

## 포토펙시머와 희토류이온이 첨가된 유리에서의 이광자흡수를 이용한 광정보저장

이명규

연세대학교 신소재공학부  
☎ 120-749 서울시 서대문구 신천동 134

김은경

연세대학교 화학공학부  
☎ 120-749 서울시 서대문구 신천동 134

Minh-Tuan Trinh · 임기수<sup>†</sup>

충북대학교 물리학과  
☎ 361-763 청주시 개신동 산 48

(2005년 10월 13일 받음, 2006년 1월 8일 수정본 받음)

펄스초 레이저 펄스에 의한 포토폴리머의 투과율 변화와 Eu 이온과 Sm 이온이 첨가된 sodium borate 유리의 형광파장의 변화를 이용하여 3차원 광메모리 가능성을 연구하였다. 780 nm의 모드잠금 타이사파이어 레이저를 이용하여 이광자흡수에 의해 DuPont 포토폴리머에서는 투과율을 변화시켰으며 이로인해 0.6 μm 크기의 비트를 형성하였다. Sm 이온이 첨가된 재료에서는 이광자흡수로 인한 Sm 이온의 광환원을 이용하여 4 μm 크기의 형광 비트를 얻을 수 있었고 다층구조에서의 비트 형성을 시도하였다.

주제어 : Glass, Photopolymer, Rare earth ion, Multiphoton absorption, Optical memory.

### I 서 론

정보사회의 급격한 발전으로 인해 대용량 정보저장을 위한 노력이 꾸준히 진행되고 있다. 광재료를 이용한 광정보저장 역시 DVD와 같은 2차원 bit 정보저장과 LiNbO<sub>3</sub>를 이용한 부피형 홀로그래프 정보저장을 중심으로 연구되고 있다.<sup>[1,2]</sup> 홀로그래프저장방법은 ~Tb/cm<sup>3</sup>의 고밀도 저장 가능성이 있으나 정교한 시스템의 필요와 재료측면에서 휘발성문제 등 해결해야할 문제가 남아있다. 이와 달리 DVD와 같은 2차원 접근 방법은 비트의 크기가 회절한계에 이르러 이를 3차원으로 확대한 저장방법이 크게 관심을 끌고 있다. 최근에 시도되고 있는 투명 광재료에 대한 펄스초 레이저를 이용한 비트 형태의 광정보저장방법은 열적손상의 최소화과 다광자 흡수에 의한 spot 크기의 최소화로 인해 나노 가공<sup>[3]</sup> 및 고밀도 정보저장 방법<sup>[4]</sup>으로 광범위하게 연구되고 있으며, 현재 진행되고 있는 방법은 주로 굴절률변화와 형광변화를 이용하고 있다. 본 논문에서는 다광자흡수를 이용한 펄스초 레이저에 의한 포토폴리머에서의 굴절률변화에 따른 투과율 변화와 희토류 이온이 첨가된 유리재료에서의 형광변화를 이용한 3차원 비트정보저장 가능성을 연구하였다.

포토펙시머<sup>[5]</sup>는 일반적으로 세 개의 층(cover sheet, photopolymer layer, mylar sheet)으로 구성되어 있고, 화학처리 없이 노출만으로 자체현상(self-developing)이 이루어진다. 사용

한 포토폴리머는 두께가 100 μm인 DuPont사의 HRF 150-100 모델이며 550 nm 이하의 파장에서는 매우 약한 빛의 세기에도 고분자화되는 민감한 재료이므로 최근에는 이로인한 굴절률변화에 의한 홀로그래프저장용 재료로 사용되어왔다. 홀로그래프 저장을 위해서는 514 nm의 아르곤 레이저 파장이 주로 이용되었으나 본 연구에서는 bit 정보저장을 위해서는 매우 작은 spot 형성이 필요하므로 이광자 흡수를 이용하기 위해 780 nm의 파장의 여기광원을 사용하였다. 일반적으로 이광자 흡수계수는 매우 작기 때문에 강도가 매우 큰 레이저광이 필요하다. 이를 위해서는 연속출력보다는 펄스레이저가 용이하므로 82 MHz의 100 fs 펄스폭의 타이-사파이어 모드 잠금레이저를 사용하였다.

유리재료는 용융법으로 자체 제조한 Eu 혹은 Sm이 첨가된 sodium borate를 사용하였다. 이미 불화물 유리 재료에서 Sm<sup>3+</sup> 이온과 Eu<sup>3+</sup> 이온이 레이저에 의해 광산화되는 것을 각각 형광과<sup>[6]</sup> 흡수<sup>[7]</sup> 변화를 측정함으로써 확인한 최근의 연구발표가 있었고 Sm<sup>3+</sup> 경우는 정보저장 가능성까지 확인되었다. 그러나 불화물 유리는 산화물 유리에 비해 제조과정이 매우 복잡할 뿐 아니라 안정적이지 못한 단점이 있다. 본 연구를 위해 제조한 산화물 유리의 조성은 [95(0.85B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.15Na<sub>2</sub>O)-5Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] mol%와 [95(0.85B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.15Na<sub>2</sub>O)-0.1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] mol%이며, 산화분위기에서 백금 도가니에서 1300°C에서 30분간 용융하였고 냉각과 압축을 거친후 500°C에서 1시간 동안 annealing 하였다. 형광 이온의 광환원을 위해 780 nm 파장의 100 fs 펄스폭과 1 kHz의 펄스 반복율을 갖는 고출력 Ti: sapphire

<sup>†</sup> E-mail: kslim@chungbuk.ac.kr

모드잠금 레이저를 마이크로 대물렌즈를 사용하여 xyz 이동 대 위의 시료에 집속하여 사용하였다.

## II. 포토폴리머

빛에 노출된 영역은 단량체의 결집으로 인한 폴리머과정이 일어나므로 굴절율이 증가하게 된다. 780 nm에서는 빛이 흡수되지 않지만 이광자 흡수에 의한 360 nm에 해당하는 에너지가 흡수되면 유리기(free radical)가 형성되고 이들이 단량체에 에너지를 전달하여 이들의 이동으로 결국 고분자화된다. Spot 크기를 최소화하기 위해 펄스 레이저빔을 대물렌즈로 폴리머내부에 집속하였다. 그 후 고분자화된 영역에 헬륨네온 레이저빔을 동일한 렌즈에 의해 집속함으로써 펄스 레이저빔에 노출된 영역의 굴절율변화에 의한 산란과 이로 인한 투과도 변화를 측정하였다. 헬륨네온레이저 빔의 크기는 펄스 레이저빔과 거의 동일하므로 헬륨네온 레이저빔을 스캔하며 폴리머 투과 빔을 측정함으로써 굴절율변화 영역을 찾을 수 있었다. 실제로 펄스 레이저 빔, 헬륨네온 레이저 빔, 광검출기는 공간적으로 고정하고 빔은 셔터로 조절하였으며 시료를 미세 이동하며 투과 빔을 측정하였다. 투과도는 spot이 없는 영역을 기준으로 규격화하였다. 그림 1은 폴리머 면에 수평방향(x축)으로 동일 간격으로 형성된 spot의 투과도를 측정한 것과 폴리머 면에 수직방향(z축)으로 형성된 spot의 투과도를 측정한 것이다. 두 경우 모두 펄스 레이저의 출력은 25 mW 였고 노출시간은 200 ms 였다. 대물렌즈(N.A. 0.65)에 의해 폴리머면에 평행인 방향과 수직인 방향을 따라 형성된 spot의 크기 측정치는 반치 폭이 각각 3  $\mu\text{m}$ 와 10  $\mu\text{m}$  였다. 면에 수직방향의 spot 크기가 수평방향의 spot 크기보다 더 큰 것은 수직방향 경우 대물렌즈의 초점영역 부근의 펄스 레이저세기의 변화가 작아 넓은 영역에서 굴절율변화가 발생하기 때문이다. 그러나 수평방향

의 spot 크기는 레이저의 초점 크기와 비슷하다. 보다 작은 크기의 spot 형성을 위해 NA 값이 1.25인 대물렌즈를 사용하고 레이저 출력을 변화하면서 spot을 형성한 결과 그림 2와 같이 출력에 따라 변하는 spot의 크기를 얻을 수 있었다. 레이저 출력이 10 mW 이하에서는 굴절율 변화를 측정할 수 없었으며 이것으로 단량체가 고분자화 되기 위해 필요한 최소에너지를 추정할 수 있다. 레이저 출력이 15-25 mW 인 영역에서는 spot의 크기가 레이저 출력에 거의 비례하여 증가하였다. 그러나 25 mW 이상의 영역에서는 그 증가가 둔화되었다. 이것은 고분자로 변할 단량체의 소진에 기인한 것으로 추정된다. 15 mW의 평균출력에서 약 600 nm 크기의 최소 spot을 얻을 수 있었다. 그러나 실제 spot의 크기와 이러한 투과도 측정에 의한 spot의 크기는 차이가 있을 수 있으며 실용적인 면에서 반사형이 투과형보다 더 바람직하지만 이 경우 공초점 형태의 시스템구축이 필요하다. 최근 특수 폴리머재료와 반사형 공초점현미경을 이용한 저장 경우 수평비트 간격 0.5  $\mu\text{m}$ , 층 간격 2  $\mu\text{m}$ 의 고밀도 저장기법이 발표된바 있으나<sup>14)</sup> 스피코팅 이용한 다층구조 복합 폴리머의 제조와 고분해 시스템의 사용으로 매우 작은 공간영역에서만 성공하였으며 여전히 적절한 재료의 선택과 시스템의 단순화가 이러한 3차원 저장기법의 실용화를 위해 해결해야 할 과제이다.

## III. 유리 재료

그림 3은  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 0.1 mol% 첨가된 유리의 경우 평균 출력 400 mW의 펄스 레이저빔을 집속하여  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 광환원에 의한 형광 스펙트럼 변화이다. 여기광으로서 325 nm 의 HeCd 레이저를 사용하였으며 그 결과 펄스 레이저 노출 전에는 400 nm 영역에서 전혀 형광이 측정되지 않았으나 레이저 노출 후에는 매우 강한 형광이 발생함을 알 수 있

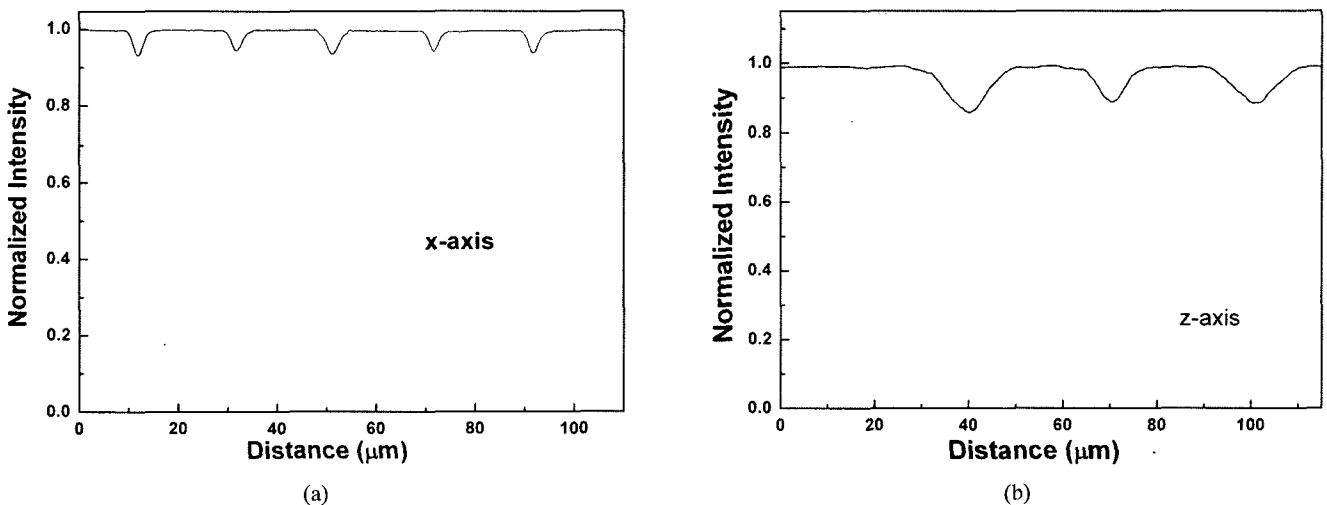


그림 1. (a) 펄스 레이저 노출 후 포토폴리머의 표면에 평행인 방향을 따라 측정한 투과도(NA=0.65), (b) 펄스 레이저 노출 후 포토폴리머의 표면에 수직방향을 따라 측정한 투과도(NA=0.65).

었다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 경우 550 nm와 750 nm 사이 영역의 형광은  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ )이며 레이저 노출 후에는 형광 세기가 감소하였고 400 nm 영역에서는 매우 넓고 강한  $\text{Eu}^{2+}$  이온의  $5d \rightarrow 4f$ 의 천이에 의한 형광이 새롭게 발생하는 것을 볼 수 있다.<sup>[8]</sup> 이러한  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 형광의 세기의 감소와  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 형광의 세기의 증가는 여기스펙트럼과 흡수스펙트럼 측정 결과 다광자 흡수로 인해 형성된 전자와 정공이 전도대와 가전대에서 각각  $\text{Eu}^{3+}$  이온과 결합되지 않은 산소이온과 결합한 것으로 추정된다. 그림 4와 같이 레이저 노출시간이 길어짐에 따라 이러한  $\text{Eu}^{2+}$  이온과  $\text{Eu}^{3+}$  이온으로부터의 형광의 세기의 비, 즉 광환원 정도 역시 적어도 1000개의 펄스(1초)까지는 선형 증가를 나타내었다. 이러한 400 nm 영역의 작은 형광 spot을 만들고 여기서 발생하는 형광변화를 0과 1로 인식하게 되면 정보저장이 가능할 것이다. 그리고 기록광과는 달리 저출력 여기광으로도 충분히 신호를 검출할 수 있

으므로 S/N비가 커서 쉽게 정보를 읽을 수 있을 것이다. 그러나 이러한  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 흡수영역이 가시광선이 아닌 자외선영역이어서 실제 정보저장을 위한 시스템 구성에서 자외선을 사용해야 된다는 문제점이 있으며 이로 인해 시료의 두께가 얇아야 하고 따라서 저장용량면에서 경제성이 약하다고 할 수 있다.

$\text{Sm}^{3+}$  이온이 첨가된 시료는  $\text{Sm}^{2+}$ 의 가시광선 흡수영역에 해당하는 514 nm의 아르곤 레이저를 여기광으로 사용하였다. 그러나 흡수계수가 작기 때문에 농도는 5 mol%로 하였으며 그림 5는 160 mW의 펄초레이저 노출 전과 후의 형광변화를 보여주고 있다.  $\text{Sm}^{3+}$  이온이 첨가된 재료에서의 펄초 레이저 노출전의 형광은 모두  $\text{Sm}^{3+}$  이온의 전형적인  $4f-4f$  천이에 의한 것으로서<sup>[9]</sup>  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 존재는 무시할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 노출 후의 682 nm 영역에서의 작은 봉우리는  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  천이에 의한 것으로서  $\text{Sm}^{3+}$

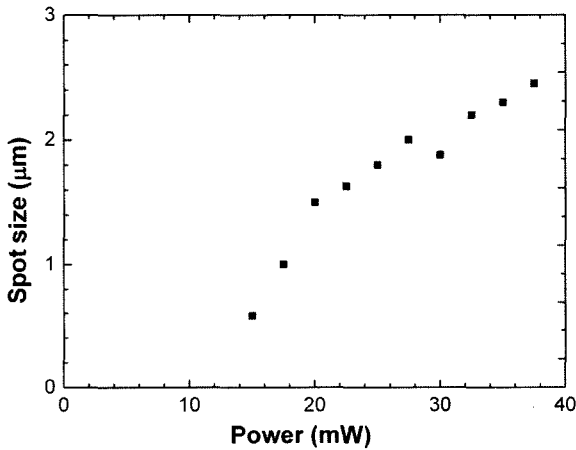


그림 2. 레이저 출력에 따른 x축방향의 spot 크기의 변화 (NA=1.25).

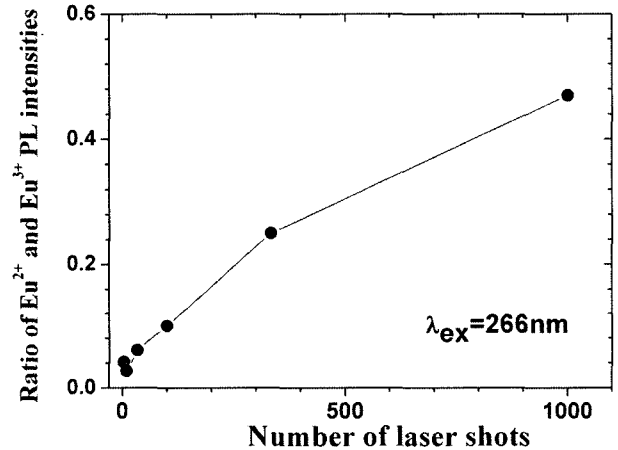


그림 4. 누적된 레이저 펄스에 따른 400 nm( $\text{Eu}^{2+}$ )와 620 nm( $\text{Eu}^{3+}$ ) 영역에서의 형광세기의 비.

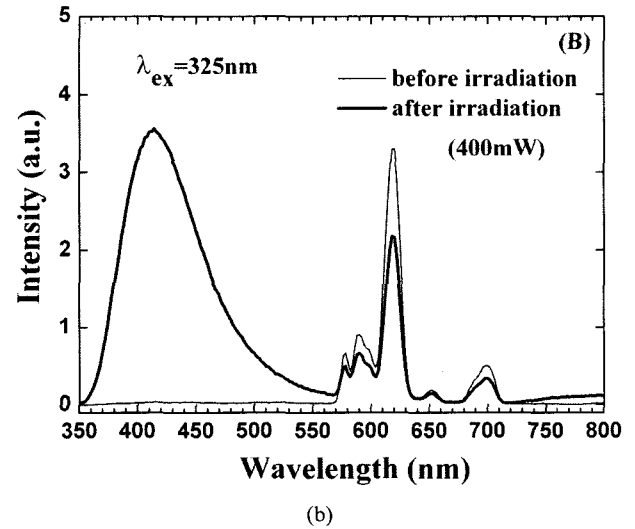
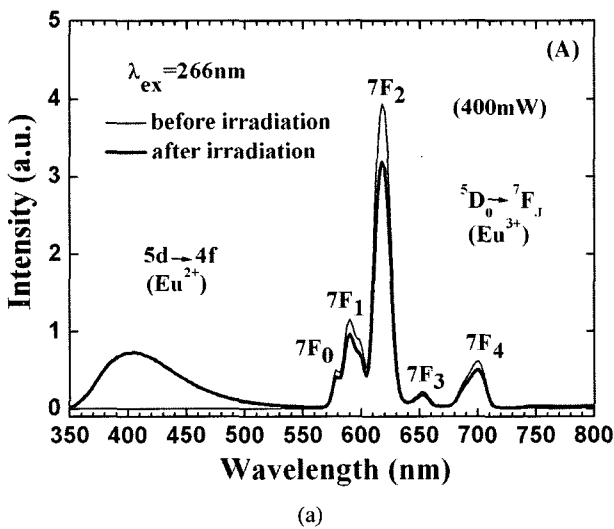


그림 3. 펄초레이저펄스 노출 전과 후의 (a) 266 nm 여기광에 의한  $\text{Eu}^{2+}$ 와  $\text{Eu}^{3+}$ 의 형광스펙트럼 변화와 (b) 325 nm 여기광에 의한  $\text{Eu}^{2+}$ 와  $\text{Eu}^{3+}$ 의 형광스펙트럼 변화.

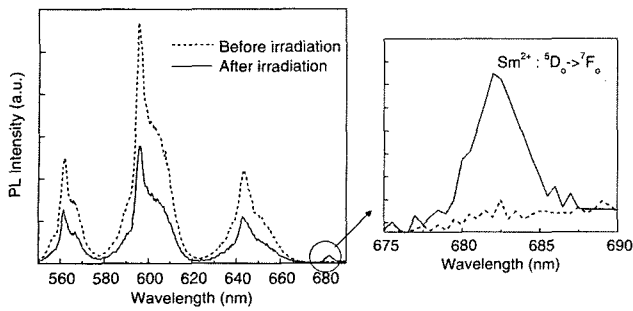


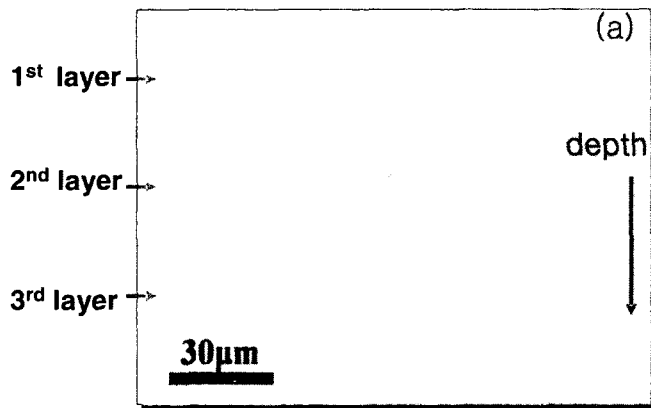
그림 5. Sm 이온이 첨가된 유리재료에서의 펄스 레이저 조사에 의한 형광변화.

이온이  $Sm^{2+}$ 으로 광환원 되었음을 의미한다. 광환원 과정은 Eu 이온과 마찬가지로 다광자흡수에 따른 전자-정공 쌍의 형성과 일부 전자의  $Sm^{3+}$ 에서의 트랩으로 인한 것으로 추정된다.

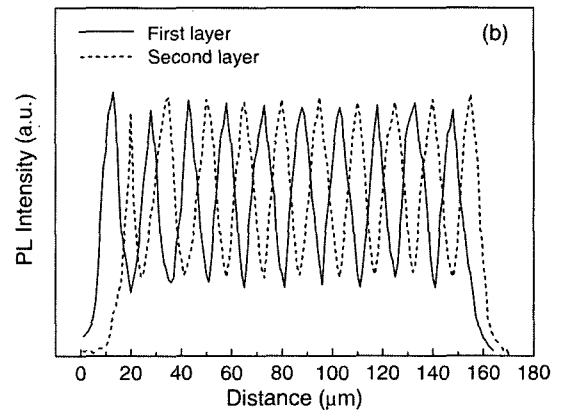
비록 형광의 세기의 변화는 크지 않으나 여기광으로 가시광선을 사용한다는 점과 형광변화는 흡수변화보다 신호잡음비가 현저히 향상되므로 정보저장이 가능하다. 682 nm에서의  $Sm^{2+}$ 로부터의 형광세기가 작은 것은 전자가  $Sm^{3+}$ 와 결합하기 보다는 다른 trap으로 이동하는 확률이 높거나 일반적으로 무시되는  $Sm^{2+}$ 이온의 비발광 채널이 형성되었을 가능성이 크다. 그림 6은 500  $\mu W$ 의 펄스 레이저 출력으로 형성한 다층구조의 형광변화를 측정하는 것이다. 682 nm에서의 형광측정을 위해 단색기를 사용하였다. 첫 번째 층과 두 번째

층의 spot의 위치가 엇갈리게 함으로써 정보를 읽을 때의 cross-talk을 최소화하였다. 이때 NA 0.55의 대물렌즈를 사용하여 비트 간격을 15  $\mu m$ , 층 간격을 30  $\mu m$ 로 하여 4  $\mu m$  크기의 비트를 형성한 것으로 매우 고른 신호의 검증이 가능함을 볼 수 있다.<sup>[10]</sup>

이러한 다층구조의 신호검출 과정에서 cross-talk을 제거하기 위해 488 nm에서 반사형 일반 공초점 현미경을 이용한 bit 신호를 측정하고 산란으로 인해 contrast가 낮았다. 그림 7은 이러한 문제점을 해결하기 위해 다층 구조의 비트 정보 영상을 공초점 형광현미경으로 측정하는 결과이다. spot의 최소크기는 약 1  $\mu m$ , 층 간격은 8  $\mu m$ 이다. 유리 내부로 들어갈수록 상의 contrast는 작아지지만 비교적 양호한 결과를 얻었으며 682 nm의 필터를 사용한 형광 공초점 현미경측정 신호는 매우 큰 신호잡음비를 나타내었다. Sm 이온이 첨가된 시료의 경우 가시광선 영역의 여기광으로 다층구조 형태로 저장된 정보를 재생할 수 있으며 spot의 크기와 간격을 최소화하며 신호잡음비를 향상하면 대용량정보저장 가능성이 매우 높음을 알 수 있다. 또한 신호의 안정성도 높아 몇 주 후에도 신호가 거의 불변함을 볼 수 있었다. 그러나 광환원효율의 증가, 적정 Sm 이온의 농도, 저장 가능한 최대 층의 갯수, 정확한 광환원 메커니즘 등은 아직 연구해야 할 대상으로 남아 있다.



(a) 다층 구조.



(b) 첫 번째 층과 두 번째 층으로부터의 형광(실선은 첫번째 층, 점선은 두번째 층).

그림 6. 펄스 레이저 노출 후 Sm이 첨가된 유리를 이동하면서 얻은 682 nm에서의 형광세기.

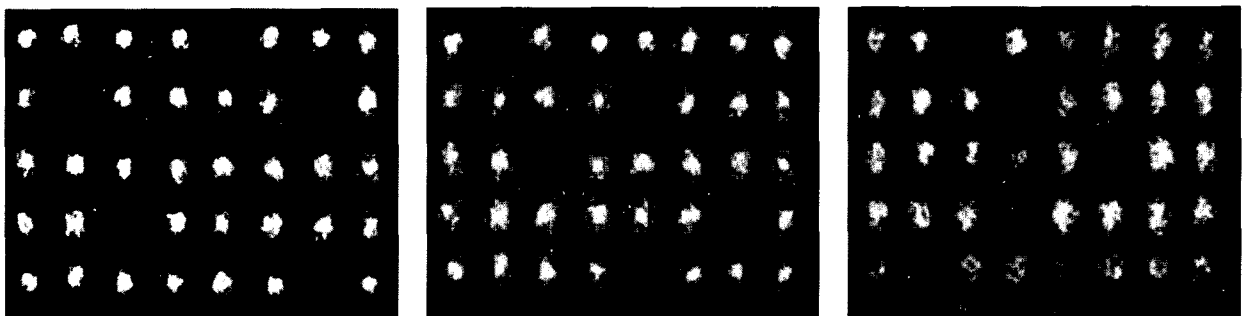


그림 7. 재생된 형광 분포 (a) 첫 번째 층 (b) 두 번째 층, (c) 세 번째 층.

#### IV. 결 론

펨토초 레이저를 포토폴리머의 내부에 집속하여 매우 작은 영역에서 굴절을 변화를 일으키고 이로인한 투과율의 변화를 이용하여 비트 정보저장을 시도하였고 직경이 0.6  $\mu\text{m}$ 인 spot을 형성하여 이로인한 간단한 3차원 정보저장 가능성을 타진하였다. 그리고 Eu 이 첨가된 산화물 유리재료에서는 매우 효율적인 이온의 광환원에 의한 형광파장의 변화를 측정하였고 이를 이용한 광정보저장 역시 가능함을 알 수 있었다. 그러나 여기광이 자외선이므로 실용화하기에는 부적합한 측면이 있다. Sm 이 첨가된 재료에서는 비교적 약한 형광파장의 변화를 얻었지만 다층구조로 bit를 형성하고 재생한 결과 contrast가 큰 신호를 얻을 수 있었다. 또한 가시광선 영역이므로 Eu 보다 실용성이 크고 최적조건을 얻을 경우 대용량 광정보저장 가능성이 높음을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부와 한국학술진흥재단(R05-2003 -000-11628-0)의 지원을 받아 수행된 연구임

#### 참고문헌

[1] D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, "Three-dimensional optical storage memory," *Science* vol. 245, pp. 843-848, 1989.

[2] K. Buse, A. Adibi and D. Psaltis, "Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals," *Nature* vol. 393, pp. 18-21, 1998.

[3] Toshiaki Kondo, Shigeki Matsuo, Saulius Juodkazis, and

Hiroaki Misawa, "Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals," *Appl. Phys. Lett.* vol. 79, pp. 725-727, 2001.

[4] Masaharu Nakano, Takaaki Kooriya, Takashi Kuragaito, Chikara Egami, Yoshimasa Kawata, Masaaki Tsuchimori, and Osamu Watanabe, "Three-dimensional patterned media for ultrahigh-density optical memory," *Appl. Phys. Lett.* vol. 85, pp. 176-178, 2004.

[5] H. J. Zhou, V. Morozov, and J. Neff, "Characterization of DuPont photopolymers in infrared light for free-space optical interconnects," *Appl. Opt.* vol. 34, pp. 7457-7462, 1995.

[6] Jianrong Qiu, K. Kojima, K. Miura, T. Mitsuyu, and K. Hirao, "Infrared femtosecond laser pulse induced permanent reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in afluorozirconate glass," *Opt. Lett.* vol. 24, pp. 786-788, 1999.

[7] K. Miura, J. Qiu, S. Fujiwara, S. Sakaguchi, and K. Hirao, "Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions," *Appl. Phys. Lett.* vol. 80, pp. 2263-2265, 2002.

[8] H. Song, S. Lu, Shulin E, R. Gao, J. Zhang, and B. Chen, "Fluorescence properties of divalent and trivalent europium ions in aluminosilicate glasses," *J. Appl. Phys.* vol. 91, pp. 2959-2961, 2002.

[9] J. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth ions in Crystals*(Interscience, New York, USA, 1968). pp. 177-314.

[10] J. Lim, M. Lee, and E. Kim, "Three-dimensional optical memory using photoluminescence change in Sm-doped sodium borate glass," *Appl. Phys. Lett.* vol. 86, p. 191105, 2005.

## Optical memory in photopolymers and rare-earth ion-doped glasses using two-photon absorption

Myeongkyu Lee

*Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seoul 120-749, KOREA*

Eunyoung Kim

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seoul 120-749, KOREA*

Minh-Tuan Trinh and Ki-Soo Lim<sup>†</sup>

*Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, KOREA*

<sup>†</sup>*E-mail: kslim@chungbuk.ac.kr*

(Received October 13, 2005, Revised manuscript January 8, 2005)

We studied feasibility of three-dimensional optical memory by utilizing femtosecond laser-induced changes of transmission in photopolymers and photoluminescence in Eu and Sm ion doped sodium borate glasses. We produced transmission change by two photon absorption and obtained sub- $\mu\text{m}$  size spots in photopolymers using 780 nm modelocked Ti-sapphire laser pulses. We also changed valence state of Eu and Sm ions by multi-photon absorption and achieved  $\sim\mu\text{m}$  sized spot formation in Sm-doped glasses.

OCIS Codes : 160.2750, 160.5470, 160.5690, 190.4180, 210.4810.