### 國立交通大學

### 光電工程研究所

# 碩士論文

光彈調變式偏光儀對 DR19/PMMA 中光致 線性雙折射現象之研究

# The Study of the Photo-induced Birefringence of DR19/PMMA by the Photo-elastic Modulation Ellipsometry

研究生:鄭兆峻

指導教授:趙于飛教授

中華民國九十七年一月

# 光彈調變式偏光儀對 DR19/PMMA 中光致線性雙折射 現象之研究 The Study of the Photo-induced Birefringence of DR19/PMMA by the Photo-elastic Modulation Ellipsometry

研究生:鄭兆峻	Student : Chao Chun Cheng
指導教授:趙 于 飛	Advisor: Y. F. Chao



A Thesis

Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering College of Electronic Engineering and Computer Science National Chiao Tung University in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master in

Electro-Optical Engineering January 2008 Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年一月

### 光彈調變式偏光儀對 DR19/PMMA 中光致線性雙折射 現象之研究

學生:鄭兆峻

指導教授: 趙于飛 教授

國立交通大學光電工程研究所

#### 摘要

利用光彈調變式橢圓偏光儀量測摻雜染料的高分子材料。在本論 文中使用由交通大學電物所林烜輝教授製作之樣品 DR19/PMMA。

DR19 是一種具極性的類液晶單軸分子,此類化合物之光致異構 化反應是各方研究之重點,這種材料在吸收特定波長的能量後分子結 構產生變化,在反式結構與順式結構間相互轉換,在光激發的過程之 中,除了結構轉變外,還伴隨著分子方向的變化,一旦分子長軸方向 變化至與激發光之偏振方向垂直,則分子不再吸收能量,停止轉變。 本論文利用光彈調變式橢圓偏光儀量測 DR19/PMMA 受光激發下之線 性雙折射的動態變化。分析光強度中之倍頻訊號,可以量得樣品之線 性雙折射值。

我們分別改變垂直激發光源之入射角度和偏振態,並在各入射角 下量其雙折射值:若將激發光源之偏振態設為 TM, 此塊材之線性雙 折射值與入射角呈現負相關之關係,相位差最大值為24.3度;若將 激發光源之偏振態設為 TE,則此塊材之線性雙折射值與入射角呈現 正相關之關係,相位差最大值為33.1度。 我們也量測 DR19/PMMA 之 折射率,發現此塊材在照光過程中折射率保持在1.495±0.001。

i

# The Study of the Photo-induced Birefringence of DR19/PMMA by the Photo-elastic Modulation

Ellipsometry

Student : C. C. Cheng

Advisor : Dr. Y. F. Chao

Institute of Electro-Optical Engineering National Chiao Tung University

#### ABSTRACT

The Photoelastic Modulation (PEM) Ellipsometer is used to measure an artificially dye-doped polymer (DR19/PMMA), which is provided by Prof. Shiuan Huei Lin in the Electrophysics department of NCTU.

As the dye moieties absorb light at the appropriate wavelength, the trans moieties will undergo a structure change to the cis form and then they will thermally isomerize back to trans form in company with the reorientation of molecular directions. Finally, the process will stop when the molecular directions are perpendicular to the polarization of the inducing beam. The PEM Ellipsometer is used to monitor the dynamic change of DR19/PMMA under exposure. The linear birefringence (LB) can be measured simultaneously.

The birefringence of sample was probed by various incident angles under a normally inducing beam with the p- and s-polarized, respectively. In the study, we found the induced LB decreases under p-polarized light but increases under s-polarized with respect to the incident angle of probe beam. The refractive index under exposure was also measured by the ellipsometry near its Brewster angle, which remain to be  $1.495\pm0.001$  in the whole process.

### 誌謝

首先要感謝我的指導教授趙于飛老師在這兩年期間給予我指導 與教誨,使我在碩士班期間無論是學術研究或生活上皆獲益良多並且 能順利完成此論文。

另外感謝夢偉、建遠、柏儒、修銘、俊逸學長們在研究、實驗以 及生活上提供的建議與經驗分享。以及振佑、愷均、智偉同學們在日 常生活以及研究上相互討論,使得我的研究生活充實而愉快,這段時 間是我最珍貴的回憶。

漫長的求學生涯即將告一段落,感謝我的父母親這幾年來對我的 栽培與鼓勵,給予我一個無後顧之憂的環境讓我一路順利的完成學 業,謝謝。



第一章 序論1
第二章 基本原理
2.1 光波的電場理論與橢圓偏極態理論4
2.2 史托克参數(Stokes Parameter)與穆勒矩陣(Mueller Matrix)7
2.3 橢圓特性參數 Ψ 和 △ 之定義
2.4 反射光之史托克参數(Stokes Parameter)與穆勒矩陣
(Mueller Matrix)13
2.5 光彈調變器(Photo-Elastic Modulator, 簡稱 PEM)16
2.5.1 光彈調變器的機制表示法 17
2.6 偶氮苯化合物 (Azobeneze) 之簡介
2.6.1 光致異構化反應
2.6.2 角度燒孔效應
2.6.3 光致雙折射效應
2.7 光致線性雙折射量值之量測
2.8 激發光源強度修正
第三章 實驗步驟
3.1 實驗器材及規格
3.2 實驗架構
3.2.1 穿透率之量测
3.2.2 LB 量值之量测······28
3.3 樣品角度之校正
3.4 激發光源之穩定度
第四章 實驗結果
4.1 實驗樣品
4.2 折射率之量測
4.3 穿透率之量测
4.4 倍頻訊號之處理
4.5 垂直激發時, DR19/PMMA 雙折射效應之改變

4.	6	斜向	激發日	寺 DR19	/PMMA	雙折射	效應	之改變	-	•••••		• • • • • • • • • • • • •	···41
4	. 7	以圓	偏光	激發時	DR19	/PMMA	雙折	射效應	惠之改	變	••••	• • • • • • • • • • • • •	···42
ダ	五	.章	結論	•••••	•••••		•••••	••••••	•••••	••••••	• • • • • • • • • • •	• • • • • • • • • • • • •	···43
未	、來	展望	•••••	•••••	•••••		•••••		•••••	• • • • • • • • •	• • • • • • • • • • •	•••••	···45
公グ	考	文獻	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	• • • • • • • • • •	• • • • • • • • • • • •	···46
豚	亅錄	A····	•••••			•••••	•••••	•••••	•••••	• • • • • • • • • •			···49



圖	2-1: 橢圓偏振光
圖	2-2:線性偏振光6
圖	2-3:圓偏振光6
圖	2-4: 橢圓偏振光6
圖	2-5: 單次反射型示意圖11
圖	2-6:多次反射型示意圖11
圖	2-7:PEM 外觀及功能介紹16
圖	2-8:光彈調變器光學頭構造示意圖
圖	2-9 :PEM 調變震幅為 $\lambda/4$
圖	2-8:偶氮苯分子結構19
圖	2-9:偶氮苯化合物光致異構化示意過程
圖	2-10:DR19 光致異構化示意過程
圖	2-11:trans 態與 cis 態之能階示意
圖	2-12:角度燒孔效應
圖	2-13: 光彈調變式橢圓偏光儀架構
圖	2-14:照射區域功率密度與入射角之關係
圖	3-1:穿透率量測架構示意圖27
圖	3-2:線性雙折射量值量測架構示意圖
圖	3-3:Detector Responsivity29
圖	3-4:Gain Settings
圖	3-5:Laser Power Density
圖	4-1:DR19/PMMA 折射率關係圖
圖	4-2:DR19/PMMA 折射率變化
圖	4-3:PQ/PMMA 折射率變化
圖	4-4:DR19/PMMA 在照光時之穿透率變化
圖	4-5:LB 變化36
圖	4-6:Gamma 變化36

# 圖目錄

圖	4-7:LB 變化
圖	4-8:Gamma 變化36
圖	4-9:LB 變化
圖	4-10:Gamma 變化
圖	4-11:LB 變化
圖	4-12:Gamma 變化
圖	4-13:不同量測角度下 LB 量值之變化
圖	4-14:不同量測角度下 Gamma 量值之變化
圖	4-15: 不同量測角度下 LB 量值之變化
圖	4-16:不同量測角度下 Gamma 量值之變化
圖	4-17:不同激發角度下 LB 量值之變化41
圖	4-18:不同激發角度下 Gamma 量值之變化41
圖	4-19:10°入射時,LB與Gamma 量值之變化42
圖	5-1:TE 波引起之折射率橢球示意圖 43
圖	5-2: TM 波引起之折射率橢球示意圖 43

# 表目錄

表	2-1:常引用之偏極態	···8
表	4-1:PMMA 在不同波長下之折射	32
表	4-2:倍頻訊號正負之安排順序	36
表	5-1:正向激發時,LB與Gamma 量值之變化幅度	43
表	5-1:斜向激發時,LB與Gamma 量值之變化幅度	43



# 第一章 序論

光波具有很多有趣的特性,包括光的波長、光的強度、光的同調 性以及光的偏振性等等。光的偏振性在由丹麥科學家 Bartholinus 於 1669 年發現方解石晶體 (Calcite) 的雙折射特性;1690 年德國科學家 Huygens 發現光之偏振現象;1852 年,Stokes 利用四個參數 (Stokes polarization parameters) 來描述光的偏振態,即為 Stokes vector;1940 年代初,Mueller 以 Stokes vector 為基礎發展一套數學,用以表示偏 振光與偏光元件之間的關係,即為 Mueller matrix calculus;約在同 時,Jones 發展出較簡單只能運算純偏光的運算法,即為 Jones matrix calculus。至此,偏光理論趨於成熟 [2]。20 世紀初期因為鍵膜技術 的需求,光的偏振性才比較受到重視並受到更多更廣泛的研究。

在光電量測的眾多技術中,若提到材料光學參數(如薄膜厚度、 折射率等)之量測,則首推橢圓術 (ellipsometry)。橢圓術的原理是利 用已知其偏振態之偏極光,入射一待測物質,經由量測出射光與原先 入射光之間的偏振態變化,反推此待測物質之光學特性 [3]。應用橢 圓術設計發展的儀器則稱為橢圓偏光儀 (ellipsometer),橢圓偏光儀中 主要的光學元件有:偏光片 (polarizer)、補波片 (compensator)、待測 物 (sample) 及析光片 (analyzer),上述系統中補波片已有被光彈調變 器 (Photoelastic Modulator—PEM) 逐漸取代的趨勢 [4],而發展出光 彈調變式橢圓偏光儀 (P-PEM-S-A) 架構。光彈調變器是利用光學材 料受應力而產生 X,Y 方向的折射率以週期性變化來調變光的相位 延遲 [5],可即時得到不同的偏光狀態資訊而對樣本進行解析,此系 統不須轉動光學元件,可避免因機械轉動而造成的寄生誤差 (parasitic error),同時具有較高的量測速度,不僅可以用在量測靜態 樣品的性質,也可以量測動態樣品的變化狀況。

1

自然界中之晶體,就光學的角度而言,我們可將其區分為三大類:

- 各向同性晶體:如NaCl等,入射此類晶體之電磁波均遵守Snell的 折射定律,無論電磁波在晶體中以何種方向傳播,其所感受到之 折射率均相同;
- 2.各向異性-單軸晶體(uniaxial crystal):如石英(quartz)、方 解石(Calcite)、紅寶石、冰等,入射此類晶體之電磁波絕大部 分無法單純用 Snell 的折射定律解釋,當任意線偏光以不同方向 進入晶體中傳播時,未進入晶體前之此偏振光視為一 TE 波與 TM 波之合成,當進入晶體後,此時 TE 波與 TM 波所感受到之折射率 會不同,進而分解成兩道光束:e-ray 與 o-ray,前者無法單純適 用於 Snell 的折射定律,而後者行為遵守 Snell 的折射定律,這種 現象就稱為線性雙折射;而所謂單軸晶體名稱之由來則是因為此 類晶體有一光軸,當入射光平行於此方向,不會發生線性雙折射 現象;
- 各向異性-雙軸晶體(biaxial crystal):如雲母(mica)、藍寶石、橄欖石等,此類晶體原理雷同於單軸晶體,此類晶體內部空間則具有兩個光軸。

本論文所選用之材料 DR19/PMMA 是由交通大學電子物理所林烜 輝教授提供,屬 Guest/Host 系統,將 DR19 (disperse red 19)均 勻摻雜在 PMMA 中,PMMA 為一各向同性之基材,具有相當好的穩定度, DR19 為具極性之單軸晶體,其長軸方向以任意之模式散佈在基材中, 因此巨觀上,此塊材呈現出各向同性之性質;然而,DR19 具有一個 相當重要之特性,此化合物在適當波段的光源刺激下,會發生結構上 的改變,進而產生有序排列,誘導出線性雙折射效應。

本實驗室發展光彈調變式橢圓偏光儀,於2005 年莊俊逸學長以 穿透的方式成功分析一線性二色(即偏光片,其吸收率各向不同)與雙 折射之複合結構 [6],並由擬合結果得出雙折射晶體之線性雙折射量 值與光軸夾角,本論文即承接其概念,使用光彈調變式橢圓偏光儀之 穿透架構,將塊材視作一等效之波片,分析光強中的倍頻訊號,進而 測出材料之光學特性。

本論文除了以光彈式橢圓偏光儀量測 DR19/PMMA 受光下之折射 率變化,並與另一塊樣品 PQ/PMMA 比較。 我們也量測樣品受光激發 下,穿透率之變化。以光彈式橢圓偏光儀量測 DR19/PMMA 受光下之線 性雙折射現象之變化,我們可以即時量測出樣品之線性雙折射與光軸 夾角之量值;藉由以下的實驗,試圖由實驗結果建構出材料之等效折 射率橢球:

a. 正向激發,斜向量測:

將激發光源分別設為水平偏振與垂直偏振並正向入射樣品表面, 更改量測光源之入射角,發現當激發光源為水平偏振時,樣品之 線性雙折射變化與量測光入射角呈現負相關,而當激發光源為垂 直偏振時,樣品之變化則是呈現正相關之關係。

b. 斜向激發,正向量測: 1896

將激發光源分別設為垂直偏振,並更改激發光之入射角度,此時 量測光源是正向入射樣品,發現樣品之變化在激發光源為垂直偏 振時,與其入射角度無關;

C. 將激發光源分別設為圓偏振,以10度入射,此時量測光源是正向入射樣品,發現仍然有線性雙折射現象出現。

3

# 第二章 原理

### ■ 2.1 光波的電場理論與橢圓偏極態理論

光波實質上就是電磁波,完整描述光波要用到四個基本的場向 量: Ē、 Ĥ、 B與 D。當電磁波與物質發生作用時,又以電場對物質 的影響最大,因此我們通常以光波電場之方向的時變分布來定義光波 之偏振態。假設光波沿 Z 軸方向前進,則電場之振動方向將位於 X-y 平面上,而電場可表示為

$$E(z,t) = E_x(z,t)i + E_y(z,t)j$$
(2.1)

$$E_x(z,t) = E_{ox} \cos(\omega t - kz + \delta_x)$$
(2. 2a) $E_y(z,t) = E_{oy} \cos(\omega t - kz + \delta_y)$ (2. 2b) $k$  : 波數 (wave number)(2. 2b) $\omega$  : 角頻率 (angular frequency)(2. 2c) $\delta x$  : x 之相位 (phase)(2. 2a) $\delta y$  : y 之相位 (phase)(2. 2b)將 (2. 2a) 及 (2. 2b)兩式的三角函數展開可得

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}} = \cos(\omega t - kz)\cos(\delta_x) - \sin(\omega t - kz)\sin(\delta_x)$$
(2. 3a)

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}} = \cos(\omega t - kz)\cos(\delta_x) - \sin(\omega t - kz)\sin(\delta_x)$$
(2.3b)

將 (2.3a) 及 (2.3b) 合併計算可得  

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}}\sin(\delta_y) - \frac{E_y(z,t)}{E_{oy}}\sin(\delta_x) = \cos(\omega t - kz)\sin(\delta_y - \delta_x) \qquad (2.4a)$$

$$\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}}\cos(\delta_y) - \frac{E_y(z,t)}{E_{oy}}\cos(\delta_x) = \sin(\omega t - kz)\sin(\delta_y - \delta_x)$$
(2.4b)

將 (2.4a) 及 (2.4b) 式合併可得

$$\left(\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}}\right)^2 + \left(\frac{E_y(z,t)}{E_{oy}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_x(z,t)}{E_{ox}}\right)\left(\frac{E_y(z,t)}{E_{oy}}\right)\cos(\delta) = \sin^2(\delta)$$
(2.5)

其中

 $\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{\delta}_{y} - \boldsymbol{\delta}_{x}$ 

方程式(2.5)為橢圓方程式,也就是說在任何時間點,電場方向的 運動軌跡為橢圓形。

一般來說,橢圓的長軸和短軸並不是在 x 軸和 y 軸上;所以必 須借由座標轉換才可以將(2.5)式化成標準的橢圓方程式。如圖 2-1 所示,將座標(x,y)旋轉 θ 角,則新座標(x´,y´)

$$E_x = E'_x \cos\theta - E'_y \sin\theta \tag{2.6a}$$

$$E_{y} = E'_{x} \sin \theta + E'_{y} \cos \theta$$
(2.6b)  

$$\Re (2.6a) \pi (2.6b) \not(1 \land (2.5)) \not(2 \land f) \not(2 \land f)$$

$$a^{2} = E_{ox}^{2} \cos^{2} \theta + E_{oy}^{2} \sin^{2} \theta + 2E_{ox} E_{oy} \cos \delta \cos \theta \sin \theta \equiv L$$
(2.8a)

$$b^{2} = E_{ox}^{2} \sin^{2} \theta + E_{oy}^{2} \cos^{2} \theta - 2E_{ox} E_{oy} \cos \delta \cos \theta \sin \theta \equiv T$$
(2.8b)

$$\tan 2\theta = \frac{2E_{ox}E_{oy}\cos\delta}{E_{ox}^2 - E_{oy}^2}$$
(2.8c)



圖 2-1: 橢圓偏振光

因光波在任一點之電場分部為橢圓偏振形式,接下來介紹幾種橢 圓偏極的特例:

- (1) 當 δ=0 或 δ=±π 時,電場為沿著空間中一直線之兩相反方向
   振動,稱為線性偏振光(圖 2-2)。
- (2) 當 δ = π/2 之奇數倍時,且 x 與 y 方向之振幅相等,稱為圓偏
   振光(圖 2-3)。
- (3) 當不符合上兩項條件時,電場之振動方向投影於平面為橢圓,稱 為橢圓偏振光(圖 2-4)。



圖 2-4: 橢圓偏振光

為了便描述光波之偏振狀態,通常以一2×1階矩陣表示電場,此矩陣 稱為瓊斯向量 (Jones vector)。

$$\left|E\right\rangle = \begin{bmatrix} E_{ox}e^{i\,\delta x} \\ E_{oy}e^{i\,\delta y} \end{bmatrix} e^{i(kz-\omega t)}$$
(2.9)

一般而言瓊斯向量只能表示純偏振光 (pure polarized light),不 能表示非偏振光 (unpolarized light) 或部份偏振光 (partially polarized light),但一般光波大部份均為部份偏振光,故須用史托 克參數 (Stokes parameters) 來代表。

# 2.2 史托克 (Stokes Parameters) 與穆勒矩陣 (Mueller Matrix)

史托克參數 (Stokes Vector) 為一4×1階矩陣

$$S = \begin{bmatrix} S_{o} \\ S_{1} \\ S_{2} \\ S_{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{ox}^{2} + E_{oy}^{2} \\ E_{ox}^{2} - E_{oy}^{2} \\ 2E_{ox}^{2}E_{oy}^{2}\cos(\delta) \\ 2E_{ox}^{2}E_{oy}^{2}\sin(\delta) \end{bmatrix}$$
(2.10)

其中

$$S_0 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \tag{2.11}$$

$$\frac{S_1}{S_0} = \sin 2\varepsilon \Longrightarrow S_3 = S_0 \sin 2\varepsilon \tag{2.12}$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \tan 2\theta \Rightarrow S_2 = S_1 \tan 2\theta$$
(2.13)
  
將 (2.13) 和 (2.12) 式代入 (2.11) 可得
$$S = I_o \begin{bmatrix} 1 \\ p \cdot \cos 2\theta \cdot \cos 2\varepsilon \\ p \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\varepsilon \\ p \cdot \sin 2\varepsilon \end{bmatrix}$$
(2.14)

其中

$$I_{o} = E_{ox}^{2} + E_{oy}^{2}$$
$$p = \frac{(S_{1}^{2} + S_{2}^{2} + S_{3}^{2})^{\frac{1}{2}}}{S_{o}}$$

p: 偏極度 (degrees of polarization)

當 p=1 時為純偏振光 (pure polarized light)

	Jones vector	Stokes parameter	圖示
X 方向線偏振	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$		$\longleftrightarrow$
Y 方向線偏振	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0\\1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1\\ -1\\ 0\\ 0 \end{bmatrix}$	ţ
正 45 度線偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix}$	[1] 0 1 0	
負 45 度線偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1\\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1\\0\\-1\\0\end{bmatrix}$	
左旋圆偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1\\ -i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1\\0\\0\\-1\end{bmatrix}$	$\bigcirc$
右旋圆偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1\\ i \end{bmatrix}$		$\bigcirc$
		8	

表 2-1:常引用之偏極態

當一入射光進入偏光元件時,可用穆勒矩陣(M)表示入射光 (S)和出射光(S´)的關係

$$\mathbf{S}' = \mathbf{M} \cdot \mathbf{S} \Longrightarrow \begin{bmatrix} \mathbf{S}'_{0} \\ \mathbf{S}'_{1} \\ \mathbf{S}'_{2} \\ \mathbf{S}'_{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{0} \\ \mathbf{S}_{1} \\ \mathbf{S}_{2} \\ \mathbf{S}_{3} \end{bmatrix}$$
(2.15)

以下列常用到的矩陣

(1) 旋轉矩陣 (假設旋轉 φ 度)

$$M_{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\phi & \sin 2\phi & 0 \\ 0 & -\sin 2\phi & \cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$
(2.16)

(2) 偏光片的方位角為 P 度時

當光路徑中有數個偏光元件,則出射光的史托克向量(Sout)等 於各元件的穆勒矩陣(M1、M2、M3…)依序作用於入射光史托克向量 (Sout)的結果:



### 2.3 橢圓特性參數 Ψ和△之定義

根據馬克斯威爾方程式(Maxwell equations)和介面條件 (Boundary condition)可導出介質表面的反射係數及穿透係數。

$$r_p = \frac{n_1 \cos\theta_0 - n_0 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_0 + n_0 \cos\theta_1}$$
(2.19a)

$$r_s = \frac{n_0 \cos\theta_0 - n_1 \cos\theta_1}{n_0 \cos\theta_0 + n_1 \cos\theta_1}$$
(2.19b)

$$t_{p} = \frac{2n_{o}\cos\theta_{o}}{n_{1}\cos\theta_{o} + n_{o}\cos\theta_{1}}$$
(2.19c)

$$t_s = \frac{2n_o \cos\theta_o}{n_o \cos\theta_o + n_1 \cos\theta_1}$$
(2.19d)

這就是 Fresnel equations,其中

也可寫成

$$r_p = \left| r_p \right| e^{i \, \delta p}$$
  
 $r_s = \left| r_s \right| e^{i \, \delta s}$ 

則定義

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta p - \delta s)}$$
(2.20)

由上式可得

$$\tan \Psi = \frac{\left|r_{p}\right|}{\left|r_{s}\right|}, \qquad \Delta = \delta p - \delta s$$

tanΨ:表反射光在平行入射面與垂直入射面之振幅大小比值

△ :表反射光在平行入射面與垂直入射面之相位差

這兩參數通常被命名為橢圓偏光參數 (ellipsometric parameters),橢圓偏光儀所能測得的即為此參數,如何藉此參數轉換為光學常數則須先了解偏極光經介質反射時所遵循的物理模式即可推算,以下介紹兩種模式。

(1) 塊狀物 (bulk medium): 單次反射型態 (如圖 2-5)



當平面光波照射在各向同性(isotropic)、具吸收的介質(如 金屬或半導體)中,其折射率(complex refractive index)應為複 數 N,故其表示法為 N = n - ik,其中 n 為該介質的折射率(index of refraction),k 為介質的消光係數(extinction coefficient), 我們可由方程式(2.19a)、(2.19b)、(2.20)可以知道橢圓偏光參數 ( $\Psi$ ,  $\Delta$ )與物理參數( $N_0$ ,  $N_1$ ,  $\theta_0$ )之函數關係。

(2) 薄膜型式 (thin film): 多次反射型態 (如圖 2-6)



圖 2-6:多次反射型示意圖

在橢圓偏光量測中最常使用的一種情形正是薄膜量測,此種型態 有多次反射情形發生,假設第一道反射光和第二道反射光的相位差為  $2\gamma$ ,同理第二道反射光和第三道反射光的相位差也為 $2\gamma$ ,所以第 n 道反射光和第 n+1 道反射光的相位差都為 $2\gamma$ 。則反射係數為:  $r_p = r_{01p} + t_{01p}t_{10p}r_{12p}e^{-i2\gamma} + t_{01p}t_{10p}r_{12p}^2e^{-i4\gamma} + t_{01p}t_{10p}r_{12p}^2e^{-i6\gamma} + \dots$ 

(2.21a)  $r_{s} = r_{01s} + t_{01s}t_{10s}r_{12s}e^{-i2\gamma} + t_{01s}t_{10s}r_{10s}r_{12s}e^{-i4\gamma} + t_{01s}t_{10s}r_{10s}r_{12s}e^{-i6\gamma} + \cdots$ 

(2.21b)

其中

$$r_{ijp} = \frac{N_j \cos \theta_i - N_i \cos \theta_j}{N_j \cos \theta_i + N_i \cos \theta_j}$$

$$r_{ijs} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_j \cos \theta_j}{N_i \cos \theta_i + N_j \cos \theta_j}$$

$$t_{ijp} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_j \cos \theta_i + N_i \cos \theta_j}$$

$$t_{ijs} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_j \cos \theta_j}$$

$$\gamma = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda}\right) N_1 \cos \theta_1 \qquad (2.22)$$

d:薄膜厚度

A:光的波長

r<sub>ijp</sub>:光線從介質 i 入射到介質 j,平行入射面方向之反射係數
r<sub>ijs</sub>:光線從介質 i 入射到介質 j, 垂直入射面方向之反射係數
t<sub>ijp</sub>:光線從介質 i 入射到介質 j,平行入射面方向之穿透係數
t<sub>ijs</sub>:光線從介質 i 入射到介質 j, 垂直入射面方向之穿透係數
其它依此類推,若為無限多次反射則反射端所接收總反射係數為

$$r_{p} = r_{01p} + \frac{t_{01p} \cdot t_{10p} \cdot r_{12p} e^{-i2\gamma}}{1 - r_{01p} \cdot r_{12p} e^{-i2\gamma}}$$

$$r_{s} = r_{01s} + \frac{t_{01s} \cdot t_{10s} \cdot r_{12s} e^{-i2\gamma}}{1 - r_{01s} \cdot r_{12s} e^{-i2\gamma}}$$

$$\blacksquare \quad r_{10} = -r_{01} \quad , \quad t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^{2}$$

可得

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p} + r_{12p} \cdot e^{-i2\gamma}}{1 + r_{01p} \cdot r_{12p} \cdot e^{-i2\gamma}} \cdot \frac{1 + r_{01s} \cdot r_{12s} \cdot e^{-i2\gamma}}{r_{01s} + r_{12s} \cdot e^{-i2\gamma}}$$
(2.23)

由方程式(2.22)、(2.23)可知橢圓偏光參數(Ψ,Δ)與物理參 數(N<sub>0</sub>、N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>、θ<sub>0</sub>、d)之函數關係。只要知道橢圓參數、入射角以 及各層介質的折射率就可以反推薄膜的厚度。



2.4 反射光之史托克参數(Stoke Parameter) 與穆勒矩陣

(Mueller Matrix)

在反射式的架構下, x 軸是平行入射面方向, y 軸是垂直入射 面方向。

入射光的史托克參數 (Stokes Parameter)

$$S_{0} = E_{p}E_{p}^{*} + E_{s}E_{s}^{*}$$

$$S_{1} = E_{p}E_{p}^{*} - E_{s}E_{s}^{*}$$

$$S_{2} = E_{p}E_{s}^{*} + E_{s}E_{p}^{*}$$

$$S_{3} = i(E_{p}E_{s}^{*} - E_{s}E_{p}^{*})$$
(2.24)

反射光的史托克参數(Stokes Parameter)

$$S'_{0} = R_{p}R_{p}^{*} + R_{s}R_{s}^{*}$$

$$S'_{1} = R_{p}R_{p}^{*} - R_{s}R_{s}^{*}$$

$$S'_{2} = R_{p}R_{s}^{*} + R_{s}R_{p}^{*}$$

$$S'_{3} = i(R_{p}R_{s}^{*} - R_{s}R_{p}^{*})$$

$$X \boxtimes R_{s} = r_{s}E_{s} , R_{p} = r_{p}E_{p}$$
(2.25)

所以方程式(2.24)和(2.25)可以寫成矩陣模式

$$\begin{bmatrix} S_0'\\ S_1'\\ S_2'\\ S_3' \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} r_p r_p^* + r_s r_s^* & r_p r_p^* - r_s r_s^* & 0 & 0\\ r_p r_p^* - r_s r_s^* & r_p r_p^* + r_s r_s^* & 0 & 0\\ 0 & 0 & r_p r_s^* + r_s r_p^* & -i(r_p r_s^* - r_s r_p^*)\\ 0 & 0 & i(r_p r_s^* - r_s r_p^*) & r_p r_s^* + r_s r_p^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_0\\ S_1\\ S_2\\ S_3 \end{bmatrix}$$
(2.26)

由定義  $\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$  方程式 (2.25) 可改寫成

$$\begin{bmatrix} S'_{0} \\ S'_{1} \\ S'_{2} \\ S'_{3} \end{bmatrix} = \frac{r_{s}r_{s}^{*}}{2} \begin{bmatrix} 1 + \tan^{2}\Psi & -1 + \tan^{2}\Psi & 0 & 0 \\ -1 + \tan^{2}\Psi & 1 + \tan^{2}\Psi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\tan\Psi\cos\Delta & 2\tan\Psi\sin\Delta \\ 0 & 0 & -2\tan\Psi\sin\Delta & 2\tan\Psi\cos\Delta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_{0} \\ S_{1} \\ S_{2} \\ S_{3} \end{bmatrix} (2.27)$$

所以一各向同性待测物(isotropic sample)之穆勒矩陣(Mueller Matrix)可表示為

$$M_{sample} = \begin{bmatrix} 1 + \tan^2 \Psi & -1 + \tan^2 \Psi & 0 & 0 \\ -1 + \tan^2 \Psi & 1 + \tan^2 \Psi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\tan \Psi \cos \Delta & 2\tan \Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -2\tan \Psi \sin \Delta & 2\tan \Psi \cos \Delta \end{bmatrix}$$
(2.28)



■ 2.5 光彈調變器 (Photo-Elastic Modulator, 簡稱 PEM)

光彈調變器是一種利用光彈效應來調變入射光穿透後偏振狀態 的儀器。當一各向同性、具穿透性之晶體受外在應力影響時,我們可 以根據實驗室座標將外加應力拆解成三個分向量,此時原本為各向同 性之晶體,其三個正交方向之折射率會隨三應力分量之大小而發生相 對應之變化,此時若有偏振光入射時,便會表現出雙折射現象,而這 種效應便稱為光彈效應。本實驗室所使用之光彈調變器為 Hinds 公司 之 PEM-90,其主體包括三個部分:光學頭、控制器與驅動器(圖 2-7)。 光學頭由一個各向同性之晶體(氟化鈣)與一個具有壓電性質之石英 所組成(圖 2-8),透過控制器,可以調製 PEM 的調變振幅與對應光 之波長,在經由驅動器將訊號轉變為石英共振頻率之電壓變化而輸 出,石英晶體兩端鍍有電極,在驅動器調製下產生沿 Z 軸方向之時變 電場,此時石英因壓電效應,會沿電場方向產生週期性的收縮、膨脹, 因形變所產生的應力沿縱向方向傳播,並擠壓與之相黏合的各向同性 晶體,造成晶體折射率變化。驅動器輸出之電場頻率需配合石英晶體 與光學晶體之物理特性,讓兩晶體能達到最穩定的共振狀態,則輸入 電場的頻率與光學晶體產生光彈效應的頻率相同;此外並可藉由控制 電場的大小來調整光學晶體產生雙折射效應的變化,達到改變調變深 度的效果。



圖 2-7:PEM外觀及功能介紹



圖 2-8:光彈調變器光學頭構造示意圖



2.5.1 光彈調變器的機制表示法

光彈調變器的時變相位延遲可表示如下:

 $\Delta_{P}(\lambda,t) = \delta_{Q}(\lambda)\sin(\omega t) + \delta_{I}(\lambda)$ (2.21)

其中δ<sub>0</sub>(λ)為調變振幅大小,可以藉由外加電壓大小來控制,而δ<sub>i</sub>(λ) 為靜態相位延遲,是製造光學晶體過程中或光學晶體與石英晶體膠著 時所產生殘餘應力的結果。根據文獻的記載,在一個良好設計與製造 的光彈調變器中,此靜態相位延遲通常小於0.2°,所以大部份系統較 少考慮此原因造成的量測誤差,因此可將光彈調變器的時變相位延遲 簡化如下:

$$\Delta_{P}(\lambda,t) = \delta_{0}(\lambda)\sin(\omega t)$$
(2.22)

光彈調變器可視為一個隨時間改變的線性單軸晶體,其Mueller

Matrix可以表示如下(光軸設在O度):

$$M_{PEM} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \Delta_{p} & \sin \Delta_{p} \\ 0 & 0 & -\sin \Delta_{p} & \cos \Delta_{p} \end{bmatrix}$$
(2.23)



2.6 偶氮苯化合物(Azobeneze)之簡介



圖 2-8: 偶氮苯分子結構

偶氮苯化合物 (Azobeneze) 主體結構由兩個苯環,中間以氮氮 (Nitrogen) 雙鍵相連所組成,此部分之結構稱為『發色團』 (Chromophore),它是偶氮基化合物能夠具備顏色的主要原因,當我 們用不同官能基取代苯環上的氫原子時,我們可以藉此控制偶氮苯化 合物所呈現出的顏色,此時外接的官能基所扮演的角色便稱做『助色 團』(Auxochrome),這兩個性質讓偶氮基化合物在染料工業上扮演 相當重要的角色。

除了以上的重要性外,偶氮苯化合物在非線性材料領域中也越來 越受眾人矚目,以下我們將介紹有關偶氮苯化合物被光激發後所產生 的變化:光致異構化反應、角度燒孔效應、光致雙折射效應。

### ■ 2.6.1 光致異構化反應[7]

偶氮苯化合物 (Azobeneze) 分子的特性中,若以此分子可吸收 波段的光照射時,則此偶氮苯化合物分子將會藉由吸收光子能量而發 生光致異構化(Photoisomerization effect)反應,即指當偶氮苯化 合物 (Azobeneze)分子以一適當波長的光照射之,經由光激發後, 會產生結構上改變的效應。偶氮苯化合物 (Azobeneze)具有兩種同 素異構形式:trans 態以及 cis 態。其分子的穩態為 trans 態,一 般而言,分子會保持在最穩定的狀態,然而當吸收光子經過同分異構 化反應後,偶氮分子之結構會由 trans 態變至 cis 態 (準穩態), 但由於 cis 態並非穩定狀態,所以 cis 態分子會在由熱或光激發的 方式再回到穩定的 trans 態。最簡單的表示方法如下:



DR19 trans form

DR19 cis form

trans 態分子呈棒狀; cis 態分子呈彎曲狀。 分子由 trans 態躍遷至 cis 態與 cis 態躍遷至 trans 態的位能井 (Energy barrier)不同,前者一般比後者之位能井高(圖 2-11)。

圖 2-10:DR19 光致異構化示意過程



圖 2-11: trans 態與 cis 態之能階示意

■ 2.6.2 角度燒孔效應



為未受到光場激發的基態 染料分子



為受到光場激發後的激發 態染料分子

圖 2-12:角度燒孔效應

因為偶氮苯化合物分子對光的吸收率 $P \propto \cos^2 \theta$ ,  $\theta$ 為偶氮苯化合物 電偶矩方向(正二色性偶氮苯化合物分子的電偶矩方向平行分子長軸

方向)和光場方向的夾角,所以偶氮苯化合物分子的導軸方向越平行 光方向,偶氮苯化合物分子越容易受到光場的激發成為激發態。

#### 2.6.3 光致雙折射效應

微觀上,每一個偶氮苯化合物分子均可視為單軸雙折射晶體,當 掺雜在基材中時,若無特殊處理下,其分子長軸方向之分佈為隨機排 列,因此巨觀上,塊材所顯示出之光學性質為各向同性(isotropic), 當我們用其吸收譜段之光去激發塊材時,摻雜在基材之中的偶氮苯化 合物分子會開始發生結構上的變化,由穩定的 trans 態變化至不穩定 之cis態,在光致發同分異構過程中,由於電偶極矩(Electric dipole moment)平行或接近平行入射光極化方向的偶氮苯化合物分子有較大 的吸收率,故此部分的分子具較大的機率由 trans 結構轉變成 cis 結 構,因此造成 trans 分子分布角度的不對稱,在平行或接近平行極化 方向的角度,分子大都轉為 cis 結構,而在其他角度,分子仍維持 trans 結構,此過程稱為角度燒孔效應(Angular hole burning effect) (圖 2-12) [8]。cis 結構分子再經由熱能釋放轉變回 trans 結構, 但偶氮苯化合物分子的電偶極矩並不一定回到原來的方向,即使回到 原方向,其仍會被再激發,經數次重複的激發,分子逐漸旋轉至與激 發光極化方向垂直之方向並形成非均向分布,此過程稱為分子轉向效 應(Molecular reorientational effect)[8]。利用此兩種機制排列 分子的方向,使其產生有序之排列便會表現出雙折射效應。

22





圖 2-13: 光彈調變式橢圓偏光儀架構

實驗架構如上圖所示,以史脫克向量 (Stokes vector) $S_p$ 表示 出射偏振片之偏振態,通過光彈調變器 (PEM)  $M_{PEM}(\Delta_p)$ 、樣品  $M_s(LB)$ 、析光片  $M_A(A)$ ,出射光之偏振態 $S_f$ 的數學模式可寫成:  $S_f = M_A(A) \cdot M_s(LB, \gamma) \cdot M_{PEM}(\Delta_p) \cdot S_p$  (2.24) 其中

$$M_{s}(LB) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Cos2\gamma & -Sin2\gamma & 0 \\ 0 & Sin2\gamma & Cos2\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & cosLB & sinLB \\ 0 & 0 & -sinLB & cosLB \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Cos2\gamma & Sin2\gamma & 0 \\ 0 & -Sin2\gamma & Cos2\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$
$$M_{PEM}(\Delta_{p}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & cos\Delta_{p} & sin\Delta_{p} \\ 0 & 0 & -sin\Delta_{p} & cos\Delta_{p} \end{bmatrix}$$

 $\Delta_{p} = \delta_{0} \sin \omega t = 2\pi \Delta_{0} \sin \omega t \quad ,$ 

 $\Delta_0$ 為相位調變振幅, $\omega$ 為調變頻率 (51k Hz)。

將偏振片與析光片分別設在-45度和+45度,經矩陣運算後所得到的 Stokes vector 第一項即為光強度,如下:

$$I(t) = 1 - \cos(\Delta_p)(\cos(LB)\cos^2(2\gamma) + \sin^2(2\gamma)) + \cos(2\gamma)\sin(LB)\sin(\Delta_p)$$

針對  $2\pi\Delta_0 \sin(\omega t)$  這項,可以使用富利葉級數展開:

 $\sin[2\pi\Delta_0\sin(\omega t)] = 2J_1(2\pi\Delta_0)\cos(\omega t) + 2J_3(2\pi\Delta_0)\cos(3\omega t) + \cdots$  $\cos[2\pi\Delta_0\sin(\omega t)] = J_0(2\pi\Delta_0) + 2J_2(2\pi\Delta_0)\cos(2\omega t) + 2J_4(2\pi\Delta_0)\cos(4\omega t) + \cdots$ 

(2.25)

(2.26)  
將(3)帶入(2)後,經整理後可得各倍頻分量之關係:  

$$I_{dc} = I_0(1 - J_0(2\pi\Delta_0)[Cos(LB)Cos^2(2\gamma)) + Sin^2(2\gamma)]$$

$$I_{1f} = I_0(2J_1(2\pi\Delta_0)Cos(2\gamma)Sin(LB))$$

$$I_{2f} = I_0(-2J_2(2\pi\Delta_0)[Cos(LB)Cos^2(2\gamma)) + Sin^2(2\gamma)]$$

$$I_{3f} = I_0(2J_3(2\pi\Delta_0)Cos(2\gamma)Sin(LB))$$

$$I_{4f} = I_0(-2J_4(2\pi\Delta_0)[Cos(LB)Cos^2(2\gamma)) + Sin^2(2\gamma)]$$

將 $\Delta_0$ 調整至 0.383,由於 $J_0(2\pi * 0.383) = 0$ ,我們可得以下關係:  $I_{dc} = I_0$  (2.28) 因此我們可以利用一倍頻電流與二倍頻電流強度來求得γ和LB量值, 在此先歸一化兩倍頻電流之強度:

$$I_{1f}' = \frac{I_{1f}}{I_{dc}} = 2J_1(2\pi\Delta_0)Cos(2\gamma)Sin(LB)$$
(2.29a)  
$$I_{2f}' = \frac{I_{2f}}{I_{dc}} = -2J_2(2\pi\Delta_0)[Cos(LB)Cos^2(2\gamma) + Sin^2(2\gamma)]$$
(2.29b)

經由(2.29)兩式,我們可以拆解出LB與γ的量值,細節將於第四節闡述。



2.8 激發光源強度修正

在調整激發光源入射樣品的角度時,樣品上的照射區域會隨入射 角變大而擴大,導致功率密度下降,進而影響偶氮苯分子受光激發後 之變化,因此為了確保探測區域中之分子在改變角度的情形下,其變 化不受功率密度稀釋之影響,我們在改變入射角時,均會考慮角度因 素,確保樣品表面之功率密度為一定值。



令雷射功率為 P,則垂直照射時樣品表面之功率密度 D 為:

$$D = \frac{P}{A} \quad (mW/cm^2) \qquad (2-30)$$

斜向照射時,入射角為 $\theta_i$ ,照射面積為A',則樣品表面之功率 密度D'為:

$$D' = \frac{P'}{A'} = \frac{P'}{A/\cos\theta} (mW/cm^2)$$
(2-31)

因此若要使 D=D',則入射光功率 P'應調整為:

$$P' = \frac{P}{\cos\theta} \quad (mW) \tag{2-32}$$

# 第三章 實驗步驟

3.1 實驗器材及規格

主要裝置規格為:

- 1. He-Ne Laser: Melles Griot laser 10 mW
- 2. Green Laser Module: 532 nm 30mW LeadLight Technology
- 3. Polarizer · Analyzer : Melles Griot 03FPG015 sheet polarizer of extinction ratio 10<sup>-4</sup>
- 4. PEM (Photoelastic Modulator) : Hinds instruments , PEM-90
- 5. Detector: Thorlabs PDA55 silicon pin diode Spectral Range: 400~1000 nm
- 6. DAQ card (Data Acquisition card) : NI PCI-6115
- 7. BNC Adapter : NI BNC-2110
- 8. DR19/PMMA : 0.2 wt. % , thickness 1.74 mm
- 3.2 實驗架構
- 3.2.1 穿透率之量测



圖 3-1:穿透率量測架構示意圖

我們將樣品置於 crossed 架構下的偏振片與析光片中,在 532nm 之緣光雷射持續照射下,觀察其穿透率之變化。



(a)斜向激發

(b)垂直激發

將樣品置於光彈調變式橢圓偏光儀之架構下,分別改變樣品角 度、激發光之強度與偏振態,利用數據擷取卡擷取光強度訊號,分析 訊號後可得出樣品受光激發下,其雙折射性質之變化。

#### 3.3 樣品角度之校正

由於我們會在不同角度下量測樣品之折射率與LB值變化,因此 我們必須確定樣品之角度,利用BK7(折射率1.515)當作校正用之 樣品,在光彈式橢圓偏光儀架構下,量測並分析其光強度訊號,經由 計算後可得其角度。

### 3.4 激發光源之穩定度

由於激發光之強度對 DR19/PMMA 之 LB 量值影響很大,因此必須 確保綠光雷射維持穩定之輸出,我們使用 ThorLAB 之 PDA55 Detector 來偵測綠光光源之穩定性,Gain 調整為0,Responsivity 約為0.4328, 經計算後可得綠光雷射輸出功率。



圖 3-3: Detector Responsivity

Gain Switch	Gain	Transimpedance Gain
position	(dB)	(V/A)
1	0	1.5 x 10⁴
2	10	4.7 x 10⁴
3	20	1.5 x 10⁵
4	30	4.7 x 10 <sup>5</sup>
5	40	1.5 x 10 <sup>6</sup>

圖 3-4:Gain Settings



圖 3-5:Laser Power Density

上圖為雷射連續開啟兩小時之功率變化,由圖可知,功率輸出之 平均值落在 20.15mW/cm<sup>2</sup>,上下震動幅度均在 0.3%內,因此其穩定 度值得信賴。



# 第四章 實驗結果

#### 4.1 實驗樣品

本次實驗之樣品是由交通大學電子物理所林烜輝教授提供,於 PMMA 基材中摻雜染料分子 DR19, DR19 之重量百分比為 0.2 wt.%,以 下均以 DR19/PMMA 代稱此樣品。

### 4.2 折射率之量测

利用光彈調變式橢圓偏光儀反射架構量測塊材之折射率。

照光時間:400秒 回復時間:600秒 532 nm 激發光源入射角度、強度:0度、20mW/cm<sup>2</sup> 632.8 nm 量測光源入射角:60度





由上圖可知, DR19/PMMA 之折射率在照光前後不變, 其平均值為 1.495±0.001, 從其他文獻上, 我們可以查到純 PMMA 在不同波長下之 折射率(表 4-1)

	Units	Acrylic
		Polymethyl methacrylate (Lucite;
		Plexiglass)
Refractive index, n		
n <sub>F</sub> (486.1 nm)		1.498
n <sub>d</sub> (587.6 nm)		1.492
n <sub>C</sub> (656.3 nm)		1.489

n<sub>F</sub>, n<sub>d</sub>, n<sub>C</sub> are refractive indices measured at different wavelengths.

表 4-1: PMMA 在不同波長下之折射率 [9]

自另一份文獻上, PMMA在632.8 nm此波長時之折射率為1.4897 [10],因此我們所量出來的數值是可以接受的,其數值上的增幅是因 為摻雜DR19造成。

另一個特別之處在於無論照光前後,塊材之折射率均無變化,本 次實驗共做了三個週期,每次週期均先照光400秒,觀察其照光下之 變化,再關閉光源,持續觀察600秒,發現其折射率均維持在1.495 ±0.001,為了保險起見,我們以同樣架構量測DR19/PMMA與PQ/PMMA (同為林烜輝教授提供)(見圖4-2、4-3)



圖 4-2: DR19/PMMA 折射率變化



圖 4-3: PQ/PMMA 折射率變化

上面兩張圖同樣都是照光一小時之折射率變化,可以清楚分辨出來, DR19/PMMA 歷經一小時照光後其折射率仍然維持不變,但是 PQ/PMMA 之折射率卻在照光過程中由 1.496 下降至 1.487,究其原因,我們以 這兩種材料照光後,變化之機制來說明:PMMA 本身為 isotropic 之 材料,PQ/PMMA 之特性在於當激發光源開啟時,照光區域中之 PQ 分 子會開始與塊材中殘存之 MMA 單體發生化合反應,產生新的化合物 [11],因此在照光過程中,有越來越多的 PQ 與 MMA 單體反應生成新 的化合物,造成照光區域折射率下降。而在另一塊樣品中,當激發光 源開啟時,只有 DR19 分子受到影響,開始在基材中重新配向,此間 並無新的化合物生成,所以在反射架構下,量測光所看到之折射率才 會維持不變。



### 4.3 穿透率之量测

照光時間:3600秒

回復時間:1200 秒

532 nm 激發光源入射角度、強度:60 度、10mW/cm<sup>2</sup> 632.8 nm 量測光源入射角:0 度



將偏振片設於-45°,析光片設於+45°,樣品置於其中,綠光雷射 調整至p-polarized、10 mW/cm<sup>2</sup>,垂直入樣品表面,自t=0 開始照光, 由圖可知,由於PMMA中之DR19 分子受激發光影響,產生有序之排列, 致使塊材出現類似延遲片之作用,改變了出射光之偏振狀態,使穿透 率由 0 開始上升至飽和值;當光源關閉時,塊材回復至isotropic之 狀態,穿透率也隨之下降至初始值附近,此種現象證明DR19/PMMA為 一可自然回復之材料。

### 4.4. 倍頻訊號之處理

由(2.29)式我們可以推導出LB量值、γ與倍頻訊號之關係:



 $\gamma = \frac{1}{2} \operatorname{Cos}^{-1} \left\{ \frac{I_{1f}}{2I_{dc} J_{1}(\delta_{0}) \operatorname{Sin}(LB)} \right\}$ (4.1c)

(4.1a)與(4.1b)是直接由(2.29)式解聯立而得,將(4.1a)代入(2.29a)中,可以推導出(4.1c)式。

我們使用 Labview 程式模擬鎖相放大器的功能,直接抓取倍頻訊號, 但由於鎖相放大器只能給定訊號振幅之大小,無法判斷訊號之正負, 因此後續運算之處理就會因數值正負不同而有不同結果。由(4.1a)、 (4.1b)可知,一倍頻訊號之正負其實並不會影響(4.1a)、 (4.1b)求 出之參數,可是由於一倍頻與二倍頻訊號是以一次方形式分別出現在 關係式 (4.1b)、(4.1c)中,其數值正負判斷正確與否,就會影響所 求參數之正確性。我們利用 (4.1b)和 (4.1c)求取同一個參數,理 論上,由這兩個式子所求出之參數γ數值應該要吻合,藉此可判斷倍 頻訊號正負號正確與否。

我們以下面情形為例:

激發光源:532 nm綠光雷射,p-polarized,20mW/cm<sup>2</sup>、0°入射

由於會影響結果之因素為一、二倍頻之正負,我們區分為a、b、c、 d 四種情形分別探討:



表 4-2:倍頻訊號正負之安排順序

a. 一倍頻為正、二倍頻為正



b. 一倍頻為負、二倍頻為正



此曲線由(4.1b)得來



圖 4-7:LB 變化

....

圖 4-8: Gamma 變化





以上八張圖是一倍頻、二倍頻在不同正負值下,式(4.1a)、

(4.1b)以及(4.1c)所求出之結果,(4.1b)與(4.1c)
 所求之參數均為γ,在圖形上我們以藍色空心圓圈代表式(4.1b)求
 出之結果,以綠色實心圓點表示式(4.1c)求出之結果。

在LB表現部分,由式(4.1a)可知,二倍頻之正負判斷會影響 LB之數值,我們可將這四張圖區分為兩組,a與b為第一組,c及d 為第二組,由第一組可知,其雙折射量值為漸變式,自t=0開啟光源 後開始反應,並於t=400秒停止照光時,由飽和值下降至初始值附 近;第二組中之LB變化幅度較為顯著,但是到底哪一組才是合理的 雙折射變化圖呢?首先,樣品在未照光時,應是個各向同性或接近各 向同性的材料,在照光後,塊材應慢慢回復成初始狀況,這部分可由 穿透率之實驗結果得知,因此就這兩組而言,第一組是較合理之變 化;接著我們看第一組的Gamma角變化,由圖形可知,當一倍頻取正 值時,由(4.1b)和(4.1c)所求出之參數會互相吻合重疊,但是如 果將一倍頻取負值時,其結果會差一個負號,理論上我們利用這兩個 公式所求出之參數應要能互相吻合才是,所以藉此判斷出在選擇倍頻 訊號正負值時,一倍頻與二倍頻同時為正值,我們才會得到正確結果。

### 4.5 垂直激發時, DR19/PMMA 雙折射效應之改變

將激發光源偏振態分別設為垂直偏振與水平偏振,變更不同量測角度,探討其雙折射效應之改變。

激發光源:p-polarized 532 nm Laser diode、20mW/cm<sup>2</sup>、0°入射



圖 4-13:不同量測角度下 LB 量值之變化 圖 4-14:不同量測角度下 Gamma 量值之變化

自 t=0 時開始照光 400 秒,然後關閉光源持續觀察 600 秒。由上四圖 可知,當水平偏振之激發光源垂直入射時,量測光源之入射角愈大, 其所對應之飽和線性雙折射量值呈現負相關之關係,由最大值的 25.2 度下降至最小值 10.9 度,Gamma 值與量測光入射角之關係同樣為負 相關,照光前後其變化均在 0.3 度以內。

激發光源:s-polarized 532 nm Laser diode、20mW/cm<sup>2</sup>、0°入射



圖 4-15:不同量測角度下 LB 量值之變化 圖 4-16:不同量測角度下 Gamma 量值之變化

同樣的,自 t=0 時開始照光 400 秒,然後關閉光源持續觀察 600 秒。 由上四圖可知,當垂直偏振之激發光源垂直入射時,量測光源之入射 角愈大,其所對應之飽和線性雙折射量值由最小值的 14 度上升至最 大值 37.1 度,Gamma 值與量測光入射角之關係為正相關,照光前後 其變化均在1度以內。



### 4.6 斜向激發時 DR19/PMMA 雙折射效應之改變

將激發光源偏振態分別設為垂直偏振與水平偏振,變更不同激發角 度,探討其雙折射效應之改變。

激發光源:s-polarized 532 nm Laser diode、20mW/cm<sup>2</sup>、0°入射



圖 4-17:不同激發角度下 LB 量值之變化 圖 4-18:不同激發角度下 Gamma 量值之變化



我們將激發光源分別設為 10 度與 40 度入射,量測光源以 0 度垂直入 射,發現這兩個量測結果差異不大,10 度入射時,LB 量值最大在 20 度,Gamma 值在 2.53 度;而 40 度入射時,LB 量值最大在 19 度,Gamma 值在 2.72 度,由於線性雙折射效應是來自於 DR19 分子的有序排列, 當開始照光後,分子受光影響開始變化,直到飽和時,穩定的分子方 向均與激發光之偏振方向互相垂直,會形成一個等效的折射率橢球, 因此,當我們分別以 10 度與 40 度之角度去激發塊材時,理應會得到 兩個不同之折射率橢球,但是量測結果幾乎相同,因此我們推斷,在 這兩種情形下,DR19 分子所形成之等效折射率橢球,會具有相同之 形體與方向,也就是說,在這兩種情形下,染料分子在基材中的空間 排列是一樣的。

### 4.7 以圓偏光激發時 DR19/PMMA 雙折射效應之改變

將激發光源偏振態設為圓偏振,探討其雙折射效應之改變。 激發光源:

circular polarized 532 nm Laser diode、20 mW/cm<sup>2</sup>、60°入射



本節以圓偏光當作激發光源, 在圓偏光照射下,樣品仍有微弱的反應,其LB值最大可達2.14度,Gamma值變化在0.125度以內,在多數文獻中,多把圓偏光之照射當作抹除之效果[12][13][14],但由此處可知,在此種偏振態之激發光照射下,樣品中之DR19分子仍會形成有序排列,貢獻出線性雙折射效應;由原理可知,線性雙折射效應 是由有序且穩定之DR19分子所引起,當以圓偏光照射時,在空間上 只有一個方向為穩定方向,因此DR19分子以此方向排列之機率會比 以線偏光照射時之情形要小的多,故即便此處激發光之強度仍不變, 但其光致雙折射效應卻比先前之結果要小很多。

# 第五章 結論

光彈式橢圓偏光儀搭配數據擷取卡與 LabVIEW 程式可對樣品做 即時量測。由於 DR19/PMMA 為一可自然回復性材料,因此在實驗過程 中,均以同一區域做為我們的量測點,如此一來,可避免掉樣品本身 摻雜不均勻之問題,將實驗數據整理如下:

		當激發光為 p-polarized	當激發光為 s-polarized
量测光源	10	$\Delta$ LB =24.3 degrees	$\Delta$ LB =13.9 degrees
	度	$\Delta \gamma = 0.6$ degrees	$\Delta \gamma$ =0.6 degrees
源入射角	40	$\Delta$ LB =15.3 degrees	$\Delta$ LB =33.1 degrees
	度	$\Delta \gamma$ =0.5 degrees	$\Delta \gamma$ =1.5 degrees

表 5-1: 正向激發時,LB與Gamma 量值之變化幅度

ESN

由於染料分子在不同偏振狀態與入射角的激發光照射之下,可以形成 不同的排列秩序[15][16][17],因此我們以等效折射率橢球之觀念來 解釋分子照光後之行為[18],由上表可知,當樣品在 TM 波與 TE 波垂 直入射之影響不同,這是因為染料分子受光影響所形成之等效折射率 橢球方向不同所致,從量值之趨勢可知,此 TE 波引起之橢球長軸方 向是垂直於塊材表面,而 TM 波所引起之橢球長軸方向則是平躺在塊 材表面。



圖 5-1:TE 波引起之折射率 橢球示意圖



圖 5-2:TM 波引起之折射率 橢球示意圖

		當激發光為 s-polarized
激發光源	10 度	$\Delta$ LB =14.9 degrees $\Delta \gamma$ =0.4 degrees
<b>冰入射角</b>	40 度	$\Delta$ LB =15.2 degrees $\Delta \gamma$ =0.3 degrees

表 5-2: 斜向激發時,LB與Gamma 量值之變化幅度

由上表可知,在斜向激發時,樣品之變化非常相近,因此在樣品內部 所產生之變化是相同的;此外,雖然此樣品可自然回復,但是關閉光 源後,仍然具有殘存之雙折射效應,我們認為在關閉光源後雖然大部 分之染料分子方向分佈均回歸至任意方向,但仍有少部分分子呈現有 序排列,能貢獻出微弱之雙折射效應。

在量測樣品之折射率時,由於摻雜染料分子之高分子聚合物 ,其折射率會隨摻雜之濃度不同而有所改變,一般而言,隨著溶質濃 度愈高,塊材之折射率也愈高,在此處,我們所量到之值為 1.495± 0.001,與已知純 PMMA 之折射率 1.489 與濃度為 3 wt.% 的 DR19/PMMA 之折射率 1.4977 相比[19],是介於合理範圍。

本論文提供一即時量測方法,可對隨時變之雙折射效應做量化處 理,提供雙折射量值與等效光軸夾角,能夠更清楚瞭解塊材在受光激 發時,染料分子與激發光之作用關係,並希望能藉由上述量測還原出 材料之特性,進而建構折射率橢球之模型。

44

### 未來展望

我們在使用等效折射率橢球之觀念去解釋染料分子受光下之行 為時,因為染料分子之穩定方向是與激發光之偏振方向垂直,所以其 對應之等效橢球之長軸方向也應垂直激發光之偏振方向,由實驗結果 知道,當激發光為垂直偏振時,等效橢球之方向趨勢是吻合的,但當 激發光為水平偏振時,其所形成之等效折射率橢球長軸方向卻與激發 光之偏振方向平行,與理論不合,在此處無法解釋將此點留至將來釐 清;另外,由於本實驗所用之樣品為塊材,而非薄膜,因此雖然可以 用折射率橢球來描述染料分子受光下之行為,作定性之分析,但是卻 不能重建出整個折射率橢球,原因在於DR19分子在532nm之波長吸 收太強,無法確定實際參與反應之厚度到底是多少,因此折射率橢球 之重建在此處並無法實現,未來將樣品改為薄膜,在確定反應區域厚 度的情形下,利用光彈調變式橢圓儀反射架構,我們可以還原出染料 分子受光下之巨觀折射率橢球。 40000

# 參考文獻

- [1]C.Y. Han and Y. F. Chao, "Photoelastic modulated imaging ellipsometry by stroboscopic illumination technique," Rev. Sci. Instrum., vol.77, pp. 023107, (2006)
- [2]E. Collet, "Polarized Light," (Marcel Dekker, New York, 1992)
- [3]R. M.A. Azzam, and N. M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light," (North-Holland, Amsterdam, 1980)
- [4]S. N. Jasperson and S. E. Schnatterly, "An Improved Method for High Reflectivity Ellipsometry Based on a New Polarization Modulation Technique," Rev. Sci. Instrum., vol.40, pp. 761, (1969)
- [5]J. C. Kemp, "Piezo-Optical Birefringence Modulators : New Use for a Long-Known Effect, "J. Opt. Soc. Am., vol.8, pp. 950, (1969)
- [6]莊俊逸,"橢圓偏光光譜儀對線性二色及雙折射複合式結構之研究," 國立交通大學,光電工程研究所碩士論文,(2005)
- [7]Sean Liu, Jian Hung Lin, Jin Horn Lin, Victor M. Churikov, Jiann T'suen Lin, Tzer-Hsiang Huang, Chia Chen Hsu,
  "Photoisomerization-induced change of nonlinear absorption in azo-dye doped polymethylmethacrylate thin films," Optics Communications, vol.236, pp. 33–43, (2004)
- [8] Victor M. Churikov and Chia-Chen Hsu, "Optically induced anisotropy of third-order susceptibility in azo-dye polymers," J. Opt. Soc. Am. B, vol. 18, no. 11, (2001)
- [9]Toralf Schart, "Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers," (Neuchatel, Switzerland, 2006)
- [10]Yucheng Zhao, Katja Lyytikainen, Martiln A. van Eijkelenborg, Simon Fleming, "Nondestructive measurement of refractive index profile for holey fiber preforms," Optics Express, vol.11, no. 20, pp. 2474, (2003)

- [11]蕭義男,"以PQ為光敏感劑的感光高分子製備及其在體積全像資 訊儲存上的特性研究,"國立交通大學,材料科學與工程研究所碩 士論文,(2006)
- [12]O.-K. Song, C. H. Wang and M. A. Pauley, "Dynamic Processes of Optically Induced Birefringence of Azo Compounds in Amorphous Polymers below T<sub>g</sub>," Macromolecules, vol.30, pp. 6913-6919, (1997)
- [13]Cristina Cojocariu and Paul Rochon, "Light-induced motions in azobenzene-containing polymers," Pure Appl. Chem., vol.76, nos.7–8, pp. 1479–1497, (2004)
- [14]Almeria Natansohn, Paul Rochon, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers," Chem. Rev., vol. 102, pp. 4139-4175, (2002)
- [15]Ichimura K, Furumi S, Morino S, Kidowaki M, Nakagawa M, Ogawa M, Nishiura Y, "Photocontrolled orientation of discotic liquid crystals," Advanced Materials, vol.12, no.13, 950-950, (2000)
- [16]Kunihiro Ichimura, Mina Han and Shin-ya Morino, "Photochemistry Determined by Light Propagation. Part 1 Three-dimensional Photomanipulation of Self-organized Azobenzenes in Liquid-Crystalline Polymers," Chemistry Letters, vol. 28, no. 1 pp. 85, (1999)
- [17]Kunihiro Ichimura, Shin'ya Morino, Haruhisa Akiyama,
   "Three-dimensional orientational control of molecules by slantwise photoirradiation," APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 73, no. 7, (1998)
- [18]John D. Shakos, Mark D. Rahn, Dave P. West, and Kaleemullah Khand, "Holographic index-contrast prediction in a photorefractive polymer composite based on electric-field-induced birefringence," J. Opt. Soc. Am. B, vol.17, pp. 373-380, (2000)
- [19] Shuizhu Wu, Fang Zeng, Hai Wang, Weilong She, Zhigang Cai,

"Thermooptical Properties of Poly (methyl methacrylate)-Based Azobenzene Composites," Journal of Applied Polymer Science, vol. 89, pp. 2374–2377, (2003)



# 附錄 A

# MatLAB 擬合程式

```
利用一、二倍頻擬合出 LB 與 Gamma 量值:
clear all;pack
fid=fopen('1.txt');
data=fscanf(fid,'%f');
fclose(fid);
data_1=reshape(data,8,2060);
Idc=data_1(1,61:2:end);
Ilf=-data_1(2,61:2:end);
I2f=-data_1(3,61:2:end);
I3f=data_1(4,61:2:end);
I4f=data_1(5,61:2:end);
delta_pem=data_1(8,61:2:end);
j1=besselj(1,2*pi*delta_pem);
j2=besselj(2,2*pi*delta_pem);
j3=besselj(3,2*pi*delta_pem);
j4=besselj(4,2*pi*delta_pem);
al=((Ilf.^2)./(j1.^2)+(I2f.^2)./(j2.^2)).
                                         /(2*Idc).^2;
a2=(I1f./(2*Idc.*j1)).^2-I2f./(Idc.*j2);
gamma=0.5*asin(sqrt((1-a1)./(2-a2)))*180/pi;
LB=180-acos(((Ilf.^2).*j2-2*Idc.*(j1.^2).*(I2f+2*Idc.*j2))./(2*Idc.*(
j1.^2).*(I2f+2*Idc.*j2)))*180/pi;
figure(1)
plot(real(gamma))
title('Alpha 聯立')
figure(2)
plot(smooth(real(LB),91))
title('LB')
figure(3)
alpha=0.5*acos(Ilf./Idc/2./j1./sin(pi-LB*pi/180))*180/pi;
plot(real(alpha))
title('Alpha')
xx=1:1000;
w1=I1f./Idc;
I1F=2*j1.*cos(2*real(alpha)*pi/180).*sin(pi-real(LB)*pi/180);
```

```
I1F1=2*j1.*cos(2*real(gamma)*pi/180).*sin(pi-real(LB)*pi/180);
w2=I2f./Idc;
I2F=-2*j2.*(cos(pi-real(LB)*pi/180).*cos(2*real(alpha)*pi/180).^2+sin
(2*real(alpha)*pi/180).^2);
I2F2=-2*j2.*(cos(pi-real(LB)*pi/180).*cos(2*real(gamma)*pi/180).^2+si
n(2*real(alpha)*pi/180).^2);
figure(4)
plot(xx,w1,'r',xx,I1F,'o',xx,I1F1,'.')
figure(5)
plot(xx,w2,'x',xx,I2F,'o',xx,I2F2,'.')
aa=[LB' smooth(alpha',91) smooth(gamma',91)];
figure(6)
plot(xx,smooth(gamma,91),'o',xx,smooth(alpha,91),'.')
```

