激光结构化仿生表面

韩雨洋, 张志攀*, 曲良体*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

* 联系人, E-mail: zhipan@bit.edu.cn; lqu@bit.edu.cn

2018-08-16 收稿, 2018-09-18 修回, 2018-09-29 接受, 2018-11-16 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2017YFB1104300)、国家自然科学基金(21774015, 21671020, 51673026)、北京市自然科学基金(2172049)和北京市科学技术委员会石墨烯科技创新专项(z161100002116022, z161100002116029)资助

摘要 在优胜劣汰的自然法则下, 生物体通过进化实现了对自然环境最大程度的适应性. 向自然界生物体学习, 研究其表面独特的结构和特异性功能已成为近年来研发新型材料的重要途径之一. 其中, 结构化仿生表面是复合材料的重要组成部分, 已广泛应用于生物工程、航空航天、现代医学、国防、新能源器件及日常生活中. 激光法制备结构化仿生表面是以工程仿生学为基础, 采用不同激光光源加工样品表面来形成不同表面结构并实现特定性能的技术. 本文主要总结了近期国内外激光结构化仿生加工领域的进展, 探讨激光加工的结构化仿生表面在减黏降阻及超疏水等方面的应用, 并对今后的工作进行展望.

关键词 结构化仿生表面, 激光加工, 减黏降阻, 超疏水

动植物体的外表层是动植物本身与环境接触的界面, 其特性受到形状、结构、柔韧性、化学成分和生物电流等多种因素影响, 进而赋予生物体许多特异性功能^[1-3]. 结构化仿生表面通过模拟生物体表面的化学成分及结构等特点, 对材料表面进行可控修饰以实现相应的功能^[4,5]. 仿生多功能表面的每种生物原型都具有独特的性质特征(图1)^[6]. 蜂巢具有节省材料、结构稳定的特点, 这是由于每个蜂巢由六棱柱组成, 每个六棱柱的底部具有3个相同的菱形, 人们将蜂巢式结构应用于建筑及航天材料. 荷叶表面具有良好的疏水性, 通过模仿荷叶表面的纳米微米多尺度结构能够制备具有自清洁性质的仿生表面. 孔雀羽毛及蝴蝶翅膀展现出绚丽的色彩, 这是由于它们表面的二维光子晶体结构对光进行了反射、散射、衍射或干涉所产生的景象. 昆虫复眼的表面由几千只小眼组成, 是天然的光学器件, 具有独特的抗反射及防雾功能, 人类模仿复眼结构制备了高精度的

雷达、气象传感器及光学扫描仪器. 水龟腿部有数千根按同一方向排列的多层微米尺寸的刚毛, 形成螺旋状的纳米结构, 特殊的微纳米结构使得它能够在水上自由行走. 清晨的早上可以见到蛛丝上悬挂的水珠, 说明蛛丝具有高效集水的能力. 水稻叶片上的定向乳突阵列形成微纳米分级结构, 使得水滴在叶面上各向异性的滚动. 鲨鱼皮的肋条状结构能够有效减少游动过程中与水流的阻力, 因而可模仿这种结构制备鱼雷和潜水艇等水下工具. 壁虎的脚掌由于具有超细的绒毛结构所以能紧紧地附着在墙壁上; 大自然的奇妙之处就在于能够将常见的材料化腐朽为神奇. 在大自然的指导下, 人们通过对生物体表面的学习和模仿进而制备出具有不同功能的器件.

作为一门新兴的交叉学科, 结构化仿生学集成了仿生学、微米纳米技术、新材料科学和表面科学等多种学科技术. 目前, 研究人员可通过诸如电沉积法^[7]、模板法^[8]、化学刻蚀法^[9]及激光刻蚀^[10]等不同

引用格式: 韩雨洋, 张志攀, 曲良体. 激光结构化仿生表面. 科学通报, 2019, 64: 1238-1253

Han Y Y, Zhang Z P, Qu L T. Laser-induced structured biomimetic surface (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1238-1253, doi: 10.1360/N972018-00855

图 1 (网络版彩色)仿生表面的生物原型。(a) 蜂窝具有优异的稳定性及高表面积;(b) 荷叶具有超疏水性及自清洁性;(c) 孔雀羽毛呈现结构色;(d) 复眼具有抗反射功能和广角成像性能;(e) 水龟腿部具有超疏水性;(f) 蛛丝具有集水性;(g) 稻叶表现出各向异性的润湿行为;(h) 鲨鱼皮具有减阻和抗生物污染性;(i) 壁虎脚具有黏附性^[6]

Figure 1 (Color online) Prototypes of biomimetic surfaces. (a) Hive is stable with a large specific surface area; (b) lotus leaf has superhydrophobic and self-cleaning properties; (c) the peacock feather exhibits structural colors; (d) compound eyes feature anti-reflection and wide-angle imaging; (e) the legs of water strider are superhydrophobic; (f) cobweb can collect water; (g) rice leaf presents anisotropic wetting behavior; (h) shark skin reduces resistance and revisits bio-contamination; (i) gecko foot is adhesive^[6]

方法可控地制备结构化仿生表面。其中,电沉积法是一项传统的表面改性技术,具有选材广泛、加工简易等优点,但是不能对表面进行精确控制,因此难以加工出复杂的结构化仿生表面;模板法能够复制出微米/纳米级结构,使得制备的仿生表面与原表面具有高度一致性,但存在难以大面积生产、热性能差等缺点;化学刻蚀法具有高选择性、高重复性,但无法对图形进行精确加工,不适用于小的特征尺寸的表面制备;激光刻蚀法具有分辨率高、自动化程度高、不直接接触表面以及对材料影响小等特点,可实现对仿生表面结构和形貌的精准控制,但存在成本较高、设备较为复杂的缺点。

近年来,已有一些学者针对仿生领域的研究成果进行了相应总结。Qian等人^[11]介绍了近年来仿生表面的应用、制备方法及优缺点。任露泉课题组^[12]从仿生的模型、设计、需求及产品内涵的角度出发,初步探究了仿生学的基本要素。Yuan等人^[13]分析了仿生

技术在建筑方面的应用和典型案例,对实现建筑绿色化及高效化具有重要意义。Wallace课题组^[14]探讨了仿生学在神经控制传递方面的策略,说明了仿生材料可广泛应用于一系列的治疗和诊断。Yu等人^[15]以鱼为仿生对象,概述了仿生机器鱼的现状及发展。Parkins课题组^[16]以耳朵为研究对象,总结了仿生的可植入耳蜗的原理及现状。这些工作深入浅出地总结了仿生领域的最新研究进展,但目前很少有论文对激光加工结构化仿生表面的相关工作进行梳理。因此,在本篇综述中,将根据激光脉冲时间宽度对仿生结构化表面的影响进行系统分类,并探讨其在减黏降阻、超疏水性能及其他方面的应用。

1 激光加工结构化仿生表面

根据激光脉冲时间宽度不同,用于制备仿生结构化表面的激光加工技术可分为纳秒激光加工技术、皮秒激光加工技术和飞秒超短脉冲激光加工技术。

1.1 纳秒激光加工

纳秒激光具有纳秒(10^{-9} s)量级的脉冲宽度,它能够通过光热作用移除表面多余的材料.当高强度的激光光束照到材料表面上时,会迅速使照射区域发生气化,形成具有特定功能的材料,因此已广泛应用在微加工领域用于制备多种不同功能的仿生材料.

为了增大辊和钢板之间的摩擦系数,减小钢板表面的缺陷,诱导辊表面形成确定性纹理能够极大地满足该要求.Wang和Yang等人^[17]提出激光放电诱导轧辊表面纹理变化的新思路,利用纳秒脉冲宽度的Nd:YAG激光聚焦在轧辊表面以产生金属等离子体,随后诱导电极间隙中的电弧放电,轧辊器件的表面纹理发生变化.未经激光诱导的普通电弧放电产生的纹理坑大小及位置随机分布(图2(a)),这主要是由于部分放电电弧未成功触发纹理坑所导致.但激光诱导后产生的纹理坑尺寸均匀,形貌均一(图2(b)).他们通过进一步的实验发现,纹理坑的形状随着脉冲宽度的增加从尖锐向平滑变化.该方法结合了电弧放电诱导和YAG激光处理的优点,在高能量密度下快速诱导轧辊获得高粗糙度表面,形成了确定性的纹理.研究表明,经短脉冲宽度诱导产生的纹理坑硬度大、粗糙度小;低电流峰值诱导产生的纹理坑硬度小、粗糙度大.

稻叶具有各向异性,蝴蝶翅膀表现出彩虹色,荷

叶展示了良好的自清洁性质,蛾类的复眼具有抗反射结构,人们在仿生单个表面材料结构的基础之上,致力于同时实现多功能的仿生化表面.通常认为分层微纳米结构是实现多功能表面的关键因素,Sun课题组^[18]通过使用激光干涉系统得到了仿生微纳米结构的硅表面,同时实现了疏水及抗反射的功能.该研究组采用四光束纳秒激光干涉系统,使用两种不同的偏振模型,可以得到具有周期性的圆锥形状及孔洞形状的结构(图2(c), (d)).该表面具有高接触角(156.3°)和低全向反射率($5.9\%\sim 15.4\%$),同时实现自清洁和抗反射的非凡功能.激光干涉光刻技术是将双束或多束激光在材料表面进行干涉,形成具有不同能量分布的表面,从而实现对材料的三维刻蚀,该技术由于存在加工方法简便、刻蚀图案可控,无须预处理、掩模和图案转移过程等优点广泛应用于材料的加工,适用于大规模生产自清洁和抗反射表面结构.

纳秒激光加工的材料不仅实现了抗摩擦、疏水、抗反射等功能,还在生物领域发挥了重要作用.研究表明,由于“诱导接触”效应,仿生结构化表面的材料会影响到细胞的行为,也就是说,细胞会对仿生的结构化表面产生响应.研究表明,激光加工的硅基材料可广泛应用于生物传感器或其他仿生器件中.Colpitts等人^[19]采用纳秒激光制备了具有生物活性的杂化非晶硅和氧化硅模板.通过改变激光的频率,可得

图2 纳秒激光诱导产生的仿生表面图像。(a) 普通电弧放电形成的表面图像; (b) 激光放电诱导形成的表面图像, 四光束纳秒激光干涉系统诱导产生; 锥形结构(c)及孔结构(d); 以25(e)和100 kHz(f)频率激光处理的硅样品凹槽内的细胞密度^[17-19]

Figure 2 Biomimetic surface images induced by nanosecond laser. (a) Surface image formed by ordinary arc discharge and (b) laser discharge induction; tapered structure (c) and pore structure (d) produced by a four-beam nanosecond laser interference system; cell densities in Si grooves treated with laser at 25 (e) and 100 kHz (f) frequency^[17-19]

到不同宽度和深度的微尺度图案,引起各表面粗糙度和表面能的变化,这些变化影响了模板的物理、化学变化.再用模拟体液在硅基质上进行培养,发现不同激光频率产生的凹槽内细胞密度之间存在显著差异,激光频率为100 kHz的条件下诱导产生的凹槽内细胞密度最高(图2(e), (f)),且经激光处理过的区域更容易沉积骨状磷灰石.

综上所述,纳秒激光加工技术日益成熟,具有来源可靠、成本运营低等优点,但加工过程中容易形成明显的热影响区、产生重铸材料或者是导致表面涂层的分层和开裂,限制了其在高精度加工中的应用.

1.2 皮秒激光加工

作为一种超短脉冲激光,皮秒激光拥有超短脉冲宽度(10^{-12} s)和超高峰值功率的优势.超高能量密度

与短脉冲宽度的特点使其能够直接破坏材料中的原子键同时减小影响区域,因此与传统的纳秒激光技术相比,皮秒激光加工具有热损伤小、精密度高和反应速度快等特点,广泛应用于金属、有机材料(含透明材料)、陶瓷以及复合材料的微纳加工.

钟敏霖课题组^[20]利用脉冲宽度为10 ps的Nd:YVO₄激光处理铝表面,形成纳米结构的微腔状,其表面粗糙度为 $5.237 \pm 0.536 \mu\text{m}$ (图3(a)~(c)),铝表面最初表现出超亲水的性质,随着时间的增加,接触角不断增大,最终表现出接触角为150°的超疏水性.微米和纳米结构的金属表面经常会出现润湿性随时间发生变化的现象,但一直没有公认的理论来解释这种现象.该研究组为阐明空气氛围下皮秒激光处理铝表面引起润湿行为变化的机制,利用X射线光电谱分析,认为润湿性的转变是由于大气中的有机化

图3 皮秒激光诱导产生的仿生表面图像. (a), (b) 激光照射后的铝表面; (c) 3D光学轮廓测定法获得的3D铝表面形态; (d) 超疏水性硅橡胶的制备过程; (e)~(g) 皮秒激光处理形成的3种结构表面^[20~22]

Figure 3 Biomimetic surface images induced by picosecond laser. (a), (b) Aluminum surface after laser irradiation; (c) 3D aluminum surface morphology obtained by 3D optical profilometry; (d) preparation of superhydrophobic silicone rubber; (e)~(g) three textured surfaces formed by picosecond laser processing^[20~22]

合物吸附到氧化物表面所造成的. 超快激光技术加工金属表面产生的微纳米结构, 不仅使金属本身产生了超疏水性质, 还可用作低自由能材料的模板以实现超疏水的性能^[23-25]. Lin等人^[21]将激光加工与微纳米压印结合(图3(d)), 首先利用脉冲宽度为10 ps的高功率激光对模具钢进行处理, 在模具钢表面形成了微米级的密排六方点阵凹坑的反荷叶结构, 再进行硫化硅橡胶的平板模压硫化处理, 获得了与荷叶结构类似的微米级突起阵列. 该方法具有无须化学处理、无须涂抹脱模剂、简单高效的特点, 制备的硅橡胶表面实现了超疏水性, 接触角达153.3°.

机械运动中约40%的能量被摩擦所消耗, 约80%的器件损坏由磨损导致^[26], 这种情况下, 表面织构技术应运而生. 表面织构即通过多种方法在材料表面形成规则的图案, 如激光法^[27]、光化学腐蚀法^[28]及离子刻蚀法^[29]等. 皮秒激光具有超短脉冲宽度, 可对材料表面实行“冷”烧蚀, 大大提高织构材料的质量. Hao和Meng^[22]利用脉冲宽度为6.7 ps的激光生产出高质量的圆形凹坑织构. 根据生产要求的不同, 可以加工出三角形、圆形、椭圆形等不同形状的织构, 且每种织构的凹坑边缘清晰, 形状规则, 底部平整(图3(e)~(g)). 实验表明, 皮秒加工系统可大大延长材料的摩擦寿命, 改善织构的质量, 避免严重摩擦的发生.

1.3 飞秒超短脉冲激光加工

飞秒激光脉冲具有极短的脉冲宽度, 持续时间仅为 10^{-15} ~ 10^{-12} s, 因此与纳秒和皮秒激光脉冲相比, 它有着超高速和超强电场的显著优势, 对加工的材料不会造成热变形或热变质等损伤, 通常应用在对加工精密度要求较高的领域中.

由于不锈钢材料与水经常发生接触, 且不锈钢材料广泛应用在建筑、工业设施和医疗器械等重要领域, 所以如何减少材料与水的相互作用激发了人们的兴趣. Kietzig等人^[30]首次通过使用脉冲宽度为150 ps的激光照射合金以产生双尺度粗糙度的表面. 原始合金表面具有不规则的划痕, 激光加工后, 表面形成规则突起, 且随着激光能量的增加, 表面结构会变得更加粗糙(图4(a)~(c)). 随着时间的推移, 不锈钢304L表面从超亲水行为变成超疏水行为, 接触角从60°变为150°. Wu等人^[31]提出更为简单易控的方法, 首先通过飞秒激光照射样品, 再将样品表面硅烷化

以制备超疏水的不锈钢材料. 激光能量密度较低时, 出现了亚微米水平的周期性结构(图4(d)~(f)), 表观接触角为150.3°, 随着激光能量密度的增加, 在微米尺度上展现出周期性的波纹和周期性的锥形尖峰, 表观接触角也随之提高.

人工心脏瓣膜置换术是一种挽救心脏瓣膜病患者最有效持久的方法, 但却存在生物相容性差的问题, 尤其是新兴材料的血液相容性, 仍然是阻碍人造心脏瓣膜发展的主要问题. 有研究表明通过处理人造瓣膜的表面可以改善血液相容性差的情况, 但结果仍然不尽人意. Ye等人^[32]从心脏瓣膜表面微结构的形状及几何参数入手, 研究了仿生心脏瓣膜的微观结构对血液相容性的影响. 该研究组采用脉冲宽度为120 ps的激光照射聚氨酯表面(聚氨酯是人造心脏瓣膜中常用的生物材料, 表面的微结构有助于改善其血液相容性), 通过改变激光的能量, 制备出具有不同周期的乳突状微结构, 发现随着周期距离的增大, 表观接触角增大, 血小板黏附数量减少, 动态凝血时间延长, 溶血率降低(图4(g)~(i)). 这一发现为今后人工心脏瓣膜的设计提供了直观的指导.

2 激光结构化仿生表面的应用

2.1 减黏降阻及改善摩擦性能

通常光滑表面的阻力要小于非光滑的表面, 但在一些条件下, 非光滑表面更易实现减黏降阻的效果^[33-35]. 土壤动物普遍具有非光滑表面, 例如蛻螂的身体表面覆有凸包, 步甲虫的头上存在凹坑, 穿山甲具有鳞片状的表面, 这些动物的非光滑表面都起到了减黏降阻、改善摩擦性能的作用, 提高了其适应自然环境的能力^[36,37].

从仿生学角度出发, 材料表面的成分、形态和结构等因素都会影响其摩擦性能, 这些因素共同作用形成“生物耦合”作用. 蛻螂体表具有凸包状结构的非光滑形态, 可以最大程度地减小与土壤接触时的正压力, 降低摩擦分量. 根据这一原理, Song等人^[38]采用脉冲宽度为毫秒的Nd:YAG脉冲激光器对灰铸铁进行加工, 制备出耐磨性优良且稳定可靠的新型仿生耦合材料. 灰铸铁由于具有良好的可铸造性、韧性及熔点低等优点, 广泛用于机床加工. 首先采用激光照射铸铁表面, 其表层会由于激光加热而发生变化形成点状、条纹状和网格状的非光滑单元体(图5(a)), 经

图4 皮秒激光诱导产生的仿生表面图像。(a)~(c) 不锈钢 304L 表面经过不同能量密度的激光诱导产生的双尺度粗糙结构; (d)~(f) 不锈钢 316L 表面经过不同能量密度下的激光诱导的表面; (g) 周期性距离为 0.25 的聚氨酯上血小板黏附形态; (h) 周期性距离为 0.43 的聚氨酯上血小板黏附形态; (i) 周期性距离为 0.52 的聚氨酯上血小板黏附形态^[30-32]

Figure 4 Biomimetic surface images induced by femtosecond laser. (a)~(c) The two-scale roughness of the stainless steel 304L surface induced by different energy densities laser; (d)~(f) the structure of stainless steel 316L surface induced by different energy densities laser; (g) platelet adhesion morphology on polyurethane with a periodic distance of 0.25; (h) platelet adhesion morphology on polyurethane with a periodic distance of 0.43; (i) platelet adhesion morphology on polyurethane with a periodic distance of 0.52^[30-32]

激光处理过的非光滑单元体摩擦系数增大, 磨损质量损失降低, 实际工况下用YAG激光技术处理过的表面比普通制动毂寿命提高了50%以上。受穿山甲、蜥蜴等动物长期穿梭于砂石中而体表不易损伤的启发, Han等人^[41]在铸铁表面通过激光技术加工出鳞片状、凸包状、波纹状的三类非光滑表面。这种技术采用高能量密度、高重复频率的激光对铸铁表面进行处理, 使器件融化, 再以一定角度通入辅助气体推动熔融物以形成特定形状的非光滑表面。该操作具有简便、节约成本、处理后加工量小等优点。实验发现, 由于鳞片状的表面形成了微细的硬质金相组织, 提高了材料表面的抗磨性能, 使得抗磨性能达到最优。

不仅土壤动物的结构能够实现减黏降阻的效果, 水生动物也具有一些特殊的结构性质, 引导人们制备出相应的仿生材料以实现改善摩擦性能的目的。早在1936年, Gray^[39]便开始对水生生物进行研究, 发现海豚在游动时所消耗的能量是其摄食能量的7倍,

实际的游泳速度比其理论上所能达到的速度快, 由此展开了科学家对海豚等大型水生生物体表结构的研究。鲨鱼表面被“盾鳞”所覆盖, 具有肋条状结构(图5(b)), 这种结构能够优化生物体表的流体边界层的流体结构, 减小在水中的阻力。Liu等人^[40]模仿鲨鱼皮上的肋条状结构, 采用皮秒激光对压气机的叶片进行加工, 使用聚焦激光束逐行扫描表面形成沟槽结构(图5(c), (d))。实验表明, 使用脉冲宽度为12 ps的激光能最大程度地减少热损伤及毛刺的出现, 并对压气机的叶片进行风洞实验, 达到了约为7.2%的减阻效果。Yang等人^[42]简化鲨鱼皮上的“盾鳞”结构为等间距的菱形凹坑, 以改善钛合金Ti6AlV4表面的摩擦性能。将激光加工出来的菱形凹坑表面与未用激光处理的表面进行对比, 发现在干摩擦的条件下, 仿生鲨鱼皮结构表面的摩擦因子降低了70%, 而在不同润湿条件下, 仿鲨鱼皮的Ti6AlV4的摩擦因子会不成程度的降低。Ti6AlV4具有优异的力学生物相

图 5 激光结构化仿生表面用于改善摩擦性能。(a) 单元体形状对耐磨性和摩擦系数的影响。样品 1 是未用激光加工的光滑单元体, 样品 6~8 是经激光加工具有点状、条纹状、和网格状的非光滑单元体, 样品 9 是激光加工后表面磨平的光滑单元体; (b) 鲨鱼表面的盾鳞结构; 激光诱导产生的沟槽结构的(c)高倍及(d)低倍图像^[38-40]

Figure 5 Improved friction performance of biomimetic surface induced by laser. (a) The effect of the unit shape on wearing resistance and friction coefficient. Sample 1 is a smooth unit that has not been processed by laser. Samples 6~8 are laser-treated non-smooth units with dots, stripes, and grids. Sample 9 is smooth unit that is rubbed down after laser processing; (b) placoid scale structure on the surface of sharks; (c) the high magnification and (d) low magnification images of trench structures induced by laser^[38-40]

容性等特点, 但同时也存在摩擦系数高、耐磨性能差等缺点。该文是第一次提出通过仿生鲨鱼皮表面结构的手段以改善Ti6AlV4的摩擦性能, 可广泛推广到加工其他金属的应用中。

2.2 超疏水性表面

自然界中的超疏水性质是一种令人惊叹的现象, 在自清洁表面、微流体控制、油水分离等领域都展现出了良好的应用前景^[43-45]。自然界中的荷叶、芋头叶片、稻米叶片和水蕨叶片都具有从纳米级到微米级的多尺度分级结构, 产生超疏水性能^[46]。除此之外, 自然界中的有些动物表面也具有这种超疏水的性质, 例如水龟的腿上具有大量的针状刚毛, 刚毛上具有不同尺寸的沟槽, 形成了多层次结构而表现超疏水性质^[47-51]。类似地, 蝴蝶翅膀的表面由于具有瓦片状交叠的多层次结构, 也能展现良好的超疏水性

能^[52,53]。受自然界中各种疏水性表面对基础科学和实际应用的影响所启发, 研究人员对碳材料^[54]、聚合物^[55]、无机非金属、金属/金属氧化物^[56,57]及生物材料^[58]等具有特殊润湿性的表面材料从理论上和实验上都进行了广泛的研究, 致力于将新型材料与特殊润湿性表面相结合以开发多功能仿生装置。

石墨烯是种独特的二维碳材料, 具有优异的物理化学性质。Jiang等人^[59]通过对氧化石墨烯薄膜进行双束激光干涉处理制备了超疏水石墨烯表面, 通过改变两个激光束之间的角度, 可以形成周期在4~1 μm 范围内的石墨烯薄膜。由于激光诱导产生的烧蚀效应, 石墨烯膜上形成了类似光栅的结构(图6(a)~(c))。这种结构不仅有效地避免了源自凹槽结构的各向异性疏水性, 而且实现了周期的可调性和纳米级的粗糙度。经过双束激光干涉处理后, 氧化石墨烯薄片上的亲水性含氧官能团大量减少, 降低了表

面能, 形成了可调的超疏水性质, 在人类细胞工程中表现出很大的潜力^[62]. 此外, 由于石墨烯表面分布的周期性微观结构, 表现出肉眼可见的透射衍射特性和明亮色彩(图6(d)). 利用这些独特的光学特性, 可将这类石墨烯薄膜开发成新型光电器件, 如有机发光二极管和有机太阳能电池等. 大米和芦苇叶具有各向异性的润湿性, 即水滴优选沿平行于稻叶边缘的方向而不是垂直方向滚动. 受此启发, 该课题组^[63]通过类似的方法制备了各向异性润湿性的石墨烯表面, 首先通过光刻法制备周期为200 μm 的微槽结构, 赋予基板明显的各向异性润湿性. 然后通过双束激光干涉法去除氧化石墨烯膜上大部分的亲水性含氧基团, 并引入分级微纳米结构增加表面粗糙度. 这些组合效应赋予所得石墨烯薄膜独特的各向异性

超疏水性. 各向异性超疏水性与石墨烯的结合无疑会激发各种尖端应用, 例如能够实现灵活操纵液滴的生物芯片、具有防水涂层的仿生电子设备以及用于组织工程的生物相容性基板.

通过激光对聚合物表面改性能诱导形成超疏水性质, 传统方法将纳米管生长在基底上或沉积在表面上也会引发其超疏水性质, 而通过激光脉冲加工这两种复合材料会产生何种性质最近几年才被人们研究. Maurer等人^[60]提出通过激光加热碳纳米管-聚丙烯复合物以形成超疏水自清洁表面的简便方法. 激光的照射腐蚀了复合材料的顶部并产生了微观的粗糙度, 形成毛发状或表皮状的结构, 类似于自然界中的分层结构(图6(e), (f)), 材料表面接触角在 160° 左右, 产生超疏水性质. 虽然前人已经表明通过精确排

图6 (网络版彩色)激光诱导形成超疏水表面的图像. 双束激光干涉处理制备的4(a)和1 μm (b)周期的石墨烯薄膜; (c) 不同激光强度加工形成的石墨烯膜; (d) 石墨烯薄膜的结构色; (e) 以2.0 kW cm^{-2} 的光强连续照射含有5%多壁碳纳米管的复合材料的表面; (f) 单束碳纳米管的高分辨率图像; (g) 间距90 μm 、光照时间2 ms的激光加工形成的硅片的形貌^[59-61]

Figure 6 (Color online) The images of superhydrophobic surface induced by laser. Graphene films of 4 (a) and 1 μm (b) periods prepared by a double-beam laser interference treatment; (c) graphene film formed by different laser intensities; (d) structural color of graphene film; (e) continuously irradiating the surface of a composite material containing 5% of multi-walled carbon nanotubes at the light intensity of 2.0 kW cm^{-2} ; (f) the high resolution image of a single bundle of carbon nanotubes; (g) the SEM morphology of silicon wafers formed by laser processing with a pitch of 90 μm and a light exposure time of 2 ms^[59-61]

列纳米管可以表现出超疏水行为,但无疑排列精准的纳米管阵列这一过程存在难度高、价格贵、限于特定材料的缺点.该工作通过简单的激光结构化证明了碳纳米管复合材料存在超疏水自清洁的潜力,为生产超疏水碳纳米管材料提供了一种简便高效的方法,未来可广泛用于能源、国防、生物医学以及电子产品等行业.

无机材料中的硅是应用在微纳加工领域的常见半导体材料,将硅作为基底制备超疏水表面具有可调的润湿性、润滑性以及黏着力.Li等人^[61]结合激光加工技术与自组装技术的优点,在硅片上制备了规则的点阵结构.经过毫秒激光加工、沉积全氟等过程后,试样呈现出规则的凹坑结构,形成点阵模型(图6(g)).随着光照时间及点阵间距的增加,纹理的深度及粗糙度随之增加,形成的超疏水膜的接触角在150°左右.大量研究表明超疏水表面还具有优异的抗结冰性能.Long等人^[64]使用激光波长为1030 nm的飞秒激光对金属铜表面进行处理,得到具有多种尺度的微纳米结构表面,这种表面的接触角大于150°,实现了具有不同黏附性的超疏水表面的制备.通过对超疏水表面抗结冰性能进行系统研究,发现这些超疏水表面在低温下能延缓表面水滴的结冰过程,表现出更为优异的抗结冰性能.

2.3 光功能

高透光率材料是高效太阳能电池、有机发光二极管和高功率激光系统的重要组成部分,以往研究人员通过将多层膜涂到光学基材上来获得抗反射的材料,但由于机械刮擦、热膨胀或低温收缩等外界影响极易导致薄膜的脱落或破裂.为解决该问题,人们将眼光投放在自然生物中.有研究发现,飞蛾眼睛表面由间隔小于传播波长的柱子组成,这种亚波长结构能够有效地抑制菲涅耳反射并改善光的传输^[65-68].为了获得这种具有高透光率的材料,已经开发出电子束曝光技术、离子束曝光技术、压印技术以及激光干涉光刻技术以获得复眼结构^[69-73],但是电子束曝光技术及离子束曝光技术成本较高、效率较低;压印技术只能实现二维材料的制备,难以制备出完整的三维复眼结构;激光干涉光刻具有较大的刻蚀面积及焦深,能够获得周期性的微纳米结构,广泛应用在多种材料的加工中^[74,75].

孙洪波课题组^[76]受此启发,将仿生微结构化表

面作为一种有效的替代解决方案,通过双束激光干涉刻蚀法对硫化锌基底进行处理,获得了良好锐化的支柱.首先利用双光束干涉烧蚀在光学基板上获得一维光栅,光栅的周期可通过调整两束光的角度进行调节,然后再根据所需图案将基板沿其法线旋转一定角度进行第2次激光干涉,通过激光干涉的多次曝光,便制备具有高光学质量的结构,其在红外波长处的透射率提高了92%,大大提高了材料的光学性能.这种方法无须使用掩模及图案转移过程,快速简单地制备了具有宽波长、高透光率、亚波长结构的微柱阵列,达到了抗反射的目的.与上述方法类似,Zhang等人^[77]提出采用四光束激光干涉制备类似复眼的结构,较之于双光束激光干涉,此种技术减少了曝光次数,直接形成密集排列且类似于复眼结构的孔阵模型,通过调节激光干涉的角度及能量,可不同程度地降低材料的反射率.

大自然中的蛾类复眼不仅具有良好的抗反射率,还具有非常宽的视野.小范围视野限制了从生物显微镜到商用相机再到军用雷达等各种检测、成像装置的应用.受此启发Wu等人^[78]提出将三维飞秒激光打印技术与快速像素调制激光扫描相结合,再进行分步扫描,制备了具有小尺寸(84 μm),无失真,宽视野的人工复眼.将字母“P”置于人造复眼的眼前时,可清晰地观察到仿生复眼中的字母“P”(图7(a)),另外,当光线照射到仿生眼睛上时,每个复眼结构中的小眼都会产生1个焦点,从6个对称位置提取焦点的灰度强度,其误差小于 $\pm 6\%$ (图7(b), (c)),证明制备出的人工复眼具有高度成像及光学均匀性的特征.在人工复眼接收不同角度的光线时,焦点的形状与理论模拟一致(图7(d)~(g)),表明人工复眼具有大于90°的宽范围视野,当使用这种策略制备一对仿生复眼时,可检测到超过180°的宽范围视野.随着微细加工的进一步发展,这种小尺寸高性能的仿生复眼还可以与光电微接收器或光学器件相结合,以扩展到更广泛的应用.

激光仿生光功能表面的应用还表现在对生物体表面结构色的研究.就显色机理而言生物体表面呈现的五颜六色的颜色分为化学色以及物理色^[80],化学色是指生物体内的色素对光进行吸收致使表面呈现不同的色彩,而物理色则是来源于表面的微结构产生的薄膜干涉、光子晶体、光栅衍射以及散射产生的效果,即为结构色^[81].Vorobyev^[79,82-85]是最先使用激光技术

图7 激光诱导用以改善表面光学性能。(a) 仿生复眼的中央部分的小眼呈现字母“P”，眼侧部分由于球形基底较大，入射光与这部分的小眼不垂直，所以未表现出良好的成像能力；仿生复眼中央部分的焦点(b)及焦点的灰度强度(c)；(d) 仿生复眼的SEM图像；(e)~(g) 在不同入射角(0°、30°和45°)下仿生复眼的SEM图像，插图为理论归一化强度分布；(h) 黑色的铝；(i) 灰色的铝^[78,79]

Figure 7 Laser-induced biomimetic surfaces for improved optical properties. (a) The central ommatidia of the biomimetic compound eye features the letter “P”. As the spherical base is large, the incident light is not perpendicular to the ommatidia on the side of the compound eye, they do not exhibit good imaging ability; (b) the focus of the central compound eye and (c) its gray intensity; (d) the SEM image of the compound eye; the SEM image of the compound eye at different incident angles of (e) 0°, (f) 30° and (g) 45°. The inset is the theoretical normalized intensity distribution; (h) black aluminum; (i) gray aluminum^[78,79]

对金属表面进行加工，使其表面颜色发生改变。该研究组在金属表面形成了亚毫米、微米及纳米的结构，不同的结构使得金属铝表面呈现出不同的结构色，如金色、灰色、黑色、彩虹色等(图7(h), (i))。该技术直接使用飞秒激光束扫描技术表面以改变其光学特性，具有快速、简便、无污染、不变色等优点，适用于大(根据需要)、小(10 μm)面积的加工，可广泛应用于太阳能电池、光电子器件及建筑中。

2.4 生物工程领域

随着医学的发展，很多之前无法攻克疾病现如今可通过移植器官进行解决，但移植器官等手段

普遍存在血液相容性差、易诱发其他病变、恢复慢等潜在风险。制备出合适的仿生材料将其应用于生物工程领域，是结构化仿生材料的又一重大作用。在世界范围内，心血管疾病的发生率快速增长，不断威胁人类健康。目前，植入假体是解决该类疾病的重要治疗方法。由于传统表面制造技术难以将金属支架加工出微小的形状(宽度和厚度<100 μm)^[86-88]，飞秒激光处理成为一种理想的替代策略^[89-91]。梁春永课题组^[92]提出使用激光加工带有血管平滑肌细胞的仿生血管支架植入新西兰雄性兔中可以实现快速再内皮化。他们在环境中研究了微纳米结构对细胞黏附和增殖的影响，其中经激光处理过的支架表面呈纤维

状, 细胞沿纤维状图案生长, 表现出细长的形状, 且细胞密度较大, 而未经激光处理过的表面上的细胞随机分布, 细胞呈现大而圆的形状, 表明激光制备的仿生支架会诱导细胞的生长. 该研究组使用兔髂动脉阻断模型评估了2种支架对原位再内皮化和抗再狭窄的影响, 图8展示了原始血管(图8(a))、髂动脉血管阻塞(图8(b))、未经激光处理过的支架(NTS)(图8(c))与激光处理过的仿生支架(LTS)(图8(d))植入血管阻塞的髂动脉中. 结果表明经激光处理的支架的再内皮化效果优于未经处理过的支架(图8(e), (d), (g)与(c), (f)), 并且有降低再狭窄发生率的作用. 激光法制备

仿生心血管支架具有超短脉冲加工时间, 高脉冲重复率, 高功率密度, 较小的熔化区和精密加工等独特优势^[94], 可以在多种表面上制造有序的周期性微米结构^[95,96].

在生物工程领域, 仿生材料不仅可作为支架直接应用在体内, 还可以成为一种手术工具治疗疾病. 由于微创手术具有疼痛小、愈合快、伤口面积小等优点, 目前广泛应用于手术治疗, 但由于微创手术长期处于高温的工作状态, 会导致生物组织黏附在微创电极上, 严重影响手术的正常操作. 受到玉米叶片优异的抗黏性以及TiO₂涂层优异的自清洁性的启发,

图 8 (网络版彩色)激光诱导形成的仿生表面在生物工程领域的应用. (a) 原始血管; (b) 髂动脉的血管阻塞, 内有脂肪沉积; 未经激光处理过的支架(NTS)(c)以及激光处理过的仿生支架(LTS)(d)植入髂动脉阻塞血管, LTS植入后快速再内皮化的效果优于NTS; 内皮与原始血管(e)植入NTS(f)以及植入LTS(g)的血管平滑肌之间的放大区域; 普通电极(h), 基板仿生电极(i)以及耦合仿生电极(j)上的黏附现象; 普通电极基板(k)和耦合仿生电极基板(l)的表面^[92,93]

Figure 8 (Color online) Applications of laser-induced biomimetic surfaces in bioengineering. (a) Primitive blood vessels; (b) blood vessels blocked by the radial artery with fat deposits therein; (c) implantation of the non-laser-treated stent (NTS) and (d) laser-treated stent (LTS); the enlarged region between endothelium and vascular smooth muscle in circumstance of (e) primitive blood vessels, (f) NTS-implanted blood vessels and (g) LTS-implanted blood vessels; tissue adhesion to the (h) normal electrode substrate (i) biomimetic electrode and (j) coupled biomimetic electrode; the SEM images of the surface of (k) normal electrode substrate and (l) coupled biomimetic electrode substrate^[92,93]

Han等人^[93]采用耦合仿生学原理,将物理仿生微结构和化学涂层相组合,制备出一种新型耦合仿生抗黏着的新型电极。在进行电切割实验后,普通电极、仿生电极和耦合仿生电极对组织的黏附行为表明,在普通电极基板表面组织黏附最为严重,焦痂组织几乎遍布电极表面(图8(h), (k)),仿生电极表面有较薄的焦痂组织黏附(图8(i)),而焦痂组织几乎没有黏附在耦合的仿生电极的表面上,耦合的仿生电极表面仅略微沉暗(图8(j), (l))。这表明新制造的耦合仿生抗黏附电极显示出有效的抗黏附性。该方法可广泛扩展到其他高温的生物工程领域,展现出广阔的应用前景。

仿生材料除了在疾病治疗、手术医疗等方面发挥重要作用,还可以制备各种模型以提高医生的熟练程度和专业技能。通过仿生毛细血管的环境,已成功制备出二维的微观血管模型,极大地促进了血管治疗技能及临床培训的技术。随着医学的发展,为提高治疗技能技术,构建如视网膜微观血管,观察结肠微血管,测量红细胞的变形性等三维仿生血管模型越来越很重要。其中, Gallab等人^[97]采用飞秒激光加工及掩膜混合曝光的方法对硅表面进行处理,制造出毫米级三维血管结构。这种三维结构可通过改变激光功率或扫描速度来改变表面的粗糙度,并轻易地

注入溶液中,有望在提高医生的技能方面发挥出重要的作用。

3 结论与展望

大自然是人类的老师,向大自然中的生物学习可以加速人造材料的开发与进程。自19世纪以来,人类已投入相当大的精力来研究生物的结构与功能间的关系,并取得了一定的进展。模仿自然界中的动植物的构造,仿生出的材料表现出与生物材料类似或者更优的性能,但仍有很多仿生功能还未实现。激光诱导可形成多尺度特称的仿生结构化表面,通过调整激光的脉冲频率及处理方法能够在不同的材料上形成微纳米级的周期性图案,激光加工方法具有可选择性、精密可控、重复性好、无污染等特点使其成为制备仿生结构化表面的重要方法。但激光制备结构化仿生表面也存在一些问题:激光设备复杂,占地面积大,价格高昂等等。在本篇综述中,我们主要讨论了激光加工的结构化仿生表面在减黏降阻、超疏水、光学功能及生物工程等领域的应用。未来,将会更加深入地研究生物表面的特征及其相关应用,由单一法制备仿生表面转变为多种方法相结合、多种学科相交叉的制备工艺,最大程度地结合各种方法的优势,促使结构化仿生表面以更快的速度发展。

参考文献

- 1 Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857–1860
- 2 Chen L, Han D, Jiang L. On improving blood compatibility: From bioinspired to synthetic design and fabrication of biointerfacial topography at micro/nano scales. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 85: 2–7
- 3 Mao Y, Sun Q, Wang X, et al. *In vivo* nanomechanical imaging of blood-vessel tissues directly in living mammals using atomic force microscopy. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 013704
- 4 Douglas T. A bright bio-inspired future. *Science*, 2003, 299: 1192–1193
- 5 Taton T A. Bio-nanotechnology: Two-way traffic. *Nat Mater*, 2003, 2: 73
- 6 Zhang Y L, Chen Q D, Jin Z, et al. Biomimetic graphene films and their properties. *Nanoscale*, 2012, 4: 4858–4869
- 7 Liu Y, Yin X M, Zhang J J, et al. A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy. *Electrochim Acta*, 2014, 125: 395–403
- 8 Sheng X, Zhang J. Superhydrophobic behaviors of polymeric surfaces with aligned nanofibers. *Langmuir*, 2009, 25: 6916–6922
- 9 Qian B, Shen Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. *Langmuir*, 2005, 21: 9007–9009
- 10 Greiner C, Schäfer M. Bio-inspired scale-like surface textures and their tribological properties. *Bioinspir Biomim*, 2015, 10: 044001
- 11 Qian J B, Liu D R, Shen B, et al. The preparation and application of structured biomimetic surface. *J Appl Biomater Funct*, 2015, 46: 8001–8008
- 12 Ren L Q, Liang Y H. Preliminary studies on the basic factors of bionics. *Sci China Tech Sci*, 2014, 57: 520–530
- 13 Yuan Y, Yu X, Yang X, et al. Bionic building energy efficiency and bionic green architecture: A review. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 74: 771–787
- 14 Yue Z, Moulton S E, Cook M, et al. Controlled delivery for neuro-bionic devices. *Adv Drug Deliv Rev*, 2013, 65: 559–569

- 15 Yu J, Wang M, Dong H, et al. Motion control and motion coordination of bionic robotic fish: A review. *J Bionic Eng*, 2018, 15: 579–598
- 16 Parkins C W. The bionic ear: Principles and current status of cochlear prostheses. *Neurosurgery*, 1985, 16: 853–865
- 17 Wang Z T, Yang M J. Laser-guided discharge texturing for cold mill roller. *J Mater Process Technol*, 2011, 211: 1678–1683
- 18 Wang D, Wang Z, Zhang Z, et al. Both antireflection and superhydrophobicity structures achieved by direct laser interference nanomanufacturing. *J Mater Process Technol*, 2014, 115: 233101
- 19 Colpitts C, Ektesabi A M, Wyatt R A, et al. Mammalian fibroblast cells show strong preference for laser-generated hybrid amorphous silicon-SiO₂ textures. *J Appl Biomater Function Mater*, 2017, 15: 84–92
- 20 Long J, Zhong M, Zhang H, et al. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 441: 1–9
- 21 Lin C, Zhong M L, Fan P X, et al. Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces. *Chin J Lasers*, 2014, 9: 109–116
- 22 Hao L C, Meng Y G. Micro-dimple surface texture picosecond laser processing and tribological properties. *Mech Eng Autom*, 2017, 6: 1–3
- 23 Noh J, Lee J H, Na S, et al. Fabrication of hierarchically micro- and nano-structured mold surfaces using laser ablation for mass production of superhydrophobic surfaces. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 106502
- 24 Jiang T, Koch J, Unger C, et al. Ultrashort picosecond laser processing of micro-molds for fabricating plastic parts with superhydrophobic surfaces. *Phys Lett A*, 2012, 108: 863–869
- 25 Nayak B K, Caffrey P O, Speck C R, et al. Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing. *Appl Surf Sci*, 2013, 266: 27–32
- 26 Zhou L Y. World energy crisis and state energy safety. *Energy China*, 2001, 1: 12–13
- 27 Etsion I, Halperin G. A laser surface textured hydrostatic mechanical seal. *Tribol T*, 2002, 45: 430–434
- 28 Zhang J, Meng Y. A study of surface texturing of carbon steel by photochemical machining. *J Mater Process Technol*, 2012, 212: 2133–2140
- 29 Wang X, Kato K, Adachi K. The lubrication effect of micro-pits on parallel sliding faces of SiC in water. *Tribol T*, 2002, 45: 294–301
- 30 Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir*, 2009, 25: 4821–4827
- 31 Wu B, Zhou M, Li J, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Appl Surf Sci*, 2009, 256: 61–66
- 32 Ye X, Wang Z, Zhang X, et al. Hemocompatibility research on the micro-structure surface of a bionic heart valve. *Biomed Mater Eng*, 2014, 24: 2361–2369
- 33 Gao K, Sun Y H, Gao R F, et al. Application and prospect of bionic non-smooth theory in drilling engineering. *Petrol Explor Dev*, 2009, 36: 519–541
- 34 Bechert D W, Bruse M, Hage W. Experiments with three-dimensional riblets as an idealized model of shark skin. *Exp Fluids*, 2000, 28: 403–412
- 35 Koeltzsch K, Dinkelacker A, Grundmann R. Flow over convergent and divergent wall riblets. *Exp Fluids*, 2002, 33: 346–350
- 36 Tian L M, Ren L Q, Han Z W, et al. Applications of anti-adhesion and anti-resistance of biomimetic non-smooth surface in engineering. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2005, 36: 138–142
- 37 Qaisrani A R, Tong J, Ren L, et al. The effects of unsmoothed surfaces on soil adhesion and draft of bulldozing plates. *Trans Chin Soc Agr Eng*, 1993, 9: 7–13
- 38 Song Q F, Liu Y B, Zhou H, et al. Friction and wear behavior of bionic coupling brake drum processed by laser. *J Jilin Univ Technol Ed*, 2007, 37: 1069–1073
- 39 Gray J. Studies in animal locomotion: VI. The propulsive powers of the dolphin. *J Exp Biol*, 1936, 13: 192–199
- 40 Liu B S, Wu W, Zeng Y S. Review on application and fabrication of shark skin bionic structure. *J Plast Eng*, 2014, 21: 56–62
- 41 Han Z W, Ren L Q, Liu Z B. Investigation on anti-wear ability of bionic non-smooth surfaces made by laser texturing. *Tribology*, 2004, 24: 289–293
- 42 Yang H L, Zheng Y, Wang Y. Bio-tribology properties of imitation shark skin morphology on Ti6Al4V surface. *Hot Working Technol*, 2016, 45: 119–122
- 43 Wagner P, Fürstner R, Barthlott W, et al. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *J Exp Bot*, 2003, 54: 1295–1303
- 44 Blossey R. Self-cleaning surfaces—Virtual realities. *Nat Mater*, 2003, 2: 301
- 45 Otten A, Herminghaus S. How plants keep dry: A physicist's point of view. *Langmuir*, 2004, 20: 2405–2408
- 46 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1–8
- 47 Caponigro M A, Eriksen C H. Surface film locomotion by the water strider. *Am Midl Nat*, 1976, 95: 268–278

- 48 Bowdan E. Walking and rowing in the water strider. *J Comp Physiol A Neuroethol Sens Neural Behav Physiol*, 1978, 123: 51–57
- 49 Hu D L, Chan B, Bush J W M. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 2003, 424: 663
- 50 Dickinson M. Animal locomotion: How to walk on water. *Nature*, 2003, 424: 621
- 51 Gao X, Jiang L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 36
- 52 Wagner T, Neinhuis C, Barthlott W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zool*, 1996, 77: 213–225
- 53 Zi J, Yu X, Li Y, et al. Coloration strategies in peacock feathers. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 12576–12578
- 54 Wang J N, Shao R Q, Zhang Y L, et al. Biomimetic graphene surfaces with superhydrophobicity and iridescence. *Chem Asian J*, 2012, 7: 301–304
- 55 Liu K, Tian Y, Jiang L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. *Prog Mater Sci*, 2013, 58: 503–564
- 56 Wang B, Guo Z. Superhydrophobic copper mesh films with rapid oil/water separation properties by electrochemical deposition inspired from butterfly wing. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 063704
- 57 Zhang Z, Huang J, Dong B, et al. Rational tailoring of ZnSnO₃/TiO₂ heterojunctions with bioinspired surface wettability for high-performance humidity nanosensors. *Nanoscale*, 2015, 7: 4149–4155
- 58 Sun Y L, Dong W F, Yang R Z, et al. Dynamically tunable protein microlenses. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1558–1562
- 59 Jiang H B, Zhang Y L, Han D D, et al. Bioinspired fabrication of superhydrophobic graphene films by two-beam laser interference. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4595–4602
- 60 Maurer J A, Miller M J, Bartolucci S F. Self-cleaning superhydrophobic nanocomposite surfaces generated by laser pulse heating. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 524: 204–208
- 61 Li J, Zhang H C, Lian F, et al. Preparation of superhydrophobic surface on silicon based on laser manufacturing and self-assembled technique. *J Appl Biomater Funct*, 2010, 9: 1618–1622
- 62 Lee W C, Lim C H Y X, Shi H, et al. Origin of enhanced stem cell growth and differentiation on graphene and graphene oxide. *ACS Nano*, 2011, 5: 7334–7341
- 63 Jiang H B, Liu Y Q, Zhang Y L, et al. Reed leaf-inspired graphene films with anisotropic superhydrophobicity. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 18416–18425
- 64 Long J Y, Wu Y C, Long D W, et al. Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties. *Chin J Lasers*, 2015, 42: 0706002
- 65 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. *Nat Photon*, 2007, 1: 176
- 66 Raguin D H, Morris G M. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region. *Appl Opt*, 1993, 32: 1154–1167
- 67 Song Y M, Lee Y T. Investigation of geometrical effects of antireflective subwavelength grating structures for optical device applications. *Opt Quant Electron*, 2009, 41: 771–777
- 68 Karlsson M, Nikolajeff F. Diamond micro-optics: Microlenses and antireflection structured surfaces for the infrared spectral region. *Opt Express*, 2003, 11: 502–507
- 69 Oh S S, Choi C G, Kim Y S. Fabrication of micro-lens arrays with moth-eye antireflective nanostructures using thermal imprinting process. *Microelectron Eng*, 2010, 87: 2328–2331
- 70 Hong E J, Byeon K J, Park H, et al. Fabrication of moth-eye structure on p-GaN layer of GaN-based LEDs for improvement of light extraction. *Mat Sci Eng B-Solid*, 2009, 163: 170–173
- 71 Xu J, Wang Z, Zhang Z, et al. Fabrication of moth-eye structures on silicon by direct six-beam laser interference lithography. *J Mater Process Technol*, 2014, 115: 203101
- 72 Liu N, Jin P, Tan J. Low-shrinkage fabrication of micro-optical elements based on UV-embossing with thiol-ene resist. *J Optoelectron Laser*, 2012, 8: 18
- 73 Xie Q, Hong M H, Tan H L, et al. Fabrication of nanostructures with laser interference lithography. *J Alloys Compd*, 2008, 449: 261–264
- 74 Lai N D, Liang W P, Lin J H, et al. Fabrication of two-and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique. *Opt Express*, 2005, 13: 9605–9611
- 75 Chen C G, Heilmann R K, Joo C, et al. Beam alignment for scanning beam interference lithography. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom*, 2002, 20: 3071–3074
- 76 Wang L, Xu B B, Chen Q D, et al. Maskless laser tailoring of conical pillar arrays for antireflective biomimetic surfaces. *Opt Lett*, 2011, 36: 3305–3307
- 77 Zhang H X, Chen X L, Zhang L J, et al. Fabrication of fly-eye structures on thin films by direct four-beam laser interference lithography.

- J Optoelectr Laser, 2014, 25: 2283–2287
- 78 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. Adv Opt Mater, 2014, 2: 751–758
- 79 Vorobyev A Y, Guo C. Colorizing metals with femtosecond laser pulses. Appl Phys Lett, 2008, 92: 041914
- 80 Sun Y L, Dong W F, Yang R Z, et al. Dynamically tunable protein microlenses. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 1558–1562
- 81 Takeoka Y, Watanabe M. Tuning structural color changes of porous thermosensitive gels through quantitative adjustment of the cross-linker in pre-gel solutions. Langmuir, 2003, 19: 9104–9106
- 82 Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C. Brighter light sources from black metal: Significant increase in emission efficiency of incandescent light sources. Phys Rev Lett, 2009, 102: 234301
- 83 Vorobyev A Y, Guo C. Femtosecond laser blackening of platinum. J Mater Process Technol, 2008, 104: 053516
- 84 Vorobyev A Y, Guo C. Reflection of femtosecond laser light in multipulse ablation of metals. J Mater Process Technol, 2011, 110: 043102
- 85 Vorobyev A Y, Guo C. Direct creation of black silicon using femtosecond laser pulses. Appl Surf Sci, 2011, 257: 7291–7294
- 86 Martinez A W, Chaikof E L. Microfabrication and nanotechnology in stent design. Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol, 2011, 3: 256–268
- 87 Stöver M, Renke-Gluszko M, Schratzenstaller T, et al. Microstructuring of stainless steel implants by electrochemical etching. J Mater Sci Mater Med, 2006, 41: 5569–5575
- 88 Tepe G, Schmehl J, Wendel H P, et al. Reduced thrombogenicity of nitinol stents—*In vitro* evaluation of different surface modifications and coatings. Biomaterials, 2006, 27: 643–650
- 89 Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. Nat Photon, 2008, 2: 219
- 90 Wang A, Jiang L, Li X, et al. Mask-free patterning of high-conductivity metal nanowires in open air by spatially modulated femtosecond laser pulses. Adv Mat, 2015, 27: 6238–6243
- 91 Zhang N, Zhu X, Yang J, et al. Time-resolved shadowgraphs of material ejection in intense femtosecond laser ablation of aluminum. Phys Rev Lett, 2007, 99: 167602
- 92 Liang C Y, Hu Y C, Wang H S, et al. Biomimetic cardiovascular stents for *in vivo* re-endothelialization. Biomaterials, 2016, 103: 170–182
- 93 Han Z, Fu J, Feng X, et al. Bionic anti-adhesive electrode coupled with maize leaf microstructures and TiO₂ coating. RSC Adv, 2017, 7: 45287–45293
- 94 Vogel A, Linz N, Freidank S, et al. Femtosecond-laser-induced nanocavitation in water: Implications for optical breakdown threshold and cell surgery. Phys Rev Lett, 2008, 100: 038102
- 95 Liang C Y, Yang Y, Wang H S, et al. Preparation of porous microstructures on NiTi alloy surface with femtosecond laser pulses. Chin Sci Bull, 2008, 53: 700–705
- 96 Steinmeyer G, Sutter D H, Gallmann L, et al. Frontiers in ultrashort pulse generation: Pushing the limits in linear and nonlinear optics. Science, 1999, 286: 1507–1512
- 97 Gallab M, Tomita K, Omata S, et al. Fabrication of 3D capillary vessel models with circulatory connection ports. Micromachines, 2018, 9: 101

Summary for “激光结构化仿生表面”

Laser-induced structured biomimetic surface

Yuyang Han, Zhipan Zhang* & Liangti Qu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

* Corresponding authors, E-mail: zhipan@bit.edu.cn; lqu@bit.edu.cn

In natural selection, “survival of the fittest” is the prevailing mechanism where organisms have constantly been evolving to adapt themselves to their surroundings. Over billions of years, this evolution process has led to the amazing diversity of biological surfaces with distinctive hierarchical structures and functionality in different organisms. Naturally, these unique surfaces are one of the key reasons that creatures can adequately live in their environment. Learning from these animals and plants would be a judicious idea to design and synthesize new materials with desired properties and functions. A famous example of such attempts was Leonardo da Vinci’s keen observations on the anatomy and flight of birds to create sketches of “flying machines” based on his efforts. Ever since the mid-1950s, researchers have been seriously thinking to study the unique structure of biological surfaces at micro/nano scale level to elucidate the underlying mechanism and establish the structure-function relationship of these surfaces in organisms. This has led to the birth of the new science, biomimetics, where people imitate natural models, systems, and elements to solve complex human problems. In recent years, biomimetic has become one of the most crucial approaches in developing new functional materials with a range of applications in areas such as optics, locomotion, construction, architecture, etc.

As an important branch of the science, structured biomimetic surfaces have attracted considerable interests in recent years and they have already been applied in various fields ranging from bioengineering, aeronautics/astronautics, modern medicine, national defense, renewable energy to human daily life. For instance, structured biomimetic surfaces can significantly reduce friction, save energy, improve work efficiency and help to reduce the associated environmental pollution with burning extra fossil fuels. Therefore, the fabrication of structured biomimetic surface has gradually become a hot topic in many scientific and engineering subjects.

Structured biomimetic surfaces can be fabricated by many methods including electrodeposition, template method, etching, electrostatic spraying, brazing and so on. Due to its advantages of high selectivity, precise control, good reproducibility and negligible pollution, laser fabrication has emerged as an important method for preparing structured biomimetic surfaces. As a kind of non-contact manufacturing process, laser fabrication has shown great potential in mimicking nature and direct laser writing technology has been widely used to fabricate surface with tunable wettability by using nanosecond laser, picosecond laser or femtosecond laser. The periodicities and the patterns of the surface can be a function of the laser parameters including the number of laser beams, the polarization, the angle of incidence and the laser intensity. Consequently, laser fabrication of structured biomimetic surfaces has been able to render uniquely structured surfaces with micro- or nano-sized roughness and hierarchical structures for distinctive functionalities via different laser sources. The current report summarizes the recent progress in laser fabrication of structured biomimetic surfaces and discusses their applications in topics of adhesion/resistance reduction, superhydrophobicity, optics and so on. As we are only in the beginning era of biomimetic technology and applications, it is expected that scientists would continue creating more and more functional biological surfaces in the future, where laser fabrication is believed to an important role therein.

structured biomimetic surface, laser fabrication, adhesion/resistance reduction, superhydrophobicity

doi: 10.1360/N972018-00855