

文章编号: 0253-2239(2003)11-1366-4

# 纳米孔隙薄膜中孔隙率与折射率关系的研究\*

杨振宇<sup>1</sup> 朱大庆<sup>1</sup> 陆冬生<sup>1</sup> 张爱卿<sup>2</sup> 赵 茗<sup>1</sup> 宁 娜<sup>1</sup> 刘拥军<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)  
(<sup>2</sup> 中南民族大学化学系, 武汉 430074)

**摘要:** 用时域有限差分算法(FDTD)构造了纳米孔隙高分子薄膜的网格结构,并模拟了理想单色平面光波在纳米孔隙高分子薄膜中的传输过程,计算出不同孔隙率的薄膜所对应的等效折射率。模拟结果显示纳米孔隙薄膜的等效折射率与孔隙率呈线性递减的关系。还利用固体材料学中的混合材料等效介电常量理论建立了一种混合介质并联理论模型,很好地解释了纳米孔隙高分子薄膜孔隙率与等效折射率的关系而且得到了纳米孔隙高分子薄膜等效折射率与孔隙率的函数关系式。将模拟结果与混合介质并联理论模型相比较,发现该理论模型的函数曲线与时域有限差分算法模拟的结果相互吻合。

**关键词:** 薄膜光学; 纳米材料; 等效折射率; 时域有限差分算法; 孔隙率

中图分类号: O438 文献标识码: A

## 1 引 言

在增透膜的设计中人们一直在寻找折射率低,而且可以在一定范围内可调的一系列低折射率薄膜材料。理论上 100% 单层增透膜的折射率必须满足  $n = \sqrt{n_0 \cdot n_s}$ , 其中  $n_0$  为空气的折射率,  $n_s$  为基片的折射率。使用最多的基片是玻璃材料或透明的有机材料, 它们的折射率一般在 1.5 左右, 因此理论上就要求增透膜的折射率为 1.22 左右, 而且对于宽带增透膜而言就更加要求有一组  $n_0$  到  $n_s$  之间可以变化的低折射率薄膜。而现在最小的一种介质材料折射率是 1.35, 所以传统的增透膜采取大规模的膜系设计技术来达到这些条件, 通常一个性能好的增透膜系会达到几十层甚至上百层。而纳米孔隙高分子薄膜的光学特性可以在大范围内发生变化, 尤其是等效折射率的变化。现在已经可以做出厚度从 195 nm 到 100 nm, 折射率从 1.50 到 1.05 的纳米孔隙高分子薄膜<sup>[1~3]</sup>。这对于传统的薄膜光学可以说是一次巨大的进步。用纳米相位分离技术来制作纳米孔隙高分子薄膜的工作是由德国一研究小组 1999 年在 Science 杂志上发表的<sup>[1]</sup>。他们还首次利用这种薄膜的折射率可以在大范围内调节的特点, 制作出了仅有两层薄膜的性能优越的宽带增透膜,

该增透膜在可见光范围内的平均透过率可以达到 99.7% 以上<sup>[1]</sup>。在纳米孔隙高分子薄膜中等效折射率和孔隙率的关系是它的关键。在这方面德国 Theiß<sup>[4]</sup> 在对多孔硅材料等效介电常量的研究过程中做过类似的工作, 英国 Ho<sup>[5]</sup> 利用 Bruggeman 有效介质近似模型对 PPV [poly (p-phenylenevinylene)] 掺杂氧化硅材料的折射率进行过讨论。但是针对于高分子材料的纳米孔隙薄膜等效折射率和孔隙率关系的理论研究还未见报道。

本文所做的工作是使用时域有限差分 (Finite difference time domain, 缩写为 FDTD) 算法模拟了光在纳米孔隙薄膜中的传输过程, 计算出了几种不同孔隙率薄膜的等效折射率。并且利用固体材料学中的混合材料等效介电常量理论建立了一种混合介质并联理论模型来解释孔隙率与等效折射率之间的关系, 推导出了纳米孔隙高分子薄膜等效折射率与孔隙率的函数关系式。该理论模型的曲线与时域有限差分算法的模拟结果相互吻合。

## 2 时域有限差分算法模拟

纳米孔隙高分子薄膜是采用纳米相位分离技术得到一种高分子材料薄膜。其方法是, 将两种高分子材料混合制备成膜, 再用一种溶剂选择性地溶解掉其中的一种高分子材料, 从而在结构上形成了所谓的纳米孔隙薄膜。图 1 所示为纳米孔隙薄膜的结构示意图。在直角坐标系中将这一结构分成了长宽

\* 国家自然科学基金(60107001)资助课题。

E-mail: yppzm@yahoo.com.cn

收稿日期: 2002-09-16

高都是15.5 nm的小网格。图中白色网格代表一种高分子材料,折射率为1.46,黑色网格代表纳米量级的孔隙,折射率为1。在模拟过程中光源采用波长为1.55 μm的平面波。传输方向为Z轴正方向,输入光场的偏振方向为Y方向。

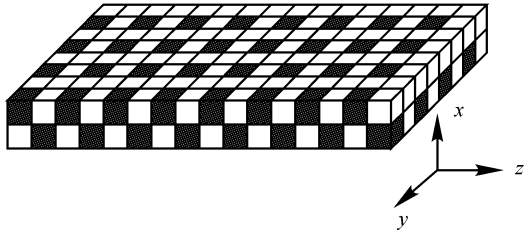


Fig. 1 Sketch map of a nanoporous film's structure

图2所示为时域有限差分算法模拟光在孔隙率等于25%的纳米孔隙薄膜中的传输过程。从模拟结果可以看出纳米孔隙薄膜的光学特性是透明的,这主要是因为薄膜中孔隙的结构尺寸在纳米量级,仅为波长的百分之一,所以对光的损耗非常小。也就是说,当孔隙的尺寸远远小于传输光的波长时,该薄膜具有透明性。

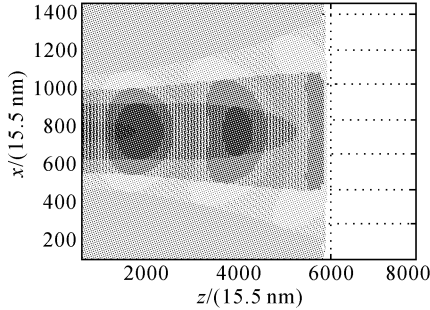


Fig. 2 Contour line of the magnitude of the light field on center section along the Z axis. Nanoporous ratio in this film is 25%, and propagating time of lightwave is 4.13 ps

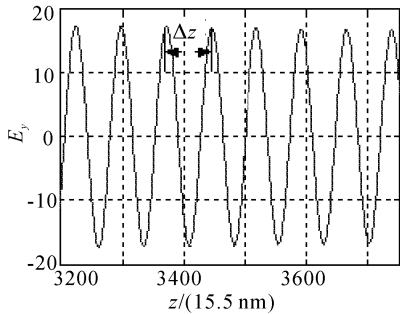


Fig. 3 Magnitude distribution of the light field on center line along the Z axis (To be seen clearly, a part of points are shown)

图3所示为薄膜结构中沿Z轴方向的中心线上某一时刻各点的光强分布。图中ΔZ代表相邻峰值两点之间的距离。按照平面波在均匀介质的传输公式它应满足以下等式:

$$\beta \Delta Z = 2\pi, \tag{1}$$

其中β为该薄膜的传播常量,它又满足

$$\beta = n_{\text{equiv}} \cdot k_0 = n_{\text{equiv}} \cdot (2\pi/\lambda), \tag{2}$$

其中λ为输入光在真空中的波长, n<sub>equiv</sub>为薄膜的等效折射率。联立(1)式、(2)式,得

$$n_{\text{equiv}} = \lambda/\Delta Z. \tag{3}$$

表1为时域有限差分算法得到的几种不同孔隙率的薄膜所对应等效折射率的值。从表中可以看出薄膜等效折射率是随孔隙率的升高呈现递减趋势。

Table 1 Relationship between porous ratio and effective index simulated by FDTD method

Simulated results by FDTD method			
Ratio of pore / %	Equivalent	Ratio of pore / %	Equivalent
5	1.4398	30	1.3380
10	1.4200	35	1.3167
15	1.4000	40	1.2950
20	1.3796	45	1.2730
25	1.3590	50	1.2506

### 3 混合介质并联模型

混合介质并联模型最初是在材料学中提出的。它是描述两种不同介电常量的介质按一定比例混合所形成介质的等效介电常量与这两种介质的体积比、介电常量之间的关系<sup>[6]</sup>。图4所示为该并联模型的示意图,(4)式为该模型所满足的等式:

$$\epsilon_{\text{equiv}} = \epsilon_1 \cdot V_1 + \epsilon_2 \cdot V_2, \tag{4}$$

其中ε<sub>1</sub>、ε<sub>2</sub>分别为两种介质的相对介电常量,V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>分别为两种介质的所占的体积比,ε<sub>equiv</sub>为混合介质的等效相对介电常量。

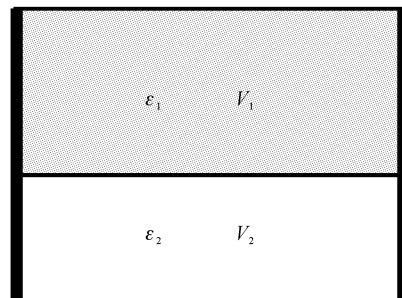


Fig. 4 The model of composite media in parallel

在纳米孔隙薄膜中由于孔隙的尺寸远远小于光波长,因此薄膜也可以看作是由许许多多这样的并联模型单元组成的。所以纳米孔隙薄膜的等效折射率就与并联模型单元的等效相对介电常量满足如下关系:

$$n_{\text{equiv}} = \sqrt{\epsilon_{\text{equiv}}}, \quad (5)$$

联立(4)式、(5)式,得

$$n_{\text{equiv}} = \sqrt{n_1^2(1-p) + n_2^2 p}, \quad (6)$$

其中  $P$  为孔隙率,  $n_1$ 、 $n_2$  分别为高分子材料和孔隙的折射率。由于孔隙的折射率可以看作 1, 因此(6)式可以进一步简化为

$$n_{\text{equiv}} = \sqrt{n_1^2(1-p) + p}. \quad (7)$$

(7)式即是建立在混合介质并联模型上的纳米孔隙高分子薄膜等效折射率与孔隙率的函数关系式。将该等式整理得

$$n_{\text{equiv}} = \sqrt{n_1^2 - (n_1^2 - 1)p}. \quad (8)$$

由于  $n_1$  是大于 1 的数,所以纳米孔隙高分子薄膜等效折射率  $n_{\text{equiv}}$  是孔隙率  $p$  的单调递减函数。当孔隙率由 0 上升到 1 时,等效折射率从  $n_1$  下降到 1。

## 4 分析与讨论

图 5 所示为混合介质并联模型的函数曲线与时域有限差分算法模拟结果的比较。其中圆点是用时域有限差分算法模拟的不同孔隙率下纳米孔隙高分子薄膜的等效折射率的值,实线是混合介质并联模型的函数曲线。从图中可以看出混合介质并联模型的曲线与模拟结果吻合得很好。实际上模拟结果与理论模型函数曲线之间有微小误差。这个误差来自时域有限差分算法模拟过程,即来自(3)式  $n_{\text{equiv}} = \lambda/\Delta Z$ , 式中的  $\Delta Z$  其实是两相邻波峰间网格数与网格长度的乘积,因为数值算法不可能对空间无限制的细分,所以  $\Delta Z$  就会存在有误差。该误差可以通过两种方法使其减小,一是增加单位体积内网格的数量,不过这样也大大增加了运算量;二是采用公式  $n_{\text{equiv}} = 10\lambda/(10\Delta Z)$ , 由于  $\lambda$  是准确的值,增加  $\Delta Z$  的长度不改变它的绝对误差,但是相对误差可以降为原来的 1/10。本文采取的就是第二种方法,所以模拟过程的相对误差为 0.05%,正好与图中的误差相当。

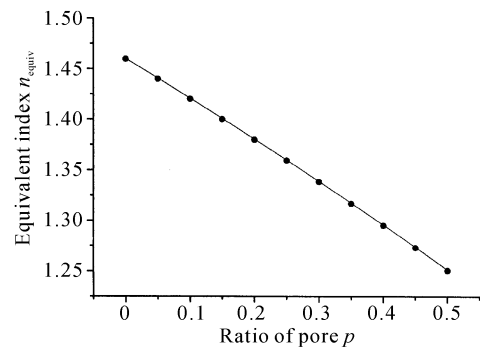


Fig. 5 The comparison between the function curve and the simulation results. The solid line is the curve based on the model of composite media in parallel, and the round points are the simulation results by FDTD method

**结论** 通过时域有限差分算法模拟和混合介质并联模型的建立,推导出了纳米孔隙薄膜孔隙率与等效折射率的关系。从结果中发现薄膜等效折射率是随孔隙率的增加呈递减关系。这说明,只要适当控制孔隙率的大小就可以达到薄膜折射率精确可调的目的。

纳米孔隙薄膜的研究正处于起步阶段,它今后的发展方向很有可能是利用改变孔隙率达到折射率精确可调的特点来研究新型的光波导材料。

## 参 考 文 献

- 1 Walheim S, Schaffer E, Mlynek J *et al.*. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings. *Science*, 1999, **283**(5401):520~522
- 2 Walheim S, Boltau M, Mlynek J *et al.*. Structure formation via polymer demixing in spin-cast films. *Macromolecules*, 1997, **30**(17):4995~5003
- 3 Boltau M, Walheim S, Mlynek J *et al.*. Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates. *Nature*, 1998, **391**(6670):877~879
- 4 Theiß W. Optical properties of porous silicon. *Elsevier, Surface Science Reports*, 1997, **29**(3~4):91~192
- 5 Ho P K H H, Thomas D S, Friend R H *et al.*. All-polymer optoelectronic devices. *Science*, 1999, **285**(5425):233~236
- 6 Barrow D A, Petroff T E, Tandon R P *et al.*. Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol gel based process. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(2):876~881

## The Relationship Between Porous Ratio and Refractive Index in Nanoporous Film

Yang Zhenyu<sup>1</sup> Zhu Daqing<sup>1</sup> Lu Dongsheng<sup>1</sup> Zhang Aiqing<sup>2</sup>

Zhao Ming<sup>1</sup> Ning Na<sup>1</sup> Liu Yongjun<sup>1</sup>

{  
1 *State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science  
and Technology, Wuhan 430074*  
2 *Department of Chemistry, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074*  
(Received 16 September 2002)

**Abstract:** The finite difference time domain (FDTD) method is used to construct the model of nanoporous film and to simulate the propagation of plane lightwave in the film and calculate some refractive indices according to different ratios of pore. From these simulation results, it is found that equivalent refractive index of nanoporous film will decrease with increase of porous ratio. By using equivalent dielectric constant theory of composite media in solid-state material science a theoretical model called composite media in parallel is proposed to explain the connection between the porous ratio and equivalent refractive index of the nanoporous film, and function expression between them is obtained. With the comparison between the function curve and the simulation results, it is found that the function curve based on the theoretical model of composite media in parallel is in accord with the results simulated by FDTD method.

**Key words:** film optics; nanophase material; equivalent refractive index; FDTD method; porous ratio