

凝聚态物质的近红外飞秒激光微纳制备

李焱, 郭亨长, 安然, 齐凤杰, 杨宏, 蒋红兵, 龚旗煌

(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

摘要:利用近红外飞秒激光脉冲对玻璃和聚合物等透明凝聚态物质进行微纳制备. 通过飞秒激光诱导的折射率变化在石英玻璃内部制备光栅等折射率型元器件; 从后表面开始钻孔并引入蒸馏水, 在钠钙玻璃中加工出纵横比很大的微细直孔; 改变飞秒双光子聚合中激光焦点在样品中的位置, 聚合出直线型和波浪型等不同形状的线条.

关键词:飞秒激光; 微纳制备; 透明材料

中图分类号: O43 **文献标识码:** A

MICRO/NANO-FABRICATION OF CONDENSED MATTERS BY NEAR INFRARED FEMTOSECOND LASER PULSES

LI Yan, GUO Heng-Chang, AN Ran, QI Feng-Jie, YANG Hong,
JIANG Hong-Bing, GONG Qi-Huang

(Department of Physics and State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Near infrared femtosecond laser micro/nano-fabrication using in transparent condensed matters like glass and polymers was reported. Femtosecond laser induced refractive index change was used for fabrication of gratings and other elements inside silica glass. Drilling from rear surface in contact with water, microholes with large aspect ratio were machined in soda-lime glass; With the change of laser focus inside two-photon absorption polymer, straight and wavy lines are polymerized.

Key words: femtosecond laser; micro/nano-fabrication; transparent material

引言

随着新型激光装置的涌现, 激光制备技术不断取得进展. 早期采用 YAG 和 CO₂ 为主的红外和近红外高功率激光器对金属进行“热”加工, 显示了激光加工的优势. 后来使用短波长准分子激光器对聚合物和陶瓷等非金属材料进行精密“冷”加工, 进一步提高了精度. 以钛蓝宝石激光器为代表的近红外飞秒激光器又将制备精度向微米和纳米量级推进, 而且材料几乎不受限制, 已成功地在金属、半导体和绝缘材料中实现微细加工. 即使玻璃和聚合物等透明凝聚态物质, 也可以通过高度非线性多光子吸收过程实现精细制备, 而且可以在体内直写三维微结构. 我们在玻璃和双光子聚合物中制备了多种三维微光学元器件. 实验中采用光谱物理公司的锁模放大飞秒激光器: 中心波长 800nm, 重复频率 1kHz, 脉

宽 130-500fs 可调.

1 石英玻璃内部折射率型光学元器件的微纳制备

将光束聚焦到玻璃内部, 在适当的条件下, 会出现成丝现象, 辐照后成丝区域的折射率比未辐照的区域变大^[1-3]. 当样品平行于或垂直于传播方向移动时, 就会在玻璃内部制作出光波导. 我们研究了脉冲能量、聚焦条件、扫描速度和扫描重复次数等对光波导性能的影响.

激光束经空间滤波后被物镜(数值孔径 $NA = 0.10$)聚焦到熔融石英玻璃体内产生成丝并形成波导, 并由多条波导构成光栅, 通过光栅的衍射效率来研究折射率变化大小. 实验结果显示飞秒脉冲的脉宽和能量存在最佳制备“窗口”: 折射率变化只有在脉宽小于 230 fs 才能得到, 阈值在 130 fs 到 230 fs

收稿日期: 2004-10-21, 修回日期: 2005-02-01

基金项目: 国家重大基础研究项目(973)TG1999075207, 国家基金委项目(90206003, 90101027)

作者简介: 李焱(1966-), 男, 河南商城人, 理学博士, 主要从事飞秒激光微纳制备和加工的研究. li@pku.edu.cn.

Received date: 2004-10-21, revised date: 2005-02-01

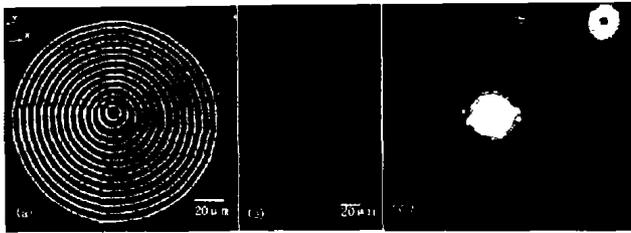


图1 环形光栅结构和衍射图象
Fig. 1 A ring grating and its diffraction pattern

之间随着脉宽的增加而增加.破坏结构在脉冲能量足够高的情况下都能得到,阈值在 130 fs 到 230 fs 之间随着脉宽的增加而降低,在 230 fs 到 500 fs 之间随着脉宽的增加而增加.

单次扫描所得到折射率改变量 Δn 往往比较低,脉宽为 130 fs,扫描速度为 $10\mu\text{m/s}$,脉冲能量为 $1.2\mu\text{J}$ 时, Δn 约为 2×10^{-4} .采用 12 次重复扫描方法可以将 Δn 提高到 3×10^{-3} .当扫描次数继续增加时, Δn 逐渐趋于饱和.图 1 是 4 次重复扫描得到的环形光栅和氦氛激光垂直入射时的衍射图像.

2 钠钙玻璃中飞秒激光钻孔

飞秒激光烧蚀具有确定的阈值,重复性好,热影响小,可以获得微米量级的制备精度,而且加工区域具有规则的边缘^[4].界面烧蚀也可以通过双光束干涉法实现^[5-7].

采用飞秒激光不仅可以对高熔点、高硬度、高脆性材料进行钻孔,而且可以在玻璃等透明材料中钻孔.我们在石英玻璃中加工了细长的微孔,并且制备了三维微通道^[8].和石英玻璃相比,钠钙玻璃容易制造,价格低廉,广泛应用于生物和化学等领域.直接在钠钙玻璃中制备微孔和微通道,易于和其它部件集成,进一步提高系统的功能.

实验中钠钙玻璃样品厚度为 1mm,长工作距离物镜的 $NA=0.5$.每一空间点辐照 50 个脉冲,移动步长为 $0.8\mu\text{m}$.为了避免成丝对钻孔的影响,脉冲宽度调到 380fs.钻孔可以从前表面开始,然后逐步向材料内部延伸.但要得到直径在几个微米的微细孔,必须降低入射能量,这样孔的深度很小,而且内径逐渐变细.从后表面开始加工,内径比较均匀,但是纵横比依然难以提高.这是由于空气的存在,飞屑不能逸出孔外,很快形成阻挡层堵塞飞屑,使孔不能继续变长.

为了提高孔的纵横比,我们在加工过程中让后表面与蒸馏水相连.这样,由于毛细现象蒸馏水可以



图2 在钠钙玻璃中钻孔.玻璃后表面与水相连,加工从后表面开始

Fig. 2 Drilling of soda-lime glass from the rear surface in contact with water

流入孔道,流入的水可以防止飞屑沉积在孔壁上,提高光滑度;同时,飞屑可以马上溶在水里而不必排除到孔外,不易形成阻挡层,大大增加了孔的深度.图 2 是采用这种方法加工的微细孔,入射的单脉冲能量为 $2.6\mu\text{J}$.

3 双光子聚合微纳制备

双光子聚合物在激光照射后,能量密度超过阈值的部分发生聚合而固化,可以直接制备三维微纳结构,目前的精度已达百纳米^[9,10].我们采用聚焦直写法,在可马啉/碘鎓盐体系引发双光子聚合甲基丙烯酸酯样品中制备了微透镜、波导和耦合器等光学器件^[11-13].我们还研究了单脉冲双光束干涉法制备光栅,样品为 2,7-(4-二甲氨基苄叉)环庚酮/六芳基双咪唑双分子引发的双光子光聚合甲基丙烯酸酯^[14,15].在双光子聚合微纳制备中,聚合线条被广泛研究,因为线条是构成堆木型光子晶体等三维微纳结构的基本单元.实验中发现,线条的形状不仅与入射脉冲能量、重复频率、曝光时间、扫描速度等有关,而且与激光焦点位置有极大关系.实验中,SCR-500 液体树脂滴在盖玻片上,激光从下方经物镜($NA=0.85$)聚焦到树脂内.随着焦点逐步向样品内深入时,我们依次观察到很细的直线条,较粗的直线条,有很多小弯的曲线条,少量大弯的曲线条,漂浮的直线条.

线条可以看成一系列相互重叠的体积元组成,单个体积元的形状不同,导致线条的截面不同,最后造成线条的形状变化.完整体积元是个椭球体,长轴沿光束传播方向,聚合中会由于截断而呈现不同的



图3 双光子聚合中的直线和弯曲线条

Fig. 3 Straight and wavy lines in two-photon polymerization

形状^[16]. 当焦点略高于界面时, 体积元的大部分被截掉, 得到很细的直线, 牢固地粘在玻璃片上. 焦点上升, 被截掉的部分减少, 得到较粗的直线, 也能粘住. 焦点进一步升高, 体积元就会“头重脚轻”, 因而线条会倾斜, 在与周围液体树脂的相互作用下, 形成弯弯曲曲的波浪型线条. 焦点越高, 倾斜的趋势越明显, 弯曲程度越大. 当焦点远高于界面时, 体积元保持完整, 而且不与界面接触. 这时聚合的线条保持直线, 但是会缓慢漂浮. 图 3 是一组聚合的线条, 从左向右, 焦点的高度依次升高 $0.3\ \mu\text{m}$, 相邻线条的间距为 $5\ \mu\text{m}$. 入射单脉冲能量为 $6.5\ \text{nJ}$, 扫描速度为 $1\ \mu\text{m}/\text{s}$.

4 结语

利用飞秒近红外激光脉冲所具有的超短脉冲、超高强度以及与介质作用的高度空间选择性, 对玻璃和聚合物等透明材料进行微纳制备. 在石英玻璃内部制备光栅等折射率型元器件, 在钠钙玻璃中钻出大纵横比微细直孔, 在双光子聚合中得到了直线型和波浪型聚合线条. 随着飞秒激光技术和材料研究的不断进步, 利用飞秒激光脉冲在透明材料和其它凝聚态材料中进行三维微纳制备的技术将在微纳电子、微纳光学、光通信和生物医学等高技术领域有着诱人的应用前景.

REFERENCES

- [1] Davis K M, Miura K, Sugimoto N, *et al.* Writing waveguides in glass with a femtosecond laser [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(21): 1729—1731.
- [2] Li Y, Watanabe W, Yamada K, *et al.* Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(9): 1508—1510.
- [3] ZHOU Qin-Ling, LIU Li-Ying, XU Lei, *et al.* Near-infrared femtosecond laser induced color centers in high-purity fused silica [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (周秦岭, 刘丽英, 徐雷, 等. 近红外飞秒激光在纯石英玻璃中诱导产生色心. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(5): 360—362.
- [4] Wu Z X, Jiang H B, Zhang Z H, *et al.* Morphological investigation at the front and rear surfaces of fused silica processed with femtosecond laser pulses in air [J]. *Optics Express*, 2002, **10**(22): 1244—1249.
- [5] Kawamura K, Sarukura N, Hirano M, *et al.* Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared-femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(9): 1228—1230.
- [6] Li Y, Watanabe W, Itoh K, *et al.* Holographic data storage on nonphotosensitive glass with a single femtosecond laser pulse [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(11): 1952—1954.
- [7] Li Y, Yamada K, Ishizuka T, *et al.* Single femtosecond pulse holography using polymethyl methacrylate [J]. *Optics Express*, 2002, **10**(21): 1173—1178.
- [8] Li Y, Itoh K, Watanabe W, *et al.* Three-dimensional hole drilling of silica glass from the rear surface with femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2002, **26**(23): 1912—1914.
- [9] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices—Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption [J]. *Nature*, 2001, **412**: 697—698.
- [10] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication [J]. *Nature*, 1999, **398**: 51—54.
- [11] Li C D, Luo L, Wang S F, *et al.* Two-photon microstructure-polymerization initiated by a coumarin derivative/iodonium salt system [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **340**(5—6): 444—448.
- [12] Luo L, Li C D, Wang S F, *et al.* Optical microstructures fabricated by femtosecond laser two-photon polymerization [J]. *J. Opt. A.*, 2001, **3**(6): 489—492.
- [13] Luo L, Wang D L, Li C D, *et al.* Formation of diversiform microstructures in wide-bandgap materials by tight-focusing femtosecond laser pulses [J]. *J. Opt. A.*, 2002, **4**(1): 105—110.
- [14] Guo H C, Guo H C, Jiang H B, *et al.* Micrograting polymerization fabrication with a single femtosecond laser pulse at 400 nm wavelength [J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2003, **20**(5): 682—684.
- [15] Guo H C, Jiang H B, Luo L, *et al.* Two-photon polymerization of gratings by interference of a femtosecond laser pulse [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **374**(3—4): 381—384.
- [16] Sun H B, Tanaka T, Kawata S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2002, **80**(20): 3673—3675.