

文章编号:1004-4213(2011)05-0735-5

非水溶性光致聚合物光子晶体的研制

韩静,章鹤龄,赵天奇

(首都师范大学 物理系,北京 100048)

摘 要:报道了一种新型的利用激光全息技术制作光子晶体的记录材料,即自制的非水溶性光致聚合物.用绿光作为光源对材料性能参量做简单测试,经测试其衍射效率可达 85%,在波长为 514.5 nm 处拥有较高的吸收率,且该材料的后处理过程简单,只需热烘.利用 Matlab 简单模拟全息法制作光子晶体的过程,经模拟得到干涉的光束越多,光子晶体的晶格结构越复杂.设计了制作二维、三维光子晶体的实验光路,分光元件分别为掩模板和去顶棱镜.实验结果表明,利用非水溶性光致聚合物可制作大面积、大体积、耐高温和高强度的二、三维光子晶体,且其晶体结构与 Matlab 模拟的结果基本一致;利用非水溶性光致聚合物作为记录材料时,光路的搭建是影响实验结果的重要因素.

关键词:光子晶体,非水溶性,光致聚合物,全息

中图分类号:O438.1;O631.2+4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114005.0735

0 引言

1987 年 E. Yablonovitch^[1] 和 S. John^[2] 分别独立提出光子晶体(Photonic crystal)的概念,它是一种由介电常量不同的两种材料在空间按一定的周期排列所形成的一种人造“晶体”结构.光子晶体与半导体晶体一样,也是一种能够控制光子行为的周期性电介质结构,具体表现为:一定频率的光波在光子晶体的特定方向上不能透过,从而形成光子禁带,使光子晶体在光子晶体光纤、高 Q 值的激光器、高性能反射镜等众多的领域得到广泛的应用.

从光子晶体的概念提出后,光子晶体的理论研究和实际应用受到了广泛的重视.1991 年, Yablonovitch^[3] 用机械钻孔的方法成功地制成了第一块微波波段具有完全禁带的光子晶体.之后半导体微加工技术、逐层叠加法(Layer-by-Layer)、胶体自组织法以及化学气相沉积等相继被应用制作光子晶体.其中全息光刻法是目前最受关注的一种新方法,国内外的许多文献均利用全息技术制备三维光子晶体.其中的分光元件均为一个光学元件,如去顶的棱镜实现四束光干涉^[4]、光栅实现光的分束^[5]、光学衍射模板实现四束光相干^[6].但是,这些方法所选用的记录材料制作过程复杂,后处理比较繁琐,且制

作的光子晶体无法达到大面积、大体积、高强度的特点.而本文利用去顶的棱镜方便地实现五束光干涉,其中记录材料为实验室自制的非水溶性光致聚合物.它的后处理过程简单,且拥有较高的衍射效率,经过曝光后便得到了大面积、大体积、耐高温和高强度的二、三维光子晶体.同时利用计算机模拟光子晶体的制作过程,得到与实验基本一致的结果.

1 全息术制作光子晶体原理

全息术制作光子晶体是利用多光束在记录介质中干涉,由于感光程度不同,使记录介质的折射率产生周期性变化,从而形成光子晶体.制作一维光子晶体需要两束光干涉,二维光子晶体至少要三束光干涉,三维光子晶体则至少需要四束光干涉.

以全息术制作二维光子晶体为例来阐述全息术制作光子晶体原理的数学表达.假设 n 束相干平面波的电场矢量为^[7]

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = E_n \exp(i\mathbf{K}_n \mathbf{r} + i\delta_n) \mathbf{e}_n \quad (1)$$

式中 E_n 代表第 n 束光的振幅, $\mathbf{r} = (x, y, z)^T$ 是位置矢量, \mathbf{K}_n 是传播方向, δ_n 是初位相.

则 n 束光在记录介质干涉时,总的电场矢量可表示为

第一作者:韩静(1987—),女,硕士研究生,主要研究方向为光学材料与光信息处理. Email: hj1040600120@163.com

导师(通讯作者):章鹤龄(1957—),男,副教授,主要研究方向为光学材料与光信息处理. Email: zhanghl@mail.cnu.edu.cn

收稿日期:2010-08-19;修回日期:2011-01-18

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \sum_{n=1}^N \mathbf{E}_n(r) \quad (2)$$

总光强分布为

$$I(x, y, z) = E(x, y, z)E(x, y, z)^* \quad (3)$$

假设三束方向角均为 90° 的线偏振光干涉, 振幅为 1, 初位相 δ_n 为 0° , 且三束光的夹角均为 30° , 经 Matlab 模拟后得到如图 1 所示的光子晶体的结构. 以上计算不仅适用于三束光, 对于四束、五束光干涉同样可以用来模拟计算, 模拟结果如图 2.

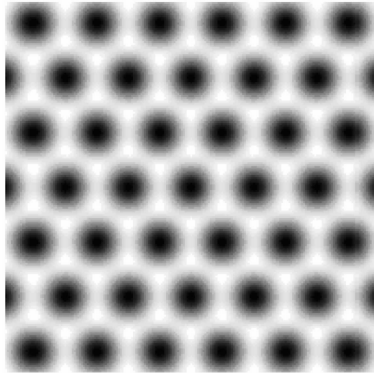


图 1 三束线偏振光的干涉图样

Fig. 1 Interference pattern of three linearly polarized lights

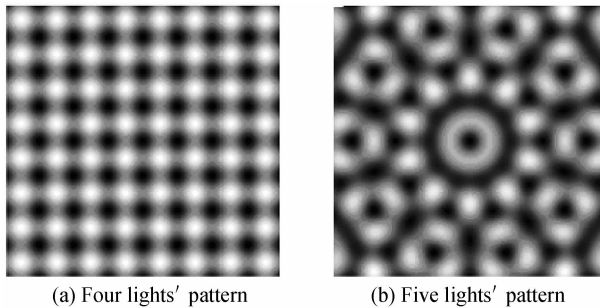


图 2 Matlab 模拟多束线偏振光干涉图样

Fig. 2 Interference pattern of multi-linearly polarized lights

由模拟计算可知, 光束的多少是影响光子晶体结构的参量, 三束光干涉可形成三角晶格的光子晶体, 而四束、五束光干涉分别为正方形、圆形结构. 实验中, 可以通过改变相关参量准确得到所需晶格结构的光子晶体, 实现在光通信中的广泛应用.

2 非水溶性光致聚合物

相较于卤化银乳胶、重铬酸盐明胶, 光致聚合物作为全息记录材料, 具有灵敏度高, 高分辨率, 高衍射效率, 高信噪比, 光谱响应宽, 加工简单, 宽容度大, 存储稳定等优点, 是一种比较理想的记录介质, 成为目前研究和开发的热门^[8]. 非水溶性光致聚合物又具有后处理过程简单、耐高温及可制作大体积版材的优点, 曝光后只需在烘箱中后烘一定时间即可. 且非水溶性光致聚合物具有防潮性, 可永久保存.

2.1 非水溶性光致聚合物样品的制备

样品的制备在室温条件下进行 ($RH \approx 50\% \sim 60\%$, $T \approx 20 \sim 30^\circ C$). 制备的非水溶性光致聚合物有三种: 红敏、绿敏和蓝敏, 本文选用绿敏感光体系. 为了提高体系的感光效果, 采用本实验室合成的 FACH 以及 MeG 相结合的复合光敏增感体系; 复合引发体系: 邻氯代六芳基双咪唑 (O-Cl-HABI) 以及六氟磷酸二苯碘鎓盐 ($Ar_2I + PF_6$), O-Cl-HABI 为东京化成公司产品, 而 $Ar_2I + PF_6$ 由本实验室合成, 可以很好地提高引发剂的引发效率; 为了增加单体的扩散效果, 提高感光体系的灵敏度, 单体选用固液复合单体 NVC(固态) 及 POEA(液态), 两个均为东京化成公司产品; 链转移剂是 Lancaster 公司的产品 3-巯基-4-甲基-4-氢-1,2,4-三氮唑 (MTA); 成膜物为南开大学校化工厂的产品聚醋酸乙烯酯 (折射率较小); 为了更好地溶解该体系中的各种药品, 使用二氯甲烷作为混合溶剂. 制备过程为: 将各组份按照一定的比例及顺序相隔一定的时间溶于二氯甲烷的溶剂中, 并用磁力搅拌器搅拌, 使各组份充分溶解; 用特定方法进行涂布即可得到较满意的非水溶性光致聚合物记录干板.

为了检验所制作的感光体系的感光度的高低, 选用紫外分光光度计 (日本岛津 UV-3101PC) 测量绿敏感光体系的吸收光谱, 如图 3.

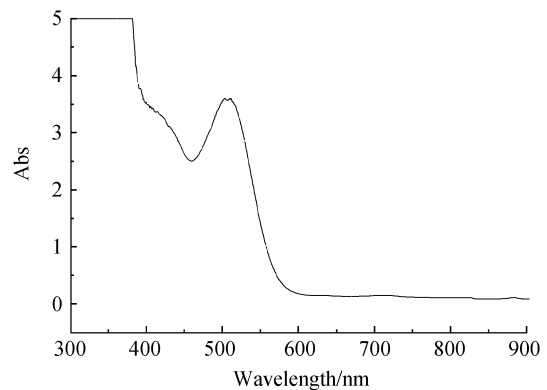


图 3 感光体系的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of photosensitive system

全息记录材料的性能参量除了感光度外, 其衍射效率也是其中重要的一项. 利用该材料制作的光栅测量其衍射效率, 经过大量的实验、并对数据进行分析对比, 取平均值, 即可得到绿敏非水溶性光致聚合物的衍射效率曲线, 如图 4.

由图 4 可见, 衍射效率随着时间的增加而增加, 这是材料中单体聚合的过程, 当曝光时间为 20 s 时, 单体聚合基本结束, 此时衍射效率最大. 对材料进一步曝光, 衍射效率略有下降, 最后趋于稳定, 达到饱和.

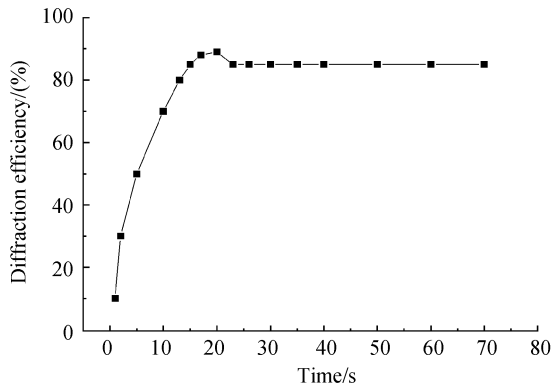


图4 材料衍射效率和曝光时间的关系
Fig. 4 Diffraction efficiency for different exposure time

2.2 非水溶性光致聚合物的反应机理

实验中光致聚合物反应主要包括4个阶段:初始自由基的产生、链反应的引发、链增长、链终止,有时也有链转移反应,主要反应过程如下^[9]

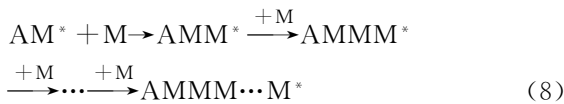
初始自由基的产生



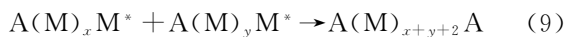
链引发



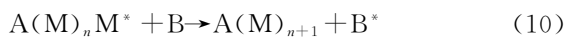
链增长



链终止



链转移



式中:In为光聚合引发剂,M为单体,A*为自由基,AM*为链增长自由基.式(4),(5)是光物理过程,式(6)是光化学反应,式(7)~(10)是热化学反应.因此这个聚合反应与光、热都有关系.

3 实验制备光子晶体

利用全息技术制备光子晶体是目前较好的一种制作光子晶体的方法,但是其复杂的光路限制了光子晶体的制作.本文设计中利用一个特制的光学元器件,同时实现光束的分光和会聚,一束光经该光学器件后可得到五束会聚光,优于其他的全息制备光子晶体光路.

3.1 实验光路

为了增强记录介质的衍射效率,实验光源选用半导体激光器及氩离子(Ar⁺)激光器(514.5 nm),其输出功率为45 mW左右,是目前在可见光区连续

输出功率最高的气体激光器^[10].其中分束元件为特制的棱镜,如图5,四个侧面是全等的等腰梯形,上下底面均为正方形,其中参量为: $a=10\text{ mm}$, $b=20\text{ mm}$, $h=20\text{ mm}$, $\theta=75^\circ 57'$,经准直后的平行光垂直照射到去顶的棱镜上,可得到五束相干的平行光.实验光路如图6, $\lambda/4$ 波片用来将光束变为线偏振光,空间针孔滤波器实现滤波作用,滤掉光束周围的杂散光.

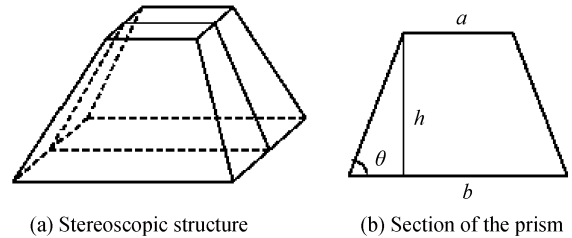


图5 去顶棱镜结构
Fig. 5 Structure of the top-cut prism

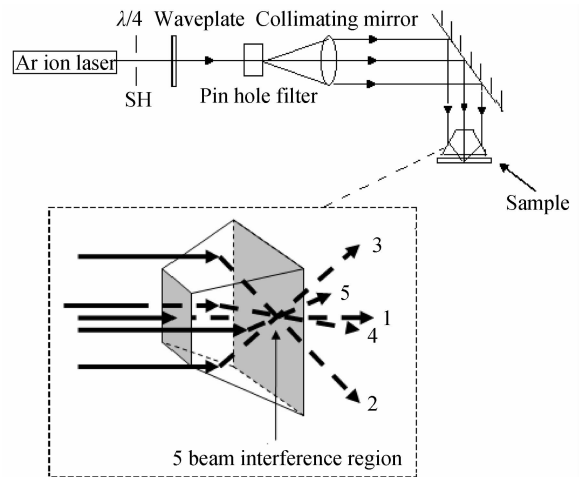


图6 基于四面棱镜的实验光路
Fig. 6 Experiment setup based on four-sidewalls-prism

另外,非水溶性光致聚合物也可用来制作二维光子晶体,实验光路图如图7,其中利用四孔掩膜板实现光的分束.

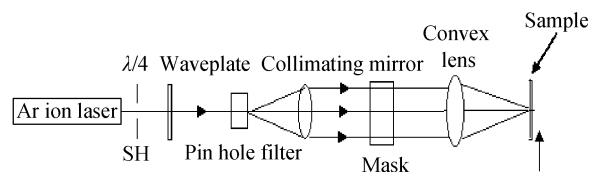


图7 制作二维光子晶体的光路图
Fig. 7 Experiment setup to fabricate 2-D photonic crystals

3.2 实验结果和讨论

搭建好光路后,设定曝光时间为3 s~20 s,进行曝光,将曝光后的非水溶性光致聚合物干版放入90℃的烘箱中,时间设定为40 min.经热烘后的非水溶性光致聚合物干版利用CCD观察其结构,如图8、图9.图8为三维光子晶体的结构,从图8(b)中可在一定的角度上看到其三维结构,由于实验条件限

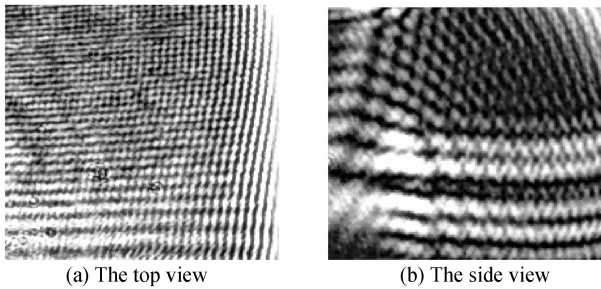


图 8 三维光子晶体 CCD 图

Fig. 8 CCD images of the fabricated 3-D photonic crystal

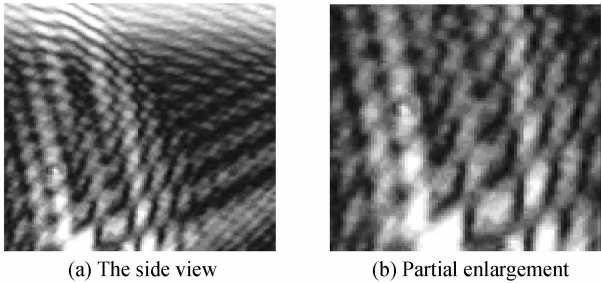


图 9 采用四束光制作的二维光子晶体的 CCD 图

Fig. 9 CCD images of the fabricated 2-D photonic crystal using four beams

制选用 CCD 观察结果,故其三维结构不是太清楚.图 9 为二维光子晶体的晶体结构,与 Matlab 模拟的结果(图 2)相比较,晶格结构均为正方形结构,说明非水溶性光致聚合物可用来制作光子晶体,且效果较好.

测量所制作的三维光子晶体的体积为 $0.4 \sim 1 \text{ cm}^3$,二维光子晶体面积大于 2 cm^2 ,其体积大小在 1 cm^3 左右,面积大于 $2 \sim 3 \text{ cm}^2$,认为所制作的光子晶体为大面积、大体积.另外,将所制作的光子晶体放在 150°C 的烘箱中 8 h,观察其结构,发现结构没有任何变化.除上述处理之外,利用 45 mW 的激光器直接照射在光子晶体的表面上,经过一段时间后,观察其结构,仍没有任何变化.故可利用非水溶性光致聚合物制作大面积、大体积、耐高温和高强度的光子晶体.

实验分析表明,该实验光路且有方便性及可行性,用非水溶性光致聚合物制备的光子晶体的折射率调制度比较高,且后处理过程简单,不会影响光子晶体的结构.因此,利用该材料制备光子晶体时,实

验光路的搭建是影响实验结果的重要因素.

4 结论

由分析可知,非水溶性光致聚合物作为全息记录介质具有较高的衍射效率及吸收率.当用来制作光子晶体时,其操作过程简单、方便.本文通过设计简单的实验光路表明,利用非水溶性光致聚合物可以用来制作大面积、大体积、耐高温和高强度的二维、三维光子晶体,且晶体结构和模拟结果基本一致.

参考文献

- [1] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Physical Review Letters*, 1987, **58**(20): 2059-2062.
- [2] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. *Physical Review Letters*, 1987, **58**(23): 2486-2489.
- [3] YABLONOVITCH E, GMITTER T J, LEUNG K M. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms [J]. *Physical Review Letters*, 1991, **67**(17): 2295-2298.
- [4] ZHANG Sa-sa, WANG Qing-pu, ZHANG Xing-yu, et al. Fabrication of holographic 3-D polymeric photonic crystals in near-infrared band and study of its optical property [J]. *Optoelectronics Letters*, 2008, **4**(2): 133-136.
- [5] HUANG Shao-ran, LIU Shou, ZHANG Xiang-su, et al. The chinese optical society: Proceedings of holography and diffractive optics III [C]. 2007: 68321-68327.
- [6] DI Xu, CHEN K P, OHLINGER K, et al. Holographic fabrication of diamondlike photonic crystal template using two-dimensional diffractive optical elements [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **93**(3): 031101.
- [7] CAI L Z, YANG X L, WANG Y R. Formation of a microfiber bundle by interference of three noncoplanar beams [J]. *Optics Letters*, 2001, **26**(23): 1858-1860.
- [8] 于美文. 光全息学及其应用 [M]. 北京:北京理工大学出版社, 1996: 255.
- [9] SHAO Ji-bao, ZHANG He-ling, LI Zhan-hua, et al. Influence of the water-resisting red-sensitive photopolymer solvent on the holographic performance [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(5): 1192-1196.
邵继宝, 章鹤龄, 李展华, 等. 非水溶性红敏光致聚合物溶剂的选择及对全息性能的影响 [J]. *光子学报*, 2009, **38**(5): 1192-1196.
- [10] 陈家壁. 激光原理及应用 [M]. 北京:电子工业出版社, 2006: 109.

Development of Photonic Crystals Using Water-resisting Photopolymer

HAN Jing, ZHANG He-ling, ZHAO Tian-qi

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: A novel recording material of holographic fabrication for photonic crystal was proposed. The material is home-made water-resisting photopolymer. Using green laser as the laser source, its performance parameters were simply measured. After testing, its diffraction efficiencies could reach 85%, and its absorption is high with the wavelength of 514.5 nm. Besides, the later development is simple, only heating. Holographic fabrication of photonic crystal was also simply simulated by Matlab software. The results indicate that the more beams interfere, the more complex photonic structures of photonic crystal are. And the simple light paths for fabricating 2-D and 3-D photonic crystal were designed. The light splitting elements are a mask and a top-cut prism. The experimental results indicate 2-D and 3-D photonic crystal with large-area, bulk-mass, high temperature resistance and high-strength can be fabricated using water-resisting photopolymer. It has the same photonic structures with matlab simulation. And the setup of the path is an important factor when the material is home-made water-resisting photopolymer.

Key words: Photonic crystals; Water-resisting; Photopolymer; Holography