

미분 변조 전반사 감쇠법에 의해 측정된 Langmuir-Blodgett 박막의 비선형 광학적 성질

Non-linear Optical Properties of the Langmuir-Blodgett Films Measured by the Differential Attenuated Total Reflection Method

정 미윤, 이 건준, 임 동건
고려대학교 물리학과

고 해석
국방과학 연구소

이 일훈, 진 정일
고려대학교 화학과

abstract

We have deposited the three kinds of the Langmuir-Blodgett films (Phenylhydrazone, O-stilbazene, N-stilbazene) which have optically nonlinear effect. To study the electro-optic characteristics of these LB films, we performed the differential attenuated total reflection experiment in which the optical properties of the LB films modulated by the electric field ($\nu_E = 1$ kHz). The surface non-linear susceptibilities $\chi^{(2)}$ of these LB films obtained, are 1.17×10^{-10} (m/V), 36.3×10^{-10} (m/V), and 1.62×10^{-10} (m/V) for Phenylhydrazone, O-stilbazene, and N-stilbazene, respectively.

I. 서론

세로이 합성되는 유기물질 분자들 중 큰 이차 분극을 β 를 가지는 것들이 있다. 이러한 분자들은 LiNbO_3 에 비해 훨씬 큰 제2차 비선형 광학특성을 갖고, 광손상에 대한 한계 에너지가 매우 클 뿐만 아니라 분자의 화학구조, 형태를 쉽게 변화시킬 수 있고, 분자들의 혼합을 임의로 자유로이 할 수 있어, 원하는 물리적 성질을 얻기가 수월하다. 그러나 불행히도 큰 미시 분극을 β 를 가진다고 측정되어졌거나 가질 것이라고 예상되는 분자들을 중심대 청구구조를 가지는 기하학적 형태로 만들 경우 β 의 tensor가 서로 상쇄되어 거시 분극은 나타나지 않는다. 그러나 Langmuir-Blodgett(이하 LB로 약함) 방법은 분자들을 적절히 잘 배열함으로써 얇은 거시 분극이 존재하게 만들 수 있다.

LB방법은 다음과 같은 잇점이 있다⁽¹⁾.

첫째, 균일하게 잘 배열된 딱딱한 층구조를 얻을 수 있는 데, 이것은 거시적인 이차 비선형효과를 얻기 위한 필요 조건이다.

둘째, 얇은 평면 박막구조는 표면 플라즈몬 또는 도파관의 존재를 허용한다. 이것은 비선형 광학 효과를 증강시키는 효과를 갖게 된다.

셋째, LB박막의 층수를 조절함으로써 정확하게 두께를 조절할 수 있고 이로부터 광학적인 성질을 변화시킬 수 있다.

본 연구는 전반사감쇠법에 의한 LB박막의 광학적 성질 연구⁽²⁾의 연속으로서 본 실험실에서 제작된 LB-trough로 LB박막을 만들어 전반사 감쇠 실험을 행한 후, LB박막의 유전상수를 구했고, 전기장을 LB박막에 가함으로써 유도되는 선형 전기광학효과를 측정하였다. 즉 인가 전기장에 의해 유도되는 변조 반사율로부터 $\chi^{(2)}$ 를 근사 유도하였다. 선형 전기 광학계수의 측정은 전기장 세기의 함수로 이루어졌다. 전기 광학효과 측정에 사용된 시료의 형태는 Y형 LB박막인 데, Y형인 LB박막은 어떤 한 층의 배향이 인접한 다음 층의 배향과 반대로 되는 배치로서, 쌍극자들의 배열 특성은 나쁘지만 제작하기가 더 쉽고 안정된 구조를 가지는 장점이 있다.

II. 실험

1) LB박막의 제작^(1,2)

전계용매로 chloroform(CHCl₃)을 사용하여 Phenyl hydrazone, O-stilbazene, N-stilbazene을 각각 10⁻⁴ M 농도로 만든 후, 1차 중류수인 subphase 위에 주사기를 통하여 중류수 2-3mm 위에서 떨어뜨렸다. 박막은 전계용매가 완전히 증발한 30분 뒤에 표면 압력을 영(zero)으로 맞추고 시작하였다. 기판은 BK7 유리판(28x15x1mm³)에 금을 입혀 사용하였다. 박막은 collapse 되기 전 역상 용축 영역에서 소수성 부분부터 금기판에 입혀졌다. 기판이 물속으로 들어가면서 첫층이 만들어지고 물속에서 다시 공기중으로 나오면서 두번째 층이 만들어진다. 그리고 첫번째 층과 같은 방법으로 세번째 층이 만들어진다. 세번째 층을 만든 후 기판이 물속에 있는 상태에서 박막을 밀어주던 mover를 LB박막을 만들 때와는 반대 방향으로 밀어주어 표면압력을 낮추어 물속의 기판이 위로 올라올 때 박막이 입혀지지 않도록 하여 홀수층의 Y형 박막을 제작했다.

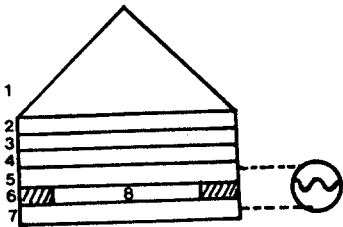


그림1. Kretschman Configuration.
 ①Prism(BK7) ②index matching oil
 ③glass slide(BK7) ④metal
 ⑤LB film ⑥mylar
 ⑦ITO glass ⑧air

2) 미분 변조 전반사 감쇠법에 의한 LB박막의 비선형 광학적 성질 측정^(3,4)

미분 변조 ATR방법을 이용하여, LB박막에 수직하게 가해진 전기장에 의해 유기되는 LB박막의 유전율의 변화를 관측하였다. 변화는 표면플라즈몬이 여기되는 각 θ_{ATR} 의 이동으로 관측된다. 이 실험에서는 프리즘-유리판-금-박막-공기의 구조를 갖는 Kretschman 방법을 사용하였다(그림1). 금기판은 순도가 99.999%인 금을 BK7 유리판에 진공도 1×10^{-6} torr에서 약 396Å두께로 진공증착하였다. 직각프리즘(BK7; $n=1.51509$)과 유리판(BK7; $n=1.51509$)은 oil을 사용하여 굴절율을 정합시켰다.

TM편광된 입사광속(He-Ne레이저: 633nm, 4mW)은 그림2-b와 같이 입사하는 데 입사각 α 와 시료박막면의 입사각 θ 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\theta = 45^\circ \pm \text{SIN}^{-1}(1/n \cdot \text{SIN} \alpha) \quad (1)$$

- $n = 1.5150$
- + : ①번 영역에서의 각도 변화
- : ②번 영역에서의 각도 변화

입사각 θ 에 따른 반사율을 측정하기 위하여 프리즘을 1°/100까지 측정할 수 있는 goniometer 위에 고정하였다. 교류전압(10~40 Vp-p, 1 kHz)이 전기장 광학 기판에 가해졌다(그림1). 두 전극 사이는 9 μ m 두께의 Mylar(절연체)로 공간을 만들어 줌으로써 균일한 전기장이 LB박막에 가해질 수 있게 했고 LB 필름이 전극에 눌러 손상되는 것을 방지하였다. 이런 배열은 약 10⁶ V/m의 전기장이 인가되는 효과를 가진다. 전극으로 ITO 투명전극을 사용함으로써 전극에 의해 투과한 빛의 되반사를 막았다. 출력된 미분 변조된 신호는 광 다이오드로 측정되어 Lock-in amp의 signal에 입력되었다. Lock-in amp의 reference는 전극 양단에 걸린 전압을 분배하여 0.75 Vp-p로 만들어 넣어주었다. 이때 LB박막에 가해진 전기장에 의해 유도되는 noise를 제거하기 위해 LB 박막 주변을 레이저광속의 입력과 출력을 위한 공간만 제외하고 나머지 부분은 shield시켰다. 시간이 따른 박막의 변화를 고려하여 박막이 만들어진 후 바로 측정되었다. 이 실험의 배치는 그림2-a와 같다.

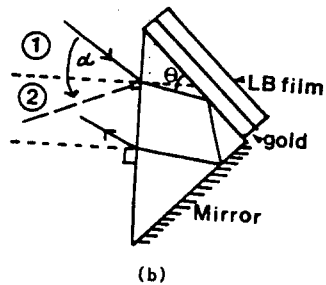
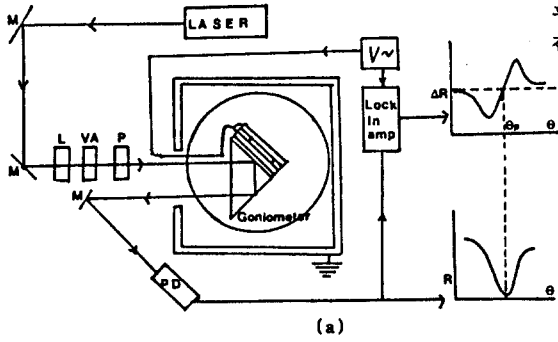


그림2. 미분 변조 전반사 감쇠 실험에 사용되는 장치의 개략도.
 (a) 전기장에 의한 미분 변조 반사율의 측정을 위한 장치도
 (b) 각도의 의존 반사율의 측정을 위해 개선된 각도 변화 장치도

III. 결과 및 계산

그림3-a는 각도에 따른 반사율의 측정값이고, 그림3-b는 각도에 따른 미분 변조 반사율 $\Delta R(\theta)$ 의 측정값이다. 기관 위에 LB박막이 입혀지지 않은 경우 가해진 전기장에 대한 미분 변조 효과는 볼 수 없었고, 기관위에 LB박막이 입혀진 경우 전기장이 가해지지 않으면 역시 미분 변조 효과를 볼 수 없었으므로, signal이 전기장에 의한 레이저 광속의 반사율의 변조 효과임을 알 수 있었다. 그림4에서 인가된 전기장이 증가될 때 미분 변조 반사율의 peak-to-peak 값은 선형적으로 증가되었는데 이것은 pockel effect임을 보여준다.

먼저 금을 증착하지 않은 채 프리즘만으로 입사각에 따른 반사율을 측정하여 입사각에 따른 반사율을 구한 후 금을 증착하여 입사각에 따른 반사율을 측정하여 입사각에 따른 반사곡선을 구했고, 이 반사곡선으로부터 Fresnel반사 공식을 이용하여 금의 유전상수를 결정했다(금의 유전상수는 오염이나 화학적인 과정으로 약간 변화된 값을 가질 수도 있다). 이때 금의 두께와 유전상수는 각각 395\AA , $\epsilon = -10.8 + 1.26i$ 였다.

다음으로 LB박막의 층 수에 따른 각도 의존 반사곡선을 구했다. 이때 각 LB박막 1층의 두께는 각각 Phenylhydrazone = 26\AA , N-stilbazene = 35.35\AA , O-stilbazene = 35.35\AA 으로 직접 측정하지 못하고 계산값을 취하였다.

각 LB박막 3층에 대해 40 Vp-p 의 전기장을 가했다. 교류 전기장이 인가된 LB박막으로부터 나오는 signal을 광 다이오드로 받아 전압으로 바꾸어 Lock-in amp의 reference로 넣어 주어 위상을 locking 시켜 신호를 얻었다. 이때 인가된 전기장에 의해 미분 변조된 반사율 값은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta R(\theta) = (\partial R(\theta) / \partial n) (\partial n / \partial E) \Delta E \quad (2)$$

여기서 ΔE 는 가해진 전기장 값이다(peak to peak variation).

두번째 단계에서는 $\Delta R(\theta)$ 의 적절한 값을 얻기 위해 $\Delta n = (\partial n / \partial E) \Delta E$ 가 조정되었다. Δn 의 허수 부분은 잘 일치하는 fitting값을 얻는데 유용하나 매우 작아 무시할 수 있다. 전극의 간격 d 가 LB박막의 두께 e 보다 매우 큰 경우 $\Delta E = \Delta V / \epsilon_r d$ 로 주어지는 데, 여기서 ϵ_r 는 LB박막의 정적 유전상수(ϵ_r) (static relative dielectric constant of LB film) 이고 ΔV 는 가해진 V_{p-p} 이다. 흡수를 무시할 수 있을 때, 얇은 LB박막에 대한 1차 근사에서 표면 플라즈몬 파의 극값(peak)은 광학적인 두께 $n \cdot e$ 의 함수로서 단지 이동할 뿐이다. 따라서 우리는 2식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta R(\theta) \sim (\partial R(\theta) / \partial \theta) (\partial \theta_p / \partial (ne)) e (\partial n / \partial E) \Delta E \quad (3)$$

여기서 θ_p 는 표면 플라즈몬에 대한 공명각의 각 위치이다. 따라서 단지 ΔR 을 측정하고, 미분 변조 ATR이 극값을 가지는 각 위치에서 $\partial R(\theta) / \partial \theta$ 의 값을 구하기 위해, 먼저 ATR 곡선을 polynomial fitting하여, 미분 변조 ATR의 극점에서, fitting한 곡선으로 $\partial R(\theta) / \partial \theta$ 를 구했다. $\partial \theta_p / \partial (ne)$ 을 구하기 위해 두께에 따른 ATR 실험을 한 후, ne 에 따라 이동되는 θ_p 에 대해, polynomial fitting 곡선을 구해, 본 실험에 해당되는 3층에 대한 값을 구했다.

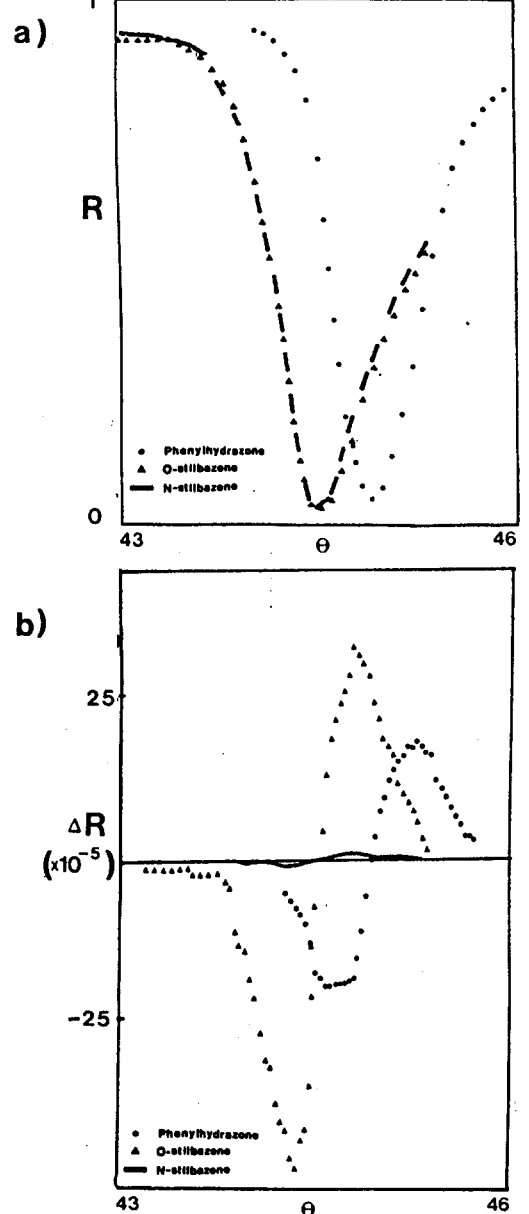


그림3. (a) 각도 의존 반사율 $R(\theta)$. (b) 인가 전기장에 의한 각도 의존 미분 변조 반사율 $\Delta R(\theta)$; $E = 40\text{ V}$ 일때

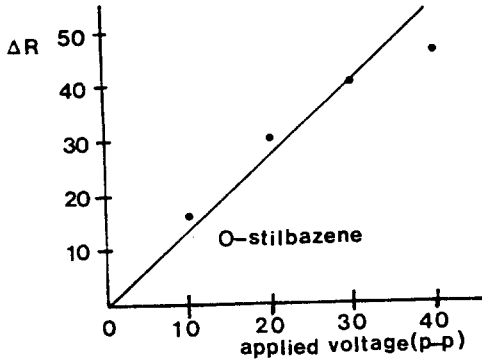


그림 4. 전기장 값의 변화에 따른 ΔR의 peak-to-peak 값의 변화.

다음. 위에서 구한 $\partial n/\partial E$ 값을 다음식에 대입하면 제작된 LB박막의 비선형 광학 특성을 알 수 있다.

$$\chi^{(2)} = 2n(\partial n/\partial E) \quad (4)$$

$$\chi^{(2)}_e = e\chi^{(2)} \quad (5)$$

여기서 $\chi^{(2)}$ 는 이차 비선형 감수율이고, $\chi^{(2)}_e$ 는 이차 표면 비선형 감수율이다.

Table 1. Dielectric constants and nonlinear optical properties of the Langmuir-Blodgett films for Phenylhydrazone(Ph), O-stilbazene(O-st), and N-stilbazene(N-st), respectively

Mat'l	Ph	O-st	N-st
e (Å)	111	108	106
ϵ_r	1.56	3.06	4.53
θ_p (degree)	44.92	44.47	44.51
$\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-10}$ m/V)	1.17	36.3	1.52
$\chi^{(2)}_e$ ($\times 10^{-18}$ m ² /V)	1.44	38.35	1.72

IV. 결론

비선형 광학적 효과가 클 것으로 예상되는 세 종류의 LB박막물질(Phenylhydrazone, O-stilbazene, N-stilbazene)을 합성하여, 3층인 Y형 LB박막으로 제작하였다. 이들 LB박막의 비선형 광학 성질을 연구하기 위하여, 미분 전반사 감쇠 실험을 행하였다.

LB박막에 인가된 전기장($E = 10^6$ V/m, $\nu_E = 1$ kHz)을 증가시킬 때 미분반사율의 peak-to-peak값은 선형적으로 증가되었고(즉 $\Delta R \propto E(\nu_E)$), O-stilbazene LB박막이 가장 큰 미분반사를 특성을 보였다. 본 연구에서 합성된 LB박막에 대해, 미분 변조 전 반사 감쇠법으로 구해진 제2차 표면 비선형 감수율 $\chi^{(2)}$ 값은 각각 1.17×10^{-10} (m/V) (Phenylhydrazone), 36.3×10^{-10} (m/V) (O-stilbazene) 및 1.72×10^{-10} (m/V) (N-stilbazene)였다.

참고문헌

- (1) R.H.Tregold, Rep.Prog.Phys. 50, 1609(1987)
- (2) Hae-Seog Koh, Geon-Joon Lee, Tong-Kun Lim and Jung-Il Jin, J.Korean Phys.Soc. 23, 131(1990)
- (3) W.P.Chen and J.M.Chen, J.Opt.Soc.Am. 71, 189 (1981)
- (4) J.C.Loulergue, M.Dumont and Y.Levy, P.Robin, J.P.Pocholle and M.Papuchon, Thin Solid Films 160, 399(1988); G.H.Cross, I.R.Girling, I.R.Peters on, N.A.Cade, and J.D.Earls, J.Opt.Soc.Am. B4, 96 2(1987); G.H.Cross, I.R.Girling, I.R.Peterson, and N.A.Cade, Electron Lett. 22, 1111(1986)
- (5) 유전상수 값의 인용: G.H.Cross, I.R.Peterson, I.R.Girling and N.A.Cade, Thin Solid Films. 156, 39(1988); D.Lupo, W.Prass, U.Scheunemann, A.Lasc hewsky, H.Ringsdorf and I.Ledoux, J.Opt.Soc.Am. B 5, 300(1988)