

文章编号: 0258-7025(2001)04-0379-03

一种新颖的制作规则微结构方法*

李 真¹ 徐则达¹ 梁丽珍¹ 蔡志岗¹ 周建英¹ 张灵芝² 梁兆熙²

(¹ 超快速激光光谱学国家重点实验室, ² 高分子研究所, 中山大学 广州 510275)

提要 在偶氮苯聚合物薄膜表面成功地制作出光致六角对称微结构和光致长方微结构。实验结果表明根据简单理论已经可以控制这种光致规则微结构的几何对称性, 并且指出微结构的晶格常数同样可以控制。这种制作规则微结构的方法设备简单, 操作快捷, 有广泛的应用前景。

关键词 光致微结构, 光子晶体, 光致异构, 光学格子

中图分类号 O 485 文献标识码 A

A Novel Method to Fabricate Periodic Microstructure

LI Zhen¹ XU Ze-da¹ LIANG Li-zhen¹ CAI Zhi-gang¹
ZHOU Jian-ying¹ ZHANG Ling-zhi² LIANG Zhao-xi²

(¹ State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, ² Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Hexagonal symmetry microstructure and rectangular symmetry microstructure were fabricated successfully on the azobenzene polymer films. The experimental results indicate that the symmetry of the microstructures has been controlled on the base of the simple theory, and it is pointed out that the lattice constants of the microstructure can also be controlled easily. The method to fabricate periodic microstructures with novel mechanism has potential applications in the future.

Key words photo-induced microstructure, photonic crystal, photoisomerization, optical lattice

1 引 言

光子晶体的概念提出后, 许多学者都在寻找方法来制作晶格常数为亚微米至微米的规则微结构^[1,2]。我们利用偶氮苯分子被光照射后发生可逆的顺反异构过程并且在光强空间周期性变化区域偶氮苯分子发生“迁移”形成一维表面起伏光栅的特性^[3], 使用三束激光在偶氮苯聚合物表面成功地制作出两种几何对称性的有序微结构: 六角对称微结构和长方微结构。同“layer-by-layer”方法^[1]和“光聚合”方法^[2]相比, 这种制作规则微结构方法具有许多优点: “写入”激光束光强小; “写入”过程快捷, 设备简单, 微结构可用光学方法“擦去”等。

2 实验样品及装置

实验使用的偶氮苯聚合物薄膜厚度约为 2 μm , 玻璃化转变温度为 111 $^{\circ}\text{C}$ 。该偶氮苯聚合物薄膜的制作工艺详见有关文献^[4]。

为制作六角对称微结构和长方微结构, 我们进行了两组实验。图 1 是制作六角对称微结构光路示意图, 薄膜样品与观察屏相互平行并且均垂直于光

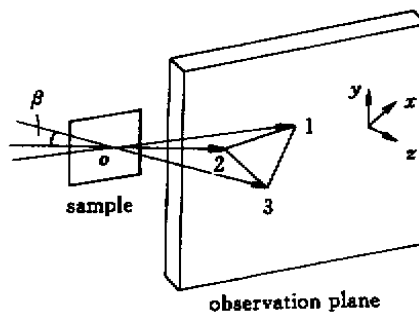


图 1 制作六角对称微结构实验光路示意图

Fig. 1 Experimental setup for fabricating hexagonal symmetry microstructure

* 国家自然科学基金(编号: 19604015)和广东省自然科学基金(编号: 980346)资助项目。

收稿日期 2000-05-10; 收到修改稿日期 2000-09-11

学实验台面。以 Ar⁺ 激光器(spectra physics 164)输出的波长为 514 nm 的激光束作为光源,该光束经过反射镜和分束片后,被分成三束“写入光”:光束 1,光束 2 和光束 3(由图 1 中观察屏上光斑标号来定义)。三束光光程相等,共点照射在偶氮苯聚合物薄膜表面上,任意两光束之间的夹角大小均为 β。实验时,三束“写入光”的强度均为 9 mW/cm²,并使用一半波片来改变其中一束“写入光”的偏振态。

在制作六角对称微结构光路中,只须改变光束 3 的传播方向后,便是制作长方微结构光路,如图 4 所示。

3 理论分析及实验结果

3.1 制作六角对称微结构

实验光路如图 1 所示。适当选取坐标轴系统:z 轴与任一“写入”光束构成的夹角大小均为 α,光束 3 在 yz 平面内。经立体几何推导可得

$$\alpha = \arcsin\left[\sqrt{\frac{\lambda(1 - \cos\beta)}{3}}\right] \quad (1)$$

那么三束“写入光”的波矢可表达为

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2} k \sin(\alpha) e_x + \frac{1}{2} k \sin(\alpha) e_y + k \cos(\alpha) e_z \\ K_2 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} k \sin(\alpha) e_x + \frac{1}{2} k \sin(\alpha) e_y + k \cos(\alpha) e_z \\ K_3 &= -k \sin(\alpha) e_y + k \cos(\alpha) e_z \end{aligned} \quad (2)$$

其中, e_x, e_y, e_z 分别是沿 x, y, z 轴方向单位矢量, $k = 2\pi/\lambda$ 。

在倒易空间,倒易格子基矢等于入射光波矢两两之差,故根据(1),(2)两式可得倒易格子基矢 c_1^*, c_2^* 为

$$\begin{aligned} c_1^* &= K_1 - K_2 = \sqrt{\lambda(1 - \cos\beta)} k e_x \\ c_2^* &= K_1 - K_3 = \sqrt{\frac{(1 - \cos\beta)}{2}} k e_x + \sqrt{\frac{\lambda(1 - \cos\beta)}{2}} k e_y \end{aligned} \quad (3)$$

光学格子基矢 c_1, c_2 和倒易格子基矢 c_1^*, c_2^* 之间有关系式^[5]

$$c_i c_j^* = 2\pi \delta_{i,j} \quad (4)$$

根据(3)式和(4)式,通过简单代数运算可推导出光学格子基矢 c_1, c_2

$$c_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda(1 - \cos\beta)}} e_x - \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda(1 - \cos\beta)}} e_y$$

$$c_2 = \frac{2\lambda}{\sqrt{\lambda(1 - \cos\beta)}} e_y \quad (5)$$

从(5)式容易看出两基矢长度相等,并且两者的夹角为 120°。则任一光学格子格点的位置可记为

$$R_{m,n} = m c_1 + n c_2 \quad (m, n \text{ 为整数}) \quad (6)$$

按照(6)式可知光学格点分布成六角对称性。实验中夹角 β 大小为 5.1°,根据(5)式计算出光学格子常数为 6.67 μm。

实验过程中偶氮苯聚合物薄膜被三束“写入光”共点照射时间为 9 min。其间将半波片依次放置于光束 1,光束 2 和光束 3 的光路中各 3 min。偶氮苯聚合物薄膜表面便出现六角对称微结构。遮挡住三束“写入光”,用一束 He-Ne 激光束照射微结构区域,在观察屏出现具有六角对称性的衍射图案,如图 2 所示。通过傅里叶变换可知形成的微结构是六角序结构^[6],这也是我们实验过程中判断该种微结构形成的依据。利用扫描电子显微镜(HITACHI S-520)观测到清晰的六角对称微结构,如图 3 所示。

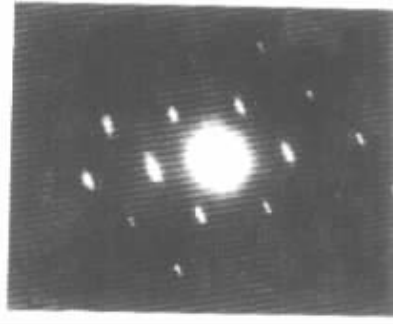


图 2 He-Ne 激光束通过六角对称微结构区域的衍射图样照片

Fig.2 Photograph of the diffraction pattern of the He-Ne laser passing through the hexagonal symmetry microstructure area

3.2 制作长方微结构

图 4 是实验光路示意图。在制作六角对称微结构光路的基础上,调整光束 3 传播方向后,观察屏上光斑 1 和光斑 2 的连线平行光学实验台,光斑 2 和光斑 3 的连线垂直光学实验台。光束 1 和光束 2 之间的夹角记为 β₁,光束 2 和光束 3 之间的夹角记为 β₂,经过如同(1)~(5)式一样的推导得光学格子基矢 c_3, c_4 为

$$c_3 = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda(1 - \cos\beta_1)}} e_x, \quad c_4 = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda(1 - \cos\beta_2)}} e_y \quad (7)$$

依据(7)式可知此时光学格点呈长方格子状分布。

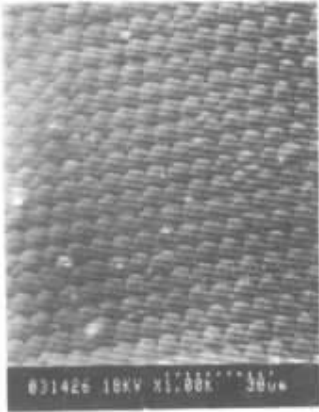


图 3 六角对称微结构扫描电子显微镜照片
Fig.3 SEM micrograph of the hexagonal symmetry microstructure

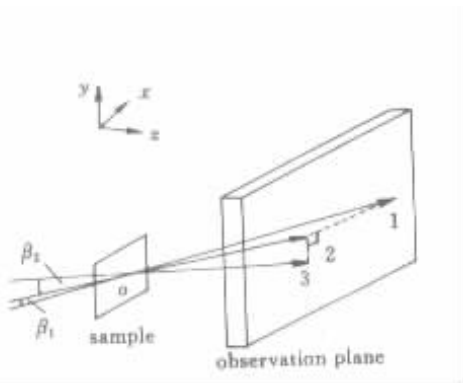


图 4 制作长方微结构实验光路示意图
Fig.4 Experimental setup for fabricating rectangular symmetry microstructure

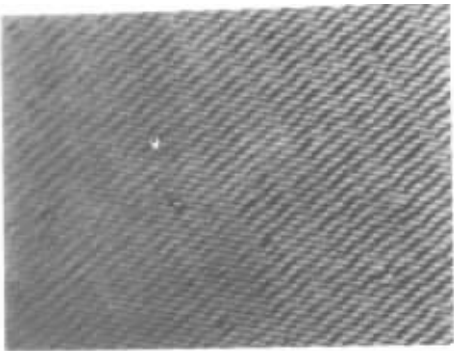


图 5 长方微结构光学显微镜相片(400×)
Fig.5 Optical microscope photograph of the rectangular symmetry microstructure(400×)

经过与制作六角对称微结构一样的过程,样品上出现长方微结构,利用高倍光学显微镜(OLYMPUS BH-2)观察到长方微结构如图 5 所示。

4 结 论

我们成功地在偶氮苯聚合物薄膜表面制作出六角对称微结构和长方微结构后,发现有序微结构与相应光学格子有相同的几何形状,并且从扫描电子显微镜相片图 3 中观测到微结构晶格常数约为 $6 \sim 7 \mu\text{m}$,与依照(5)式计算的光学格子常数一致。我们认为因偶氮苯分子“迁移”并“堆积”而形成的微结构同相对应的光学格子在几何意义上“全等”。依据(1)~(5)式关于光学格子的简单理论,我们便能制作多种微结构,通过改变“写入”光束间相对传播方向,已经可改变有序微结构的几何对称性,通过只改变“写入”光束间夹角,便可只改变有序微结构的晶格常数。按照(5)或(7)式计算,微结构的晶格常数范围从几百纳米至几微米,并且在微结构区域内偶氮苯分子呈空间周期性分布,介电常数也随之呈周期性变化,所以该种微结构具有二维光子晶体特征^[7]。

总之这是一种新颖的制作规则有序微结构的方法,它的特点是:仪器设备简单;“写入”过程快捷并且可控制;“写入”激光束光强小,样品可重复使用等。我们将对该微结构形成机制作进一步分析,并用此方法制作三维有序微结构。

参 考 文 献

- 1 J. G. Fleming, Shawn-Yn Lin. Three dimensional photonic crystal with a stop band from 1.35 to $1.95 \mu\text{m}$. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(1): 49 ~ 51
- 2 Hong-Bo Sun, Shigeki Matsuo, Hiroaki Misawa. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(6): 786 ~ 788
- 3 Jayant Kumar, Lian Li, Xin Li Jiang *et al.*. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(17): 2096 ~ 2098
- 4 L. Z. Zhang, Z. G. Cai, Z. D. Xu *et al.*. Second order non-linear optical interpenetrating polymer networks based on polyurethane or poly(methyl methacrylate) and epoxy polymer. *Polym. Int.*, 1999, **48**: 467 ~ 472
- 5 C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley, 1962
- 6 M. Frankson. Diffraction-coherence in Optics. Beijing: Science Press, 1974 (in Chinese)
- 7 M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison *et al.*. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 2000, **404**: 53 ~ 59