

고체색소 레이저 개발 동향 및 응용



고 도 경
(한국원자력연구소 선임연구원)

1. 서 론

1960년에 개발된 레이저는 40년의 역사동안 실로 다양한 분야에 파급되어 현재는 분광학 연구 등 학술용 광원, 피부과, 안과, 암 진단 및 치료, 외과 수술 등의 의료용 광원, 레이저 가공, 마킹, 천공, 열처리, 용접, 조명, 디스플레이, 광기억소자, 광통신 등의 산업용, 레이저 디스크, CD, DVD등 오락용 등 가정과 산업전분야에 이용되지 않는 분야가 거의 없을 정도로 이미 우리의 일상생활 속에 깊이 들어와 사용되고 있다.

일반적으로 레이저는 일정한 파장의 빛만을 발생시키는데 이는 이득매질(gain medium)이 유도방출(stimulated emission)을 일으키는 전자준위(electronic level)가 일정한 에너지로 결정되어 있기 때문이며 이 전자준위에서 방출된 단일파장의 빛이 반사거울로 이루어진 공진기 내부에서 증폭을 일으키게 된다. 그러나 색소레이저의 개발은 기존의 레이저가 단일파장만을 얻을 수 있었던 단점을 극복하여 분광학연구를 비롯한 과학기술의 많은 분야의 발전에 많은 기여를 하였다. 색소(dye)는 거대유기분자로서 여러 원자들의 전자준위가 중첩되어 있어 넓은 띠를 이루며, 이 띠들간에 레이저 발진이 이루어지게 되어 단일파장이 아닌 넓은 영역의 빛을 얻을 수 있다. 이때 공진기에 회절격자나 프리즘과 같은 파장선택소자를 설치하면 조건에 따라 특정파장의 빛만을 발생시킬 수 있으며

이 파장선택소자를 조절하면 연속적으로 파장을 변화시킬 수 있다. 이렇게 연속적인 파장조정이 가능한 레이저를 파장가변 레이저라고 부르며 대표적인 파장가변 레이저가 색소(dye) 레이저이다. 이러한 색소 레이저로 대표되는 파장가변 레이저는 파장가변영역이 근자외선영역에서 근적외선 영역까지 매우 광범위하여 원자분광학연구 분야뿐만 아니라, 원격 대기오염 및 환경감시용으로 사용되는 LIDAR 시스템, 암치료 등의 의료용 레이저 치료기 등에도 사용되는데, 이때 레이저 시스템은 소형화 될수록 레이저의 이동 및 휴대가 편리하여 용이하다.

일반적으로 하나의 색소에서 얻을 수 있는 파장가변영역은 약 수십 nm정도이다. 따라서 이 영역을 벗어난 다른 영역의 파장을 필요로 할 경우에는 그에 적당한 색소로 교환하여 사용하게 된다. 현재까지 사용되고 있는 색소 레이저에서는 알콜과 같은 용매에 색소를 녹이고 색소 순환기를 이용하여 색소용액을 색소 셀에 흐르게 하여 사용하고 있다. 이와 같은 색소용액 순환방식에서 색소를 교환할 경우에 색소용기, 필터, 순환펌프, 튜브 및 색소 셀 등을 세척하여 사용하여야 하므로 많은 불편을 가지게 되고, 액체의 순환으로 발생할 수 있는 진동 및 유체의 불균일한 흐름은 안정적인 레이저 발진의 장애요소가 될 수 있다. 또한 레이저 시스템을 구성할 때 광학부품 이외의 색소용액 순환기 시스템이 부착되어야 하므로 시스템의 소형화에 한계를 가지고 있다.

이러한 단점을 극복하고자 전세계적으로 색소를 대체할 수 있는 파장가변 고체레이저 매질 등을 개발하여 왔다. 그 결과 Ti:sapphire, Cr:LiSAF, Alexandrite등 새로운 고체 레이저 결정들이 개발되었다. 이러한 고체 레이저 매질은 고체의 특성상 견고하고 수명이 반영구적이며 레이저 시스템의 소형화 경량화를 가능하게 해준다. 또한 최근에 고출력화가 가능해지고 발진 파장영역도 확장되어 가고 있는 다이오드 레이저를 펌핑광원으로 사용함으로써 전고체화 레이저 시스템 제작이 가능하게 되었다.

그러나 현재 개발된 고체레이저 결정은 대부분 발진영역이 적외선 영역으로 가시광선 영역의 파장가변 광원으로는 직접 사용이 불가능하며, 가시광선이나 근자외선영역의 광원을 필요로 할 경우에는 별도의 제2조화파 발생장치나 광파라메트릭 발진기를 이용하여 파장을 변환시켜야 한다. 또한 이러한 고체레이저 결정을 제조하기 위해서는 고가의 결정성장장비가 필요하거나 결정을 구입할 경우에도 많은 비용이 들게 된다. 이러한 단점을 극복하고자 최근에 미국, 영국, 독일, 및 중국 등에서는 가시광 영역의 고체레이저 결정을 개발하는 대신, 저렴한 비용으로 제작이 가능하고 색소가 가지고 있는 넓은 파장가변영역(근자외선부터 적외선영역까지)을 그대로 유지한 고체 색소를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

2. 고체색소 제작 기술 및 동향

최초의 고체색소 레이저 연구는 30여년전으로 거슬러 올라가 1967년 B. H. Soffer와 B. B. McFarland에 의해 시도되었다. 그들은 Polymethylmethacrylate(PMMA)에 rhodamine 6G 색소를 첨가한 고체 색소를 이용하였으며 액체 상태의 색소 레이저에서와 유사하게 유도증폭된 광을 얻었다고 보고하였다.[1] 이듬해인 1968년에 O. G. Peterson과 B. B. Snavely는 PMMA에 Rhodamine 색소를 첨가하여 레이저 봉(laser rod)형식으로 만들고 플래시 램프로 펌핑하여 레이저 발진시켰다. 이들은 액체 상태에서의 레이저 동작특성에 비하여 고체 상태의 레이저 이득매질을 이용할 경우에 색소 분자의 삼중향 상태(triplet state)에서의 자극 방출(stimulated emission)의 소광현상(quenching)이 줄어들었음을 보고하였다.[2] 이러한 중합체를 이용한 고체색소 제작은 현재까지도 많이 사용되고 있으나 유기 고분자 플라스틱은 레이저 손상 저항 (laser damage resistance), 색소의 광표백 저항(photo bleaching resistance), 레이저 변환 효율(conversion efficiency)이 낮다는 단점들이 있었다. 그러나 최근에는 무기물 유리 재질이나 크리스탈 결정 등에 비교될 정도의 높은 레이저 손상 저항을 갖는 고분자 물질들이 발견되어 고체 상태 색소 레이저에 적용되고 있다.

유기물질(organic material) 대신 무기물질을 이용하는 경

우에는 앞에서 설명한 유기물질을 사용하였을 경우에 발생되는 여러 가지 단점들을 극복할 수 있다. 즉 대표적인 무기물질인 유리의 경우 레이저 결정에 맞먹을 정도의 높은 경도와 균일성, 광학적 투명도 등을 가지고 있다. 그러나 일반적인 유리 제조 방법을 이용해서는 고체색소 제조가 거의 불가능하다. 왜냐하면 유리를 제작할 경우 규소 등을 고열로 용융시키게 되는데 이렇게 높은 온도에서는 색소 분자가 파괴되어 버리므로 레이저 매질로 사용할 수가 없게 되기 때문이다. 그러므로 고체색소 제조에서는 일반적인 용융법 대신에 낮은 온도에서 고체화 시킬 수 있는 sol-gel 법을 이용하게 된다. Sol-gel법은 무기물질에 하나의 무기물질, 또는 여러 종류의 무기물질을 혼합하거나, 유기물질과 합성하여 고체 색소를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 여기에서는 polymer를 이용한 고체색소 제조기술과 sol-gel 법에 의한 제조기술에 대하여 각각 간단히 설명하기로 한다.

2.1 Polymer를 이용한 고체색소 제조기술

대부분의 합성 중합체들(synthetic polymers)은 자유 라디칼을 형성하는 화합물들이 합성(addition)되는 과정을 통하여 이루어진다. 여기서 자유 라디칼이란 용어는 다른 전자와 한쌍을 이루고 있지 않은 전자를 적여도 한 개 이상 가지고 있는 원자나 분자단위를 말한다. 이러한 반응과정을 자유 라디칼 중합 반응(free radical polymerization process)이라고 한다. 이 중합과정을 통하여 액체상태가 고체상태로 전환된다. 자유 라디칼 중합반응(free radical polymerization)에 의해서 고체로 형성되는 것에는 polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinylacetate)와 polyethylene등이 있다. 그럼 1은 methylmethacrylate(MMA)의 화학 구조식이다.

폴리머가 만들어지는 중합반응과정은 개시제(initiator)라고 하는 물질로부터 시작된다. 자유 라디칼 중합반응에 사용되는 개시제는 여러 종류가 있지만 그 중에서 Azo 화합물계열인 AIBN(2-2'-Azo-bis-isobutyronitrile)과 유기물인 peroxide(혹은 hydroperoxyde)를 포함하는 계열인 Benzoyl Peroxide(Bz_2O_2)가 일반적으로 사용되고 있다. 각각 개시제

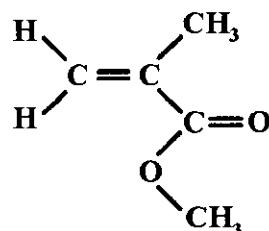


그림 1. MMA(methyl methacrylate)의 화학 구조식.

들의 화학 구조식은 그림 2와 그림 3과 같다. AIBN은 그림 4와 같이 온도 40도 이상의 열을 가해주면 isobutyronitrile 부분에 있는 탄소의 공유결합이 끊어지면서 질소를 발생시키게 되는데, 이 때 그림과 같이 AIBN은 두 조각의 라디칼로 변화한다. 이러한 AIBN의 라디칼들이 액체상태의 MMA 모노머들과 만나면 중합반응이 시작된다. Benzoyl Peroxide 역시 그림 5와 같이 열을 가해주면 분자 구조식의 중앙에 있는 산소의 공유결합이 끊어지면서 전자를 내어주는 라디칼이 되고 이는 다시 벤젠고리 구조와 연결된 탄소의 이중결합에서 전자 하나를 떼어낸 것과 공유결합을 이룬다.

이 때 두 개의 분자 CO_2 를 생성시키면서 벤젠 고리구조인 두 개의 자유 라디칼로 변화한다. 이와 같이 개시제(initiator)가 분리(dissociation)되는 단계를 자유 라디칼 개시(free radical initiation) 혹은 연쇄 개시(chain initiation)단계라고 한다. 이러한 개시제로 인하여 발생된 라디칼들과 중합반응을 일으키는 모노머들의 종류는 앞서 언급한 Styrene, Ethylene, Vinyl Chloride, Methyl Methacrylate, Vinyl Esters 등이 있다. 이들은 비포화상태의 유기 화합물들(unsaturated organic compounds)로서 주변의 적당한 모노머들과 반응하며 새로운 라디칼로 변화된다. 이처럼 중합반응의 연결 고리들을 계속 이어가는 과정을 자유 라디칼 전파(free radical propagation) 혹은 연쇄 전파(chain propagation)단계라고 한다. 그림 6을 보면 개시제가 두 개의 라디칼 $2\text{R}'$ 으로 변화하고, 이것중 하나의 라디칼 R' 이 임의의 $\text{N}-\text{MMA}$ 모노머 그룹과 만나서 새로운 자유 라디칼 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \dots, \text{R}_{n-1}, \text{R}_n$ 들을 형성하는 전파과정이 화학적 구조식으로 표현되어있다. MMA 분자내의 공유결합을 이루고 있는 CH_2 의 탄소원자(α -carbon atoms)의 전자는 라디칼의 전자와 새로운 공유결합을 이루게 된다. 이때 CH_2 와 결합을 이루고 있던 다른 탄소원자에서 전자하나 내어주고 공유결합이 끊

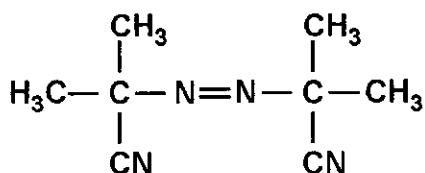


그림 2. AIBN(2-2'-Azo-bis-isobutyronitrile)의 화학 구조식.

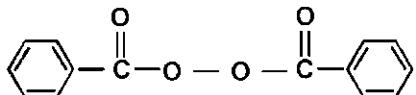


그림 3. Benzoyl Peroxide의 화학 구조식.

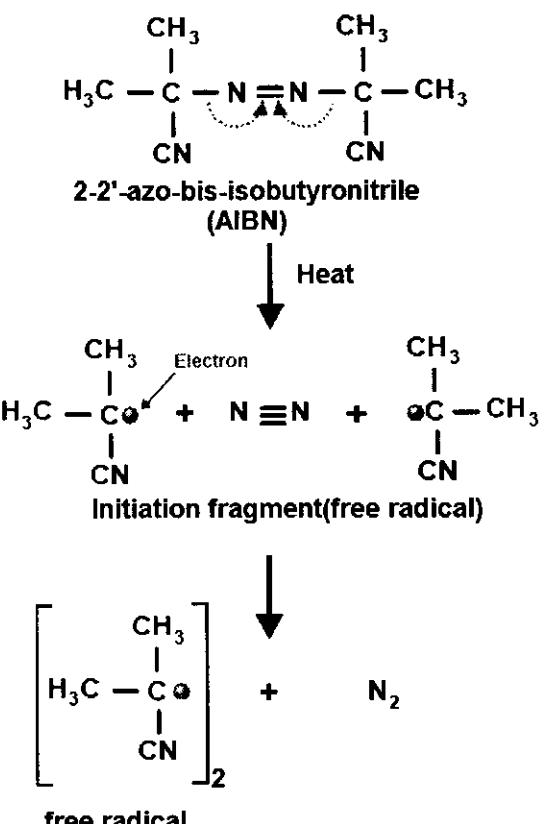


그림 4. AIBN의 자유 라디칼 형성 과정.

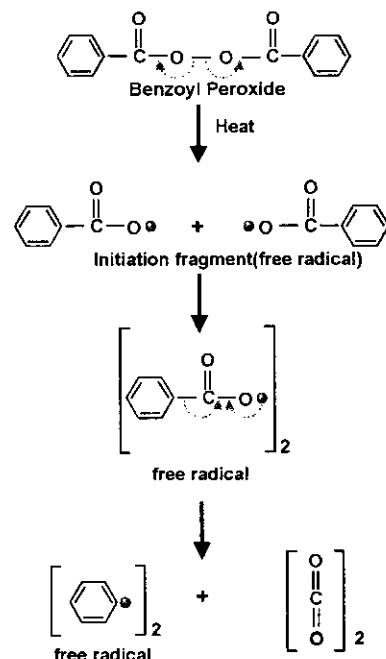
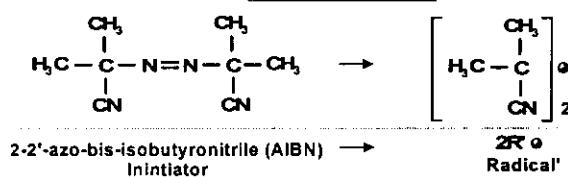


그림 5. Benzoyl Peroxide의 자유 라디칼 형성 과정.

N-Radical group

Initiation



Propagation

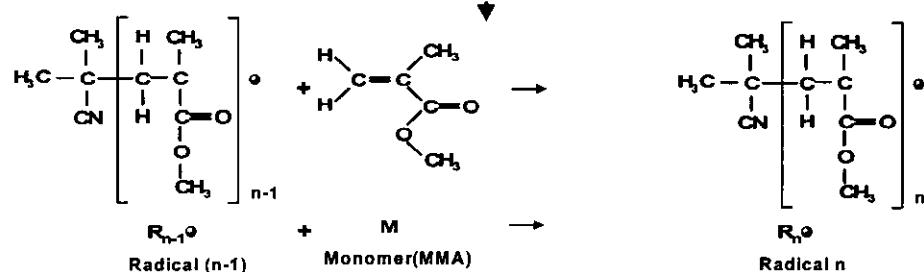
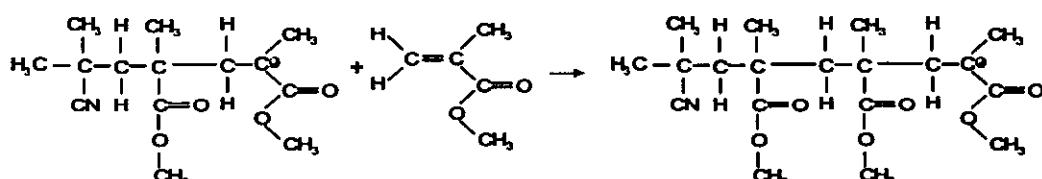
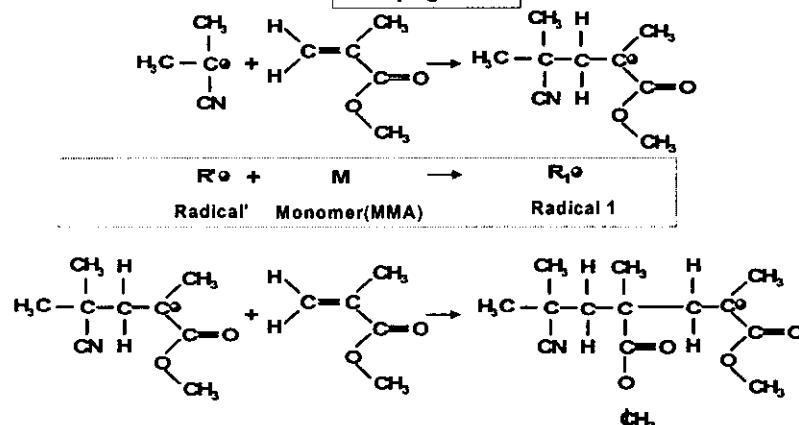


그림 6. MMA 중합과정에서 N-group의 라디칼 전파단계.

여기면서 전자를 띠는 새로운 라디칼이 된다. 이러한 반응 과정이 연속적으로 n 개의 MMA 분자에서 이루어지면 성장된 라디칼 사슬(growing radical chain) R_n 이 된다. 이러한 두 개의 라디칼 사슬이 결합하여 중합반응을 종결하는 단계를 연쇄반응의 종결(termination of chain reaction)이라고 한다. 그림 7은 MMA 모노머가 중합반응을 마치고 폴리머 P_{n+m} 이 되는 과정을 보여준다.

자유 라디칼 중합반응(Free-Radical Polymerization)의 대부분은 액상의 체적상태에서 폴리머로 변화한다. 이런 경우에 중합반응의 초기단계에서 모노머는 그 자체로서 용매(solvent)의 역할을 하게 되는데 이때 많이 사용되는 제조방법은 폴리머 캐스팅(Polymer casting) 방법을 사용하는 것이다. 액체 상태의 모노머를 캐스터에 담고 중합조건에 따라서 중합되면 고체 상태의 폴리머가 형성된다. 그러나, 만일 중합반응이 매우 심하게 발열반응(exothermic reaction)이 되면, 반응이 매우 격렬하여지거나 모노머 사이에서 기포(bubbles)들이 발생할 수도 있으며, 모노머 내에서 국부적으로 과열반응이 진행되면 깊게 변색되는 경우도 있다. 이러한 발열반응 열을 약화시키기고 안정적인 반응을 유지시키기 위하여 MMA 모노머가 담긴 캐스터를 물 속에 담그고 물의 온도를 조절하는 중탕방식의 제조기술이 일반적으로 사용된다. MMA 모노머는 소량의 AIBN과 반응시키는데, 회색 조건은 모노머 대 개시제의 비율이 약 200 : 1 (weight ratio)정도이다. 혼합물에 열을 가해서 중합반응시킬 때 약 40°C 정도에서 약 1일 정도 유지시키면 유리와 같이 투명

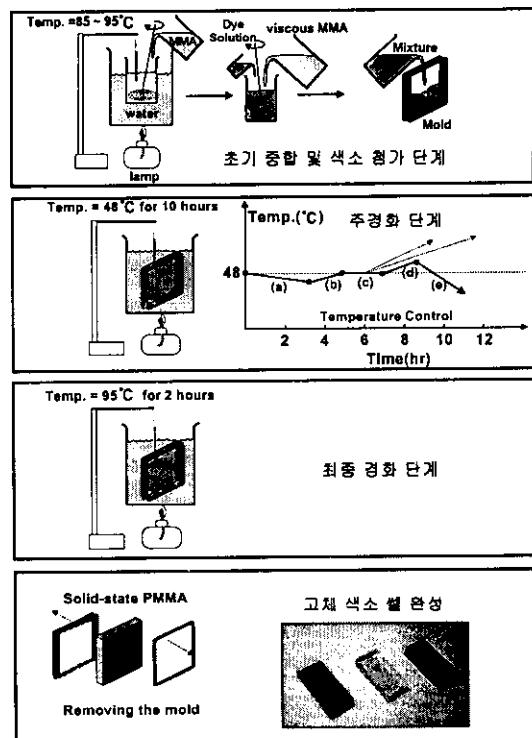


그림 8. 고체상태색소셀 제작과정.

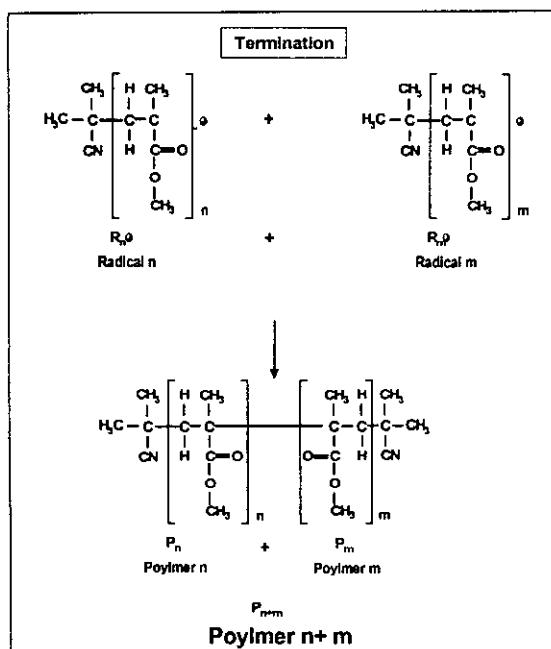


그림 7. MMA 중합과정의 종결로서 폴리머가 형성되는 단계.

성있는 프라스틱이 제작된다. 중합반응에 사용되는 캐스터용 형틀(mold)은 유리재질을 사용하는데, 폴리머 프라스틱을 판재형태로 성형하고자 할 때에는 유리판을 사용한다. 두 장의 유리사이에 고무재질의 개스켓(rubber gasket)로 분리시켜 중간에 모노머 액체를 주입할 수 있는 형틀이 적당하다.

개시제와 반응온도 조건과는 서로 상관관계가 있다. 개시제의 양을 증가시키면 반응이 빠르게 일어나 반응열이 많아지게 되므로 증가되는 반응열을 제거해주기 위하여 온도를 낮게 유지하여주는 것이 좋다. 반면에 개시제를 적게 넣으면 반응 속도가 느리기 때문에 온도를 높여주어야 된다. 또한, 성형하는 형틀의 두께에 의해서도 개시제와 반응온도 유지조건이 다소 조절된다. 즉, 모노머들 사이에서 극도의 발열반응을 통하여 발생되는 열기를 제거하고 라디칼들의 반응을 촉진시킬 수 있는 적당한 온도를 유지시켜주는 것이 투명하고 기포없는 프라스틱을 만드는 관건이다. 성형된 고체 상태의 폴리머 프라스틱이 형틀로부터 잘 이탈되도록 하기 위하여 이형제로서 Stearic Acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{16}\text{COOH}$)를 소량 첨가한다. 이 과정을 통하여 제작된 고체상태의 PMMA의 굴절율은 1.49로서 액체상태의 MMA의 굴절율보다 좀 더 높아진다.

레이저 색소가 첨가된 고체상태 폴리머 호스트인 PMMA의 제작과정은 그림 8과 같이 초기중합단계를 가진다. 이는 완전

한 액체를 어느 정도 점도가 있는 액체태로 전환시키는 단계로서 MMA 모노머에서 폴리머 단계로의 첫중합 단계가 된다. 본격적인 중합단계인 주경화단계로 진행하기전에 초기중합에 의해 올리고머(Oligomer)로 변화된 MMA에 개시제(AIBN), 이형제 및 색소를 첨가하게 된다. 이 때 색소는 MMA의 올리고머에 잘 녹여지지 않으므로 색소 분말이 잘 녹여지는 알콜에 녹여 색소원액을 준비한다. 알콜과 모노머의 배합비율에 따라서 색소 레이저의 효율에 영향을 준다. 색소가 첨가된 MMA 올리고머 혼합액을 형틀에 주입한 후 항온유지장치가 있는 수조에 담그고 수온이 약 45~50°C사이가 되도록 유지하여 약 10시간이 지나면 거의 고체상태로 전환된다. 최종경화단계는 고체색소셸의 경도를 높이는 단계로서 PMMA를 95°C에서 2시간동안 유지하여줌으로서 완전히 고체상태로 전환된다. 마지막으로 형틀을 제거하면 고체상태색소(solid-state dye) 셀이 완성된다. 그리고 필요할 경우 색소셸 표면을 polish한다.

2.2 Sol-gel glass를 이용한 고체색소 제조 기술

고체색소를 제작하는 둘째 방법으로서 무기물질(inorganic material)을 host material로 사용하는 경우이다. 무기물질로서 투명성을 지니면서 단단한 경도를 유지하는 대표적인 물질은 유리(glass)인데 유리의 주재료는 규소(SiO_2)이다. 이처럼 유리와 같은 광학적 특성이 좋은 물질을 이용하여 레이저 이득매질로서 사용하면 레이저 발진시에 우수한 출력광 특성을 지니게 된다.

줄겔 방법은 무기물질에 하나 혹은 여려 가지 다른 물질들을 혼합하여 제작할 수 있으며 유기물질인 폴리머와도 합성하여 제작할 수 있다. 무기물질이 줄겔이 되는 메카니즘은 가수분해(hydrolysis)와 다중축합반응(polycondensation reaction)으로 설명될 수 있다. 이 때 precursor로 사용되는 물질로는 Tetramethoxysilane [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$: TMOS]과 Tetraethoxysilane [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: TEOS]등과 같은 tetraalkoxysilane계열의 분자들이다. TMOS와 TEOS는 분자구조식으로 보면 silicon 원자주위에 각각 메틸기와 에틸기가 결합되어있는 구조이다. 그림 9와 같이 TMOS에 물을 첨가하여 가수분해(Hydrolysis) 반응을 일으키면 $4(\text{CH}_3\text{OH})$ 를 생성한다.

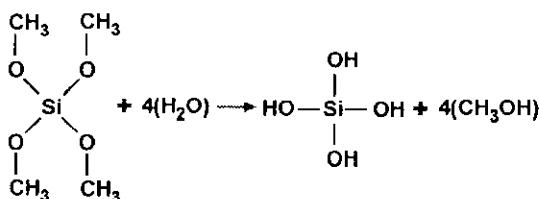


그림 9. TMOS와 물과의 가수분해반응.

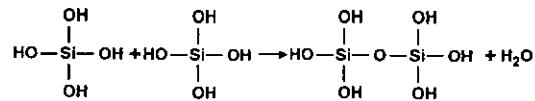


그림 10. $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 축합반응.

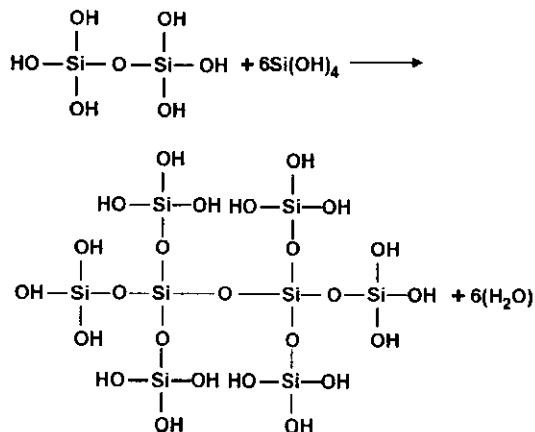


그림 11. $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 다중축합반응.

표 1. ORMOSIL 종류.

ORMOSIL gel host	Molar ratio	Dopant dye	Conc. (M)
TMOS	1	C153	2.0×10^{-3}
MMA	1		
TMSPM	1		
0.04N HCl	3.5		
TMOS	1	R6G	5.0×10^{-4}
EG	1		
GPTMS	1		
0.04N HCl	4.5		
TMOS	3	R6G	5.0×10^{-4}
MMA	1.5		
EG	3		
TMSPM	1.5		
GPTMS	3		
0.04N HCl	16		

TMOS = tetramethoxysilane, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$,

MMA = methyl methacrylate, $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_3$,

EG = ethylene glycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

TMSPM = 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate,
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$,

GPTMS = 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane,
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CHOCH}_2$

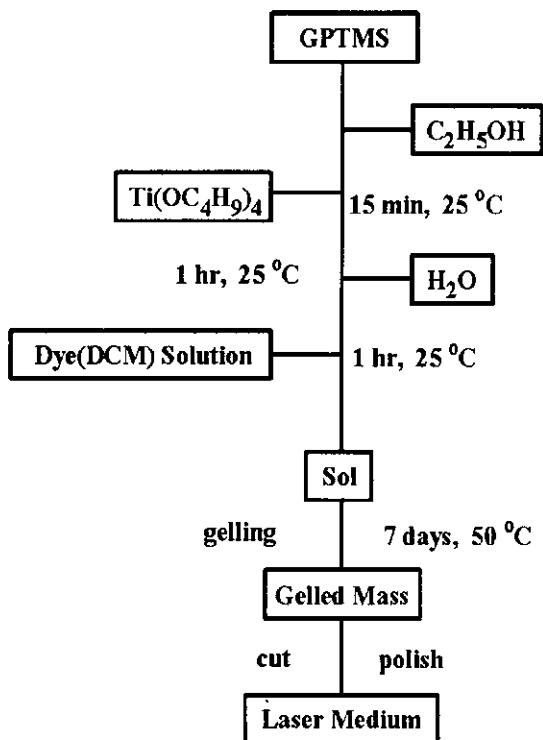


그림 12. DCM 색소가 첨가된 ORMOSIL 고체색소 제작방법.

이때 두 개의 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 분자의 축합반응(Condensation)은 그림 10과 같으며 하나의 물 분자를 발생한다. 이와 같은 축합반응이 다중으로 이루어지게 되면 그림 11과 같이 네트워크 구조를 형성하게 된다. 이런 다중축합 반응(polycondensation reaction)의 정도에 따라서 선형구조, chain구조, entangled구조, cluster구조, colloidal구조 등으로 달라진다. 결국 이러한 변화 과정에서 precursor의 농도, pH 농도, 물의 양, 촉매제로 사용되는 산·염기(acid · base catalyst)의 종류와 양, 그리고 분위기 온도 및 압력에 따라서 줄겔 유리의 특성이 결정된다.

줄겔의 제작과정에는 건조(drying)와 소성(sintering)과정이 있으며 레이저 색소는 host material이 겔(gel)상태가 되기 전에 첨가하여 혼합한다. 줄겔이 되는 분위기 온도는 대개 섭씨 60도 정도에서 유지되며 조건에 따라서 다소 변화가 있다. 이렇게 고체화된 비정질 물질을 xerogel이라고 부르며 수 nanometer크기의 많은 구멍(pore)을 가지고 있고 표면적은 약 100-200 m²/g 이다. Xerogel은 그 자체로 좋은 광학적 투과도를 가지고는 있으나 아주 우수하지는 않다. 그러므로 이를 레이저용 고체색소로 이용하기 위해서는 경화(densification) 과정인 열처리 과정을 거치게 된다. Xerogel의 표면은 주로 silanol 그룹(Si-OH)과 수소결합된 물로 구성되어 있으

므로 화학적, 열적 처리를 하여 수소결합된 물을 제거하고 물의 흡착을 방지하며 더 이상의 수축이 일어나지 않도록 한다.

또한, OR莫斯يل(ORganically MODified SILicate) 겔은 organic-inorganic silica glass로 상온에서 sol-gel 법에 의해서 제조할 수 있다. 표 1은 몇가지 ormosil을 이용한 고체색소의 예를 보여준다. 그림 12는 DCM색소를 첨가한 ORMOSIL의 제작법을 도식화 한 것이다.

3. 고체색소 레이저 연구동향

최초의 고체색소 레이저 제작은 앞에서도 기술한 바와 같이 1967년으로 거슬러 올라간다. E. J. A. Pope등은 silica gel-PMMA 합물을 제작과 투명성 및 굴절율에 대한 연구 결과를 위해서 보고되었다.[3] 그 이후에도 몇몇 연구진에 의해서 연구가 진행되어 왔다. 1990년 Edward T. Knobbe는 Solgel 방법으로 Rhodamine과 Coumarin 색소를 첨가된 ORMOSIL(organically modified silicate)을 제작하여 광 이득(optical gain), 레이저 발진(laser oscillation)과 광안정성(photostability)을 측정하였는데, 일반적인 고분자 매질을 사용한 것에 비해서 광안정성이 좋은 것으로 보고하였다.[4]

고체색소가 가지고 있는 가장 큰 단점은 액체 상태의 경우와는 달리 색소의 순환이 되지 않기 때문에 펌프광에 지속적으로 노출될 경우 색소분자가 파괴되어 레이저의 출력이 저하된다는 점이다. 이러한 단점을 극복하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 현재는 PMMA에 첨가물을 넣은 MPMMA(modified PMMA), sol-gel glass의 비어있는 부분을 유기물로 채워 넣은 polycom glass 등의 새로운 고체색소 매질이 개발되고 있다. 이렇게 함으로써 레이저 수명과 함께 레이저 손상 문턱 에너지(laser damage threshold energy)를 증가시킬 수 있다는 연구 결과들이 보고되었다.[5-8] 한편, 폴리며 고분자 중합체를 광섬유 증폭기로 사용하는 경우[9-11]도 보고되었다.

미국의 Eastman Kodak의 F. J. Duarte 그룹은 1994년부터 고체 상태 색소 레이저에 관한 연구를 시작하여 최근에 이르기까지 다중 프리즘을 이용한 공진기에 적용하여 선폭이 좁은 소형의 공진기를 개발하였고 펄스 폭이 긴 경우에 대하여도 색소 레이저 발진에도 성공하였다.[12-16]

영국의 Manchester대학의 T. A. King그룹은 PMMA와 Solgel에 대한 연구를 시행하고 특히 제작방법에 관한 연구, 고체 상태 색소의 성분에 따른 특성과 펌프 레이저에 의한 고체 색소의 변환효율을 증가시키는 연구 및 산소에 의한 고체 색소 수명의 영향에 대한 연구를 수행하고 있다.[17-20]

뉴질랜드의 Otago대학의 I. T. McKinnie그룹은 PMMA의 제작에서 2-hydroxyethyl methacrylate와 methyl methacrylate의 배합비율에 따라서 레이저의 수명과 효율 등이 변화함을 보고한 바 있다.[21,22]

일본의 Akihiro Tagaya 그룹은 광섬유 증폭기에 색소를 첨가하여 고출력, 고효율의 증폭효과를 보고하였으며[9-11] 홍콩의 D. Lo 그룹은 Coumarin 색소를 첨가한 sol-gel 매질에서 단일 종모드의 레이저 발진에 성공하였으며, 분포궤환 레이저를 제작하여 그 특성을 조사하였으며[23-25] 국내에서도 본 연구진에 의하여 고체색소 제작 및 단일모드 발진에 성공하였고, 분포궤환 공진기 및 결합공진기에서의 레이저발진 및 광특성에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.[26] 또한 Watanabe 등은 고체색소를 광대역 파장가변 위상공액파 발생장치로 이용한 연구 결과 등을 발표한 바가 있다.[27]

4. 결론 및 토의

현재 선진국에서는 고체색소레이저의 상용화 연구가 진행되고 있는데 여기에는 다음과 같은 상용화가 타당한 요인들이 있다. 첫째로는 고체색소레이저는 저렴한 비용으로 바로 가시광선의 레이저광을 얻을 수 있다는 점이다. 다른 레이저 이득 매질의 경우 레이저 발진에 적합할 정도의 광학적인 표면 품질을 얻기 위해서는 고비용이 소요되며 또한 일차적으로 적외선의 레이저 광을 얻은 후에 비선형 광학적인 방법을 이용하여 가시광을 얻게 되지만 고체색소의 경우에 발진선풋 1 GHz 이내의 좁은선풋의 레이저 광을 어렵지 않게 얻을 수 있다. 두 번째로는 비록 고체색소셀이 중합체로 구성되어 사용함에 따라 성능이 저하되는 단점이 있지만, 그 품질저하가 점진적으로 일어나므로 레이저 발진 위치를 연속적으로 바꾸어 줌으로써 하나의 이득매질에서 다른영역을 계속해서 사용할 수 있으므로 이러한 단점을 극복할 수 있다는 점이다. 세 번째로 이러한 레이저 매질을 광학적 단계로의 전이가 가능하게 해줄 수 있는 만큼 색소레이저 공진기, 증폭기 및 시스템 등에 대한 충분한 지식을 이미 확보하고 있으므로 고체색소레이저의 실용화가 가능하다는 점이다.

또한 고체색소는 광메모리 소자 등의 응용분야를 가지고 있으므로 국내에서도 고체색소를 이용한 연구에 관심을 가져볼 만하다고 생각되며 앞으로 레이저 수명 향상연구가 성공적으로 진행될 경우 의료용, 환경감시용, 학술용 등의 광원으로 이용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] B. H. Soffer and B. B. McFarland, "Continuously tunable narrow-band organic dye lasers", *Appl. Phys. Lett.* 10, 266 (1967).
- [2] O. G. Peterson and B. B. Snavely, "Stimulated emission from flashlamp-excited organic dyes in polymethyl methacrylate", *Appl. Phys. Lett.* 12,

238 (1968).

- [3] E. J. A. Pope, M. Asami, and J. D. Mackenzie, "Transparent silica gel-PMMA composites", *J. Mater. Res.* 4, 1018-1026(1989).
- [4] Edward T. Knobbe, Bruce Dunn, Peter D. Fuqua, and Fumito Nishida, "Laser behavior and photostability characteristics of organic dye doped silicate gel materials", *Appl. Opt.* 29, 2729-2733 (1990).
- [5] K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitalio, and A. M. Prokhorov, "Dyes in modified polymers: problems of photostability and conversion efficiency at high intensities", *J. Opt. Soc. Am. B9*, 143-151 (1992).
- [6] D. Lo, J. E. Parris, J. L. Lawless, "Laser and fluorescence properties of dye-doped sol-gel silica from 400nm to 800nm", *Appl. Phys. B56*, 385-390 (1993).
- [7] M. L. Ferrer, A. U. Acuna, F. Amat-Guerri, A. Costela, J. M. Figuera, F. Florido, and R. Sastre, "Proton-transfer lasers from solid polymeric chains with covalently bound 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole groups", *Appl. Opt.* 33, 2266-2272 (1994).
- [8] A. Maslyukov, S. Sokolov, M. Kaivola, K. Nyholm, and S. Popov, "Solid-state dye laser with modified poly(methyl methacrylate)-doped active elements", *Appl. Opt.* 34, 1516-1518 (1995).
- [9] A. Tagaya, Y. Koike, T. Kinoshita, E. Nihei, T. Yamamoto, and K. Sasaki, "Polymer optical fiber amplifier", *Appl. Phys. Lett.* 63, 883-884 (1993).
- [10] Akihiro Tagaya, Yasuhiro Koike, Eisuke Nihei, Shigehiro Teramoto, Kazuhito Fujii, Tsuyoshi Yamamoto, and Keisuke Sasaki, "Basic performance of an organic dye-doped polymer optical fiber amplifier", *Appl. Opt.* 34, 988-992 (1995).
- [11] Akihito Tagaya, Shigehiro Teramoto, Eisuke Nihei, Keisuke Sasaki, and Yasuhiro Koike, "High-power and high-gain organic dye-doped polymer optical fiber amplifiers: novel techniques for preparation and spectral investigation", *Appl. Opt.* 36, 572-578 (1997).

- [12] F. J. Duarte, "Solid-state multiple-prism grating dye laser oscillators", *Appl. Opt.* 33, 3857-3860(1994).
- [13] F. J. Duarte, "Solid-state dispersive dye laser oscillator: very compact cavity", *Opt. Commun.* 117, 480-484 (1995).
- [14] F. J. Duarte, A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre, J. J. Ehrlich, T. S. Taylor, "Dispersive solid-state dye laser oscillators", *Opt. Quantum Electron.* 29, 461-472 (1997).
- [15] F. J. Duarte, "Multiple-prism near-grazing-incidence grating solid-state dye laser oscillator", *Opt. Laser Technol.* 29, 513-516 (1997).
- [16] F. J. Duarte, T. S. Taylor, A. Costela, I. Garcia-Moreno, and R. Sastre, "Long-pulse narrow-linewidth dispersive solid-state dye laser oscillator", *Appl. Opt.* 37, 3987-3989 (1998).
- [17] Mark D. Rahn and Terence A. King, "Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media", *Appl. Opt.* 34, 8260-8271 (1995).
- [18] Mark D. Rahn, Terence A. King, Anthony A. Gorman, and Ian Hamblett, "Photostability enhancement of Pyrromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers", *Appl. Opt.* 36, 5862-5871 (1997).
- [19] Mark D. Rahn and Terence A. King, "High-performance solid-state dye laser based on perylene-orange-doped polycom glass", *J. Mod. Opt.* 45, 1259-1267(1998).
- [20] M. Ahmad, M. D. Rahn, and T. A. King, "Singlet oxygen and dye-triplet-state quenching in solid-state dye lasers consisting of Pyrromethene 567-doped poly(methyl methacrylate)", *Appl. Opt.* 38, 6337 (1999).
- [21] Shirin M. Giffin, Iain T. Mckinnie, William J. Wadsworth, Anthony D. Woolhouse, Gerald J. Smith, Tim G. Haskell, "Solid state dye lasers based on 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate co-polymers", *Opt. Commun.* 161, 163-170 (1999).
- [22] William J. Wadsworth, Shirin M. Giffin, Iain T. Mckinnie, John C. Sharpe, Anthony D. Woolhouse, Timothy G. Haskell, and Gerald J. Smith, "Thermal and optical properties of polymer hosts for solid-state dye lasers", *Appl. Opt.* 38, 2504-2509 (1999).
- [23] D. Lo, S. K. Lam, C. Ye, and K. S. Lam, "Narrow linewidth operation of solid state dye laser based on sol-gel silica", *Opt. Commun.* 156, 361-320 (1998).
- [24] S. K. Lam, X.-L. Zhu, and D. Lo, "Single longitudinal mode lasing of coumarin-doped sol-gel silica laser", *Appl. Phys. B* 68, 1151-1153(1999).
- [25] X.-L. Zhu, S. K. Lam, and D. Lo, "Distributed-feedback dye-doped solgel silica lasers", *Appl. Opt.* 39(18), 3104 (2000).
- [26] Gwon Lim, Do-Kyeong Ko, Hyun Su Kim, Byung Heon Cha, Jongmin Lee, "Single longitudinal mode operation of a solid-state dye laser oscillator", *J. Korean Phys. Soc.* 37, 783-787(2000)
- [27] H. Watanabe, T. Omatsu, T. Hirose, and M Tateda, "Tunable phase conjugation by intracavity degenerate four-wave mixing in an injection-seeded solid dye laser", *Opt. Lett.* 25(17), 1267 (2000).

저자 약력

성명 : 고도경

❖ 학력

1985년 서울대 물리학과 학사
 1987년 서울대 물리학과 석사
 1992년 서울대 물리학과 박사

❖ 경력

1997-1998년 영국 맨체스터대학 객원연구원
 2000-2001년 조선대 겸임교수
 1992-현재 한국원자력연구소 선임연구원