

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0396-05

偏振直写衍射相位元件的原理分析

段世媛 王克逸

(中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230027)

摘要 提出了利用偶氮材料的光化学特性制作衍射相位元件的方法。区别于一般的激光直写方法,利用偏振光在偶氮苯聚合物薄膜的表面逐点曝光,结合对光功率密度、曝光时间和光偏振方向的组合控制,以实现每个点的相位延迟量的控制。基于此设想,制作了一系列的相位光栅。利用偏光显微镜和扫描近场光学显微镜(SNOM)观察了光栅的表面形貌,并对实验结果做了定性分析。与相位全息干涉的方法相比,采用的逐点曝光的方法更加灵活,对实验环境的要求不高,有广阔的应用前景。

关键词 光学制造;相位衍射元件;激光直写;偏振调制;偶氮聚合物

中图分类号 O621.22 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s2.0396

A Principle of Direct-Inscribing Diffractive Phase Devices by Linearly Polarized Light

Duan Shiyuan Wang Keyi

(Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science
and Technology of China, Hefei, Anhui 230027, China)

Abstract A novel method for fabricating phase diffractive elements is proposed. Distinguished from the common phase holographic interference, we used single laser beam coming out of the direct writing system to inscribe phase-type gratings. The direct writing system can modulate the intensity and polarization of the Gaussian laser beam. Based on the control ling of the exposure time, intensity and polarization of the writing light, a series of phase-type gratings were fabricated. The induced surface deformation was directly determined by scanning near-field optical microscopy (SNOM). Some qualitative analysis was made in the article. Compared with holographic interference method, the method above is more flexible, undemanding for the experimental condition, which may become a new way of fabricating diffractive optical elements with complicated surface profile and controllable diffractive characteristics.

Key words optical fabrication; phase diffractive grating; laser direct writing; modulating polarization; azobenzene polymer

1 引 言

为实现结构紧凑低廉的光学系统,平面衍射微光学元件变得越来越重要。典型的元件有多级微量(二元光学)^[1]或连续量化。衍射光学元件的功能由计算机计算,可用全息法、电子束(或激光束)直写^[2,3]、电子束(或激光束)制作掩膜^[4,5]等方法制得。应用感光材料制作衍射光学元件是当前一个研究热点。偶氮苯材料^[6]呈现出很多感光的特性,能局部修

改材料特性,在特定光照下可引发分子构象的变化。这种光致异构特性可用于制作全光表面图样^[7]。近些年来已有不少关于利用偶氮苯材料制作全息光栅的研究^[8,9]。其核心在于利用偏振光对偶氮材料作曝光处理,无需另外的步骤。然而,这些全息光栅的表面图样受干涉可形成的光栅图样的限制。

本文提出利用激光直写系统在偶氮苯材料上制作衍射相位元件的设想:利用偏振光逐点曝光,结合

基金项目: 国家自然科学基金(50875251)资助课题。

作者简介: 段世媛(1986—),女,硕士研究生,主要从事激光直写技术方面的研究。E-mail: duanshy@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 王克逸(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事微光学方面的研究。E-mail: kywang@ustc.edu.cn

对光功率密度、曝光时间和光偏振方向的组合控制，以实现每个点的相位延迟量的控制。基于此构想，制作了一系列光栅。利用偏光显微镜和扫描近场光学显微镜(SNOM)观察了样品，并对实验结果做了定性的分析。与全息干涉法相比，此法更加灵活，实验环境要求不高，有广阔的应用前景。

2 实验材料

偶氮苯聚合物是指有机载体中掺杂有偶氮苯分子的聚合物或者主链和侧链中含有偶氮苯分子的高分子聚合物。偶氮苯分子的基本结构特征是两苯环

间存在氮氮双键(-N=N-)。根据其激发态的特性，偶氮化合物可以分为三种类型^[10]：偶氮苯类化合物、氨基偶氮苯类化合物、假1,2-二苯乙烯类化合物。本文的工作主要集中在第一类，即偶氮苯类化合物的光致异构特性的研究上。

偶氮基团有两种结构，分别为棒状的反式(trans)异构体和拐状的顺式(cis)异构体，trans分子呈平面状，而cis分子中的苯环则垂直于C-N=N-C所在的平面，整个分子面呈拐状结构，结构如图1所示。

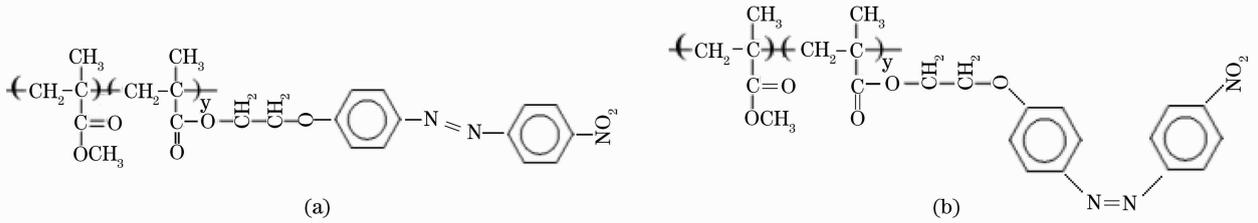


图1 含偶氮侧链的高分子聚合物的分子结构。(a) 反式结构；(b) 顺式结构

Fig. 1 Molecular construction of polymer with azobenzene. (a) Trans; (b) cis

trans异构体比cis异构体稳定^[11,12]，室温下聚合物以稳定的trans形式存在。在用波长在trans吸收带内的线偏振光照射偶氮时，排列方向不与入射光的电矢量垂直的trans偶氮基团就会在偏振光的作用下发生trans-cis异构化转变，得到cis的拐状结构，从而获得一定程度的分子有序排布，导致样品的双折射、二向色性以及光活性。而位于cis吸收带内的另一波长的非偏振光可引起cis向trans的转变。另外，热力学不稳定的cis分子可以经热异构化转变为trans^[13,14]。经过多次循环，当偶氮基团分子长轴与入射光的电矢量垂直的时候，偶氮基团失去光活性而停止取向。因此光照的结果是：偶氮基团在平面偏振光的作用下，在垂直于入射光电矢量的方向上排列取向，用非偏振光照射取向的样

品或者经过加热处理，取向的分子排列方向被扰乱，取向结构被破坏而失去双折射效应，样品可以再次取向而实现多次使用。转变过程如图2所示。一般情况下，偶氮苯类化合物的寿命为数小时。引入大的取代基可以将寿命延长至数天^[15,16]。研究表明，也有可能完全地阻止cis向trans的转变^[17,18]。

最后需要提到的是偶氮聚合物光致异构对偏振光波长也是有选择的。偶氮聚合物的吸收光谱如图3所示，由图可知反式吸收峰约在380 nm的波长上。

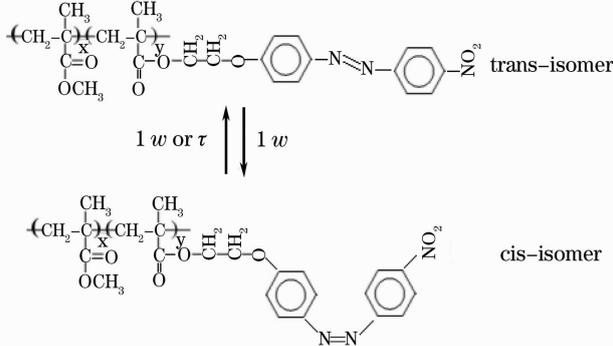


图2 偶氮苯光致异构效应的分子式

Fig. 2 Trans-cis isomerization of azobenzene

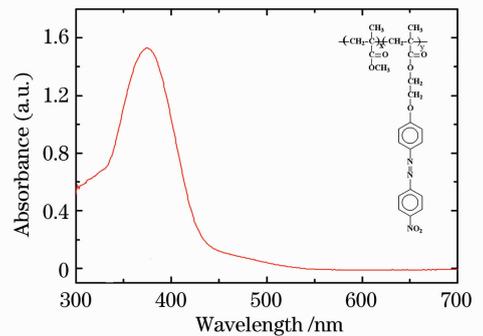


图3 偶氮高分子聚合物的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra for trans-azobenzenes

本实验选用的是甲氧基偶氮苯聚合物，其制备过程参见文献^[19]。

3 实验方法

由衍射理论可知，衍射相位元件的设计问题归

结为如何计算相位分布。利用 G-S 迭代算法,可以计算出满足设计精度的相位分布。

激光直写衍射相位元件的系统如图 4 所示。主要构成有:偏振光写入光路、写入光聚焦检测光路、样品台二维平动控制模块、物镜升降控制模块。

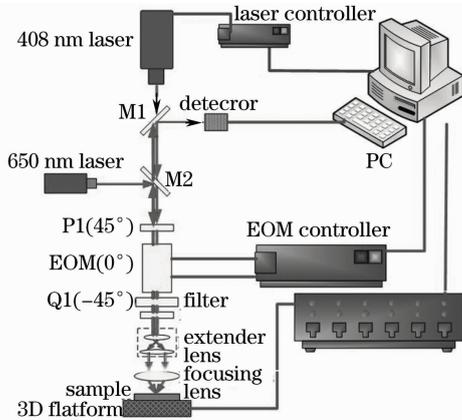


图 4 激光直写系统

Fig. 4 Direct-writing system

实验步骤大致如下:

- 1) 将样品固定在二维电控移动平台上;
- 2) 调整物镜与样品间的距离,利用偶氮样品不敏感的 650 nm 波长的红光作为检测光,当探测器接收到的反射光为最强时,说明样品已调整至最佳刻写位置;
- 3) 开启写入光,导入光功率密度和偏振方向控制数据并设定的刻写条件;
- 4) 运行程序,写入光的变化与马达的运转同步;
- 5) 运行结束,即得刻好的样品,对其做观察与检测。

本实验旨在检测写入光的强度和偏振方向与样品特性的对应关系。设计了三组实验。

1) 刻一组光栅,面积 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,行点数为 4000 点,点曝光时间为 2 ms,光斑大小为 $5 \mu\text{m}$,光栅周期为 $10 \mu\text{m}$ 。写入光偏振方向与刻线垂直。光功率密度分别取 50, 100, 150 和 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

2) 刻一组光栅,面积 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,行点数为 4000 点,点曝光时间为 2 ms,光斑大小为 $5 \mu\text{m}$,光栅周期为 $10 \mu\text{m}$ 。写入光功率密度取 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。光偏振方向与刻线的夹角分别取 $90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$ 和 0° 。

3) 刻一块光栅,面积 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,行点数为 4000 点,点曝光时间为 2 ms,光斑大小为 $5 \mu\text{m}$,光栅周期为 $10 \mu\text{m}$ 。写入光偏振方向与刻线垂直。光功率密度以 $50 \rightarrow 100 \rightarrow 150 \rightarrow 200 \rightarrow 150 \rightarrow 100 \rightarrow$

$50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 为周期变化。

4 实验结果

4.1 光偏振方向与刻线垂直,光功率一定的光栅

以光功率密度取 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的光栅为例。用肉眼观察样品,激光经过的区域有明显的变色反应。

在偏光显微镜下观察样品。图 5 为物镜出射的光斑的大小,图 6 所示为光功率密度 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 条件下制得的样品。可以看到激光经过的区域的宽度与光斑的大小相当。由此可得,控制光斑的聚焦状态对于提高刻线的精细程度有直接的关系。

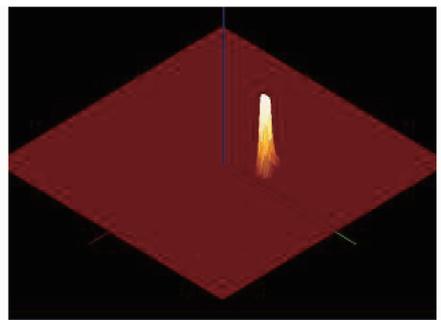


图 5 光斑能量分布图(光斑直径为 $4.2 \mu\text{m}$)

Fig. 5 Distribution of facula energy (diameter of the facula is $4.2 \mu\text{m}$)

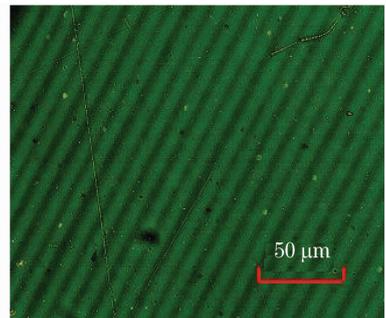


图 6 偏光显微镜下光栅图样(光功率密度为 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$)

Fig. 6 Grating pattern with polarizing microscope (light intensity is $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$)

旋转样品台,调整样品在光场中的方向。图 7 为样品每转过 10° 目镜可接收的图样。由此可知,光栅区域为各向异性结构,可断定亮区内发生了从 trans 到 cis 的异构反应。

采用 SNOM 扫描样品的表面形貌。图 8 为光功率密度 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 条件下制得的样品的表面形貌。可见该光功率下,激光经过的区域形成隆起。

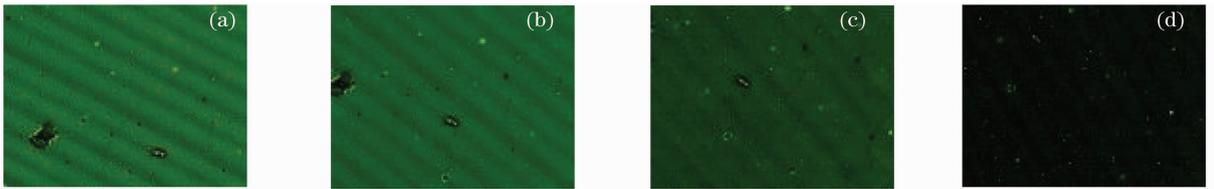


图7 偏光显微镜下光栅图样,光功率密度为 200 mW/cm^2 ,写入光偏振方向与刻写方向的夹角为:
(a) 50° ;(b) 40° ;(c) 30° ;(d) 20°

Fig.7 Grating pattern with polarizing microscope, light intensity is 200 mW/cm^2 , angle contained by the polarization of incident light and the line is: (a) 50° ;(b) 40° ;(c) 30° ;(d) 20°

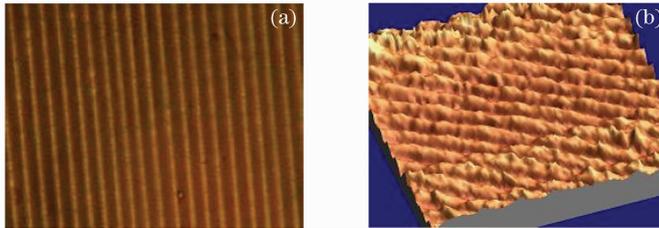


图8 偏振光直写刻得的光栅,激光功率密度为 200 mW/cm^2 ,间距 $10 \mu\text{m}$:(a)二维图;(b)三维图

Fig.8 Gratings fabricated by polarized light, the intensity is 200 mW/cm^2 , the spacing is $10 \mu\text{m}$:

(a) Two-dimension image; (b) three-dimension image

4.2 光偏振方向与刻线垂直,光功率变化的光栅

控制光功率密度分别取 $50, 100, 150$ 和 200 mW/cm^2 ,其余刻写条件相同,得到了第一组光栅。

激光经过的区域有明显的变色反应。颜色加深的程度与光功率有关。因为各点的曝光时间是相同的,所以变色的程度与曝光量有关。在光功率密度为 $50 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ 的范围内,曝光量越大,变色程度相应越大。

在偏光显微镜下,不同功率下制得的光栅均呈现与 200 mW/cm^2 下的光栅相似的特性,但是明暗区域的对比度与光功率密度的大小有关,光功率密度越大,相应的对比度也越大。光栅区域均为各向



图9 偏振光直写刻得的光栅,激光光强周期性变化,间距 $10 \mu\text{m}$:(a)二维图;(b)三维图

Fig.9 Gratings fabricated by polarized light, the intensity is periodic, the spacing is $10 \mu\text{m}$:

(a) Two-dimension image; (b) three-dimension image

4.3 光功率一定,光偏振方向变化的光栅

不同偏振方向下激光扫过的区域仍然会有变色反应。

在偏光显微镜下,可以看到不同偏振方向下形

异性结构,即都发生了从 trans 到 cis 的异构反应。

使用 SNOM 扫描样品形貌,也可看到类似 200 mW/cm^2 下的表面形貌的变化。为了方便观察,控制光功率密度以 $50 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 100 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 150 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 200 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 150 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 100 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow 50 \text{ mW/cm}^2$ 为周期变化,制得一块光栅,其形貌如图 9 所示。可见在光功率密度为 $50 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ 的范围内,激光经过的区域均形成隆起。隆起的高度与光功率有关,且光功率越大,隆起越明显。由这一点可以设想,通过光功率连续变化和光栅周期的组合控制,可能制得表面形貌连续变化的结构,从而弥补直写方式下逐点刻写引起的表面粗糙度高的问题。

成的光栅的明暗区对比度不同,偏振方向与刻线方向越接近垂直,对比度越明显。

使用 SNOM 扫描样品形貌也可看到表面形貌的变化。夹角与表面起伏的对应关系在后续实验中

作检测。

5 讨论与分析

激光经过的区域有明显的变色反应。一方面因为偶氮苯本身是光致变色材料,敏感波段内光的照射会引发异构反应。另一方面,通过其表面形貌的变化可推测,聚合物在激光经过的区域的堆积也可能是变色的一个原因。

不难看出,当有光入射时,此类光栅所引起的相位延迟不仅仅源自于样品表面形貌的变化,还与样品本身的各向异性有关。另外,不能忽视,由 trans 到 cis,样品内部的异构化本身就会引起折射率的变化。而且,折射率变化、各向异性、表面形貌这三个因素不是分立的,在样品发生变化的过程中,这三者是并存的,所以对于其机理的研究是一个较为复杂和综合的问题。需要指出,这一点也是此种设想区别于传统的相位衍射元件的一个重要方面。基于偶氮苯材料的特性,相位延迟的实现不局限于表面形貌的改变,而是结合了材料的异构特性,从而使相位延迟的实现更加地灵活。

由结果与分析可知,改变光功率和光偏振方向均可引起样品的各向异性和表面形貌的变化。但是,由于分子的取向是与写入光的偏振方向有关的,所以两个因素变化带来的内部分子取向是不同的,即样品的异构化上存在差异。这一点将在后续试验中作验证。

结合本实验室之前所做的工作,可以看出用这种方法制得的光栅在折射率和衍射效率方面均有独特之处,所以此种方法有较好的应用前景。

6 结 论

基于偶氮苯聚合物的光致异构特性,提出了利用偏振直写系统制作衍射相位元件的设想。通过组合控制光功率和偏振方向,制得了一系列相位型光栅,通过对其特性做了初步的检测和分析,得出光功率和偏振方向对制得的样品特性的影响。同时,这些实验的现象和数据为分析偶氮苯聚合物的光致异构特性的机理准备了条件。另外,对比全息干涉法,此法有很大的灵活性,为制作复杂的衍射元件提供了新思路。

参 考 文 献

- Xin Qiming. Binary optical elements[J]. *Optical Technique*, 1993, (4): 38~41
辛企明. 二元光学元件[J]. *光学技术*, 1993, (4): 38~41
- Michael T. Gale, Markus Rossi, Jorn Pedersen *et al.*. Fabrication of continuous-relief micro-optical elements by direct laser writing in photo resists[J]. *Opt. Eng.*, 1994, **33**(11): 3556~3566
- Hou Desheng, Feng Boru, Zhang Jin *et al.*. Technology of producing mask and elements using direct-writing systems[J]. *Microfabrication Technology*, 1999, **1**: 55~59
侯得胜,冯伯儒,张锦等. 激光直写系统制作掩模和器件的工艺[J]. *微细加工技术*, 1999, **1**: 55~59
- Michael R. Wang, Heng Su. Laser direct-write gray-level mask and one-step etching for diffractive microlens fabrication[J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**: 7568~7576
- W. Daschner, P. Long. Cost-effective mass fabrication of multilevel diffractive optical elements by use of a single exposure with a gray-scale mask on high-energy beam-sensitive glass[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**: 4675~4680
- H. Zollinger. *Azo and Diazo Chemistry*[M]. Interscience: New York, 1961
- S. Yamaki, M. Nakagawa, S. Morino *et al.*. Surface relief gratings generated by a photocrosslinkable polymer with styrylpyridine side chains[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2520~2522
- P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn. Optically induced surface gratings on azaromatic polymer films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 136~138
- D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li *et al.*. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 1166~1168
- H. Rau In: *Photochemistry and Photophysics* (J. Rebet, Editor), CRC Press, Boca Raton, FL(1990), 2: 119~141
- J. A. Delaire, K. Nakatani. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials[J]. *Chem. Rev.*, 2000, **100**: 1817~1845
- F. W. Schulze, H. J. Petrick, H. K. Cammenga *et al.*. *Phys. Chem. Neue Fol.*, 1977, 107: 1
- T. Kobayashi, E. O. Degenkolb, P. M. Rentzepis. Picosecond spectroscopy of 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene[J]. *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**: 2431~2434
- I. K. Lednev, T. Q. Ye, R. E. Hester. Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution[J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 13338~13341
- L. Lamarre, C. S. P. Sung. Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers [J]. *Macromolecules*, 1983, **16**: 1729~1736
- Y. Shirota, K. Moriwaki, S. Yoshikawa *et al.*. 4-[Di(biphenyl-4-yl) amino] azobenzene and 4, 4'-bis [bis (4'-tert-butylbiphenyl-4-yl) amino] azobenzene as a novel family of photochromic amorphous molecular materials [J]. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**: 2579~2581
- B. K. Kerzhner, V. I. Kofanov, T. L. Vrubel, Zh. Obshch. Khim. 1983, **53**: 2303
- H. Funke, H. F. Gruetzmacher, *Tetrahedron*. 1987, **43**: 3787
- Shen Jing. The synthesis and photo-responsive properties of cross-linking azopolymer and ag-azopolymer nanocomposites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008. 18~24
申婧. 交联和银纳米粒子符合偶氮聚合物的制备及其光响应性质[D]. 合肥:中国科学技术大学,2008. 18~24