

周期渐变型准金刚石结构光子晶体的双光子聚合纳米加工技术

Gradient Quasidiamond Lattice Photonic Crystal Fabricated
by Two-photon Polymerization Nanofabrication

董贤子^{1,2}, 赵震声¹, 段宣明¹

(1 中国科学院理化技术研究所 有机纳米光子学实验室
光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190; 2 中国科学院研究生院, 北京 100190)

DONG Xian-zi^{1,2}, ZHAO Zhen-sheng¹, DUAN Xuan-ming¹

(1 Laboratory of Organic NanoPhotonics and Key Laboratory of
Photochemical Conversion & Optoelectronic Materials, Technical Institute
of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190,
China; 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要: 利用双光子聚合加工技术在低折射率材料中制备了具有宽带隙的光子晶体结构, 通过递推方式获得晶格常数的最佳变化条件。通过透射及反射谱测量及时域有限差分方法证实了周期渐变的准金刚石结构的带隙展宽现象, 该结果表明三维光子晶体带隙展宽可由不同晶格常数的结构叠加形成。

关键词: 光子晶体; 双光子聚合; 准金刚石结构; 光子带隙

中图分类号: TN 203 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0118-04

Abstract: Wide Photonic Band Gaps (PBG) with low refractive index materials were fabricated using two-photon nanofabrication technique. The fittest lattice change condition was deduced by a simple method. The PBG of the gradient quasidiamond lattices was experimentally confirmed by reflection and transmission measurements and simulation of Finite Difference Time Domain (FDTD) calculations. The results indicate that a three dimensional photonic crystals with gradient lattices could effectively expand the width of the PBG.

Key words: photonic crystal; twophoton polymerization; quasidiamond lattice; PBG

光子晶体^[1, 2]的提出使人们控制光子的梦想成为可能。获得可见光或近红外区域的宽带隙的三维光子晶体结构是各国研究者关注的热点之一。实现这一目标需要满足三个条件: (1) 较大的折射率差——实现宽带隙; (2) 小周期——实现带隙位置蓝移; (3) 对称性好的复杂三维结构——获得完全带隙。而以上三个条件又是相互制约的: 较大的折射率差导致带隙红移, 因此, 为了满足带隙位于可见光或近红外区域, 要求结构周期更小; 想要制备周期小及对称性好的复杂三维结构要求加工分辨率更高; 然而, 在折射率较大的材料中实现高分辨率加工对于加工方法提出了苛刻的要求。而传统加工方法如平面光刻、电子束刻蚀等半导体工艺制备技术难于进行复杂三维结构制备。

双光子聚合是理想的制备任意复杂结构并可获得高分辨率的加工技术。1999 年孙洪波等首次采用双

光子聚合方式实现了木堆型光子晶体结构^[3], 并观察到明显的光子晶体带隙现象。由于该方法可制备任意复杂三维结构, 研究者不需要再为光子晶体结构的设计而伤脑筋。各种复杂三维光子晶体结构被相继制备出来, 包括金刚石结构^[4], 三维螺旋结构^[5]等。同时, 随着双光子加工技术的分辨率不断获得突破, 从 2001 年 120nm^[6], 2005 年 100nm^[7]直到 2008 年 50nm^[8], 光子晶体带隙位置也已经接近可见光区^[9]。另外, 含各种功能性纳米粒子如金属材料^[10]、纳米粒子复合材料^[11, 12]等有机聚合物三维复杂结构的实现也为基于光子晶体的光子学器件发展奠定了基础。总之, 双光子加工技术在光子晶体制备领域迅速成为研究热点。然而, 由于该方法所使用的有机高分子聚合物材料普遍折射率较小, 目前仍然难以实现完全带隙的光子晶体结构的制备。已有研究表明, 通过占空比^[13]、折射

率^[14]或晶格常数^[15]的连续变化可实现光子晶体结构带隙展宽效应。2008年本研究利用小折射率材料实现了周期渐变的复杂金刚石光子晶体结构的光子晶体制备,并观察到明显的带隙展宽现象^[16]。然而,周期连续变化的复杂结构的带隙计算是一个比较困难的问题,如何设置最佳的周期变化是我们需要解决的问题之一。

本研究通过一种简单的递推方法获得周期变化条件,利用较少数量的周期数实现较大的带隙展宽。并且利用双光子聚合方式,实验制备了复杂的周期渐变型三维椭球棒类金刚石光子晶体结构,并讨论利用低折射率材料实现可调宽带隙光子晶体的制备方法。

1 理论背景

1991年,美国艾米斯实验室 Chan C T 小组计算了球棒类金刚石结构的光子晶体带隙^[17],证明了折射率差接近 0.9, 金刚石球棒类结构在占空比 33% 附近时,该结构带隙宽度达到最大。而我们采用自行合成的高分子树脂材料的折射率只有 1.45, 与空气间的折射率差 0.45, 若取该材料实际折射率差 0.45, 球半径 0.11 Λ , 棒直径 0.18 Λ , 球及棒长径比 = 2, 组成的金刚石晶格结构如图 1a, 计算该配置的占空比为 32.98%。该结构的能带如图 1b 所示。虽然该结构不具有完全带隙,但是在每一波矢处的 2, 3 能带之间都存在一段禁止频率,由于在相同占空比及折射率条件下 Λ/λ 不变, Λ 为晶格常数,每一波矢位置处的禁止频率将随晶格常数改变量 $\Delta\Lambda$ 而成比例变化。因此,晶格常数连续变化可实现每一波矢处的禁止频率叠加,使该波矢位置处的禁止频率范围增加,从而实现结构三维方向带隙展宽。带隙宽度及中心频率可由周期数及周期间隔调节。我们假设保持占空比不变,连续调节结构周期来获得带隙展宽效果。递推过程如下:

$$\frac{\Lambda}{\lambda_n} = c_{kn} \quad (1)$$

$1/\lambda_n$, 为波矢 k 处的第 n 级频谱, c_{kn} 为波矢 k 处对应的第 n 级能谱归一化频率,固定波矢 k 时, c_{kn} 不变。若增加晶格常数 $\Delta\Lambda$, 波矢 k 处第 2, 3 级频谱分别为 $\frac{1}{\lambda_2}$

$$= \frac{c_{k2}}{\Lambda + \Delta\Lambda}, \frac{1}{\lambda_3} = \frac{c_{k3}}{\Lambda + \Delta\Lambda}。为了满足周期连续变化时, 2, 3 级能带之间产生无间断的禁止频率, 必须满足 (2) 式:$$

$$\frac{c_{k3}}{\Lambda + \Delta\Lambda} > \frac{c_{k2}}{\Lambda} \quad (2)$$

满足 (2) 式必要条件为 (3) 式:

$$\Delta\Lambda < (\Delta\lambda_0)_{k \min} \cdot c_{k \min 3} \quad (3)$$

$(\Delta\lambda_0)_k = \lambda_2 - \lambda_3$ 为该结构所有波矢点 k 处第 2, 3 级波长差, k_{\min} 为第 2, 3 级波长差最小值处的波矢, $c_{k \min 3}$ 为 k_{\min} 处的第 3 级能谱的归一化频率, $(\Delta\lambda_0)_{k \min}$ 为晶格常数 Λ 时, k_{\min} 处的第 2, 3 级波长差。

类推:

$$\Delta\Lambda_2 < (\Delta\lambda_1)_{k \min} \cdot c_{k \min 3}$$

⋮

$$\Delta\Lambda_n < (\Delta\lambda_{n-1})_{k \min} \cdot c_{k \min 3} \quad (4)$$

直到满足 (5) 式将出现完全带隙。

$$(\Delta\lambda_{n-1})_{k \min} > \lambda_{3 \max} - \lambda_{2 \min} \quad (5)$$

$(\Delta\lambda_{n-1})_{k \min}$ 为 k_{\min} 处的 $\lambda_{2(n-1)} - \lambda_3$, $\lambda_{2(n-1)}$ 为晶格常数 $\Lambda + \Delta\Lambda_{n-1}$ 的第 2 阶波长谱。 $\lambda_{3 \max}$, $\lambda_{2 \min}$ 分别为晶格常数 Λ 时, 第 3 阶谱的最大值波长和第 2 阶谱的最小值波长。

由图 1 所示参数及以上递推关系可得: 当组成结构的 5 个周期的晶格常数分别为 1, 1.0394, 1.0813, 1.1249, 1.1703 μm , 连续变化时, 将出现完全带隙, 中心波长 1.2428 μm , 波长范围 1.2296~1.2559 μm , 按照比例改变晶格常数即可改变中心波长位置, 若继续增加渐变结构的周期数, 带隙宽度将会继续增加。

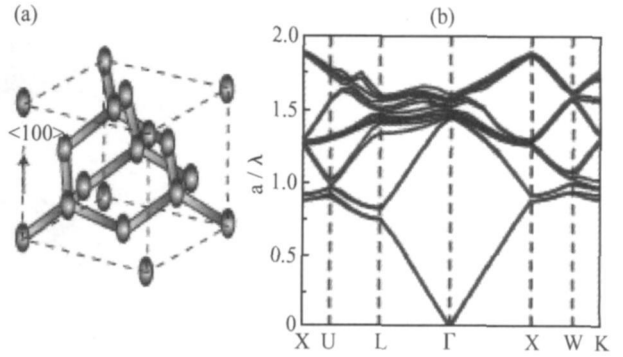


图 1 椭球棒组成的金刚石结构及利用最佳占空比计算得到的带隙图 (a) 晶格结构; (b) 折射率差 0.45, 占空比 32.98% 时金刚石结构的带隙图

Fig 1 Diamond lattice composed with ellipse sphere and stick and it's Photonic bandgap with fittest filling ratio (a) configuration of the diamond lattice; (b) refractive index difference is 0.45, bandgap of the diamond lattice with filling ratio 32.98%

2 实验方法

本研究利用已经建立的双光子加工系统^[18], 采用波长 780nm, 重复频率 80MHz, 脉冲宽度 100fs 的钛宝石飞秒激光(Spectra-Physics, Tsunami)作为光源, 经物镜(Olympus, 100 \times 1.4)聚焦至光刻胶样品内部。

二维振镜(Scanlab, Hurryscan 14) 及一维 Z 轴压电微移动台(PI, P-622 ZCL) 用于激光焦点相对材料内部三维扫描, 当激光能量超过材料聚合阈值时, 激光焦点处将留下固化的聚合物, 经乙醇冲洗过后即可得到需要的任意三维结构。本实验中, 所使用的高分子光刻胶配比为单体甲基丙烯酸(MA) 含量 47. 6%, 胶联剂六丙烯酸二季戊四醇酯(DEP-6A) 含量 48. 2%, 偶苯酰(光聚合引发剂) 含量 1. 35%, 2-二甲胺基-1-(4-氧氮杂环丁烷)-1-丁酮(光敏剂) 含量 2. 85%, 进入物镜前激光功率 2. 5mW, 扫描速度 100μm/s, 清洗时间 90min。

3 结果与讨论

实验制备了椭球及椭棒组成的标准金刚石结构及周期在<100>方向渐变的准金刚石结构, 图 2a, b 分别为标准结构及准金刚石结构, 图 2c, d 分别为二者的(010)面放大 SEM 照片。两种结构各层参数见表 1。标准结构各层<100>方向的平均周期为 3. 4μm, 准金刚石结构<100>方向周期最小 3. 2μm, 最大 3. 43μm, 最大晶格常数差为 0. 23μm。图 3a, b 为 FTIR 测量得到的两种结构的透射谱及反射谱。由于材料吸收位于

主带隙位置处(如图 3a, b 中的 3 个吸收峰(1, 2, 3)), 透射谱及反射谱受材料吸收的影响发生不同程度的失真, 为了测量带隙宽度, 通过对反射谱进行高斯曲线拟合, 恢复反射谱如 3b 中虚线所示。由反射谱测量可知, 标准金刚石结构中心波长 $\lambda_c = 3. 325\mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 0. 45\mu\text{m}$, $\Delta\lambda/\lambda_c = 12\%$; 渐变周期的准金刚石结构, 中心波长 $\lambda_c = 3. 47\mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 0. 62\mu\text{m}$, $\Delta\lambda/\lambda_c = 17. 9\%$ 。具有渐变周期的准金刚石结构较标准金刚石结构带隙展宽 5. 9%。由表 1 可知, 由于实验加工误差, 准金刚石结构的每一层结构占空比并不相同, 因此在该实验中, 准金刚石结构中每一层结构占空比的变化和晶格常数变化共同决定了整体结构的带隙展宽。为了证实这一点, 本研究中利用 FDTD(Rsoft, FullWave) 方法, 根据表 1 中结构的真时参数, 对准金刚石结构的每一层结构的<100>方向透射谱进行计算, 如图 4, 将四层结构的透射谱叠加后即为整体结构<100>方向的透射谱, 透射谱位于 3. 3μm 处, 与实验测量反射谱中心波长 3. 47μm 符合的较好。另外, 实验及计算中在 2. 25μm 均出现明显的高阶带隙。并同样可观察到高次带隙的明显展宽现象。

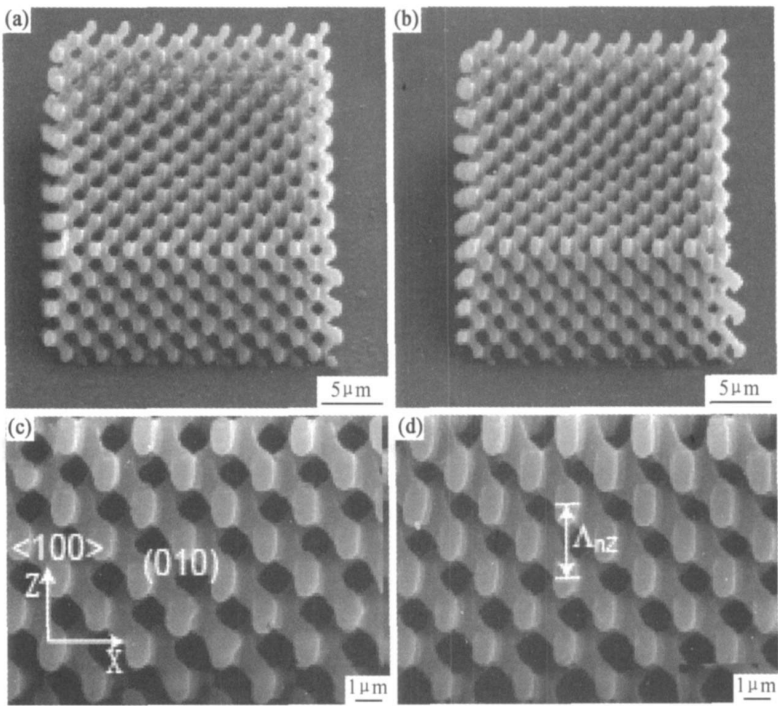


图2 标准及周期渐变型金刚石结构的扫描电子显微镜图

(a) 标准结构; (b) 周期渐变准金刚石结构; (c) (a) 图结构局部放大图片; (d) (b) 图结构局部的放大图片
Fig 2 SEM image of the uniform and gradient diamond lattice (a) uniform diamond lattice;
(b) gradient quasicrystal lattice; (c) locally magnified image of (a); (d) locally magnified image of (b)

表 1 实验中获得的标准金刚石结构参数及准金刚石结构参数

Table 1 Parameter of uniform diamond and quasidiamond lattice from experiment

Parameter	U niform diamond lattice		Quasidiamond lattice			
Layer(<i>n</i>)	1-4	1	2	3	4	
Lattice constant in Z direction $\Lambda_z(\mu\text{m})$	3.4	3.2	3.33	3.54	3.43	
Diameter of stick short axis/ μm	0.63	0.65	0.66	0.67	0.70	
Stick aspect ratio	2.05	2.1	2.35	2.4	2.45	
Diameter of sphere short axis/ μm	0.74	0.76	0.77	0.77	0.81	
Sphere aspect ratio	1.8	1.92	2.15	2.29	2.31	
Filling ratio	46.3%	47.6%	56.6%	56.2%	65.1%	
Bandwidth($\Delta\lambda/\lambda$)	12%			17.9%		

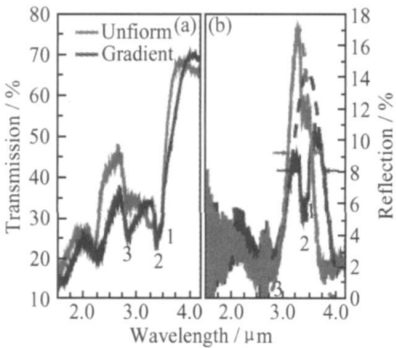


图 3 标准金刚石结构(图 2a)及准金刚石结构(图 2b)的<100>方向的测量光谱 (a)透射谱; (b)反射谱,1,2,3 为材料吸收峰

Fig. 3 Spectras of the uniform lattice (fig. 2a) and gradient quasidiamond lattice(fig. 2b) measured at <100> direction (a)transmission; (b) reflection. The peaks marked with numbers 1, 2and 3 indicate the absorption of material

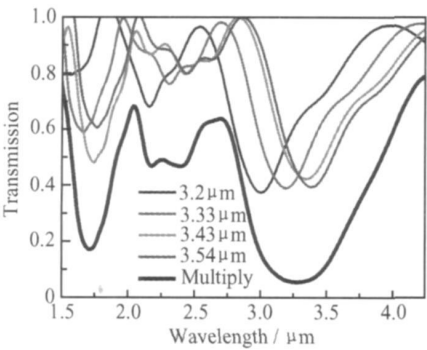


图 4 由金刚石结构(图 2b)参数计算得到的透射谱。细线为计算每一层分别得到的透射谱,粗线为 4 层谱线叠加后得到的透射谱

Fig. 4 Calculated transmission spectra of the diamond lattice where parameter obtained from the structure shown in fig. 2b Thin line and thick line correspond with single layer spectra and superposed layers spectra respectively

4 结论

(1)由折射率差 0.45, 占空比 32.98%的球棒金刚石结构的带隙图出发,通过递推方式证明,当结构保持

占空比不变,周期在三维方向都连续变化时,可得到完全的光子晶体带隙结构。带隙宽度及中心带隙位置可通过周期数量及变化值调节。

(2)通过实验制备周期连续变化的准金刚石结构实现了<100>方向透射谱展宽 5.9%,并通过实验测量透射、反射谱及 FDTD 计算方法验证了这一现象。这一工作为低折射率材料制备完全带隙的有机聚合物光子晶体结构提供了方法,对基于光子晶体的有机光子学器件的实际应用具有重要意义。

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] SUN H B, MATSUO S, MISAWA H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74 (6): 786- 788.

[4] KANEKO K, SUN H B, DUAN X M, et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83 (11): 2091- 2093.

[5] SEET K K, MIZEIKIS V, JUODKAZIS S, et al. Three dimensional horizontal circular spiral photonic crystals with stop gaps below 1 μm [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(22): 21101 (1- 3).

[6] KAWATA S, SUN H B, TANAKA T, et al. Finer features for functional microdevices-M icromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption[J]. Nature, 2001, 412 (6848): 697- 698.

[7] TAKADA K, SUN H B, KAWATA S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(7): 071122 (1- 3).

电子的定向流动;另一方面是由于碳纳米管的添加所带来的影响不能补偿这种导电高聚物本身的电导率的损失。

3 结论

(1) 以碳纳米管作为导电聚乙撑二氧噻吩和聚苯胺的合成模板,通过化学合成方法分别制备了具有理想形貌结构的碳纳米管/聚乙撑二氧噻吩纳米复合物和碳纳米管/聚苯胺纳米复合物,在相同的实验条件下所制备的纳米复合物的导电性较碳纳米管和聚乙撑二氧噻吩以及聚苯胺自身的导电性都有一定程度的提高。

(2) 在碳纳米管含量为 1% 时,碳纳米管/聚乙撑二氧噻吩纳米复合物的电导率可达到 100 S/cm,而碳纳米管/聚苯胺纳米复合物的电导率也从纯聚苯胺的 5 S/cm 增加到 15 S/cm,证明了复合在碳纳米管上的导电聚乙撑二氧噻吩或聚苯胺在生长过程中增加了其分子的取向性,并提高了整体材料的导电性,这也为制备新型高性能的聚合物基透明导电材料提供了可能。

参考文献

- [1] SKOTHEIM T A, ELSENBAUMER R L, REYNOLDS J R. Handbook of conducting polymer [M]. Marcel Dekker, Inc, 1998, 1059– 1073.
 - [2] MOHAMMAD R K, CHUL J L, YONG T P, et al. SWNTs coated by conducting polyaniline: Synthesis and modified properties [J]. Synth Met, 2005, 151 (2): 131– 135.
 - [3] FENG W, BAI X D, LIAN Y Q, et al. Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in situ aniline polymerization [J]. Carbon, 2003, 41 (8): 1551– 1557.
 - [4] WESSLING B. Scientific and commercial breakthrough for organic metals [J]. Synth Met, 1997, 85 (1): 1313– 1318.
 - [5] MARTIN C R, CAI Z H. Molecular and supermolecular origins of enhanced electric conductivity in template synthesized polyelectrolytic fibrils I Supermolecular effects [J]. Chem Mater, 1991, (3): 960– 967.
-
- 基金项目: 航空基金(04G21008)
- 收稿日期: 2008-05-26; 修订日期: 2008-08-10
- 作者简介: 哈恩华(1974–), 男, 工程师, 从事透明导电涂层研究, 联系地址: 北京 81 信箱 9 分箱(100095)。E-mail: haenhua@yahoo.com.cn
-
- (上接第 121 页)
- [8] DONG X Z, ZHAO Z S, DUAN X M. Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(9): 091113(1– 3).
 - [9] HASKE W, CHEN V W, HALES J M, et al. 65nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography [J]. Optics Express, 2007, 15(6): 3426– 3436.
 - [10] DUAN X M, SUN H B, KANEKO K, et al. Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication [J]. Thin Solid Films, 2004, 453: 518– 521.
 - [11] SUN Z B, DONG X Z, NAKANISHI S, et al. Logic photonic crystal of CdS-polymer nanocomposites fabricated by combination of two-photon polymerization and in situ synthesis [J]. Applied Physics & Materials Science & Processing, 2007, 86(4): 427– 431.
 - [12] SUN Z B, DONG X Z, CHEN W Q, et al. Multicolor polymer nanocomposites: in situ synthesis and fabrication of 3D microstructures [J]. Advanced Materials, 2008, 20(5): 914– 919.
 - [13] JEON S, NAM Y S, SHIR D J L, et al. Three dimensional nanoporous density graded materials formed by optical exposures through conformable phase masks [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(25): 253101(1– 3).
 - [14] PARK J H, CHOI W S, KOO H Y, et al. Doped colloidal photonic crystal structure with refractive index chirping to the [111] crystallographic axis [J]. Langmuir, 2006, 22(1): 94– 100.
 - [15] LI J, XUE L J, WANG Z, et al. Colloidal photonic crystals with a graded lattice-constant distribution [J]. Colloid and Polymer Science, 2007, 285(9): 1037– 1041.
 - [16] DONG X Z, YA Q, SHENG X Z, et al. Photonic bandgap of gradient quasidiamond lattice photonic crystal [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(23): 231103(1– 3).
 - [17] CHAN C T, HO K M, SOUKOULIS C M. Photonic band gaps in experimentally realizable periodic dielectric structures [J]. Europhys Lett, 1991, 16(6): 563– 568.
 - [18] 董贤子, 段宣明. 双光子三维微结构快速制备技术 [J]. 光学精密工程, 2007, 15(4): 441– 446.
-
- 基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 50773091)
- 收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-20
- 作者简介: 董贤子(1977–), 女, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事激光微纳加工, 光子晶体微器件研究, 联系地址: 北京中关村北一条 2 号, 北京市 2711 信箱 54 分箱(100190)。E-mail: dongxianzi@mail.ipc.ac.cn
-