

## Maker fringe 방법에 의한 전도성 고분자 박막의 3차 비선형 광학 감수율의 측정\*

이건준 · 유성규 · 김동호

한국표준과학연구원 분광연구실

(1993년 11월 24일 받음)

전도성 고분자 박막의 굴절률 스펙트럼, 가간섭 길이 및 3차 비선형 광학 감수율의 측정방법을 연구했다. 시료박막에 대한 Maker fringe를 응용석영에 대한 것과 비교하고 선형 굴절률에 의한 효과를 보정하여 3차 비선형 광학 감수율값을 계산했다. 선형 굴절률값의 계산을 위하여는 투과율 스펙트럼에서 투과율의 극대(극소) 값의 포락선이 사용되었다. Spin coating 방법을 사용하여 제작된 Poly ((1,4-phenylene vinylene)<sub>0.34</sub>-Co-(2-methoxy-1,4-phenylene vinylene)<sub>0.66</sub>) [PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>] 박막에 대해서 투과율 스펙트럼과 Maker fringe를 측정 후, 이들 data로부터 구한 1907 nm 펄스 파장에 대한 굴절률, 가간섭길이 및 3차 비선형 광학 감수율 값은 각각 1.786, 17.86  $\mu\text{m}$  및  $5.8 \times 10^{12}$  esu였다.

### I. 서 론

전도성 고분자 박막은 기계적, 전기적 성질뿐만 아니라 비선형 광학 성질 또한 우수하므로 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>[1,2]</sup> 그 대표적인 예로는 polydiacetylene (PDA) 및 polyphenylenevinylene(PPV)이 있다. 이들 물질을 광기록, 광통신 및 집적 광 소자 등의 광학적 분야에서 응용하기 위해서는 복소 굴절률 및 비선형 광학적 감수율을 측정하는 것이 필요하다.

유기물질의 3차 비선형 광학 감수율은 여러 방법으로 측정될 수 있으므로, 각각의 측정 방법을 사용하여 많은 연구가 있어왔다. Ho 등<sup>[3]</sup>은 광 커 효과 (Optical Kerr Effect; 이하 OKE로 약함) 방법을 사용하여 PDA 박막의 3차 비선형 광학 감수율과 반응 시간을 측정했으며, Yang 등<sup>[4]</sup> Z-scan 방법을 사용하여 polythiophene 박막의 3차 비선형 광학 감수율의 크기 및 부호를 결정하였다. Kaino 등,<sup>[5]</sup> Bubeck 등,<sup>[6]</sup> Mcbranch 등<sup>[7]</sup>은 3차 조화파 발생 (Third Harmonic Generation; 이하 THG로 약함) 방법을 이용하여 PPV 박막의 3차 비선형 광학 감수율을 측정했으며, Singh 등,<sup>[8]</sup> Dorsinville 등<sup>[9]</sup>은 축퇴 4광파 혼합 (Degenerate Four Wave Mixing; 이하 DFWM으로 약함) 방법을 이용하여 PPV 박막의 3차 비선형 광학 감수율 및 그 비등방성을 측정했다. 위에서 열거한 방법중 OKE

및 Z-scan 방법은 상호작용길이 크지 않으면 비선형 광 신호의 검출이 어렵게 되므로 두께가 수  $\mu\text{m}$  이하인 박막의 3차 비선형 광학 감수율의 측정에는 잘 사용되지 않는다. 대신에 3차 조화파 발생 및 축퇴 4광파 혼합 방법이 사용된다. DFWM은 위상정합이 용이하고 비교적 설치가 용이한 파장영역의 레이저광(1064 nm, 532 nm, 355 nm)을 이용하는 장점이 있는 반면에, 비선형 광학 현상의 여러가지 물리적 원인 (여기전자 효과, 전도전자 효과, 분자진동 효과, 분자회전 효과, 열적 효과 등)을 복합적으로 측정해야만 하는 단점이 있다. THG는 여기 전자에 의한 비선형성만을 선택적으로 측정할 수 있는 장점이 있는 반면에, 설비를 갖추기가 어려운 근적외선 영역의 레이저광(1907 nm)을 이용해야 하는 단점이 있다.

본 연구에서는 박막물질과 기준물질의 Maker fringe를 비교하는 THG 방법을 사용하였다. 그러나 위에서 기술된 THG 방법<sup>[5]</sup>과는 다르게 선형 굴절률값에 의한 보정인자를 모두 포함하여 3차 비선형 광학 감수율값을 계산했다. 선형 굴절률값의 계산을 위하여는 투과율 스펙트럼에서 투과율의 극대(극소)값의 포락선이 사용되었다. 이 방법은 흡수가 작아야 하고 두께가 수백  $\text{\AA}$ ~수  $\mu\text{m}$  정도이어야 하는 단점이 있으나, 비교적 간단한 투과율 측정만으로 본 연구에서 필요한 파장영역(600~2000 nm)에서의 굴절률 스펙트럼을 알 수 있으므로 이 방법을 사용하였다. 그리고 1907 nm 및 636 nm에서의 굴절률로부터 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>의 3차 조화파 발생에 대

\* 본 연구는 과기처 및 과학재단(분자과학센터)의 연구비 지원으로 이루어졌다.

한 가간섭길이를 구했다.

## II. Maker fringe 측정으로부터 박막의 3차 비선형 감수율을 구하는 과정

THG는 주파수가  $\omega$ 인 광자(fundamental wave; 기본 파)가 비선형 물질에 입사하면, 광자 3개가 합쳐져서 주파수가  $3\omega$ 인 광자(harmonic wave; 조화파)를 생성하는 과정이다. 그런데, 비선형 물질의 내부에서 발생하는 조화파(bound harmonic wave; 속박 조화파)는 표면에서 발생하는 조화파(free harmonic wave; 자유 조화파)와는 다른 위상속도를 갖는다. 따라서 평행판 시료를 광축에 수직하게 회전시킬 경우는 속박 조화파와 자유 조화파 사이의 상대위상이 변화되므로 간섭무늬가 얻어지는데, 이를 Maker fringe라 한다.<sup>[10,11]</sup> Maker fringe 방법에서는 위상정합을 시키지 않고도 매질의 비선형 광학 감수율을 측정할 수 있다. 이 경우 3차 조화파의 광세기에 대한 표현은, 분극을 파동방정식에 대입해서 얻어지는 결합방정식으로부터 구해진다. 두께  $l$ 인 비선형 매질( $n_2$ ) 이 두개의 선형 매질( $n_1, n_3$ ) 사이에 위치한 경우, 각 매질의 굴절률의 분산이 크지 않다면( $|n_{j(\omega)} - n_{j(3\omega)}| \ll n_{j(\omega)}, n_{j(3\omega)}$ ;  $j=1, 2, 3$ ), TE 편광된 입사파에 대한 3차 조화파의 광세기는 다음과 같이 표현된다.<sup>[12]</sup>

$$I_{3\omega} = C' |\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|^2 (I_\omega t_\omega^2) A^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi l}{2l_c}(\theta)\right)}{(\Delta\varepsilon)^2} \quad (1)$$

$$\text{단, } t_\omega = \frac{2n_{1(\omega)} \cos(\theta_{1(\omega)})}{n_{1(\omega)} \cos(\theta_{1(\omega)}) + n_{2(\omega)} \cos(\theta_{2(\omega)})} \quad (1-a)$$

$$A = \frac{n_{2(3\omega)} \cos(\theta_{2(3\omega)}) + n_{2(\omega)} \cos(\theta_{2(\omega)})}{n_{2(3\omega)} \cos(\theta_{2(3\omega)}) + n_{3(3\omega)} \cos(\theta_{3(3\omega)})} \quad (1-b)$$

$$l_c(\theta) = \frac{1}{6} \frac{\lambda}{n_{2(3\omega)} * \cos(\theta_{2(3\omega)}) - n_{2(\omega)} * \cos(\theta_{2(\omega)})} \quad (1-c)$$

$$\Delta\varepsilon = n_{2(\omega)}^2 - n_{2(3\omega)}^2 \quad (1-d)$$

여기서  $C'$ 는 상수,  $I_\omega$ 는 입사파의 광세기,  $t_\omega$ 는 선형매질 ( $n_1$ )과 비선형 매질( $n_2$ ) 사이의 투과계수,  $A$ 는 경계조건에 의해 결정되는 인자,  $l_c(\theta)$ 는 입사각이  $\theta$ 인 경우에 시료 물질의 3차 조화파에 대한 가간섭 길이(coherence length),  $\Delta\varepsilon$ 은 기본파 및 3차 조화파 파장에서의 유전률 값의 차이이다. 그런데 매질의 굴절률의 분산이 크지 않다면  $\cos(\theta_{2(3\omega)}) \approx \cos(\theta_{2(\omega)})$ 이므로,

$$l_c(\theta) = \frac{1}{\cos(\theta_{2(3\omega)})} \frac{1}{6} \frac{\lambda}{n_{2(3\omega)} - n_{2(\omega)}} \quad (2)$$

이 된다.  $l_c = \frac{1}{6} \frac{\lambda}{(n_{3\omega} - n_\omega)}$ 를 수직 입사에 대한 3차 조화파의 가간섭 길이로 정의하면,

$$l_c(\theta) = \frac{1}{\cos(\theta_{2(3\omega)})} l_c \quad (3)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{\lambda}{6l_c} (n_{2(\omega)} + n_{2(3\omega)}) \quad (4)$$

이 된다. (3), (4)식을 사용하여 (1)식을 다시 쓰면

$$I_{3\omega} = C |\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|^2 I_\omega^3 B^2 l^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi l}{2l_c} \cos(\theta_{2(3\omega)})\right)}{\left(\frac{\pi l}{2l_c}\right)^2} \quad (5)$$

$$\text{단, } B = \frac{A}{n_{2(\omega)} + n_{2(3\omega)}} t_\omega^3 \quad (5-a)$$

이 된다. 여기서  $C = C' (6\lambda/\pi)^2 =$  상수이다. 실험적으로 Maker fringe 방법에 의해 시료물질의 3차 비선형 광학 감수율 값을 구하기 위해서는, 시료물질과 기준물질의 Maker fringe를 비교하는 방법이 사용된다.

두께  $d$ , 가간섭 길이  $l_c(q)$ 인 용융 석영판(fused quartz plate;  $n_q$ )이 기준물질로서 공기중에 놓여진 경우는( $d \gg l_c(q)$ ), 위 식들에  $l = d$ ,  $l_c = l_{c(q)}$ ,  $n_{1(\omega)} = n_{3(\omega)} = n_{a(\omega)} = 1$ ,  $n_{2(\omega)} = n_q$ 를 대입하면 3차 조화파의 광세기에 대한 식이 얻어진다. 이 식에서  $\sin$  함수의 절대값이 1인 점들을 연결하면 다음과 같은 Maker fringe 의 포락선이 얻어진다.

$$I_{q(3\omega)}^{nr} = C \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 |\chi_q^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|^2 I_\omega^3 B_q^2 l_{c(q)}^2 \quad (6)$$

한편, 기관위에 입혀진 박막( $n_f$ )의 경우는, (1)~(5) 식에  $l = l_f$ ,  $l_c = l_{c(f)}$ ,  $n_{1(\omega)} = 1$ ,  $n_{2(\omega)} = n_f(\omega)$ ,  $n_{3(\omega)} = n_q(\omega)$ 를 대입하고, 기관의 뒷면에 의한 광세기의 감소효과를 보정하면 3차 조화파의 광세기에 대한 표현이 얻어진다. 이것은 박막에 의한 3차 조화파의 광세기가 매우 커서, 기관면에 의한 3차 조화파의 광세기를 무시할 수 있는 경우에만 타당하다. 박막의 두께  $l_f$ 가 3차 조화파의 가간섭길이  $l_{c(f)}$  보다 작은 경우는,  $\sin(x) \approx x$  (단,  $x = \pi d/2l_{c(f)} \cos(\theta_{2(3\omega)})$ )이므로, 박막에 의한 3차 조화파의 광세기는

$$I_{f(3\omega)} = C |\chi_f^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|^2 I_\omega^3 B_f^2 T_{sb} l_f^2 \cos^2(\theta_{2(3\omega)}) \quad (7)$$

$$\text{단, } T_{sb} = \frac{n_{a(3\omega)} \cos(\theta_{a(3\omega)})}{n_{s(3\omega)} \cos(\theta_{s(3\omega)})}$$

$$\left| \frac{2n_{s(3\omega)} \cos(\theta_{s(3\omega)})}{n_{s(3\omega)} \cos(\theta_{s(3\omega)}) + n_{a(3\omega)} \cos(\theta_{a(3\omega)})} \right|^2$$

로 된다. 여기서  $T_{sb}$ 는 기판의 뒷면만에 의한 투과계수이고,<sup>[13]</sup>  $s, a$ 는 각각 기판, 공기를 나타낸다.

수직입사의 경우 [ $\cos(\theta_{2(3\omega)}=0)=1$ ]에는, (6)식과 (7)식을 다음과 같이 단순화 할 수 있다.

$$\chi^{(3,f)} = \chi^{(3,q)} \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{|T_{sb}|}} \frac{B_q}{B_f} \frac{l_{c(q)}}{l_f} \sqrt{\frac{I_{f(3\omega)}(\theta=0)}{I_{q(3\omega)}^{inc}(\theta=0)}}$$

단,  $l_f \ll l_{c(q)}$  (8)

수직입사의 경우,  $B_q, B_f, T_{sb}$ 는 선형 굴절률만의 함수가 된다. 따라서, 박막물질( $f$ )과 기준물질( $s$ )의 선형 굴절률을 알 경우, 수직입사에 대한 박막물질과 기준물질의 3차 조화파의 광세기의 비를 구하면, 박막물질의 3차 비선형 광학 감수율을 구할 수 있다.

본 연구에서는 3차 조화파의 광세기의 비를 알기 위해서는 박막 및 기준물질에 대한 Maker fringe를 측정하였으며, 굴절률을 알기 위해서는 투과율 스펙트럼에서 투과율의 극대(극소) 값의 포락선이 사용되었다.

### III. 실험

#### 1. 시료의 제작 및 투과율 스펙트럼의 측정

Poly((1,4-phenylene vinylene)<sub>0.34</sub>-co-(2-methoxy-1,4-phenylene vinylene)<sub>0.66</sub>) [하 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>로 약함] 박막은 물에 녹는 sulfonium salt monomer를 거쳐서 precursor polymer 용액을 합성한 후, 이 precursor polymer 용액을 용융석영 기판(직경=25 mm, 두께=1.6 mm) 위에 spin coating시켜서 제작하였다. 공중합체는 단위체인 1,4-phenylene dimethylene bis(dimethyl sulfonium chloride)와 2-methoxy-1,4-phenylene dimethylene bis(dimethyl sulfonium chloride)를 mole 비가 1 : 1 이 되도록 섞어서 만들었다. 제작된 박막은 210°C 에서 10시간 동안 열처리시켰다. 원소분석에 의해 측정된 공중합체의 실조성비는 PPV(34%) : PMPV(66%)였으며, Talystep을 사용하여 측정된 박막 두께는 1.05 μm이었다. 투과율 스펙트럼은 Spectro-photometer(Varian, Cary 5 E)로 측정하였으며, 투과율 측정값의 정확도는 0.001이었다. 투과율의 측정은 300 nm에서 2000 nm까지 행하여졌으며 측정시 파장간격은 1 nm이었다.

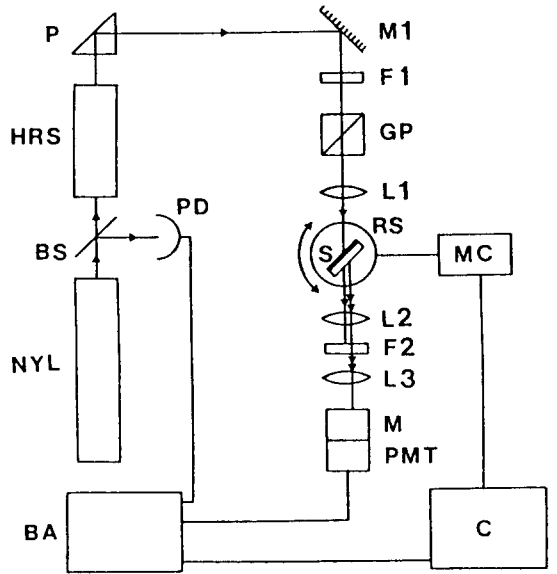


그림 1. Maker fringe의 측정을 위한 실험 장치도. BS, beam splitter; P, prism; M1, mirror; F1, F2, filter; GP, Glan polarizer; L1, L2, L3, lens; S, sample; RS, rotation stage; MC, motor controller; M, monochromator; PMT, photo-multiplier tube.

#### 2. Maker fringe의 측정

Maker fringe를 측정하기 위한 실험장치도는 그림 1과 같다. 시료물질에서 3차 조화파를 생성시키기 위한 광원으로는 TE 편광된 1907 nm의 laser pulse가 사용되었는데, 이 레이저광은 Nd:YAG laser(Spectron, SL800; 펄스폭: 8 ns, 반복률: 10 Hz)의 1064 nm 발진선을 H<sub>2</sub> Raman Shifter에 입사시킬 경우 생성되는 Stokes line 들중 첫번째 line이다. 이와 같이 기본파가 1907 nm인 경우 3차 조화파는 636 nm이고 이 파장은 대부분의 고분자 시료의 경우 흡수가 매우 작은 파장영역내이다. 따라서  $\pi$ 전자에 의한 비공명성  $\chi^{(3)}$ 가 측정된다.

Maker fringe를 얻기 위해서 입사방향에 대해서 -45° 부터 +45°까지 0.1° 간격으로 시료 박막을 회전시키면서 광전증배관과 Boxcar averager를 사용하여 3차 조화파의 광세기를 측정했다. 이때 기본파를 제거하고 3차 조화파만을 측정하기 위해 적외선 흡수 필터(Esco, Schott colored glass filter-KG3)와 회절격자(American Holographic, MM-10)를 광전증배관(Hamamatsu, R105) 앞에 놓았다. 그리고  $\chi^{(3)}$  값을 계산하기 위한 기준물질로는 용융석영판이 사용되었다.

IV. 결과 및 논의

PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> 박막에 대한 투과율 스펙트럼의 측정결과로부터 계산된 흡수 스펙트럼은 그림 2-(a)와 같다. 5000 ~ 17000 cm<sup>-1</sup> 파수 영역(2000 ~ 588 nm 파장 영역에 해당)에서의 흡수는 매우 작음을 알 수 있다. 그림 2-(b)는 5000 ~ 20000 cm<sup>-1</sup> 파수 영역에서의 투과율 스펙트럼이다. 동일한 파수 간격을 갖는 투과율의 변조 무늬가 존재함을 알 수 있는데, 이것은 위상 두께(4πnd/λ)의 변화에 의한 간섭 효과이다. 또한 반사에 의한 광 손실이 없는 위상 두께(4πnd/λ = m2π, 단 m은 정수)에 해당하는 파장에서의 박막의 투과율 T<sub>max</sub>와 기관만의 투과율 T<sub>s</sub>는 약간의 차이를 보임을 알 수 있는데, 이는 박막의 흡수 효과이다. 투과율의 변조 무늬를 분석하면 굴절률 및 소멸계수의 분산 특성을 알 수 있다.

투과율 스펙트럼으로부터 굴절률 스펙트럼을 구하는 과정은 다음과 같이 간단하다.<sup>[14,15]</sup> 투명 기관(기관의 굴절률 = n<sub>s</sub>) 위에 입혀진 박막(박막의 복소 굴절률 = n - ik)의 투과율은, 흡수가 작고 박막의 굴절률이 기관의 굴절률보다 큰 경우, 광학두께 nd가 광파장의 4분의 1(λ/4)의 홀수배에서 투과율은 극대값 T<sub>max</sub>을 갖고, 짝수배(λ/2의 정수배)에서 투과율은 극소값 T<sub>min</sub>을 갖는다. 이와 같은 특정한 광학두께에서의 투과율 T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub>은, 굴절률 n 및 소멸계수 k의 간단한 함수로 표현된다. 따라서 이들 식을 풀어서 n, k를 T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub>로 표현하면,

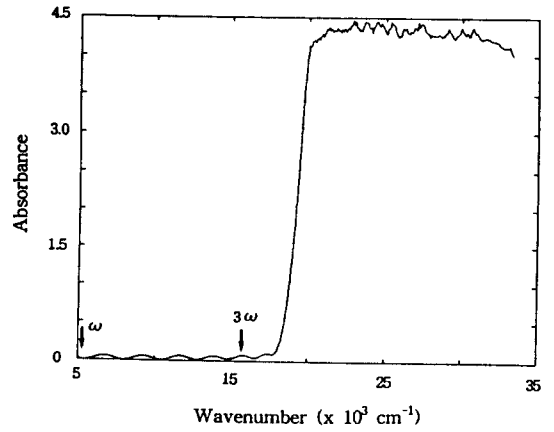
$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{9}$$

$$\text{단, } N = \frac{n_0^2 + n_s^2}{2} + 2n_0 n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}$$

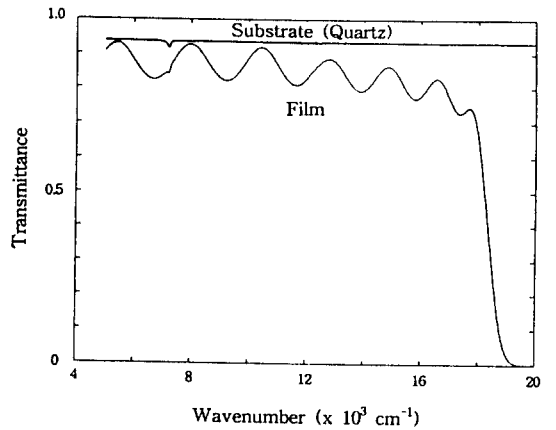
$$k = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \frac{1}{t} \tag{10}$$

$$\text{단, } t = \frac{(n + n_0)(n_s + n)}{(n - n_0)(n_s - n)} \frac{1 - \left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right)^{1/2}}$$

을 얻는다.<sup>[14]</sup> 만약 내삽(interpolation)에 의해서 각 파수의 극대(극소) 투과율값의 사이에 있는 파장에서의 투과율값을 알 수 있다면, 흡수가 작은 모든 파장 영역에 대한 박막의 굴절률을 구할 수 있다. 본 연구에서는 투과율 data로부터 구한 극대 투과율값, T(λ<sub>max</sub>) [또는 극소 투과율값, T(λ<sub>min</sub>)]들을 분산에 대한 Cauchy 식(T(λ) = a + b/λ<sup>2</sup>)에 곡선맞춤하여 극대(극소) 값의 포락선을 얻었다.



(a)



(b)

그림 2. PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> 박막의 흡수 스펙트럼 (a) 및 투과율 스펙트럼 (b).

앞의 이론에서 투과율 T(T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub>)는 박막을 통과한 직후의 기관중에서의 투과율이고, 분광광도계로 측정된 투과율은 박막과 기관을 모두 통과한 후의 총 투과율 T<sub>t</sub>이므로, 투과율의 측정결과로부터 굴절률을 계산하려면 기관의 뒷면에 의한 투과율의 감소를 보정해야 하는데, 본 연구에서는 다음 근사식이 사용되었다.<sup>[15]</sup>

$$T = \frac{2T_s T_t}{2T_s - T_t + T_s T_t} \tag{11}$$

여기서 T<sub>s</sub>는 박막이 입혀지지 않은 기관만의 공기중에서의 총 투과율이다. 기관의 뒷면에 의한 투과율의 감소가 보정된 투과율 스펙트럼으로부터 구한 굴절률 및 소멸계수의 스펙트럼은 그림 3과 같다.

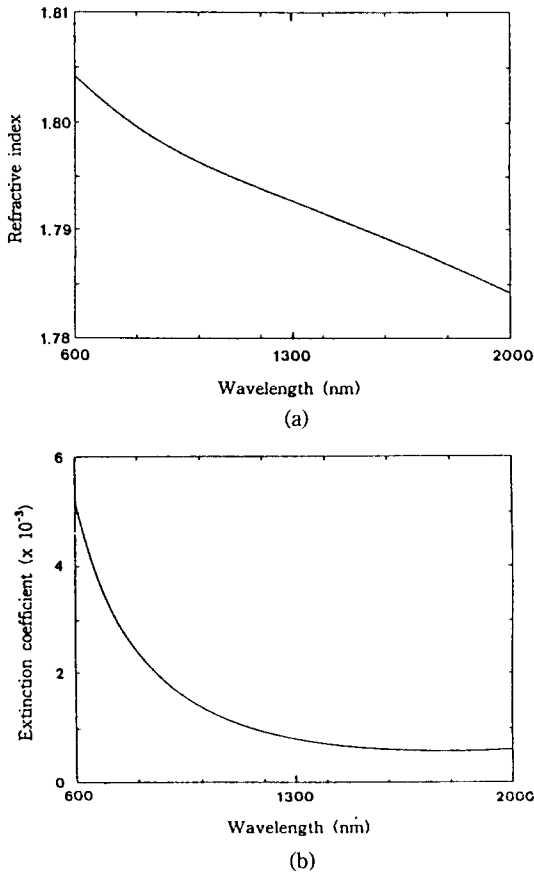


그림 3. PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> 박막의 굴절률 스펙트럼 (a) 및 소멸계수 스펙트럼 (b).

기준물질인 용융석영판에 대한 Maker fringe의 측정 결과는 그림 4(a)와 같다. 용융석영에 대한 굴절률의 분산식<sup>[16]</sup>

$$n_s^2[\lambda(\mu\text{m})] = a + \frac{b}{\lambda^2 - f_b} + \frac{c}{\lambda_2 - f_c} \quad (12)$$

단,  $a = 2.978645$ ,  $b = 0.008777808$ ,  $f_b = 0.010609$ ,

$$c = 84.06224, f_c = 96.00000$$

으로부터 구한 용융석영의 3차 조화파 발생에 대한 가간섭길이는  $18.16 \mu\text{m}$ 였다. 이 값을 (5)식에 대입하여 계산된 Maker fringe의 이론곡선은 실험값들과 일치한다. 한편 1907 nm 및 636 nm에서의 굴절률 값으로부터 시료물질의 3차 조화파 발생에 대한 가간섭길이는  $17.86 \mu\text{m}$ 로 계산되었다.

시료박막에 대한 Maker fringe의 측정결과는 그림 4-

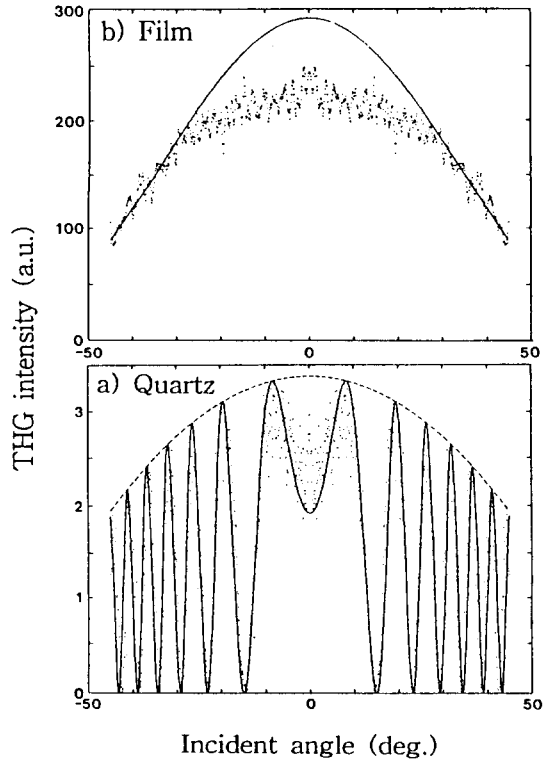


그림 4. 용융석영 (a) 및 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> 박막 (b)의 Maker fringe. (실선은 이론곡선이고 점선은 실험값임.)

표 1. 용융석영 및 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>의 선형 및 비선형 광학 성질

	Fused quartz	PPV <sub>0.34</sub> -PMPV <sub>0.66</sub>
두께	1.6 mm	1.05 $\mu\text{m}$
$n$ (636 nm)	1.4566	1.803
$n$ (1907 nm)	1.4391	1.786
$l_{c(\text{THG})}$	18.1619 $\mu\text{m}$	17.86 $\mu\text{m}$
$\chi^{(3)}$ (1907 nm)	$2.8 \times 10^{-14}$ esu	$5.8 \times 10^{-12}$ esu

(b)와 같다. 각도의 절대값이 증가됨에 따라 단순 감소되는 모양이 관측되었다. 이것은 시료 박막의 두께(1.05  $\mu\text{m}$ )가 3차 조화파의 가간섭길이(17.86  $\mu\text{m}$ )보다 작으므로, 3차 조화파가 정현 함수형의 진동을 나타낼 수 없기 때문이다. 또한 이 data는 (7)식의 가정대로 박막에 의한 3차 조화파의 광세기 가관만에 의한 것보다 매우 큼을 보여 준다. 그리고 각도의 절대값의 증가에 따른 단순 감소 모양이 보이는 것은 (7)식에서  $B_f$  및  $\cos^2(\theta_{2(3\omega)})$

인자의 각도 의존성에 기인한다. 박막에 의한 Maker fringe를 (7)식에 꼭싹맞춤한 결과는 그림 4-(b)와 같다. 수직 입사 근처의 각도 영역에서 실험 값들이 꼭싹맞춤된 이론꼭싹값보다 작은 이유는 다중반사 효과 때문이다. 용융석영판에 의한 Maker fringe의 극대값들의 포락선의 peak 값으로부터  $I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)$ 를 구한 후, 박막에 의한 Maker fringe의 포락선의 peak 값으로부터  $I_{f(3\omega)}(\theta=0)$ 를 구하여, 수직입사에 대한 박막물질과 기준물질의 3차 조화파의 광세기의 비값을 얻었다. 이 값을 선형 굴절률값, 기준물질의 3차 비선형 광학 감수율값<sup>[12]</sup>과 함께 (8)식에 대입하여 계산된 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>의 3차 비선형 광학 감수율값은  $5.8(\pm 0.6) \times 10^{-12}$  esu이다.(부록 참고). 이 값은 Kaino 등<sup>[5]</sup>이 PPV 박막에 대해 1850 nm 펄프 파장에서 측정된 Maker fringe로부터 선형 굴절률 보정없이 얻은 3차 비선형 광학 감수율값  $7.8 \times 10^{-12}$  esu에 가깝다. 박막 제작의 용이성, 가공의 용이성 등을 고려할 때 본 시료는 집적 광 소자 등의 광학적 분야에서의 응용 가능성이 높은 비선형 광학 물질이라 할 수 있겠다.

V. 결 론

1) PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> 박막을 만들어서 투과율 스펙트럼을 측정된 후, 투과율의 극대(극소)값의 포락선을 사용하여 600~2000 nm 영역의 파장 범위에 대한 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> 박막의 굴절률 및 소멸계수의 스펙트럼을 구하였다. 또한 1907 nm 및 636 nm에서의 굴절률로부터 구한 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>의 3차 조화파 발생에 대한 가간섭길이는 17.86 μm였다.

2) 용융석영 및 시료박막에 대한 Maker fringe를 측정하였고, 이들 Maker fringe의 극대(극소) 값의 포락선의 peak에서의 3차 조화파의 광세기의 비와 선형 굴절률값에 의한 보정인자를 모두 포함하여 3차 비선형 광학 감수율값을 계산했다. 1907 nm 펄프 파장에 대한 PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>의 3차 비선형 광학 감수율값은  $5.8 \times 10^{-12}$  esu였다.

부 록

Maker fringe 방법에 의한 전도성 고분자 박막의 3차 비선형 광학 감수율의 측정에서 오차는 다음과 같이 추정해 볼 수 있다. (8)식에서  $\chi^{(3)}$ 의 오차는 각 측정량의 오차로서 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\Delta\chi^{(3,f)}}{\chi^{(3,f)}} = \frac{\Delta\chi^{(3,q)}}{\chi^{(3,q)}} - \frac{1}{2} \frac{\Delta|T_{sb}|}{|T_{sb}|} + \frac{\Delta B_q}{B_q} - \frac{\Delta B_f}{B_f} + \frac{\Delta l_{(q)}}{l_{(q)}}$$

$$- \frac{\Delta l_f}{l_f} + \frac{1}{2} \frac{\Delta I_{f(3\omega)}(\theta=0)}{I_{f(3\omega)}(\theta=0)} - \frac{1}{2} \frac{\Delta I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)}{I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)}$$

본 연구에서 얻어진 투과율 측정값의 정확도는 0.001인데, 이 경우 선형 굴절률만의 함수인  $B_q, B_f, T_{sb}$ 의 오차에 비해서 박막 두께( $l_f$ ), 용융석영 및 시료박막에 대한 Maker fringe의 포락선의 peak 값 ( $I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0), I_{f(2\omega)}(\theta=0)$ )의 오차가 크게 된다. 따라서, 위식은 다음과 같이 근사된다.

$$\frac{\Delta\chi^{(3,f)}}{\chi^{(3,f)}} \approx - \frac{\Delta l_f}{l_f} + \frac{1}{2} \frac{\Delta I_{f(3\omega)}(\theta=0)}{I_{f(3\omega)}(\theta=0)} - \frac{1}{2} \frac{\Delta I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)}{I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)}$$

$$\left| \frac{\Delta\chi^{(3,f)}}{\chi^{(3,f)}} \right| \approx \left| \frac{\Delta l_f}{l_f} \right| + \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta I_{f(3\omega)}(\theta=0)}{I_{f(3\omega)}(\theta=0)} \right| + \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)}{I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)} \right|$$

본 연구에서 박막의 두께 ( $l_f$ )의 상대오차는 2%, 용융석영판의 Maker fringe의 극대값들의 포락선의 peak 값 ( $I_{q(3\omega)}^{mv}(\theta=0)$ )의 상대오차는 ± 3%, 박막의 Maker fringe의 포락선의 peak 값 ( $I_{f(3\omega)}(\theta=0)$ )의 상대오차는 ± 5%이다. 따라서 3차 비선형 광학 감수율 ( $\chi^{(3)}$ )의 상대오차는 ± 10%이다. 박막 제작기술을 증진시키고(두께오차 감소), 보다 안정된 펄스 레이저 및 Raman shifter를 사용할 경우 (3차 조화파의 광세기 오차 감소), 3차 비선형 광학 감수율의 측정 오차는 좀더 감소 될 수 있을 것이다.

감사의 글

흡수 스펙트럼을 측정해 준 정기룡 씨, 두께를 측정해 준 박병천 박사께 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] D. J. Williams, ed., *Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials* (American Chemical Society, Kansas, 1982); D.S. Chemla and J. Zyss, eds., *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, Vols. 1, 2 (Academic Press, New York, 1987).  
 [2] G. J. Lee, Ph. D. Thesis (Korea Univ., Seoul, 1992).  
 [3] P. P. Ho, N. L. Yang, T. Jimbo, Q. Z. Wang, and R. R. Alfano, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 1025(1987).  
 [4] L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, P. X. Ye,

- R. R. Alfano, R. Zamboni, and C. Taliani, *Opt. Lett.*, **17**, 323(1992).
- [5] T. Kaino, K. Kubodera, S. Tomaru, T. Kurihara, S. Saito, T. Tsutsui, S. Tokito, *Electron. Lett.*, **23**, 1095(1987).
- [6] C. Bubeck, A. Kaltbeitzel, D. Neher, J. D. Steinger-Smith, G. Wegner and A. Wolf, *NATO ASI Series* **162**, 143(1989).
- [7] D. McBranch, M. Sinclair, A. J. Heeger, A. O. Patil, S. Shi, S. Askari and F. Wudl, *Synth. Met.*, **29-E**, 85(1989).
- [8] B. P. Singh, P. N. Prasad and F. E. Karasz, *Polymer* **29**, 1940(1988).
- [9] M. Dorsinville, L. Yang, R. R. Alfano, R. Zamboni, R. Danielli, G. Ruani, and C. Taliani, *Opt. Lett.*, **14**, 1321(1989).
- [10] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 21(1962); R. W. Terhune, *Solid State Design* **4**, 38(1963).
- [11] J. Jerphagnon, and S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1667(1970).
- [12] F. Kajzar, and J. Messier, *Phys., Rev.* **A32**, 2352 (1985).
- [13] E. Hecht, *Optics* (Addison-Wesley, Massachusetts, 1987).
- [14] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, *J. Phys.* **E9**, 1002(1976).
- [15] C. H. Hwangbo, K. H. Jin, D. Y. Park, and M. H. Lee, *J. Opt. Soc. Korea*, **3**, 1(1992).
- [16] A. J. Moses, *Optical Materials Properties* (Hugh Aircraft Co., New York, 1971).

### Measurement of the Third Order Nonlinear Optical Susceptibility of the Conducting Polymer Film by Maker Fringe Method

Geon Joon Lee, Sung Kyu Yu and Dongho Kim  
*Spectroscopy Lab., Korea Research Institute of Standards and Science  
Taejon 305-606, Korea*

(Received: November 24, 1993)

We have investigated a method to measure the refractive index, coherence length, and the third order nonlinear optical susceptibility ( $\chi^{(3)}$ ) of the conducting polymer film.  $\chi^{(3)}$  of polymer film was obtained, by comparing Maker fringe of polymer film with that of fused quartz, and by calculating the correction factor due to the linear refractive index. The linear refractive index of polymer film was determined from the envelopes of the maxima and minima in the transmission spectrum. Poly ((1,4-phenylene vinylene)<sub>0.34</sub>-co-(2-methoxy-1,4-phenylene vinylene)<sub>0.66</sub>) [PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub>] thin film was prepared by spin coating method. From transmission spectrum and Maker fringe data, we found that the refractive index, coherence length, and the third order nonlinear optical susceptibility ( $\chi^{(3)}$ ) of the PPV<sub>0.34</sub>-PMPV<sub>0.66</sub> are 1.786, 17.86  $\mu\text{m}$ , and  $5.8 \times 10^{-12}$  esu, respectively.