

激光 3D 纳米打印温度敏感的微球激光器*

侯智善 徐帅 骆杨 李爱武[†] 杨罕[‡]

(吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子国家重点联合实验室, 长春 130012)

(2019 年 3 月 4 日收到; 2019 年 6 月 21 日收到修改稿)

耳语回廊模式 (WGM) 微腔具有品质因子高、模式体积小、制作工艺简单多样、同时对周围环境敏感性高等优点, 已被广泛应用于传感和检测. 然而, 真正的尺寸可控的三维微腔却少有报道. 本文报道了一种有源回音壁模式微球腔, 由商业光刻胶 SU-8 作为腔体材料, 有机染料罗丹明 B 作为增益介质. 利用飞秒激光双光子聚合, 可以得到尺寸精确可控的真三维微球激光器. 同时, 由于有机染料的特殊发光机理, 随着环境温度的变化, 染料荧光带飘移, 且会与腔体本征模式形成新的共振激发. 在一定温度变化范围内 (20 °C—35 °C), 微球激光器的主激射峰波长与温度呈类线性相关. 研究结果对合理设计具有理想性能的小型化微球激光器具有积极的启发.

关键词: 飞秒激光双光子聚合, 回音壁模式, 温度调谐, 真三维微球

PACS: 42.55.Sa, 81.16.Nd, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.68.20190298

1 引言

近年来, 通过利用微纳加工技术, 人们结合微波理论和激光技术^[1,2], 制备出一系列在波长尺度的结构和器件, 从而控制光波的传播或是研究新的物理效应^[3-7], 微腔型光子器件正是基于此背景提出的. 光学微腔能够把光限制在光波长量级的小范围内来回反射、散射或衍射, 从而增加光子寿命, 减少光场模式数目. 光学微腔具有空间尺寸小、集成性高、能耗低以及品质因子高等优点, 在信号的发射、传输、调制、传感等方面都具有很大的应用前景, 例如高性能光源^[8]、光存储器^[9]、光开关^[10]、滤波器^[11]以及生物探测^[12,13], 同时其在光谱分析^[14]、混沌模式^[15]、腔量子电动力学^[16]等领域都有着重要应用.

回音壁模式最早是在液滴中的球状微腔中被研究的, 液滴表面张力使得微腔表面十分光滑, 因

此能够产生具有低阈值和高 Q 值的激光^[17]. 回音壁模式微腔利用介质表面对光的全反射, 使绝大部分光能量被局限在腔体中, 因此在各谐振模式中具有更高的品质因子和更小的模式体积, 另外, 其具有制备工艺简单、成本低等优点. 近年来, 随着微纳技术的不断发展和提高, 基于回音壁模式的圆球、圆柱、圆盘、圆环或者是非圆形的全反射内腔等不同结构的微腔层出不穷^[18-21]. 相关的制备工艺上可简单分为“自上而下”(光刻印刷^[22]、激光直写^[3]、纳米压印^[23]、3D 打印^[24,25]等)和“自下而上”(如自组装^[26])两大类. 通过选择适当的加工工艺, 在各种材料体系中, 回音壁模式微腔都得到了长足的发展. 例如, Vahala 教授课题组^[27]利用半导体工艺在硅衬底上制备了 Q 值超过 10^8 的圆环微腔; 新加坡国立大学的 Chen 等^[28]通过自生长制备了基于氧化锌的六边形圆盘微腔; Soria 等^[29]通过熔融玻璃的方法制备玻璃微腔; 我国程亚课题组^[30]首创的利用激光辅助物理抛光的办法制备基于铌

* 国家自然科学基金 (批准号: 61590930, 61235003, 61605055, 61590933) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liaw@jlu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yanghan@jlu.edu.cn

酸锂薄膜的微盘; 以及飞秒激光加工实现了各种材料的微腔(晶体、聚合物、半导体、玻璃、蛋白质等)^[31,32].

然而, 目前基于光刻工艺的微腔多为二维或是伪三维的微环、微柱、微盘等, 真正三维的回音壁模式微腔通常是由熔融法、光纤拉锥等方法制备, 而这样的方法对器件的尺寸及形貌的可控性较差. 本文利用飞秒激光直写^[33–36]真三维染料掺杂 SU-8 聚合物有源微球, 制备了各种尺寸的微球体, 其具有良好的表面形貌, 表面粗糙度低于 50 nm, 测试得到微腔的 Q 值约为 2100. 染料选择的是荧光产率高的罗丹明 B 染料, 在温度恒定时, 微球具有稳定的荧光和激光谱. 进而, 随着温度的规律性调控 (20 °C—35 °C), 染料荧光光谱带的轻微变化使得腔内模式竞争条件变化, 从而微腔的激光谱在一定温度范围内呈类线性漂移. 对品质优良的有源微球腔进行温度漂移的实验能够帮助我们了解和掌握有机染料带来的影响, 同时, 这也给已经制备成形微腔的激光谱微调带来了新的思路和方法.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

罗丹明 B 染料 (分析纯), 乙醇 (体积分数 73%—75%), 丙酮 AR (沪试 $\geq 99.5\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 商用 SU-8 负性光刻胶, 苏州纹颢微流控技术股份有限公司; 去离子水 (18.2 M Ω ·cm, 25 °C; 水净化系统购自美国密理博公司).

Mai-Tai HP, Spectra-Physics 激光器, 美国光谱物理公司; Motic BA400 光学显微镜, 麦克奥迪实业集团有限公司; JSM-7500F 扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Andor SR 303i-A 光谱仪, 牛津仪器; CT-946 平板热台, 深圳邦企创源科技有限公司; Smart Coater 旋涂仪, 安赛斯 (中国) 有限公司.

2.2 实验过程

实验流程如图 1 所示. 首先将加工“墨水”(SU-8 光刻胶与环戊酮按体积比 1:1 稀释后, 将罗丹明 B 粉末混入, 最终得到质量比为 1.5% 的染料掺杂光刻胶墨水)滴加在清洁的玻璃盖玻片上 (分别使用丙酮、乙醇和水进行擦拭和清洗), 使用匀胶机进行旋涂, 转速 1000 r/min 下膜厚约为 10 μ m. 将旋

涂好的样品片置于平板热台上, 95 °C 下进行 2 h 的前烘, 在前烘过程中, 光刻胶能够紧密地贴覆在衬底上. 前烘完成后关掉热台使样品缓慢冷却至室温, 从而光刻胶能够充分释放内部应力.

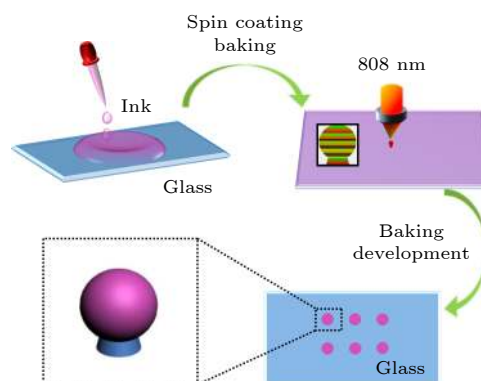


图 1 微球腔飞秒激光光刻流程示意图

Fig. 1. Diagram of femtosecond lithography of microsphere cavity.

接下来是对准备好的片子进行飞秒激光扫描. 激光光束 (中心波长 800 nm, 脉冲宽度 100 fs, 重复频率 80 MHz) 通过油镜 ($NA = 1.35$, 100X, Olympus) 紧聚焦于样品中. 光刻胶中的光引发剂同时吸收两个光子产生一种强酸, 其在后烘过程中会作为酸催化剂促进光刻胶单体间的交联, 因此只有光扫描过的地方会产生酸. 我们利用振镜控制样品台的 X - Y 方向运动, 利用压电平台控制样品台的 Z 方向移动, 通过设计直写程序就可以实现逐点扫描, 最终在样品片上扫描出如图 1 所示的带底座的微球.

然后, 我们将经过飞秒激光扫描后的样品片置于 95 °C 的热台上进行 15 min 的后烘, 扫描过程中产生的强酸在后烘过程中促进光刻胶分子间交联. 将后烘完毕的样品片置于丙酮溶液浸泡 1 min, 已经发生交联的部分不会被显影液溶解, 而没有曝光的光刻胶就会在显影的过程中被去除. 最后将玻璃片轻轻取出, 分别用乙醇、去离子水小心冲洗玻璃片, 最终得到了染料掺杂的有源回音壁模式微球腔.

3 结果与讨论

3.1 有源微球的形貌表征

图 2(a) 和图 2(b) 分别是 SU-8 光刻胶和罗丹明 B 的分子式, 图 2(c) 是将罗丹明 B 掺入光刻胶

后得到的加工墨水. 图 2(d) 是直径分别为 5, 10, 15, 20, 25 μm 的微球; 图 2(e) 是 10 μm 直径有源微球的显微镜照片和 SEM 照片, 图 2(f) 是图 2(e) 的局部放大照片. 球底部有尺寸更小的底座连接球体和衬底, 是为了减少光的衬底泄露. 可以看到, 飞秒激光双光子聚合能够实现半导体工艺, 光刻工艺等难以实现的真三维加工, 且制备得到的微球具有十分光滑的表面形貌.

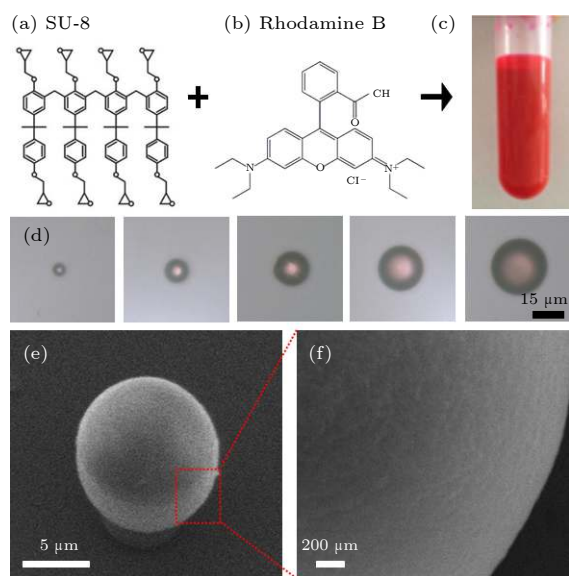


图 2 微腔成分分子式及形貌表征
Fig. 2. Molecular formula and morphological characterization of microcavity.

3.2 有源微球的激光谱测量

我们按照图 3 搭建了泵浦探测系统. 1064 nm 连续皮秒激光器经过 BBO 晶体倍频, 产生 532 nm 波长的激光, 作为激励源. 掺杂在 SU-8 结构中的罗丹明 B 染料作为工作介质, 罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 吸收光谱中心波长为 525 nm, 发射光谱中心波长为 610 nm. 同时, SU-8 微结构的折射率约为 1.5, 空气的折射率是 1, 大的折射率差赋予了微球强的束缚光的能力. 满足了三要素之后, 微球激光器即可工作: 532 nm 的泵浦光激发 RhB 产生中心波长约为 630 nm 的荧光, 在 SU-8 微球中通过全反射被不断的放大, 产生激光.

我们对直径为 10 μm 的微球进行泵浦探测, 通过光谱仪 (spectrometer) 收集并分析激光光谱 (见图 4). 在光路中加入衰减片调节泵浦光泵浦器件的功率. 每两次连续测量要间隔 30 s, 以排除染料漂白带来的影响. 可以发现, 当泵浦功率较低时

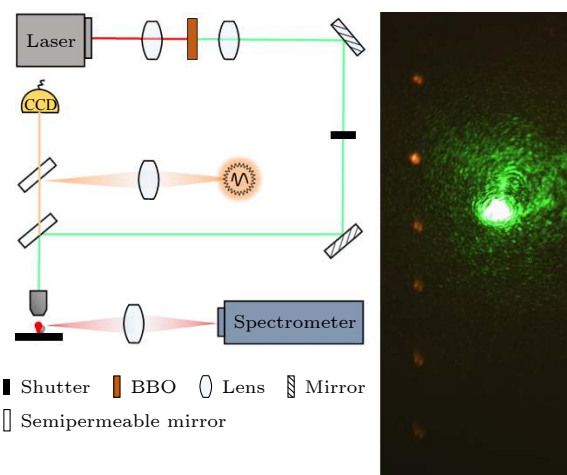


图 3 泵浦探测系统示意图和样品在泵浦光照下的暗场照片
Fig. 3. The schematic diagram of the lasing spectrum measurement system and dark field photography.

(72 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$), 微球发出微弱荧光 (强度约为 900) 基本没有激射, 逐渐增加泵浦功率, 荧光谱中就会出现一些激射峰, 而且随着泵浦功率的增加, 微球发出的激光强度也缓慢增加. 从主激射峰的最大值与泵浦功率的关系, 可以判断我们制备的有源 WGM 微球腔的阈值为 109 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. 对于回音壁模式微腔来说, 它的品质因子 $Q = \lambda/\delta\lambda$, λ 为谐振波长, $\delta\lambda$ 为激射峰半峰宽. 将 $\lambda = 630.29 \text{ nm}$ 处主激射峰放大 (图 4 插图), 读出半峰宽, 代入上式后, 得到微球的品质因子为 2119.

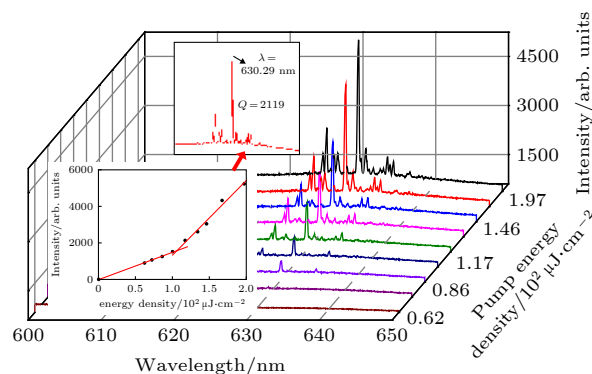


图 4 在不同泵浦能量密度下的激光谱和微腔激光器阈值曲线
Fig. 4. Lasing spectra under different pump energy densities and the lasing threshold characteristic.

3.3 微激光器的温度调控

在得到较好的微球激光器的样品后, 我们进行了温度调控实验. 在图 3 测试系统的基础上, 我们在样品玻璃片底部垫上定制的小型热板 (加热范

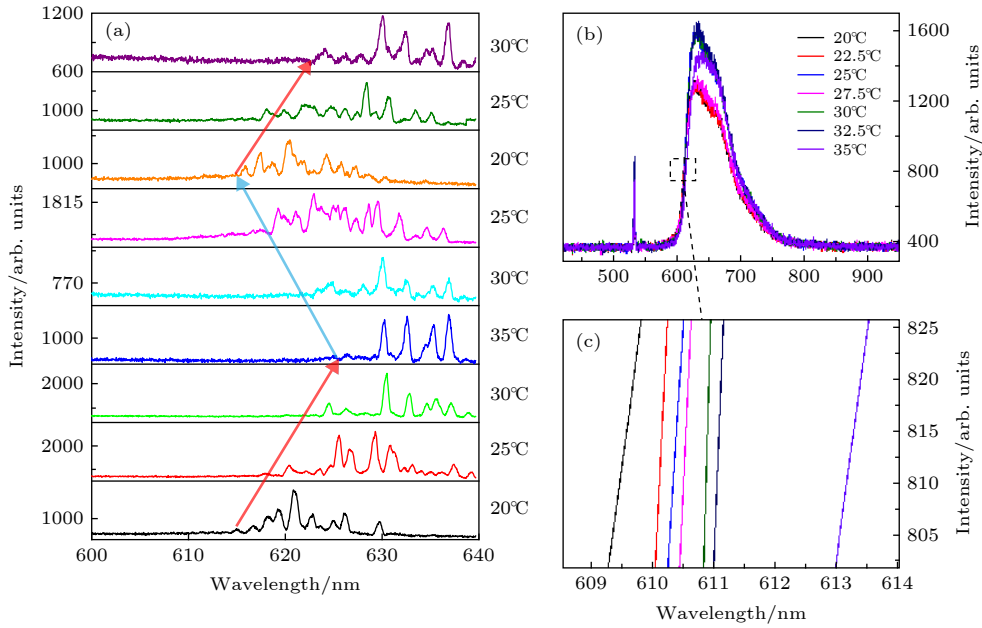


图 5 微球激光器和 RhB 染料的发射光谱与温度的关系

Fig. 5. Emission spectrum of microsphere laser and RhB vs temperature.

围 20 °C—120 °C, 误差 ± 0.1 °C), 在侧面用便携式电子温度计直接接触玻璃片, 进一步保证实验温度的准确性. 在做完基础准备后, 首先测量了微球激光器在 20 °C 下 (环境温度) 的激射谱, 然后将样品缓慢增加到 25 °C, 待温度稳定后, 测量微球激光器在 25 °C 下的激射谱, 测试顺序和结果如图 5(a) 所示. 可以看到, 当样品温度从 20 °C 增加到 35 °C 时, 荧光谱和主激射峰整体红移, 在温度缓慢降回到 20 °C 的过程中, 荧光谱带和主激射峰整体蓝移, 且实验可往复. 图 5(b) 为掺有罗丹明的 SUS 胶随温度变化的光谱特性. 532 nm 峰为激发光波长, 峰位不随温度变化, 而荧光带 (600—750 nm) 呈现出轻微的漂移, 我们将左侧带边放大, 可以清晰地看到单向移动.

将图 5(a) 中各温度下的主激射峰的波长数据做线性拟合, 拟合结果如图 6(a) 所示. 可以观察到主激射峰位置随对应温度的大小变化呈现出明确的规律性. 整体上, 随着温度的增加 (20 °C—35 °C), 谱线呈现近线性的红移, 响应速率约为 0.82 nm/°C. 为了排除温度变化引起的腔体尺寸变化从而导致的谐振峰飘移, 我们对不同温度下的微球进行了显微镜观察 (如图 6(b)), 发现当温度变化时, SU-8 基微球的尺寸并没有变化. 然而当温度从 20 °C 增加到 35 °C, RhB 的光谱谱带仅红移了约 4 nm, 少于主谐振峰的红移 (约 12 nm). 因此可以判断, 在

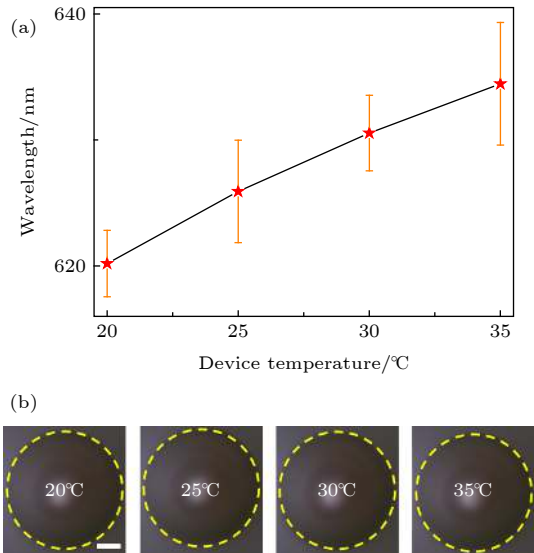


图 6 (a) 主激射波长与器件温度的关系; (b) 温度变化时, 器件尺寸不变; 比例尺 5 μm

Fig. 6. (a) Main resonance peak wavelength vs device temperature; (b) the device size does not change when the temperature changes. Scale bar 5 μm .

本实验中, 荧光染料 RhB 的温度敏感特性对主激射峰的漂移起到了决定性的作用, 而灵敏的微球腔将该特性进一步放大.

罗丹明 B 的发色团是带有 3,6 位取代氨基及其衍生物的氧杂蒽母体 [37]. 两个芳环间通过—O—连接, 随着染料温度的升高, 分子热运动加大, 使罗丹明 B 分子基态能量变高, 进而使得基态到

激发态的所需能量变小, 导致发射的荧光带整体红移, 新的荧光谱带与微腔固有振动模式产生新的共振, 从而导致主激励峰波长的红移^[38]. 这也与赵小兵等^[39]观察到的罗丹明 6G/PMMA 复合材料谱带位置随温度的移动规律一致.

4 结 论

本文利用飞秒激光直写无需掩膜、无接触等优点制备了 RhB 掺杂的真三维有源微球腔, 在泵浦光探测下可以产生典型的回音壁模式激光 (阈值为 $109 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, Q 值约为 2×10^3); 进一步证明了有源微腔在有机染料的帮助下, 能够随着环境温度的变化实现激励峰谱线的近线性移位, 这表明可调谐的微球激光器可以作为温度传感器. 结果证明, 有机染料掺杂的微谐振腔具有独特的激光机制, 可用于构建新型微型激光器.

参考文献

- [1] Capon J, Baets J D, Rycke I D, Smet H D, Doutreligne J, Calster A V, Vanfleteren J 1992 *Sensors Actuat. A: Phys.* **32** 437
- [2] So V C Y, Normandin R, Stegeman G I 1979 *Opt. Soc. Am.* **69** 1166
- [3] Schumann M, Bückmann T, Gruhler N, Wegener M, Pernice W 2014 *Light Sci. Appl.* **3** e175
- [4] Stegeman G I, Seaton C 1985 *J. Appl. Phys.* **58** R57
- [5] Tien P K 1977 *Rev. Mod. Phys.* **49** 361
- [6] Wu Q, Turpin J P, Werner D H 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e38
- [7] Chen X J, Zhang Z L, Ge H L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 174211 (in Chinese) [陈小军, 张自丽, 葛辉良 2012 物理学报 **61** 174211]
- [8] Muller A, Shih C K, Ahn J, Lu D, Gazula D, Deppe D G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 163105
- [9] Zhou C H 2009 *LOP* **62** 2 (in Chinese) [周常河 2009 激光与光电子学进展 **62** 2]
- [10] Rao W, Song Y, Liu M, Jin C 2010 *Optik* **121** 1934
- [11] Jugessur A S, Dou J, Aitchison J S 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** C608
- [12] Delouise L A, Kou P M, Miller B L 2005 *Analytical Chemistry* **77** 3222
- [13] Luo Y H, Li G, Chen Q, Zhao J L 2012 *Chem. J. Chinese U.* **33** 2178 (in Chinese) [罗娅慧, 李刚, 陈强, 赵建龙 2012 高等学校化学学报 **33** 2178]
- [14] An S J, Yoon J, Lee J, Kwon O D 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 66
- [15] Shu F J, Yang Q F 2012 *LOP* **49** 48 (in Chinese) [舒方杰, 杨起帆 2012 激光与光电子学进展 **49** 48]
- [16] Xiao Y F, Zou C L, Xue P, Xiao L, Li Y, Dong C H, Han Z F, Gong Q 2010 *Phys. Rev. A* **81** 1532
- [17] Qian S X, Snow J B, Tzeng H M, Chang R K 1986 *Science* **231** 486
- [18] Flatae A M, Burresti M, Zeng H, Nocentini S, Wiegeler S, Parmeggiani C, Kalt H, Wiersma D 2015 *Light Sci. Appl.* **4** e282
- [19] Zhang B, Wang Z, Brodbeck S, Schneider C, Kamp M, Höfling S, Deng H 2014 *Light Sci. Appl.* **3** e135
- [20] Lekenta K, Król M, Mirek R, Stephan D, Mazur R, Morawiak P, Kula P, Piecek W, Lagoudakis P G, Piętka B 2018 *Light Sci. Appl.* **7** 4
- [21] Liu X, Gao J, Gao J, Yang H, Wang X, Wang T, Shen Z, Zhen L, Hai L, Jian Z 2018 *Light Sci. Appl.* **7** 14
- [22] Kippenberg T J, Spillane S M, Armani D K, Vahala K J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 797
- [23] Nilsson D, Nielsen T, Kristensen A 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 4481
- [24] Jiang Y, Zhen X, Huang T, Liu Y, Fan G, Xi J, Gao W, Chao G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707024
- [25] Ta V D, Yang S, Wang Y, Gao Y, He T, Chen R, Demir H V, Sun H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 839
- [26] Wang C, Liu Y, Ji Z, Wang E, Li R, Hui J, Tang Q, Li H, Hu W P 2009 *Chem. Mat.* **21** 2840
- [27] Armani D K, Kippenberg T J, Spillane S M, Vahala K J 2003 *Nature* **421** 925
- [28] Chen R, Ling B, Sun X W, Sun H D 2011 *Adv. Mater.* **23** 2128
- [29] Chiasera A, Dumeige Y, Féron P, Ferrari M, Jestin Y, Conti G N, Pelli S, Soria S, Righini G C 2010 *Laser Photonics Rev.* **4** 457
- [30] Lin J, Xu Y, Fang Z, Wang M, Song J, Wang N, Qiao L, Fang W, Cheng Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 8072
- [31] Zhan X, Xu H L, Sun H B 2016 *Front. Optoelectron. China* **9** 1
- [32] Xu H L, Sun H B 2015 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **58** 1
- [33] Xu B B, Xia H, Niu L G, Zhang Y L, Kai S, Chen Q D, Hiroaki M 2010 *Small* **6** 1762
- [34] Wong D, Chen Q D, Niu L G, Wang J N, Wang J, Wang R, Xia H, Sun H B 2009 *Lab. Chip* **9** 2391
- [35] Xu B B 2013 *Lab. Chip* **13** 1677
- [36] Hou Z S, Huang Q L, Zhan Xue Peng, Li A W, Xu H L 2017 *RSC. Advances* **1** 16531
- [37] Li M Y, Li F, Wei L, He Z C, Zhang J P, Han J B, Lu P X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108201 (in Chinese) [李牧野, 李芳, 魏来, 何志聪, 张俊佩, 韩俊波, 陆培祥 2015 物理学报 **64** 108201]
- [38] Dong H, Wei Y, Zhang W, Wei C, Zhang C, Yao J, Zhao Y S 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1118
- [39] Zhao X B, Zhang W W, Wu X J, Xu R H, Qin C F, Wang M 2018 *Chin. Sens. Acta* **4** 529 (in Chinese) [赵小兵, 张巍巍, 吴潇杰, 徐如辉, 秦朝菲, 王闽 2018 传感技术学报 **4** 529]

Femtosecond laser 3D printing temperature sensitive microsphere lasers^{*}

Hou Zhi-Shan Xu Shuai Luo Yang Li Ai-Wu[†] Yang Han[‡]

(*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 4 March 2019; revised manuscript received 21 June 2019)

Abstract

The whispering gallery mode (WGM) microcavity has been widely used for sensing and detection because of its high quality factor, small mode size, simple and diverse manufacturing process, and high sensitivity to the surrounding environment. Microsphere cavity and microdisk cavity are typical whispering gallery mode microcavities. However, the real controllable size of the on-chip three-dimensional microsphere cavity has rarely been reported because it is difficult to prepare by photolithography. At the same time, most of the current microsphere cavity are prepared by hot melting, which have the poor ability to control the size. In this article, we have mainly demonstrated the fabrication of a dye-doped polymer whispering gallery mode microsphere by femtosecond laser two-photon polymerization, which shows good surface smoothness with a fabrication spatial resolution beyond the diffraction limit. The microsphere cavity consists with commercial photoresist SU-8 as the cavity material and Rhodamine B as the gain medium. With the 532 nm pump, the RhB-doped SU-8 can emit fluorescence in the spectral range of 600–700 nm, and thus resonant whispering gallery laser modes in this spectral region can be eventually formed in the microsphere cavities. The microcavity shows excellent lasing performance with a quality factor of ~ 2000 . Due to the special luminescence mechanism of organic dyes, the fluorescence spectrum of the dye drifts with the change of ambient temperature, and it will form a new resonance excitation with the eigenmode of the cavity. Within a certain temperature range (20 °C–35 °C), the wavelength of the main lasing peak is linearly related to temperature. The results shows that the organic dye doped micro-resonator has a unique laser mechanism which can be used to construct a new type of microlaser. Moreover, the tunable microsphere laser can be used as a temperature sensor after further optimized. We believe our work will provide a positive inspiration for the rational design of miniaturized lasers with ideal performance.

Keywords: femtosecond laser two-photon polymerization, whispering gallery mode, temperature tuning, 3D microsphere

PACS: 42.55.Sa, 81.16.Nd, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.68.20190298

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61590930, 61235003, 61605055, 61590933).

[†] Corresponding author. E-mail: liaw@jlu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yanghan@jlu.edu.cn