°。本研究利用灵活、高效的飞秒激光时空干涉加工方法,得到了稳定的超疏水表面,为仿生结构制备提供了新思路。

关键词:飞秒激光;时空干涉;不锈钢;鲨鱼皮肤;仿生结构;润湿性;超疏水表面

中图分类号:O436

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215006.0650110

Efficient Processing of Super-hydrophobic Biomimetic Structures on Stainless Steel Surfaces by Spatiotemporal Interference of Two Femtosecond Laser Beams Based on Spatial Light Modulator

SHI Hui¹, LIN Yuhan², JIA Tianqing¹, CAO Kaiqiang¹, ZHANG Yuchan¹, HAN Ruozhong¹,
SUN Zhenrong¹

(1 State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(2 Shenzhen Pingshan Tongxin Foreign Language School, Shenzhen, Guangdong 518118, China)

Abstract: The femtosecond laser spatiotemporal interference method based on spatial light modulator is developed. By changing the 800 nm femtosecond laser fluence and the cumulative pulse number, the 5 mm×5 mm two-scale biomimetic shark skin surface micro-nano structures were processed on 316 mirror stainless steel with high efficiency and quality. The wettability of the structures fabricated with different laser parameters were also analyzed. When the laser fluence is 1.37 J/cm² and the cumulative pulse number is 30~40, the carbon content on the surface of stainless steel increases by up to 13.22%, and the wettability of which is changed from hydrophilic (contact angle is 88°) to super-hydrophobic. The water contact angle is as high as 165°. In this study, a flexible and efficient femtosecond laser spatiotemporal

基金项目:国家自然科学基金(Nos.12074123, 11804227, 91950112),上海市科学技术委员会(No. 19ZR1414500),强场激光物理国家重点实验室开放基金(中国科学院上海光学精密机械研究所)

第一作者:石惠(1995—),女,硕士研究生,主要研究方向为飞秒激光仿生结构加工。Email: 1159182483@qq.com

通讯作者:贾天卿(1969—),男,教授,博士,主要研究方向为飞秒激光与微纳结构相互作用。Email: tqjia@phy.ecnu.edu.cn

曹凯强(1992—),男,博士后,主要研究方向为飞秒激光与微纳结构相互作用。Email: caokq1010@163.com

收稿日期:2021-03-09;**录用日期:**2021-04-23

<http://www.photon.ac.cn>

interference method is developed to obtain a stable super-hydrophobic surface, which provides a new idea for the processing of biomimetic structures.

Key words: Femtosecond laser; Spatiotemporal interference; Stainless steel; Shark skin; Biomimetic structures; Wettability; Super-hydrophobic surface

OCIS Codes: 140.3390; 140.3538; 160.3900

0 引言

超疏水为润湿性的一个特殊状态,因其表面的水接触角大于 150° ,在拒水^[1]、自清洁^[2-3]、抗菌^[4]、抗腐蚀^[5]等方面有重要应用。其典型的两个特点是具有特殊的微纳米结构和较低的表面能。例如鲨鱼的皮肤并非光滑表面,而是排列着有序的微米尺度的槽状鳞片,鳞片上相邻的沟槽几乎与鲨鱼身体的纵轴平行。LIU Yunhong等^[6]利用聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)复刻和火焰处理的方法模仿了鲨鱼皮肤微沟槽结构,其展示出了较好的疏水性,接触角可达 160° 。

制备超疏水表面主要有两种途径:一是构造微纳复合结构,这种结构可以捕捉空气,形成气垫,减小固液的接触面积;二是降低固体基板的表面能,使液滴在固体上滚动的阻力减少。超疏水表面的制备方法有许多,如化学或电化学沉积法^[7-8]、化学刻蚀法^[9]、模板法^[10]和激光加工^[11-13]等。其中采用化学方法无法对图形精确加工,得到的结构不稳定,材料可使用时间短;而模板法又存在难以大面积生产、热性能差等缺点。激光加工技术具有对工作环境要求低、加工时间短、可控制性强、加工面积大,便于生产加工等优点,被广泛应用于金属、硅、陶瓷、聚合物等多种材料表面^[14-20]。而不锈钢这种材料因为具有优异的耐蚀性、相容性以及强韧性等特点,在重工业、轻工业、生活用品以及建筑装饰等行业中有广泛的应用,研究其表面改性对这些应用的发展有巨大的促进作用。已有许多研究者用飞秒激光直写(Femtosecond Laser Direct Writing, FLDW)技术在金属表面制备了仿生结构,如2013年,MORADI S等^[21]将飞秒激光用透镜会聚的方法对不锈钢表面刻印,并进行硅烷化处理,疏水角度为 165° ;2018年,BARON C F等^[22]用F-theta镜聚焦飞秒激光的方法在不锈钢多次扫描,产生激光诱导的周期表面结构(Laser-Induced Periodic Surface Structures, LIPSS),其疏水角度为 160° 。目前仿生结构的制备方法绝大多数为FLDW,然而这种方法加工速度慢效率低,不适合制备大面积的仿生图案。

本文利用基于空间光调制器(Spatial Light Modulator, SLM)的迈克尔逊干涉^[23],单次曝光可以直接加工任意二维结构,大大节约时间,效率较高。其既不同于化学法,可以精确加工且得到稳定的结构,又不同于模板法,便于大面积生产,且其比FLDW更具灵活性。本文自主设计仿生相位图,精确控制飞秒激光辐照能流密度和脉冲数,在不锈钢表面制备了形似鲨鱼皮的双尺度粗糙结构,且在一定条件下表现出了良好的超疏水性。

1 实验方法和材料

1.1 实验方法

搭建一套基于SLM飞秒激光双光束干涉系统,如图1所示。该系统主要由扩束器、迈克尔逊干涉仪、二次缩束装置这三部分组成。系统中使用的激光器是钛宝石飞秒激光器,中心波长为800 nm,脉冲宽度为50 fs,重复频率为1~1 000 Hz可调,单脉冲能量最高为2.5 mJ。所使用的SLM分辨率为1 920 px×1 080 px,像素间距为8 μm ,液晶板大小为15.36 mm×8.64 mm。半波片(Half Wave Plate, HWP)和格兰棱镜(Glan Prism, GP)可精确调节激光功率,用机械快门控制激光辐照时间。激光先经过一个3倍的扩束系统,入射在SLM上时近似为平顶光。再通过1:1的分束器(Beam Splitter, BS)分成两束,其中一束光被SLM反射,另一束光被安装在延迟线(Delay Line, DL)上的反射镜反射。该平移台行程为300 μm ,精度为50 nm。在SLM上加载特定的相位全息图,改变干涉相位差,可得到所需的目标光强分布。干涉后的激光经过一套搭建好的4f二次缩束系统,透镜1至4的焦距分别为500 mm、100 mm、600 mm、50 mm,分别被缩束5倍和12倍,共缩小60倍。在焦平面处,干涉的相位信息可以被完整保留。所需加工的样品固定在行程均为15 mm,精度为0.01 mm的xyz三轴平移台,加工时样品上焦平面所在位置可由计算机精确控制。

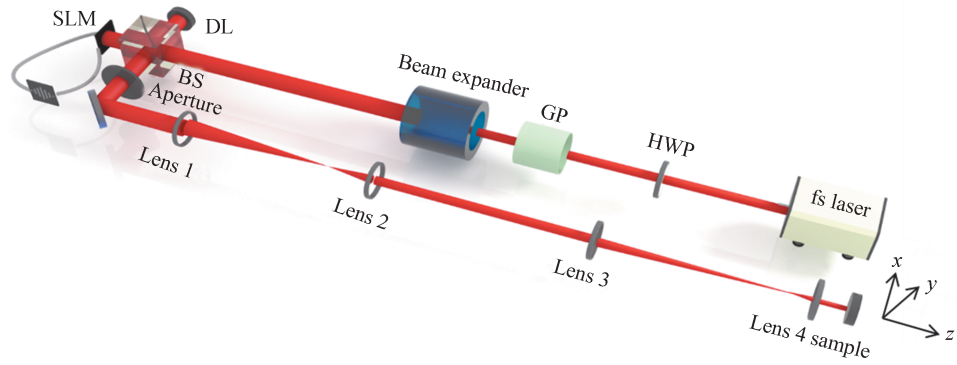


图1 基于时空干涉的飞秒激光图形化实验装置

Fig.1 Experimental setup of the spatiotemporal-interference-based femtosecond laser shaping

1.2 实验材料

实验样品选用的是316镜面不锈钢,实验前先进行抛光得到光滑表面,抛光后其表面粗糙度小于5%,大小为30 mm×30 mm,厚度为2 mm。并将其依次放入丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗5 min,去除表面杂质。

1.3 接触角度测量

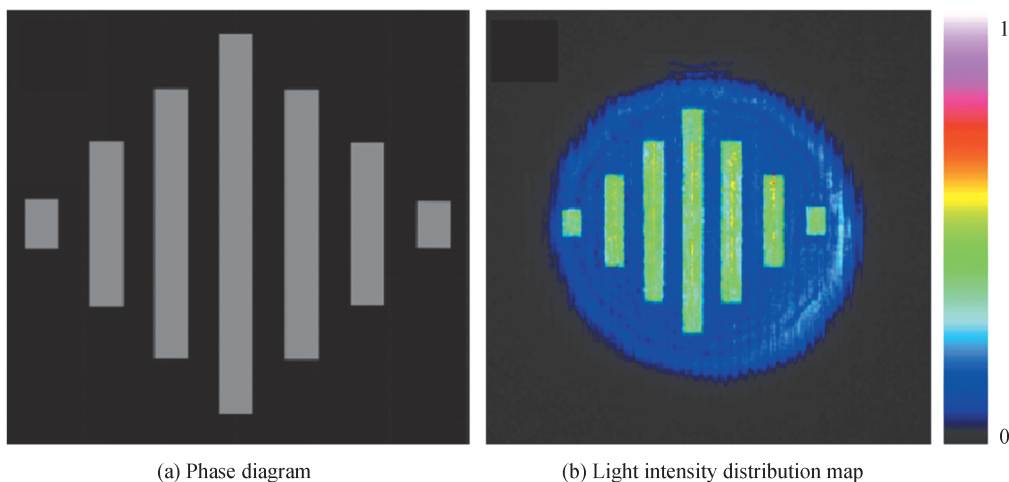
用接触角计(Dataphysics, OCA20)研究表面结构的润湿性。样品表面每次用注射器滴4 μL去离子水,用CCD加上一个3倍的放大系统来观察液滴图像,再利用软件SCA20对其进行分析,确定水接触角大小。分别放置6 h和30天后,在激光加工的纹理表面不同位置进行5次测量,得出水接触角的平均值,以避免任何单一测量可能产生的实验误差。

2 实验结果和讨论

干涉后,光的电场强度为

$$|E_s| = 2E_0 |\cos(\Delta\theta/2)| \quad (1)$$

式中, E_s 是干涉光的电场强度, E_0 是每个相干光束的电场强度, $\Delta\theta$ 是两束光间的相位差,故实验中激光电场强度确定的情况下,干涉后光的电场强度大小仅由两束光的相位差 $\Delta\theta$ 决定。在计算机上加载灰度值为0~255的相位图,线性对应SLM液晶板每个像素 $0\sim 2\pi$ 的相位。当相位差为0或 2π 时,两束光相干相长,干涉光强为最强, $I_s = 4I_0$;相位差为 π 时,两束光相干相消,干涉光强达到最小值为0。通过改变相位图灰度值可以得到任意光强分布。根据鲨鱼皮肤表面沟槽结构,可将其看作由7条竖线拼成的菱形,菱形对角线分别为8.8 mm、5.4 mm,像素为1 100 pixel、675 pixel,对应SLM上加载的相位图如图2(a)所示,灰度值为127,黑色



(a) Phase diagram

(b) Light intensity distribution map

图2 SLM上加载相位图及对应的光强分布图

Fig.2 Phase diagram is loaded on the SLM and corresponding light intensity

背景灰度值为0。调节纳米平移台的前后位置,使相位图中灰色区域为相干相长处。用光束分析仪测量一级缩束的焦平面处光强分布如图2(b)所示,干涉相长处平均相对光强为0.48,相消位置处平均相对光强为0.13,比为3.8,可直接用于二维图案的加工。

本文主要通过调节激光能流密度(Φ)和脉冲数(N)这两个辐照参数从而改变样品表面形貌结构,在镜面抛光316不锈钢表面拼接加工了面积为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的仿生结构。

2.1 平均能流密度

图3是经过调制后的飞秒激光烧蚀不锈钢的表面形貌结构。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对仿生鲨鱼皮的表面微结构进行了观察。由样品的SEM图像显示,经激光处理的不锈钢表面具有层次丰富的粗糙微/纳米结构。在所有的实验中,激光的线偏振方向都为水平方向。其中图3(a)是加工的大面积鲨鱼皮肤仿生图。图3(b)、(c)、(d)、(e)分别是 $N=30$,改变激光的平均能流密度为 0.76 J/cm^2 、 1.06 J/cm^2 、 1.37 J/cm^2 、 1.67 J/cm^2 时,整形的飞秒激光单次加工的结果。每个曝光点长为 $145\text{ }\mu\text{m}$,宽为 $90\text{ }\mu\text{m}$,干涉强区烧蚀结构的周期长度约为 $6\sim 8\text{ }\mu\text{m}$,弱区约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。图3(b)中 $\Phi=0.76\text{ J/cm}^2$,干涉强区和弱区均为垂直于激光偏振方向的周期条纹,其中弱区条纹较为规则且均匀,周期约为 700 nm ,强区由于能流密度较高,条纹表面附着着大量的多余烧蚀物。一般来说,这类条纹的周期小于或等于激光波长,通常涉及表面等离子激元(Surface Plasmon Polaritons, SPP)的激发^[24]。图3(c)中 $\Phi=1.06\text{ J/cm}^2$,弱区仍为垂直方向的周期条纹,但较比于图3(b)宽度和深度都有所增加,强区为垂直于偏振方向的纵向周期条纹向横向凹槽转化的“过渡态”。图3(d)中 $\Phi=1.37\text{ J/cm}^2$,弱区的周期条纹开始被烧蚀物覆盖,干涉强区在之前的垂直于激光偏振方向的纵向条纹表面叠加了方向平行于激光偏振方向的微米级横向凹槽,凹槽宽度约为 $6\text{ }\mu\text{m}$,周期约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。图3(e)中 $\Phi=1.67\text{ J/cm}^2$,弱区大量烧蚀物覆盖在条纹表面,强区的横向凹槽相较于图3(d)更宽且更深。

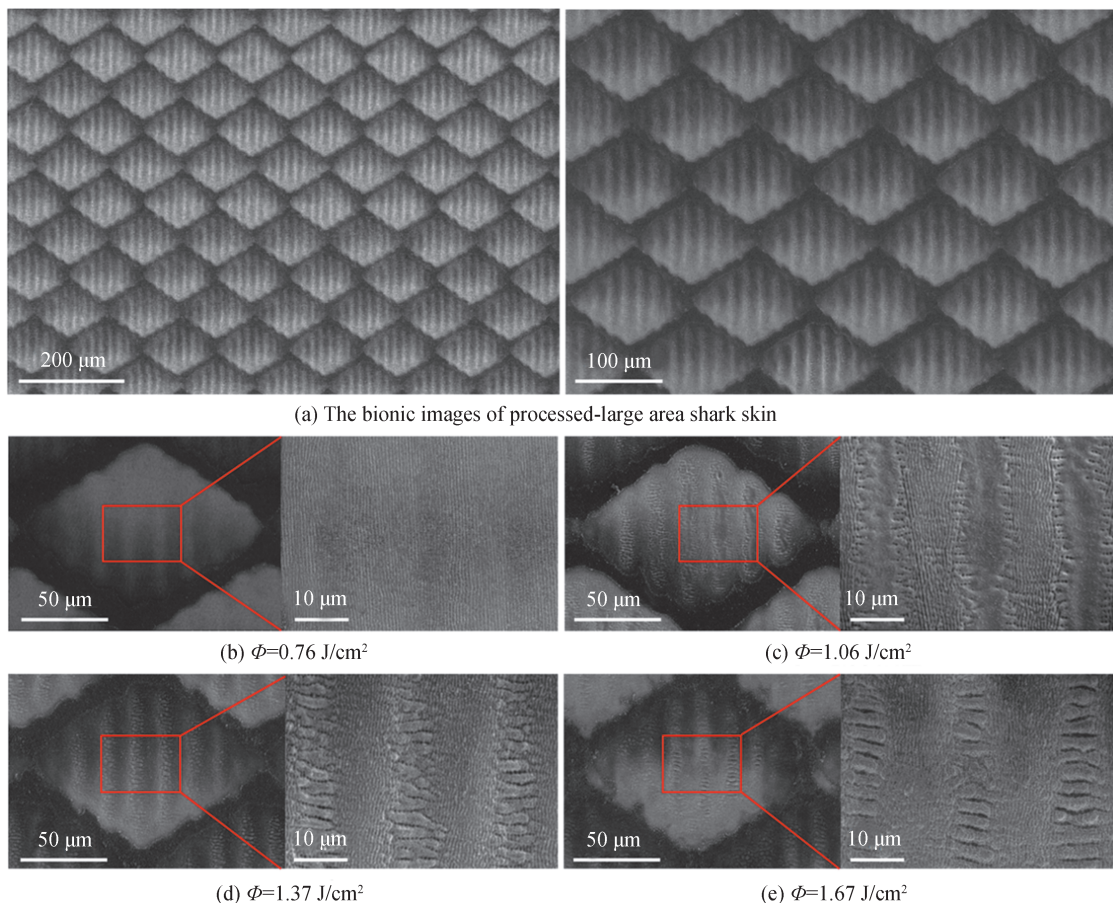


图3 不同能流密度下结构的SEM图

Fig.3 The SEM images of the structures with different laser fluence

2.2 激光脉冲数

图4是 $\Phi=1.37\text{ J/cm}^2$ 时,依次改变脉冲数为20、30、40、50的SEM图。图4(a)中 $N=20$,干涉弱区和强区为垂直于激光偏振方向的周期条纹,其中干涉强区条纹断裂,有出现横向凹槽的趋势。图(b)中 $N=30$,干涉弱区为纵向周期条纹,强区为横向凹槽。调节脉冲数为 $N=40$,条纹逐渐附着着烧蚀碎屑,凹槽深度增加并出现断裂的现象。增加脉冲数至 $N=50$,干涉强区微米级横向凹槽消失,深度增加为 $3\text{ }\mu\text{m}$,如图4(d)所示。

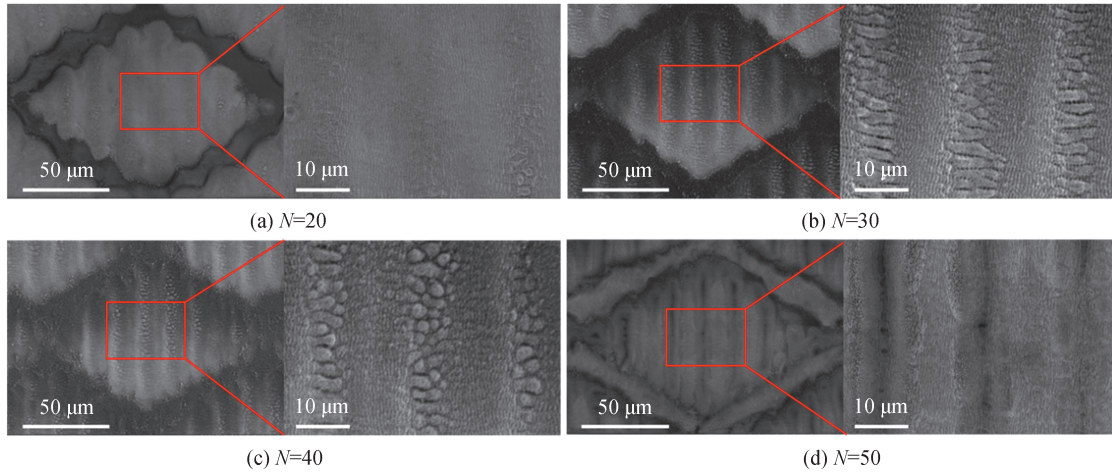


图4 不同脉冲数下结构的SEM图

Fig.4 The SEM images of the structures with different pulse numbers

2.3 润湿性

通常可测量去离子水接触角(Contact Angle, CA)来表示材料表面的润湿性。接触角小于 90° 的具有亲水性,大于 90° 为疏水,大于 150° 的称为超疏水。液滴在固体表面上处于稳态时,其接触角是固液、固气、液气界面上的表面张力相互作用的结果。表面若为均匀的理想固体,本征接触角 θ_0 可以用杨氏方程^[25]来表示为

$$\cos\theta_0 = (\gamma_{\text{SA}} - \gamma_{\text{SL}}) / \gamma \quad (2)$$

式中, γ_{SA} 、 γ_{SL} 、 γ 分别为固气、固液、液气的表面张力系数。粗糙表面的表观接触角,则取决于材料表面上的液体是否完全填满了粗糙凹槽,或液体与粗糙凹槽间存在空气。这两个模型,也分别称为Wenzel模型和Cassie-Baxter模型。Wenzel模型中,表观接触角 θ_r 满足

$$\cos\theta_r = r \cos\theta_0 \quad (3)$$

式中, r 为液体与粗糙表面的实际接触面积和表观接触面积之比^[26],即粗糙度, $r > 1$ 。本征亲水表面的粗糙度越大,亲水性越强;相反地,本征疏水表面的粗糙度越大,疏水性越强。对于Cassie-Baxter模型,粗糙表面的微细结构尺寸小于液滴尺寸,液滴不能完全填充其中的凹槽,固液之间存在空气;接触角 θ_f 满足

$$\cos\theta_f = f(1 + \cos\theta_0) + 1 \quad (4)$$

式中, f 为固液接触面积占整个接触面积的百分比, $f < 1$ ^[27]。

实验中用能量色散X射线光谱仪(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDX)测量了不锈钢在激光辐照前、辐照后不久(约6 h)和辐照后30天的元素含量。对比发现,干净的不锈钢表面仅含有Fe(70.99%)、Cr(20.53%)、Ni(7.39%)和少量的Si(1.09%)。其本质上是亲水的,本征接触角为 88° ,如图5所示。相比于干净的不锈钢,激光作用后样品表面增加了氧元素(表1),且随着能流密度的增加,氧元素所占百分比呈现递增规律。在激光辐照时,不锈钢中的金属元素与空气中的氧气发生反应,生成金属氧化物,从而增加了材料中氧元素的含量,增大了固体的表面能。且水滴在其粗糙表面处于Wenzel状态,微纳结构的粗糙度将不锈钢本来的亲水性放大,所以在最开始时会形成亲水表面。这表明,在激光作用后,表面粗糙度和表面化学(表面氧化物的出现)都增加了金属表面的润湿性。这种亲水表面是不稳定的,留在空气中约30天后形成了稳定表面所需的低自由能涂层。在此之后,表面的化学性质和润湿性基本已经稳定。经测量所加工的仿生结构,在大约30天内从最初的亲水状态演变为(超)疏水状态,在空气中放置30天后,发现碳及其化合物

逐渐附着在表面,部分表面脱氧,表面能降低。碳元素的产生是由于激光作用后,在不锈钢表面生成了活性磁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-a}$ ($0 < a < 1$),催化空气中的二氧化碳的解离吸附,二氧化碳变成一氧化碳和零价碳,而氧阴离子被转移到合金的晶格空穴中形成 Fe_3O_4 。随着时间的推移,二氧化碳分解反应缓慢进行,非极性碳在粗糙的表面上积累^[28],再加上激光制造的双尺度粗糙度结构,水滴在其表面从之前不稳定的 Wenzel 状态转变为 Cassie-Baxter 状态,从而由亲水转为(超)疏水表面。

表 1 不同能流密度样品表面氧元素及碳元素含量百分比

Φ (J/cm ²)	6h:O/%	6h:C/%	30d:O/%	30d:C/%
0.76	5.34	0	4.53	6.21
1.06	5.98	0	5.12	8.75
1.37	10.25	0	8.36	12.73
1.67	15.62	0	14.15	11.64

在 $N=30$, 改变激光能流密度 $0.76 \sim 1.67 \text{ J/cm}^2$ 制备的样品中,水接触角均大于 90° ,表现出疏水性,如图 5 所示。不同脉冲数样品表面氧元素及碳元素含量百分比见表 2。其中能流密度为 1.37 J/cm^2 和 1.67 J/cm^2 时,CA 分别为 165° 和 154° ,接触角均大于 150° 为超疏水。在 $\Phi=1.37 \text{ J/cm}^2$ 时,氧元素含量在 30 天后和加工后 6 h 相比,含量减小了 1.89% ,碳元素增加最多为 12.73% ,接触角最大,相比于未加工表面增大了 77° 。且经过多次尝试,水滴均无法落在不锈钢试样表面,过程图见图 6(视频在支持信息中展示出)。而 $\Phi=0.76 \text{ J/cm}^2$ 时,CA= 130.5° ,接触角最小,仅增加了 42.5° 。

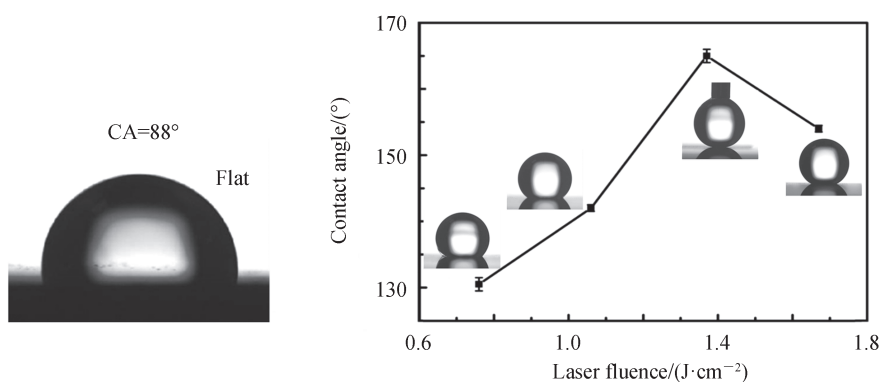


图 5 接触角 CA 随激光能流密度 Φ 的变化

Fig.5 The contact angles with laser fluence Φ



图 6 水滴无法落在不锈钢样品上的过程

Fig.6 The water droplet can't fall on the stainless steel sample

在 $\Phi=1.37 \text{ J/cm}^2$, 改变激光脉冲数 $20 \sim 50$ 制备的样品中,水接触角均大于 90° ,表现出疏水性,如图 7 所示。其中脉冲数 $N=30$ 和 40 时,CA 均达到最大为 165° ,为超疏水。这与 EMAITIS A^[29]、MARTINEZ M^[30] 等用飞秒激光直接在不锈钢表面加工形成微纳分层结构的方法,得到的水接触角均为 150° 的表面相比,实现了更好的疏水效果。在 $N=40$ 时,30 天后碳元素增加最多为 13.22% 。推测平衡时表现接触角与碳含量

呈正相关。碳含量越高,疏水性越强。 $N=20$ 时, $CA=136^\circ$,接触角增加最小为 48° 。

表2 不同脉冲数样品表面氧元素及碳元素含量百分比

Table 2 The percentage of oxygen and carbon content on the surface of samples with different pulse numbers				
N	6h:O/%	6h:C/%	30d:O/%	30d:C/%
20	7.12	0	6.83	8.24
30	10.25	0	8.36	12.73
40	12.31	0	10.78	13.22
50	14.56	0	12.26	11.38

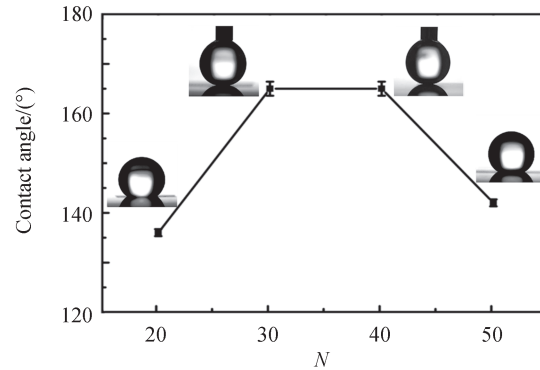


图7 接触角CA随激光脉冲数 N 的变化图($\Phi=1.37\text{ J/cm}^2$)
Fig.7 Contact angles with laser pulse numbers($\Phi=1.37\text{ J/cm}^2$)

在低能流密度下, $\Phi=0.72\text{ J/cm}^2$,改变激光脉冲数50~1 200制备的样品中,也同样都表现出疏水性,如图8所示。 $N=50$ 时, $CA=123^\circ$,接触角增加最小为 35° 。随着脉冲数增加,水接触角先是呈现递增的趋势,在脉冲数 $N=800$ 时, CA 达到拐点最大为 158° ,为超疏水。

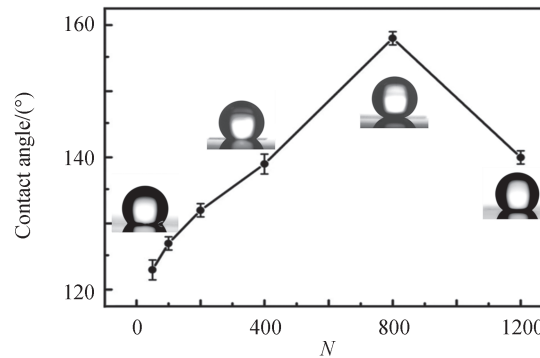


图8 接触角CA随激光脉冲数 N 的变化($\Phi=0.72\text{ J/cm}^2$)
Fig.8 Contact angles with laser pulse numbers($\Phi=0.72\text{ J/cm}^2$)

3 结论

本文采用基于SLM的迈克尔逊干涉加工的方法,将飞秒激光空间光场整形为二维鲨鱼皮肤形貌,作用于不锈钢表面加工出仿生结构,并探究了表面微观形貌对试样表面润湿性能的影响。经测试, $\Phi=1.37\text{ J/cm}^2$, $N=30\sim 40$ 时,鲨鱼皮肤沟槽内部微纳结构为纵向条纹与横向凹槽的组合,此时接触角最大 $CA=165^\circ$,即材料表面为超疏水结构。与FLDW方法相比,该方法相速度快,效率高,且可灵活设计不同相位图加工任意二维结构,实现更复杂的不规则仿生图案拼接。所加工的双尺度仿生结构可以较好地实现材料润湿性调控,具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] PAN S, KOTA A K, MABRY J M, et al. Superomniphobic surfaces for effective chemical shielding[J]. Journal of the

- American Chemical Society, 2013, 135(2): 578-581.
- [2] YONG Jiale, YANG Qing, CHEN Feng, et al. Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesh-porous structure fabricated by a femtosecond laser[J]. Applied Physics A, 2013, 111(1): 243-249.
- [3] YONG Jiale, YANG Qing, CHEN Feng, 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.
- [4] PAN Qiaofei, CAO Yu, XUE Wei, et al. Picosecond laser textured stainless steel superhydrophobic surface with antibacterial adhesion property[J]. Langmuir, 2019, 35(35): 11414-11421.
- [5] LIU Hui, WANG Yandong, HUANG Jianying, et al. Bioinspired surfaces with superamphiphobic properties: concepts, synthesis, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(19): 1707415.
- [6] LIU Yunhong, LI Guangji. A new method for producing "Lotus Effect" on a biomimetic shark skin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 388(1): 235-242.
- [7] LIU Yan, YIN Xiaoming, ZHANG Jijia, et al. A electro-deposition process for fabrication of biomimetic superhydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2014, 125: 395-403.
- [8] ZHANG Xi, SHI Feng, YU Xi, et al. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward super-hydrophobic surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(10): 3064-3065.
- [9] QIAN Baitai, SHEN Ziqiu. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(20): 9007-9009.
- [10] SHENG Xianliang, ZHANG Jihua. Superhydrophobic behaviors of polymeric surfaces with aligned nanofibers [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2009, 25(12): 6916.
- [11] WU Bo, ZHOU Ming, LI Jian, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(1): 61-66.
- [12] VOROBYEV A Y, GUO C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(3):137-171.
- [13] YONG Jiale, CHEN Feng, YANG Qing, et al. Femtosecond laser induced hierarchical ZnO superhydrophobic surfaces with switchable wettability[J]. Chemical Communications, 2015, 51(48): 9813-9816.
- [14] LI Zhiming, WANG Xi, NI Jinsong. Hole morphology in femtosecond laser drilling of silicon [J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(10): 29-36.
李志明, 王玺, 聂劲松. 飞秒激光打孔硅的孔洞形貌研究[J]. 光子学报, 2017, 46(10): 29-36.
- [15] HER T H, FINLAY R J, WU C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses [J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(12): 1673-1675.
- [16] ZORBA V, PERSANO L, PISIGNANO D, et al. Making silicon hydrophobic: Wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation[J]. Nanotechnology, 2006, 17(13): 3234.
- [17] CHENG Guanghua, WANG Qishan, ZHAO Wei, et al. Structural characteristics induced by nanosecond, picosecond, and femtosecond laser pulse in sapphire[J]. Acta Photonica Sinica, 2006, 35(8): 1121-1125.
程光华, 王屹山, 赵卫, 等. 不同宽度脉冲激光对白宝石损伤的结构特征[J]. 光子学报, 2006, 35(8): 1121-1125.
- [18] YOON T O, SHIN H J, JEOUNG S C, et al. Formation of superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification[J]. Optics Express, 2008, 16(17): 12715-12725.
- [19] HU Xiao, ZHAO Quanzhong, JIANG Xiongwei, et al. Inscribing diffraction grating by femtosecond laser ablation of metal film on glass substrate[J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(1): 17-20.
胡晓, 赵全忠, 姜雄伟, 等. 飞秒激光烧蚀玻璃基质金属薄膜直写衍射光栅[J]. 中国激光, 2006, 33(1): 17-20.
- [20] CHEN Hongxin, JIA Tiaqing, HUANG Min, et al. Visible-infrared femtosecond laser induced optical breakdown of 6HSiC[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(3): 467-470.
陈洪新, 贾天卿, 黄敏, 等. 飞秒激光的波长对 SiC 材料烧蚀的影响[J]. 光学学报, 2006, 26(3): 467-470.
- [21] MORADI S, KAMAL S, ENGLEZOS P, et al. Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity[J]. Nanotechnology, 2013, 24(41): 415302.
- [22] BARON C F, MIMIDIS A, PUERTO D, et al. Biomimetic surface structures in steel fabricated with femtosecond laser pulses: influence of laser rescanning on morphology and wettability [J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018, 9: 2802-2812.
- [23] LI Bohong, JIANG Lan, LI Xiaowei, et al. Flexible gray-scale surface patterning through spatiotemporal-interference-based femtosecond laser shaping[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(24): 1801021.
- [24] SIPE J E, YOUNG J F, PRESTON J S, et al. Laser-induced periodic surface structure I. theory[J]. Physical review B, Condensed matter, 1983, 27(2): 1141-1154.
- [25] THOMAS Y. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.

- [26] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *The Open Information Science Journal*, 1936, 28(8): 988-994.
- [27] CASSIE A B D, BAXTER S. The water repellency of fabrics and a new water repellency test[J]. *Journal of the Textile Institute Transactions*, 1944, 40: 546.
- [28] KIETZIG A M, HATZIKIRIAKOS S G, ENGLEZOS P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [29] EMAITIS A, MIMIDIS A, PAPADOPOULOS A, et al. Controlling the wettability of stainless steel from highly-hydrophilic to super-hydrophobic by femtosecond laser-induced ripples and nanopikes[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(62): 37956.
- [30] MARTINEZ M, RODRIGUEZ A, DIAS A, et al. Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374:81-89.