

유기물 분자의 여기준위 흡수를 가지는 이광자 흡수 과정 Excited state absorption processes followed two photon absorption in organic materials

최혜영, 차명식, 이종협*, 이광섭*

부산대학교 물리학과/유전체 물성연구소, *한남대학교 고분자 공학과

mcha@pnu.edu

최근 몇 년간 이광자 흡수계수가 큰 유기물을 이용하여 광세기제한, 삼차원 정보 저장 장치, 레이징 등 응용분야에서 활발한 연구가 진행되었으며 이러한 이광자 흡수과정에 대한 메카니즘은 이광자 흡수, 역포화 흡수(reverse saturable absorption), 여기준위 흡수, 비선형 광굴절 등으로 설명되어 진다. 본 연구에서는 높은 이광자 흡수 효율을 가지는 것으로 알려진 dithienothiophene(DTT)유도체에서[1] 비선형 흡수과정을 조사하고 여기준위 흡수를 가지는 이광자 흡수 과정으로 가정하고 그림 1과 같은 5준위 모형으로 설명하였다. 이광자 흡수에 의해 여기된 광은 준안정적 준위 S2에 머물게 되고 여기준위 S2의 수명에 비해 입사광의 펄스 폭이 길 경우 S2에서 S3로의 흡수가 가능하게 되며 이로 인하여 이광자 흡수는 더욱 상승하게 된다. 여기준위 수명에 비해 짧은 펄스의 광을 사용하면 준위 3의 밀도가 그리 크지 않아 여기준위 흡수가 일어날 확률은 낮아지고 순수한 이광자 흡수에 의한 변화만 보이게 된다.

그림 2는 intensity-scan 방법으로 측정된 결과인데 ps 펄스에서 측정된 결과는 이광자 흡수에 의한 투과의 변화를 나타내는 식 $T=1/(1+\beta LI_{in})$ 을 잘 만족시켜 순수한 이광자 흡수 과정임을 알 수 있었다. 여기서 T 는 빛의 투과율이고 β 는 이광자 흡수 계수, L 은 시료의 두께, I 은 입사광의 세기이며 fitting에 의해 이광자 흡수계수 $\beta=2.54 \text{ cm/GW}$ 를 얻을 수 있었다. ns 펄스에서 측정된 결과는 상대적으로 큰 비선형 흡수를 보였는데 이는 여기 준위 흡수를 포함한 이광자 흡수 과정으로 설명할 수 있다. 이와 같은 가정을 규명하기 위해 pump-probe 실험으로 여기 준위 흡수 스펙트럼을 측정하고 여기준위

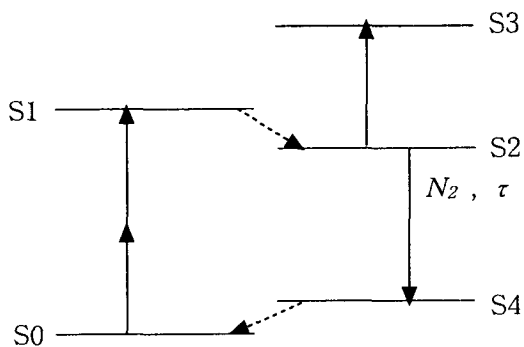


그림 1 이광자 흡수의 5 준위 모형

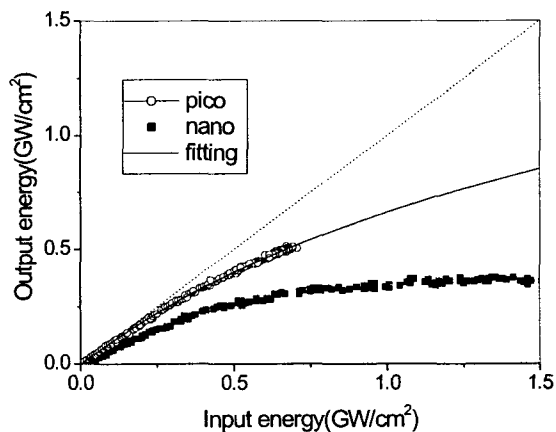


그림 2 Ps-와 ns-pulse에서의 비선형 흡수 현상

의 수명을 구하였다. 짧은 시간적 거동을 조사하기 위하여서 10Hz, 35 ps 펄스의 Nd:YAG 레이저로 펌핑한 β -BaB₂O₄ optical parametric generator/ amplifier(OPG/A)를 광원으로 하였다. 펌프광으로는 OPG/A의 펌프광인 355 nm 파장의 광을, 탐사광으로는 OPG/A에서 발생된 400~1000 nm까지의 광을 이용하였다. 펌프광과 탐사광의 시간 지연이 없는 위치에서 탐사광의 파장을 바꾸어가며 투과의 변화를 측정하여 여기 준위 흡수 스펙트럼을 구하였으며 그림 3과 같이 넓은 스펙트럼 폭을 가진다. 탐사광의 파장을 여기 준위 흡수 공명파장인 950nm에 고정시키고 펌프광의 세기를 변화 시키면서 탐사광의 투과를 관측하면 그림 4과 같이 광의 세기가 세어짐에 따라 여기준위 흡수의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이 때 여기 준위 흡수계수 $\alpha' \propto I_{pump}$ 가 되고 탐사광의 투과는

$$-\frac{\Delta T}{T_0} = 1 - \exp(bI_{pump}) \quad ; \quad b = \frac{\sigma_{ESA}\alpha_0\tau_{pump}}{\hbar\omega} L \quad (1)$$

가 되어 그림 4의 결과를 잘 만족시키며 여기서 σ_{ESA} 는 여기준위 흡수 단면적, α_0 는 펌프광의 선형 흡수계수, τ_{pump} 는 펌프광의 펄스 폭, ω 는 펌프광의 각 진동수, L 은 시료의 길이이다. Fitting의 결과로부터 식 (1)에 의해 근사적으로 여기준위 흡수계수 $\sigma_{ESA}=5.67 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 를 얻었으며 이를 이광자 흡수과정에 적용하면 ns 펄스의 경우 수 10 MW/cm² 이상이면 여기준위 흡수가 나타나게 되는 값이다. 다음은 펌프광과 탐사광의 공간적 경로를 변화시키면서 탐사광의 투과를 측정하여 여기준위 수명을 구하였다. 여기준위 수명은 0.5 ns로 측정되었으며 ns 펄스를 입사시켰을 경우 여기준위 흡수가 일어날 만한 충분한 조건이 된다. 이상의 결과로부터 시료의 비선형 흡수과정은 레이저 펄스의 폭이 여기준위 수명에 비해 짧은 경우 순수한 이광자 흡수과정으로 나타났으며, 펄스 폭이 긴 경우 여기준위 흡수에 의해 이광자 흡수가 더욱 상승되는 과정임을 알 수 있었다.

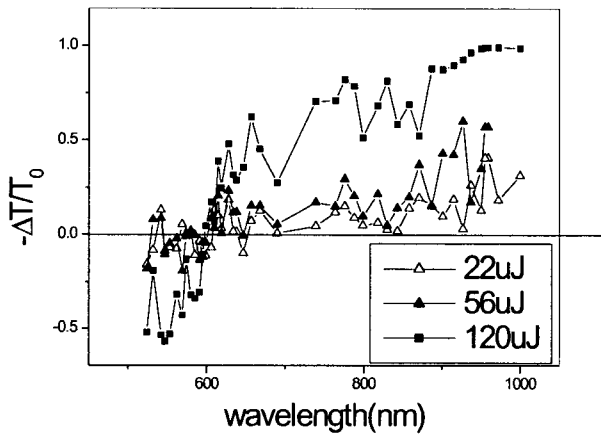


그림 3 펌프광의 세기에 대한 여기준위 흡수 스펙트럼

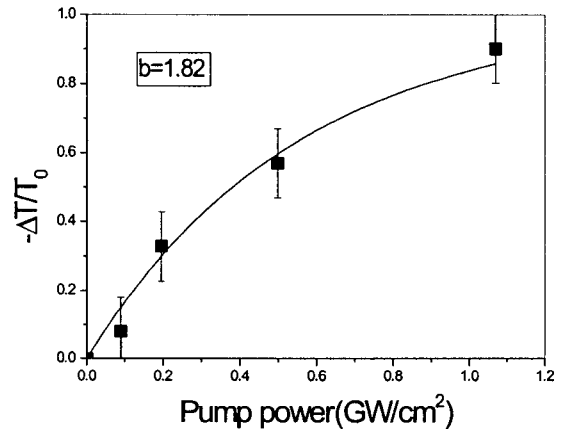


그림 4 950 nm에서 펌프광에 세기에 대한 여기준위 흡수의 변화

[1] O.-K. Kim, K.-S. Lee, H. Y. Woo, K.-S. Kim, G. H. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, Chem. Mater. 12, 284 (2000)