



KR0101206

KAERI/RR-2086/2000

원자력 기반 연구

Study on the Fundamentals of Atomic Energy

파장가변 고체색소레이저용 플라스틱 색소셀 개발 및 광특성 연구

Development of the plastic solid-dye cell for tunable
solid-state dye lasers and study on its optical properties

한국원자력연구소

제 출 문

소 장 귀하

본 보고서를 기관고유사업 '원자력 기반연구 사업' 과제 (단위과제 "파장가변 고체색소레이저용 플라스틱 색소셀 개발 및 광특성 연구")의 2000년도 연차보고서로 제출합니다.

2001년 1월29일

과제책임자 : 고도경

참 여 자 : 이종민
차병현
정의창
김현수
임 권

요 약 문

I. 제 목

파장가변 고체색소레이저용 플라스틱 색소셀 개발 및 광특성 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자분광기술, 환경오염 분석, 대기오염 감시 및 원격측정 등에는 파장가변 레이저의 이용이 필수적이다. 특히 환경오염 감시나 레이저를 이용한 이동형 측정장비에는 파장조정이 가능하고 견고하며 소형인 레이저 시스템을 요구하고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 파장가변 레이저는 색소 레이저로 넓은 파장가변 영역과 높은 효율등이 큰 장점으로 꼽히고 있다. 그러나 색소 레이저는 알콜과 같은 용액에 녹여서 액체상태에서 순환시켜 사용함으로써 순환 장치 및 냉각장치등이 필요하게 되며 결국 레이저 시스템이 대형화되는 단점이 있다. 또한 색소는 그 자체적으로 독성이 있으며 알콜은 인화성을 가지고 있어 인체에 유해할 가능성과 화재 등의 위험이 상존해 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 개발되었으며, 이러한 고체 레이저 매질은 고체의 특성상 견고하고 수명이 반영구적이며 레이저 시스템의 소형화 경량화를 가능하게 해주게 되었다. 그러나 현재 개발된 고체레이저 결정은 대부분 적외선 영역에서 발진되어 가시광선 영역의 파장가변 광원으로는 직접 사용이 불가능하며 별도의 제2조화파 발생장치가 필요하며 고가의 결정성장장비가 필요하거나 결정을 구입하는데 많은 비용이 소요된다.

최근에 미국, 영국, 독일, 및 중국등에서는 고체레이저 결정을 개발하는 대신

기존의 색소를 sol-gel, silica, polymer 등의 플라스틱 고체에 색소를 첨가하여 고체색소를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 고체색소는 기존에 색소가 가지고 있는 넓은 파장가변영역(근자외선부터 적외선영역까지)을 가지고 있으며 저렴한 비용으로 제작이 가능하여 액체색소와 고체레이저 결정이 가지고 있는 단점들을 모두 해결할 수 있어 저출력의 분광실험 및 조사광원 분야에서 기존의 액체 색소레이저를 대체할 수 있다. 특히 공진기 내에서 레이저 펄핑영역을 이동시키거나 매질을 교체함으로써 새로운 색소의 공급이 가능하다. 또한 발진영역이 다른 고체색소를 바꾸어 주기만 하므로써 파장가변영역을 가시광선 전영역으로 확장시킬 수 있어 아주 소형의, 고효율의, 저비용의 레이저 광원으로 각광을 받을 수 있을 것이다.

그러므로 이미 선진국등에서도 잠재적 시장성을 인식하여 연구개발을 서두르고 있음을 고려하고, 현재 이미 기존의 레이저 시장 및 레이저를 이용한 장비 시장이 거의 대부분 선진국에 잠식되어 있는 실정을 인식하면, 국내에서도 산업화 가능성이 매우 큰 고체색소레이저 매질 개발과 초소형 고체색소 레이저개발의 필요성이 아주 크다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 고체색소 레이저 매질 개발을 위해 색소 주입에 적합한 플라스틱 및 졸-겔 원료를 탐색하였으며 그 결과 당해연도에는 PMMA와 sol-gel 원료를 host material로 하는 고체 색소 제작 공정기술을 습득하였다. 다양한 형태와 크기의 고체색소셀을 제작함으로써 그 응용성의 증대를 꾀하였다.

그리고 이렇게 제작된 고체색소셀을 이용하여 단일종모드 레이저, self-seeding 형, dual-wave 형, 분포궤환형 레이저 발진기를 제작하여 그 출력특성을 조사하였다. 아울러 3색고체색소 레이저 발진 및 증폭시스템을 제작하여 파장 가변 영역의 확장 및 상업적 이용가능성을 조사하였다. 이렇게 제작된 고체색소 레이저는 모두 순환장치가 제거되어 레이저 장치의 소형화를 실현할 수 있었다. 또한 간단히 고체색소셀을 착탈할 수 있게 되어 파장가변 영역의 확장 및 색소 교체가 용이하게 되었다. 아울러 1차년도에 제작된 회전과 병진 운동이 가능한 공진기를 개선하여 컴퓨터로 그 운동을 제어할 수 있도록 개발하여 레이저 시스템의 작동시간의 확장 및 자동화를 꾀하였다.

IV. 연구개발결과

본 연구에서는 Poly methylmetacrylate (PMMA) 및 졸-겔법, ORMOSIL 등을 host material로 하는 고체색소제조 기술을 습득하였다.

또한 본 연구에서는 다양한 크기와 형태의 고체 색소를 제조할 수 있는 장치로 항온유지장치 및 고체색소셀 제작용 몰드 등을 제작하였다.

레이저 발진 선폭의 축소를 위하여 이렇게 제작된 고체색소셀을 이득매질로 하는 단일종모드형 고체색소 레이저 공진기를 제작하였으며 실험결과 선폭 500MHz 이내 임을 확인 하였다.

또한 본연구에서는 자기파종형 공진기를 제작하여 자기파종효과가 발생하여 출력증가가 일어남을 확인하였다. 또한 2파장 발진기와 분포궤환형 공진기를 제작하여 그 출력특성을 조사하였으며 각각 3채널의 발진기와 증폭기로 구성되는 3색 고체색소 레이저 시스템을 제작하여 3파장 발진이 이루어짐을 확인하였다. 또한 1차년도에 제작된 회전병진형 고체색소 레이저를 개량하여 컴퓨터로 제어함으로써 원하는 속도로 병진운동과 회전운동이 동시에 이루어질 수 있도록 장치를 고안함으로써 펄프광에 의해 같은 지점을 연속적으로 펄프됨에 따른 출력저하를 방지하고 장시간 동작이 가능하도록 하였으며 아울러 이득매질을 최대한 사용할 수 있도록 하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획 및 건의사항

본 연구를 통하여 고체색소제조기술 및 장시간 동작이 가능한 초소형 고체색소레이저 공진기가 개발이 완료되면 레이저 시스템의 소형화, 경량화가 가능해지며 레이저 시스템의 이동이 용이해진다. 이는 원격탐사나 환경시료분석의 광원으로 사용이 가능해지게 되어 라이다 시스템이나 화생방감시 장비에 장착될 수 있으리라 생각된다. 또한 최근에 미국등에서는 색소 교체가 번거로운 액체색소 대신 1회 시술후 간단히 색소를 교체할 수 있는 고체색소의 장점을 인식하여 고체색소 레이저를 의료용으로 활용하기 위한 연구가 진행되고 있는데, 본 연구를 통하여 고체색소레이저 개발이 완료되면 이러한 의료용 레이저 치료장비에도

활용이 가능할 것으로 생각된다. 아울러 레이저 이득매질 제작기술을 확보하게 되어 저렴한 비용으로 레이저 제작이 가능하여 기존의 색소레이저 공진기 시스템의 대체가 실현되면 많은 수입대체효과를 얻을 수 있으리라고 생각된다. 비교적 저렴한 연구비용으로 이러한 광범위한 응용성을 가지는 레이저 시스템개발이 가능하며 자체적인 레이저 이득매질 제작기술의 확보라는 측면 등을 고려하면 본 과제의 최종목표를 달성할 때까지 지속적인 지원이 필요하다고 판단된다.

SUMMARY

I. Project Title

Development of the plastic solid-dye cell for tunable solid-state dye lasers and study on its optical properties

II. Objective and Importance of the Project

It is essential to use tunable lasers in atomic spectroscopy, environmental analysis and the atmospheric remote sensing. And it is required to use a compact and rugged tunable lasers for the portable measurement system. The most widely used tunable lasers are dye lasers based on liquid solutions which can offer wide tuning range and high efficiency. However, because of dye degradation, heating, and triplet-state formation, dye laser solutions have to be flowed through the laser cavity to maintain constant gain and beam quality. This requires bulky dye-flow systems and reservoirs, which requires large quantities of often flammable and toxic solvent to dissolve dye.

Many efforts have been done worldwide, to develop novel tunable solid-state laser materials which can substitute dyes in liquid and several solid-state laser materials, such as, Ti:sapphire, Cr:LiSAF, Alexandrite, and fosterite have developed. The lasers with these materials can be compact, robust, and versatile. But these material are expensive and the lasing wavelengths of these lasers are generally near infrared region, which means that frequency conversion process is needed to get visible wavelength.

Recently there have been many studies all over the world to

fabricate solid-state dyes by doping dyes in sol-gel, silica, and polymers. It's because that solid-state dyes can be produced in an extremely low unit cost and have the same tunability as liquid-dyes and therefore can solve the problems which both solid-state laser materials and liquid-dyes have respectively. Dye-doped solids may be refreshed within the laser cavity by either movement or replacement and also tunability over the entire visible range range is possible with several automatically interchangeable gain elements doped with different dyes. So solid-state dye lasers have potential to become small, efficient and cheap tuning extensions to pulse pump lasers.

By considering that the advanced countries are eager to develop these solid-state dyes and the laser market is governed by these countries, it is very important to develop solid-state dyes and compact tunable solid-state dye lasers system by ourselves. And it is the very object of the project.

III. Scope and Contents of Project

In this year, we have fabricated solid-state dyes with PMMA and investigated fabrication methods with sol-gel glass and ORMOSIL. We have designed the various kinds of solid dyes with different sizes and shapes to broaden the application area.

We also designed and constructed various kinds of solid-state dye laser oscillators, such as self-seeded type, dualwave type, distributed feedback type, and investigated the operating characteristics of them.

We have developed a 3-color solid-state oscillator/amplifier system which might be useful in display industries. And we modified and improved the oscillator which was developed last year by adding the computer control. By this the gain element could be rotated and translated automatically by the computer and as a result we could increase the operation time.

IV. Result of Project

In this year, we have fabricated solid-state dyes with PMMA in which there are free radical initiation process, free radical propagation process, and termination of chain reaction. And we studied the sol-gel process with sol-gel glasses and ORMOSIL.

We designed and fabricated the water bath with constant temperature and moulds for different sizes and shapes of solid-dyes.

We have constructed a very compact Littman-type cavity and observed the single longitudinal mode operation with the linewidth of less than 500MHz.

We have constructed a self-seeded solid-state dye laser oscillator and observed the increase of the output power. The operating characteristics of the dualwave oscillator and distributed feedback oscillator was investigated. And we have developed a 3-color solid-state oscillator/amplifier system which might be useful in display industries. And we modified and improved the oscillator which was developed last year by adding the computer control. By this the gain element could be rotated and translated automatically by the computer and as a result we could increase the operation time by using almost the entire region of the solid-state dye cell.

V. Proposal for Applications

We could make a solid-state dye laser system which is very compact, handy and versatile when we develop the technologies of the fabrication of the solid-state dyes through this project. This means that this laser system can be applied to atmospheric and underwater sensing, monitoring of the environmental pollutions, local area communication networks, and spectroscopy.

And as a solid-state dye laser can be compact, inexpensive, short in maintenance time, and nontoxic and the solid-state dyes are disposable,

the advanced countries, such as the United States, recognized the merits of them and are eager to apply it to medicine.

Therefore it will be possible to apply the solid-state dye laser system to the apparatus of medical treatments after the development of the laser system is finished.

And almost all of the tunable lasers, including dye lasers, in our country have been imported from other countries. So we could expect this laser system might be a substitute of some of them when we finish the development.

We believe that ceaseless supports are necessary to reach the final goal of the project because it is possible to develop a new versatile tunable laser system with small research fund and we can obtain the fabrication technology of laser gain media.

목 차

제출문

요약문

Summary

제 1 장 서 론	15
제 2 장 파장가변 고체색소셀 제작	19
제 1 절 PMMA를 이용한 고체색소셀	19
제 2 절 Sol-gel glass를 이용한 고체색소셀	36
제 3 절 고체 색소셀 광특성 조사	45
제 3 장 플라스틱 색소셀을 이용한 파장가변 고체색소 레이저의 발진 특성	49
제 1 절 Littman형 단일 종모드(SLM) 고체색소레이저	49
제 2 절 Self-seeding형 고체색소레이저	58
제 3 절 평면평행형 공진기의 3색 고체색소레이저	63
제 4 절 고체색소셀을 이용한 두파장 발진기	71
제 5 절 병진·회전형 고체색소레이저	75
제 6 절 분포궤환형(DFDL) 고체색소레이저	82
제 4 장 결 론	90
제 5 장 참고문헌	91

그림 목차

- 그림 2-1. MMA(methyl methacrylate)의 화학 구조식.
- 그림 2-2. AIBN(2-2'-Azo-bis-isobutyronitrile)의 화학 구조식.
- 그림 2-3. Benzoyl Peroxide의 화학 구조식.
- 그림 2-4. AIBN의 자유 라디칼 형성 과정.
- 그림 2-5. Benzoyl Peroxide의 자유 라디칼 형성 과정.
- 그림 2-6. MMA 중합과정에서 N-group의 라디칼 전파단계.
- 그림 2-7. MMA 중합과정에서 M-group의 라디칼 전파단계.
- 그림 2-8. MMA 중합과정의 종결로서 폴리머가 형성되는 단계.
- 그림 2-9. 고체상태색소셀 제작과정.
- 그림 2-10. 고체색소 셀 제작을 위한 사각형 형틀의 구조.
- 그림 2-11. 고체색소 셀 제작을 위한 원형 형틀의 구조.
- 그림 2-12. 대형 고체색소셀 제작 후 원형 및 사각형의 셀 모양으로 가공도면.
- 그림 2-13. TMOS와 TEOS의 화학구조식.
- 그림 2-14. TMOS와 물과의 가수분해반응.
- 그림 2-15. $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 축합반응.
- 그림 2-16. $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 다중축합반응.
- 그림 2-17. 줄겔의 고체화 과정에 대한 개념적 설명.
- 그림 2-18. DCM 색소가 첨가된 ORMOSIL 시편 제작방법.
- 그림 2-19. 고체상태 색소 셀을 투과한 He-Ne 레이저 광의 공간분포.
- 그림 2-20. Zygo를 이용한 간섭계 사진.
- 그림 3-1. 종평핑형 Littman 공진기 구조.
- 그림 3-2. Littman형 발진기에서 파장가변 스펙트럼.
- 그림 3-3. 색소 Rh 590와 Rh 610의 고체색소셀을 이용한 레이저 발진 스펙트럼.
- 그림 3-4. 단일 종모드 고체색소레이저 출력의 펄스폭.
- 그림 3-5. Littman형 발진기의 펌프에너지 변화에 따른 출력변화.
- 그림 3-6. 주공진기, 종공진기와 self-seeding 공진기의 구조.
- 그림 3-7. self-seeding된 레이저 출력과 종공진기의 스펙트럼 비교.
- 그림 3-8. 고체색소셀을 이용한 self-seeding 발진기의 설계 도면.
- 그림 3-9. Rh 590 색소분자의 에너지 준위 및 흡수방출 스펙트럼.
- 그림 3-10. Rh 590, Rh 610과 DCM 레이저 색소의 분자구조식.
- 그림 3-11. 고체색소셀을 이용한 평행평면형 공진기 구조.

- 그림 3-12. 평행평면형 공진기의 3 색 고체색소 레이저 스펙트럼.
- 그림 3-13. 고체색소셀을 이용한 증펌핑 구조의 증폭기 구조.
- 그림 3-14. 고체색소셀을 이용한 발진기와 증폭기 출력세기의 상대 비교.
- 그림 3-15. 고체색소셀을 이용한 3 색 고체색소 레이저 시스템의 구성도.
- 그림 3-16. 두파장 공진기의 두파장 발진 구조.
- 그림 3-17. 두파장 공진기에서 λ_1 파장의 레이저 발진 구조.
- 그림 3-18. 두파장 공진기에서 λ_2 파장의 레이저 발진 구조.
- 그림 3-19. 펌프 빔의 집속과 두 파장 레이저의 발진 방향.
- 그림 3-20. 두파장 발진기의 제작도면.
- 그림 3-21. 병진·회전형 스텝모터 구동장치의 시스템 설계도면.
- 그림 3-22. Littrow형 공진기에서 ratable stage 설계도면.
- 그림 3-23. 병진·회전형 Littrow 형 고체색소레이저 발진기의 설계도면.
- 그림 3-24. 실험 장치도. M1, M2, M3: 전반사 거울; BS: Beam splitter; CL: Cylindrical lens.
- 그림 3-25. 광 분포 궤환 고체 색소 레이저 스펙트럼.
- 그림 3-26. 펌프 파워에 따른 레이저 출력 특성. (a) 펌프 세기 크기 $I_{p\ m}=1 \times 10^{24}/\text{cm}^2\text{s}$ 일 때, (b) 펌프 세기 크기 $I_{p\ m}=2 \times 10^{24}/\text{cm}^2\text{s}$ 일 때.
- 그림 3-27. 측정된 펌프빔의 출력 모양(a)과 광 분포 궤환 고체색소 레이저 출력 모양 (b).

사진 목차

- 사진 2-1. 고체색소 셀 제작을 위한 사각형 형틀의 모습.
- 사진 2-2. 고체색소 셀 제작을 위한 원형 형틀의 모습.
- 사진 2-3. 대형 고체색소 셀 제작을 위한 형틀의 모습.
- 사진 2-4. 수온 항온유지장치의 외각모습.
- 사진 2-5. 수온 항온유지장치의 내부모습.
- 사진 2-6. 다양하게 제작된 고체색소셀 시편들의 모습.
- 사진 2-7. 졸겔 고체색소셀의 제작을 위한 건조용 오븐의 외각 모습.
- 사진 3-1. Littman형 고체색소레이저 발진기의 단일 종모드 발진 모습.
- 사진 3-2. 단일 종모드 색소 레이저 출력의 에탈론 간섭무늬.
- 사진 3-3. 고체색소셀을 이용한 self-seeding 공진기의 모습.
- 사진 3-4. 고체색소셀을 이용한 평행평면형 공진기 모습.
- 사진 3-5. 고체색소셀을 이용한 종펌핑 구조의 증폭기 모습.
- 사진 3-6. 고체색소셀을 이용한 3 색 고체색소 레이저 시스템의 동작 모습.
- 사진 3-6. 고체색소셀을 이용한 두과장 발진기의 모습.
- 사진 3-7. 병진·회전형 고체색소셀 구동 장치의 모습.
- 사진 3-8. 병진·회전형 고체색소셀 구동을 위한 PC 인터페이스 모듈.
- 사진 3-9. 광분포계환 고체색소 레이저 실험 장치 사진

표 목차

- 표 2-1. 수온 항온유지장치의 사양.
- 표 2-2. Tetraalkoxysilane 선구물질(precursor)들의 물리적 특성.
- 표 2-3. 촉매제의 종류에 따른 겔 상태로 전환되는 소요시간.
- 표 2-4. ORMOSIL 졸겔의 종류.

제 1 장 서 론

1960년에 개발된 레이저는 40년의 역사동안 실로 다양한 분야에 파급되어 현재는 가정과 산업전분야에 이용되지 않는 분야가 거의 없을 정도가 되어 있다. 특히 색소레이저의 개발은 기존의 레이저가 단일파장만을 얻을 수 있었던 단점을 극복하여 분광학연구를 비롯한 과학기술의 많은 분야의 발전에 많은 기여를 하였다. 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 nm 정도이다. 따라서 이 영역을 벗어난 다른 영역의 파장을 필요로 할 경우에는 그에 적당한 색소로 교환하여 사용하게된다. 현재까지 사용되고 있는 색소 레이저에서는 알콜과 같은 용매에 색소를 녹이고 색소 순환기를 이용하여 색소용액을 색소셀에 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 첨가됨으로써 시스템의 소형화를 이룰 수 없다. 이와 같은 액체상태의 색소를 사용하는 것에 비해 고체상태의 색소를 사용하면 색소교환이 용이하고, 휴대가 간편한 초소형의 레이저 시스템을 제작할 수 있게 된다.

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 이득매질의 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 발진선폭 1 GHz이내의 좁은선폭의 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 연속

적으로 바꾸어 줌으로써 하나의 이득매질에서 다른영역을 계속해서 사용할 수 있으므로 이러한 단점을 극복할 수 있다는 점이다. 세 번째로 이러한 레이저매질을 공학적 단계로의 전이가 가능하게 해줄 수 있는 만큼 색소레이저 공진기, 증폭기 및 시스템 등에 대한 충분한 지식을 이미 화공하고 있으므로 고체색소레이저의 실용화가 가능하다는 점이다.

고체 상태 색소 레이저의 연구는 1967년 B. H. Soffer와 B. B. McFarland에 의해 처음으로 시도되었다. Polymethylmethacrylate (PMMA)에 Rh-6G 색소를 첨가하여 고체 상태의 이득매질에서 Nd 레이저의 제 2 고조파로 펌핑하고 반사경으로서 회절격자를 이용하여 레이저 발진 실험을 하였다. 이는 액체 상태의 색소 레이저에서와 유사한 결과를 보여주었다.[1] 1968년 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 삼중항 상태(triplet state)에서의 자극 방출(stimulated emission)의 소광현상(quenching)이 줄어들었음을 보고하였다.[2] 1985년 D. A. Gromov는 Xanthene 계열 색소(Rhodamine 6G chloride, Rhodamine 6G perchlorate, dye 11B)들을 MPMMA(Modified PMMA) 고분자 임자(polymer host)에 첨가하였다. MMA(methyl methacrylate)와 에탄올의 혼합 비율에 따른 변환 효율(conversion efficiency), 레이저 손상 문턱(laser damage threshold)과 광표백(photobleaching)에 관한 메카니즘을 설명하였다.[3]

고체 색소에서 임자 물질로서 고분자 플라스틱에 색소를 첨가하여 파장 가변 색소 레이저 이득매질로 사용하는 경우의 단점들은 레이저 손상 저항(laser damage resistance)이 낮고 색소의 광표백 저항(photobleaching resistance)이 낮으며 레이저 변환 효율(conversion efficiency)이 낮다는 점들이었다. 그러나 무기물 유리 재질이나 크리스탈 결정 등에 비교될 정도의 높은 레이저 손상 저항을 갖는 고분자 물질들이 발견되어 고체 상태 색소 레이저에 적용되고 있다.

MPMMA(modified PMMA)에 Xanthene 계열의 색소Rhodamine 6G chloride, Rhodamine 6G perchlorate, dye 11B 와 Oxazine-17을 첨가하였으며 농도는 10에서 30 μ mol/liter인 경우에서 고체 상태 색소를 고품질의 먼가공 기술을 이용하여 직경 20mm \times 길이 10~30mm인 원통형 이득매질로 제작하여 실험을 수행한 결과가 보고되었다. 펌프광의 집속 면적의 직경이 1mm일 때 일회 펌핑 손상 문턱(single shot damage threshold)은 13J/cm²보다 높았으며 여러 번 펌핑

하는 경우에서 펌프광의 집속 면적의 직경이 8mm일 때 펌프 에너지 밀도를 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 으로 펌핑하여도 전혀 손상을 입지않았다.

색소의 광표백이 발생되지 않는 영역에서 펌핑 변환 효율(pumping conversion efficiency)과 레이저 수명(life time ; longevity)은 고체 상태 색소에 매우 중요시하는 점들이다. 여기서 레이저 수명은 펌프 에너지에 대한 레이저 출력 에너지의 비율인 펌핑 변환 효율(η_0)이 초기 값에 비하여 20% 이상 감소하였을 때의 레이저 펄스 수라고 정의하였다.

Xanthene 색소에서 펌프광의 파장 530nm에 대한 광 밀도(optical density) $D_p=4$ 일 때 펌핑 에너지의 투과율은 약 10% 이하이고 단위 면적당 레이징 문턱 에너지는 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 이다. 레이저 변환 효율은 Rhodamine 색소의 경우에 Rhodamine 분자의 음이온에 의존되고 또한 단위체 성분(monomer composition)에도 의존한다.

고체 색소의 임자 물질(host material)로서 SiO_2 가 포함된 Tetramethoxylane [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; TMOS] 또는 Teraethoxysilane [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; TEOS]등을 Solgel 방법에 따라서 건조(drying)및 소성(sintering)하여 색소가 첨가된 고체 색소 셀을 제작한 결과가 1985년에 F. Salin에 의해 보고된 바가 있다.[4] 색소로 사용된 것은 sulforhodamine 640으로서 정상과 공진기에서는 20%의 변환 효율과 Littrow 공진기에서 파장 621nm로 고정하였을 때 $50\mu\text{J}$ 로 펌프하여 $5\mu\text{J}$ 로 약 10%의 변환 효율을 얻었다.

E. J. A. Pope등은 silica gel-PMMA 화합물의 제작과 투명성 및 굴절율에 대한 연구 결과를 의해서 보고되었다.[5]

1990년 Edward T. Knobbe는 Solgel 방법으로 Rhodamine과 Coumarin 색소를 첨가된 ORMOSIL(organically modified silicate) 고분자 임자(polymer host)를 제작하여 광 이득(optical gain), 레이저 발진(laser oscillation)과 광안정성(photostability)을 측정하였는데, 일반적인 고분자 임자를 사용한 것에 비해서 광안정성이 좋은 것으로 보고되었다.[6]

고체 상태의 색소 이득매질을 사용할 경우 액체 상태의 경우에 비하여 색소의 순환이 되지 않기 때문에 레이저의 수명과 효율이 개선되지 않으면 효과적인 레이저 출력을 얻기 어렵기 때문에 고효율 색소분자의 연구가 Pyrromethene[16]계열에 대하여 보고된 바가 있다.[7,8,11,13,17]

레이저 효율의 증가와 더불어 중요한 것은 레이저 수명이다. 레이저의 수명향상을 위하여 색소 분자와 고체 상태 임자 물질의 혼합에서 첨가물질을 개선

하여 MPMMA를 만듦으로써 레이저 수명과 함께 레이저 손상 문턱 에너지(laser damage threshold energy)를 증가시킬 수 있다는 연구 결과들이 보고되었다.[9,10,14,19] 한편, 폴리머 고분자 중합체를 광섬유 증폭기로 사용하는 경우 [12,18,30]도 연구되었다.

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. [15,20,21,22,23,24,32, 35,38]

영국의 Manchester 대학의 T. A. King 그룹은 PMMA와 Solgel에 대한 연구를 시행하고 특히 제작방법에 관한 연구, 고체 상태 색소의 성분에 따른 특성과 펄프 레이저에 의한 고체 색소의 변환효율을 증가시키는 것에 관한 연구를 보고하고 있다.[25,33,37]

뉴질랜드의 Otago 대학의 I. T. McKinnie 그룹은 PMMA의 제작에서 2-hydroxyethyl methacrylate와 methyl methacrylate의 배합비율에 따라서 레이저의 수명과 효율 등이 변화함을 보고한 바 있다.[43,44]

일본의 Akihiro Tagaya 그룹은 광섬유 증폭기에 색소를 첨가하여 고출력, 고효율의 증폭효과를 보고하였으며 홍콩의 중국대학에서 D. Lo 그룹은 Coumarin 색소를 첨가한 sol-gel 매질에서 단일 종모드의 레이저 발진에 성공하였으며 동 아시아 지역에서의 고체 상태 색소에 관한 연구가 활발히 연구중이다.[29,30,41,42,45]

제 2 장 파장가변 고체색소셀 제작

제 1 절 PMMA를 이용한 고체색소셀

(1) MMA의 중합반응(Polymerization)

고체상태색소(solid-state dye)를 제작하는 하나의 방법으로서 유기물질(organic material)을 고체화 임자물질(solidified host material)로 사용하는 경우가 있다. 이러한 경우에는 탄소-탄소의 공유결합(covalent bond)를 갖는 작은 자유 라디칼(free radical)분자들로부터 중합체(polymer)가 형성된다. 여기서 자유 라디칼이란 용어는 다른 전자와 한쌍을 이루고 있지 않은 전자를 적어도 한 개 이상 가지고 있는 원자나 분자단위를 말한다. 대부분의 합성 중합체들(synthetic polymers)은 자유 라디칼을 형성하는 화합물들이 합성(addition)되는 과정을 통하여 이루어진다. 이러한 반응과정을 자유 라디칼 중합 반응과정(free radical polymerization process)이라고 한다. 이 중합체 과정은 액체상태에서 시작되어 고체로 전환된다. 자유 라디칼 중합반응(free radical polymerization)에 의해서 고체로 형성되는 것에는 polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinylacetate)와 polyethylene등이 있다.

PMMA(poly(methyl methacrylate))는 MMA의 모노머(Monomer)로부터 자유 라디칼 중합반응을 통하여 중합체가 된 것을 말한다. 모노머란 같은 형태의 다른 분자와 화학적으로 연결하여 결합될 수 있는 하나의 작은 분자를 말한다. 화학식으로 $C_5H_8O_2$ 인 MMA(methyl methacrylate)는 액체 상태로 존재하는 무색의 모노머(monomer)로서 화학구조식은 그림 2-1과 같다. 몰당 분자량 M은 100.12g/mol이며 부피로 보면 1 liter = 0.94 kg이다. 녹는점과 끓는점의 온도는 각각 섭씨 $-48^{\circ}C$ 와 $100^{\circ}C$ 이다. 섬광온도(flash point)는 $8^{\circ}C$ 정도이다. 굴절율은 상온 $20^{\circ}C$ 에서 $n=1.414$ 이다. 이 액체의 특성은 무색이지만 자극성이 있고 고휘발성으로서 공기중의 분포가 약 10%(Explosive limit : 12.5%)의 함유율 이상일 때, 폭발위험성을 가지고 있다. 따라서 모노머 액체를 고체화하는 과정에서 화재위험성을 갖고 있으므로 주의할 필요가 있다.

폴리머가 만들어지는 중합반응의 전과정은 계시제(initiator)라고 하는 분자물질로부터 시작된다. 자유 라디칼 중합반응에 사용되는 계시제는 여러 종류

가 있지만 그 중에서 Azo 화합물계열인 AIBN(2-2'-Azo-bis-isobutyronitrile)과 유기물인 peroxide(혹은 hydroperoxide)를 포함하는 계열인 Benzoyl Peroxide(Bz₂O₂)가 일반적으로 사용되고 있다. 각각 계시제들의 화학 구조식은 그림 2-2와 그림 2-3과 같다.

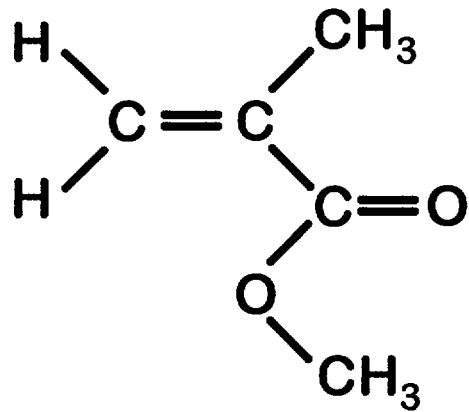
AIBN 계시제는 그림 2-4와 같이 온도 40도 이상의 열을 가해주면 isobutyronitrile부분에 있는 탄소의 공유결합이 끊어지면서 질소 N₂를 발생시키게 되는데 이 때 그림과 같이 계시제 AIBN은 두 조각의 라디칼로 변화한다. 이러한 AIBN의 라디칼들이 액체상태의 MMA 모노머들과 만나면 중합반응을 일으키는 기초를 이루게 된다. Benzoyl Peroxide 역시 그림 2-5와 같이 열을 가해주면 분자 구조식의 중앙에 있는 산소의 공유결합이 끊어지면서 전자를 내어주는 라디칼이 되고 이는 다시 벤젠고리 구조와 연결된 탄소의 이중결합에서 전자 하나를 떼어낸 것과 공유결합을 이룬다. 이 때 두 개의 분자 CO₂를 생성시키면서 벤젠 고리구조인 두 개의 자유 라디칼로 변화한다. 이와 같이 계시제(initiator)가 분리(dissociation)되는 단계를 자유 라디칼 계시(**free radical initiation**) 혹은 연쇄 계시(**chain initiation**)단계라고 한다 이러한 계시제로 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 2-6을 보면 계시제가 두 개의 라디칼 2R'으로 변화하고, 이것중 하나의 라디칼 R'이 임의의 N-MMA 모노머 그룹과 만나서 새로운 자유 라디칼 R₁, R₂, R₃, ………, R_{n-1}, R_n들을 형성하는 전파 과정이 화학적 구조식으로 표현되어 있다. MMA 분자내의 공유결합을 이루고 있는 CH₂의 탄소원자(α -carbon atoms)의 전자는 라디칼의 전자와 새로운 공유결합을 이루게 된다. 이때 CH₂와 결합을 이루고 있던 다른 탄소원자에서 전자하나 내어주고 공유결합이 끊어지면서 전자를 띠는 새로운 라디칼이 된다. 이러한 반응 과정이 연속적으로 n 개의 MMA 분자에서 이루어지면 성장된 라디칼 사슬(growing radical chain) R_n이 된다. 그림 2-7은 마찬가지로 모노머 액체의 다른 부분에서도 같은 화학반응을 진행한다. 임의의 M-MMA 모노머 그룹에서 연속적인 m 개의 MMA 분자와 자유 라디칼 반응을 일으켜 성장된 라디칼 사슬(growing radical chain) R_m이 된다. 이러한 두 개의 라디칼 사슬이 결합하여 중

합반응을 종결하는 단계를 **연쇄반응의 종결(termination of chain reaction)** 이라고 한다. 그림 2-8은 MMA 모노머가 중합반응을 마치고 폴리머 P_{n+m} 이 되는 과정을 보여준다.

자유 라디칼 중합반응(Free-Radical Polymerization)의 대부분은 부피가 있는 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. 액체상태의 모노머를 캐스터에 담고 중합조건에 따라서 중합되면 고체 상태의 폴리머가 형성된다. 그러나, 만일 중합반응이 매우 심하게 발열반응(exthothemic reaction)이 되면, 반응이 매우 격렬하여지거나 모노머 사이에서 기포(bubbles)들이 발생할 수도 있으며, 모노머 내에서 국부적으로 과열반응이 진행된다면 까맣게 변색되는 경우도 있다. 이러한 발열반응 열을 약화시키고 안정적인 반응을 유지시키기 위하여 MMA 모노머가 담긴 캐스터를 물 속에 담그고 물의 온도를 조절하는 중탕방식의 제조기술이 일반적으로 사용된다.

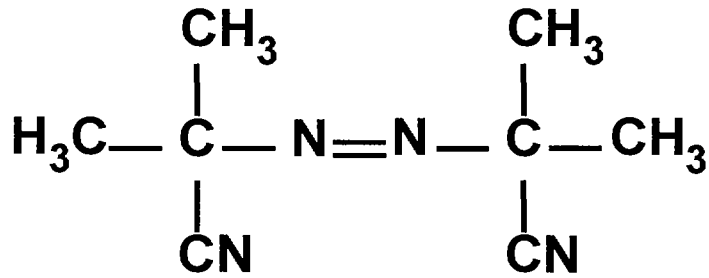
MMA 모노머는 소량의 AIBN과 반응시키는데, 희석 조건은 모노머 대 계시제의 비율이 약 200 : 1 (weight ratio)정도이다. 혼합물에 열을 가해서 중합반응시킬 때 온도 조건 약 40°C 정도에서 약 1일 정도를 유지시키면 유리와 같이 투명성있는 프라스틱이 제작된다. 중합반응에 사용되는 캐스터용 형틀(mold)은 유리재질을 사용하는데, 폴리머 프라스틱이 판재형태로 성형하고자 할 때에는 유리판을 사용한다. 두 장의 유리사이에 고무재질의 개스킷(rubber gasket)로 분리시켜 중간에 모노머 액체를 주입할 수 있는 형틀이 적당하다.

계시제와 반응 온도 조건과는 서로 상관관계가 있다. 계시제의 량을 증가시키면 반응이 빠르게 일어나므로 반응열의 많아지게 되므로 증가되는 반응열을 제거해주기위하여 온도를 낮게 유지하여주는 것이 좋다. 반면에 계시제를 적게 넣으면 반응 속도가 느리기 때문에 온도를 높여주어도 된다. 또한, 성형하는 형틀의 두께에 의해서도 계시제와 반응온도 유지조건이 다소 조절된다. 즉, 모노머들사이에서 극도의 발열반응을 통하여 발생하는 열기를 제거하고 라디칼들의 반응을 촉진시킬수 있는 적당한 온도를 유지시켜주는 것이 투명하고 기포없는 프라스틱을 만드는 관건이다. 성형된 고체 상태의 폴리머 프라스틱이 형틀로부터 잘 이탈되도록 하기 위하여 이형제로서 Stearic Acid($CH_3(CH_2)_{16}COOH$)를 소량 첨가한다. 고체가 된 PMMA의 굴절율은 1.49로서 액체상태의 MMA의 굴절율보다 좀 더 높아진다.



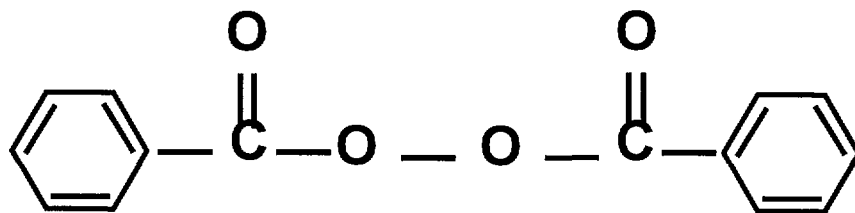
Methyl Methacrylate(MMA)

그림 2-1. MMA(methyl methacrylate)의 화학 구조식.



2-2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)

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



Benzoyl Peroxide

그림 2-3. Benzoyl Peroxide의 화학 구조식.

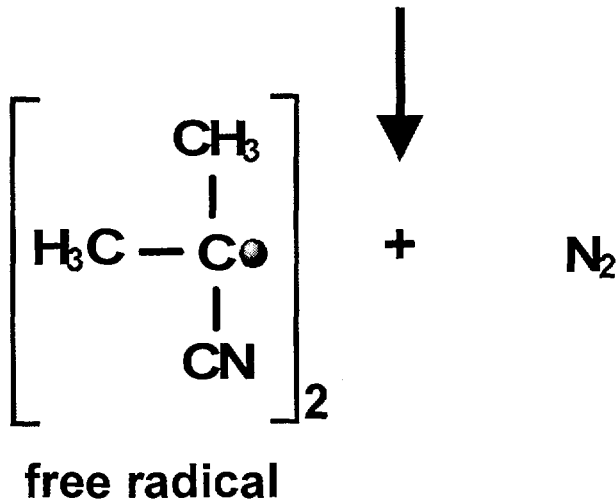
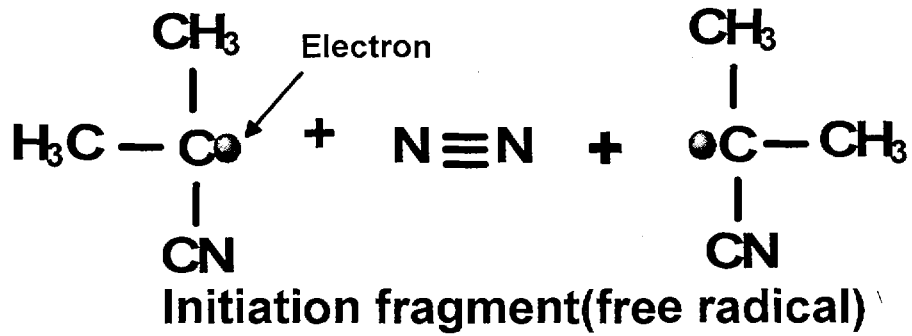
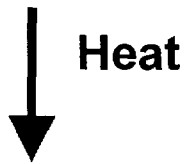
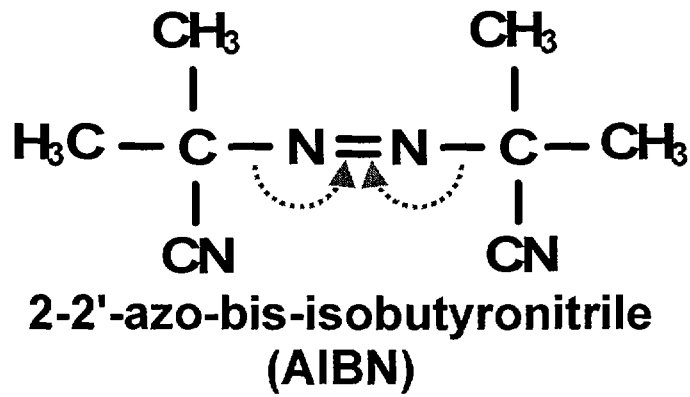


그림 2-4. AIBN의 자유 라디칼 형성 과정.

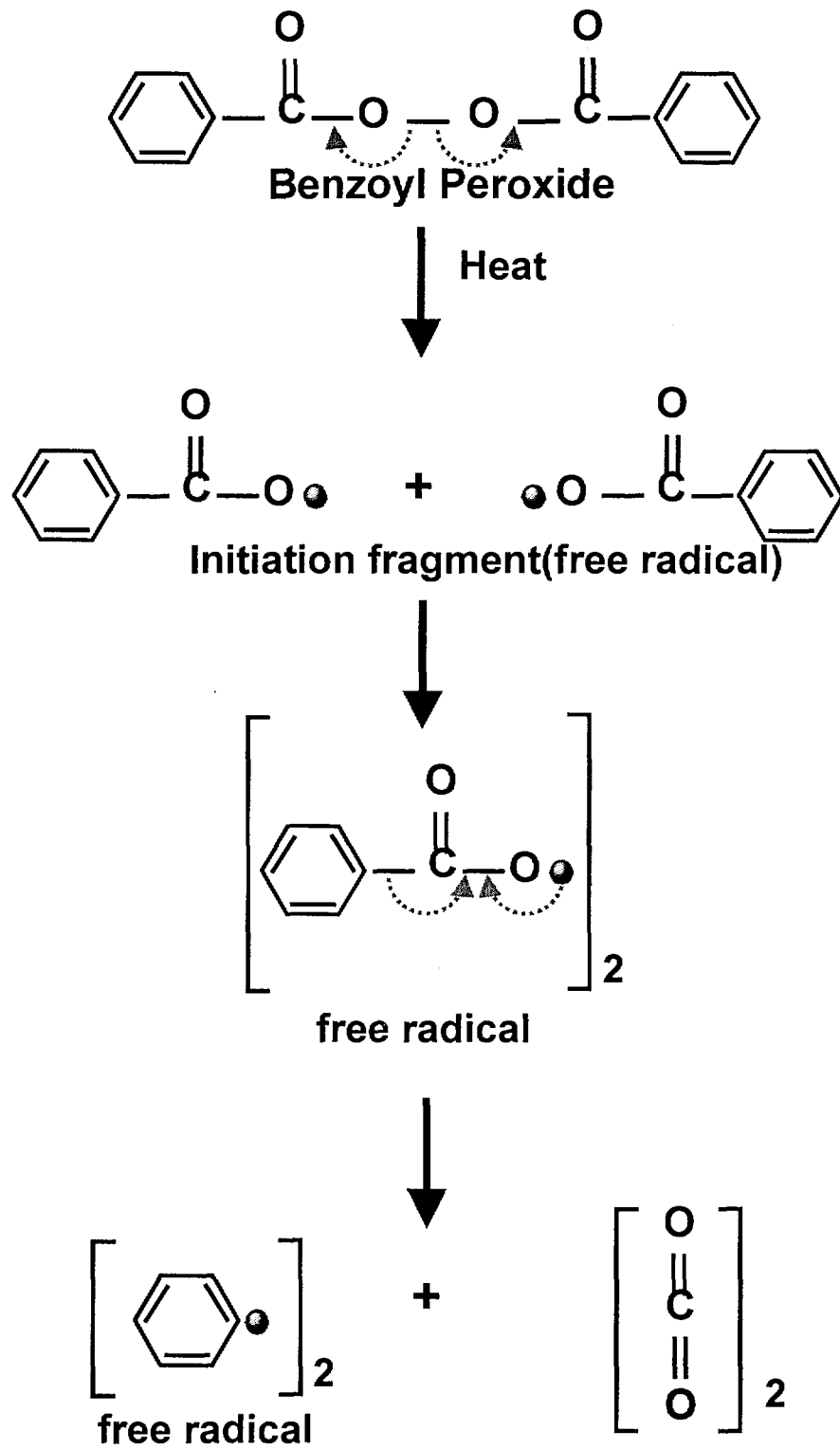
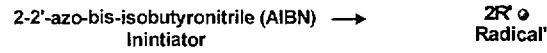
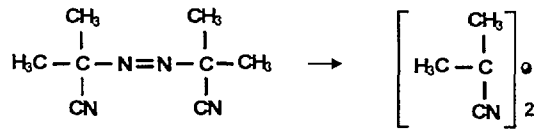


그림 2-5. Benzoyl Peroxide의 자유 라디칼 형성 과정.

N-Radical group

Initiation



Propagation

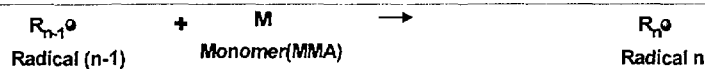
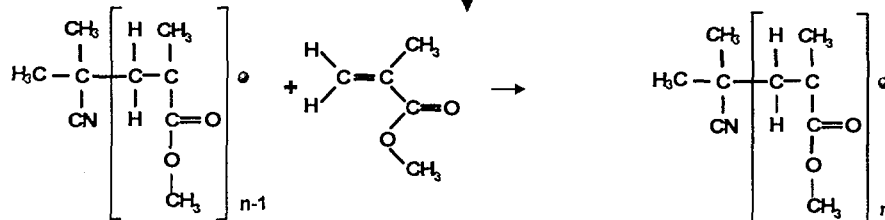
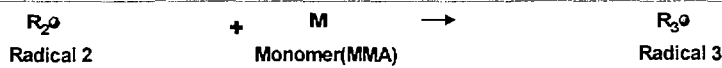
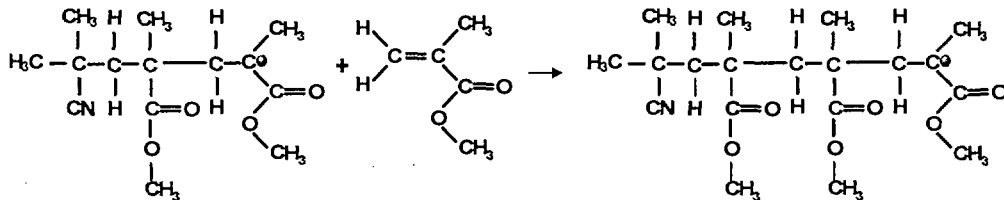
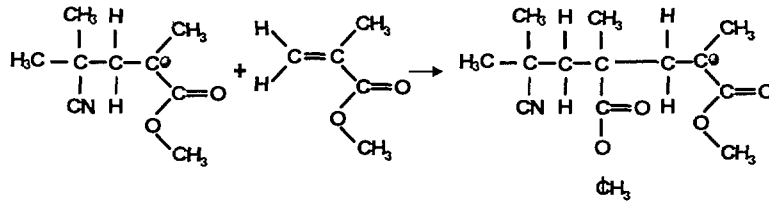
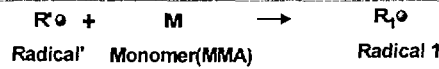
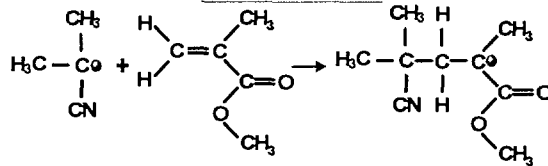


그림 2-6. MMA 중합과정에서 N-group의 라디칼 전파단계.

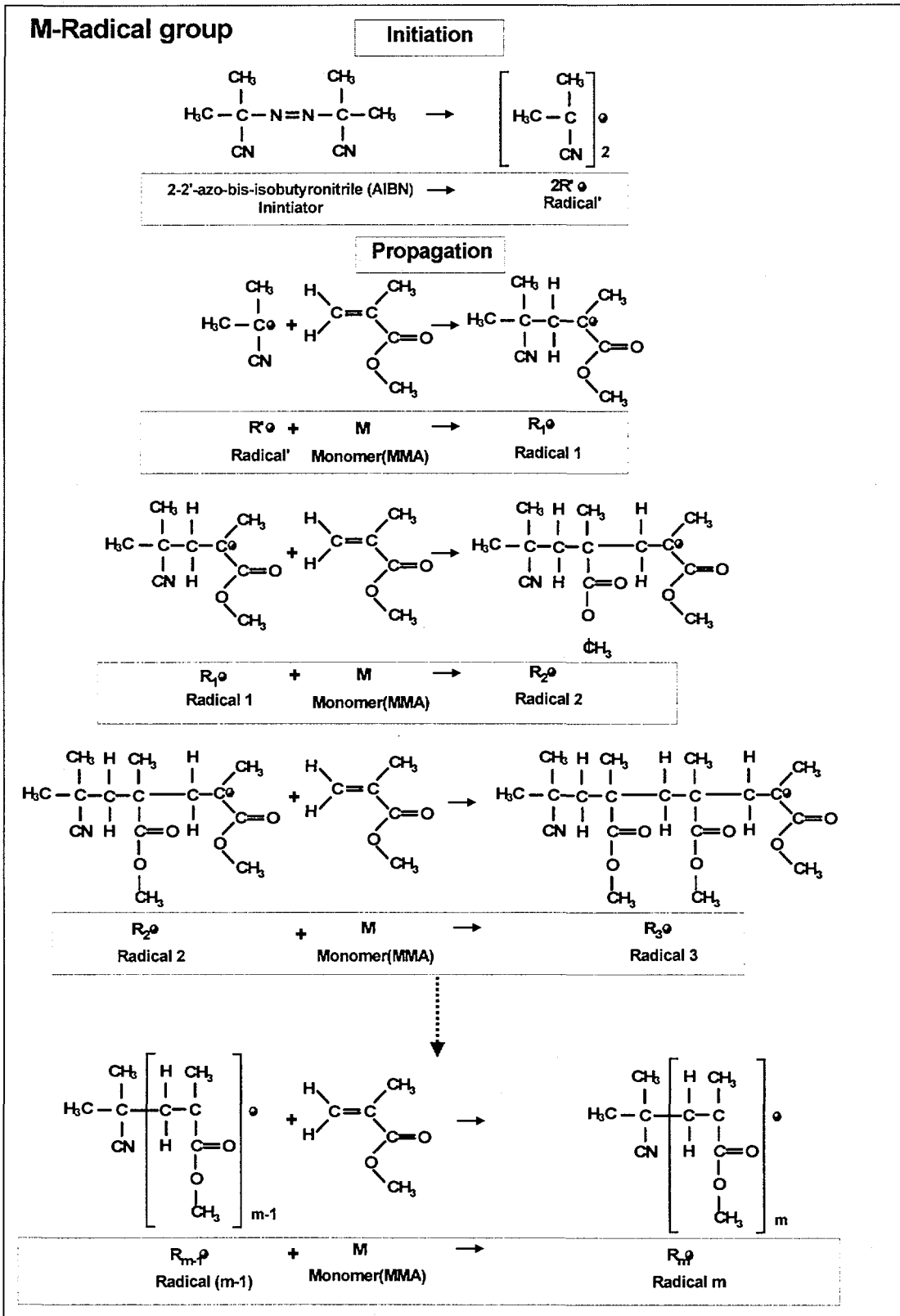


그림 2-7. MMA 중합과정에서 M-group의 라디칼 전파단계.

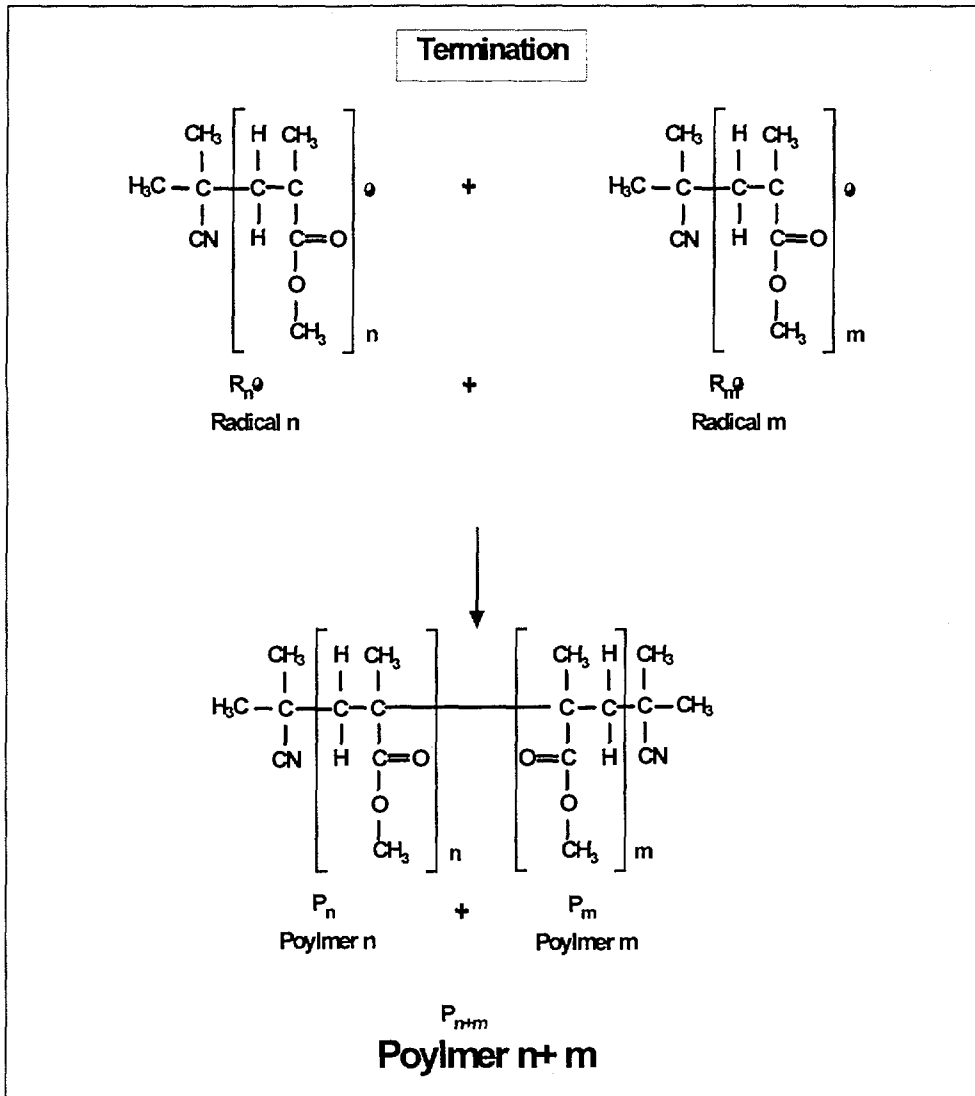


그림 2-8. MMA 중합과정의 종결로서 폴리머가 형성되는 단계.

레이저 색소가 첨가된 고체상태 폴리머 호스트인 PMMA의 제작과정은 그림 2-9와 같이 초기중합단계를 가진다. 이것은 앞서 언급한 폴리머 중합이론과 같이 40℃ 정도에서 하루 혹은 몇일 정도의 시간을 주어 서서히 반응하도록 하는 것이 아니고, 산업공정에서 사용하는 방법이다. 완전한 액체상태를 어느정도 점도가 있는 액체상태로 전환시키는 단계로서 MMA 모노머에서 폴리머 단계로의 첫중합 단계가 된다. 아주 적은 량의 계시제를 MA 모노머에 첨가하고 난 뒤, 그 중 일부 약 1/3정도의 MMA 모노머를 100℃까지 온도를 올리면서 서서히 교반하여준 뒤 다시 같은 량의 차거운 MMA를 주입하여 모노머가 끓는 것을 막고 80℃정도까지 유지한다. 다시 온도를 90~95℃를 유지하면서 점도를 유지한다. 이 과정을 반복하여 제법 점도 있는 액체상태로 변화하여 준 후에 60℃까지 온도를 내려준다. 이때 주의사항은 공기중의 10%이상 MMA의 가스가 분출될 경우 불꽃발생시에 화재의 위험이 있다는 점이다. 따라서 공기의 순환이 잘 이루어지는 곳에서 하여야 한다.

초기중합에 의한 올리고머(Oligomer)로 변화된 MMA에 본격적인 중합단계인 주경화단계로 진행하기전에 계시제(AIBN), 이형제 및 색소를 첨가하게 된다. 이 때 색소는 MMA의 올리고머에 잘 녹여지지 않으므로 색소 분말이 잘 녹여지는 알콜에 녹여 색소원액을 준비한다. 알콜의 량은 모노머에 비하여 작은 량이 되도록하여 준다. 알콜과 모노머의 배합비율에 따라서 색소 레이저의 효율에 영향을 준다. 본 실험에서는 약 10% 미만의 알콜이 혼합되었다. 색소가 첨가된 MMA 올리고머 혼합액은 사진 2-1, 사진 2-2, 사진2-3과 같은 다양하게 제작된 형틀에 주입된다. 형틀을 사진 2-4과 같은 수온 항온유지장치(Circulation Water Bath)의 물 속에 담그고 수온이 약 45~50℃사이가 되도록 유지하여준다. 주경화단계의 시간대별 온도변화 상태를 보면, 처음 2~3시간 정도는 중합반응이 크게 일어나지 않으므로 올리고머의 온도가 좀 떨어지지만 4시간이후 부터 급격히 상승한다. 이러한 발열량을 물을 이용하여 제거하여 주어야한다. 그 이후 다시 안정적인 반응을 보이다가 7시간 정도(마지막 응고상태)에서 다시 많은 열을 발생시키므로 온도의 유지가 매우 중요하다. 이 때 온도는 약 48℃정도가 적당하며 이 조건이 표면의 거칠기 및 공기입자의 발생률을 좌우한다. 약 10시간이 지나면 거의 고체상태로 전환된다. 최종경화단계는 고체색소셀의 경도를 높이는 단계로서 PMMA를 95℃에서 2시간동안 유지하여줌으로서 완전히 고체상태로 전환된다. 마지막으로 형틀을 제거하면 고체상태색소(solid-state dye)셀이 완성된다. 그리고 더욱 좋은 광학적 면 상태를 만들려면 광학적인 면 가공을 하게 된다.

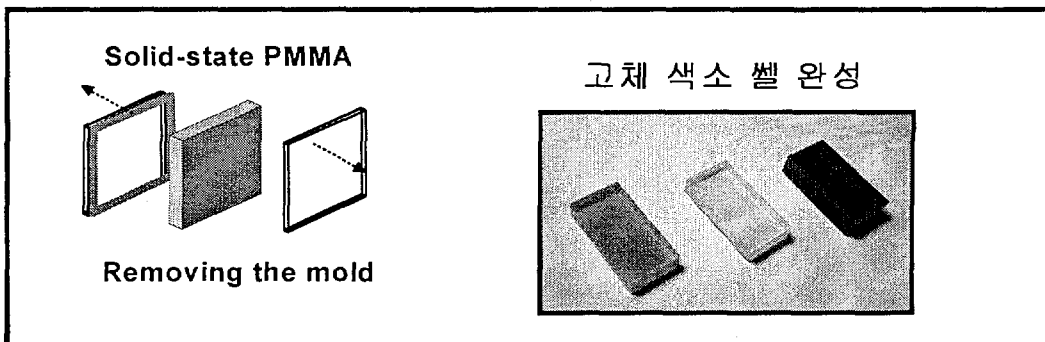
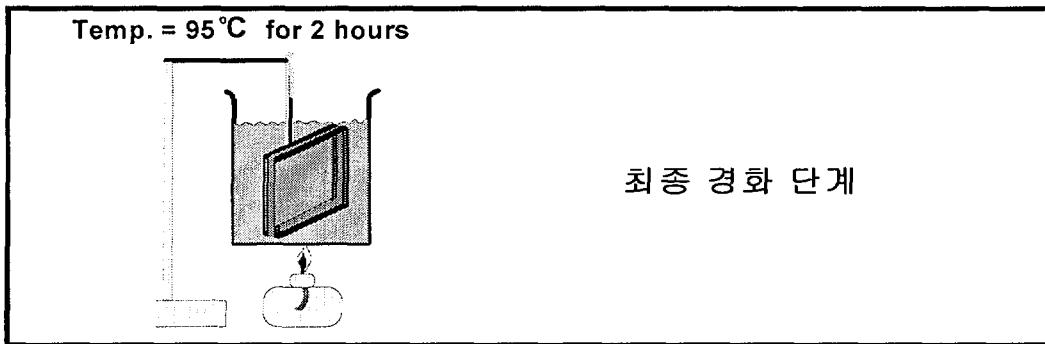
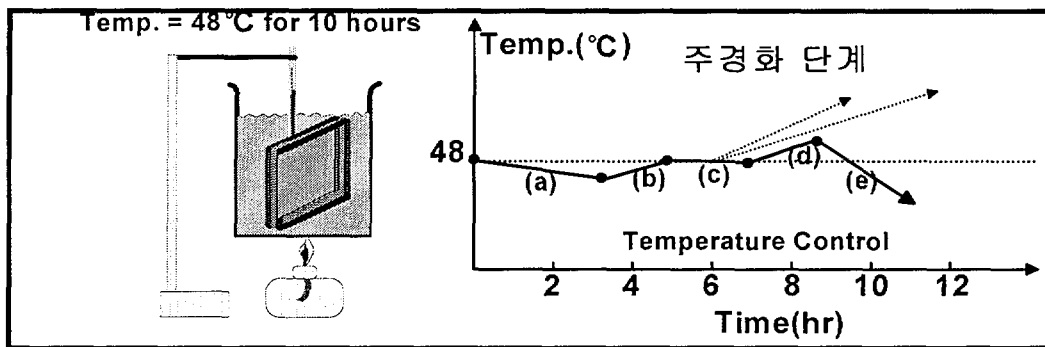
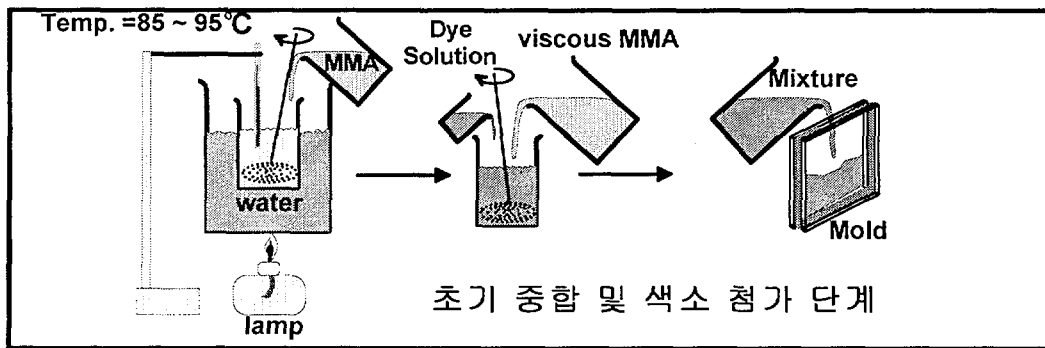


그림 2-9. 고체상태색소셀 제작과정.

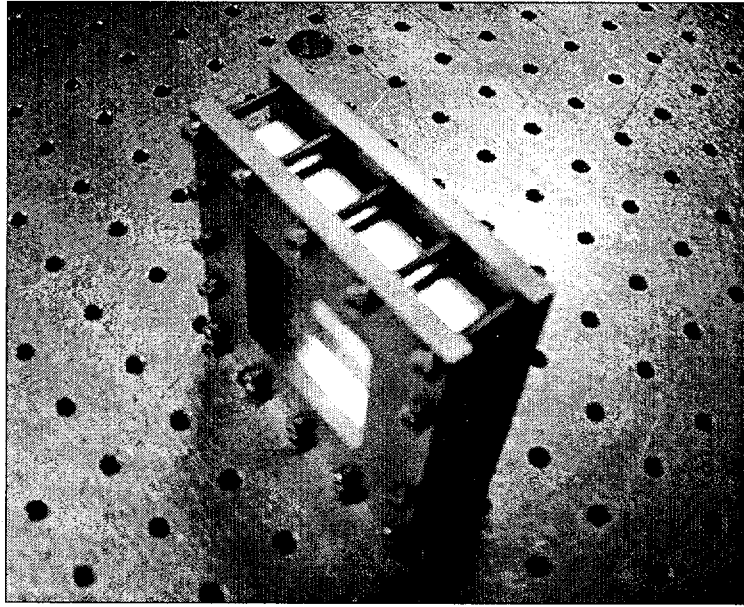


사진 2-1. 고체색소 셀 제작을 위한 사각형 형틀의 모습.

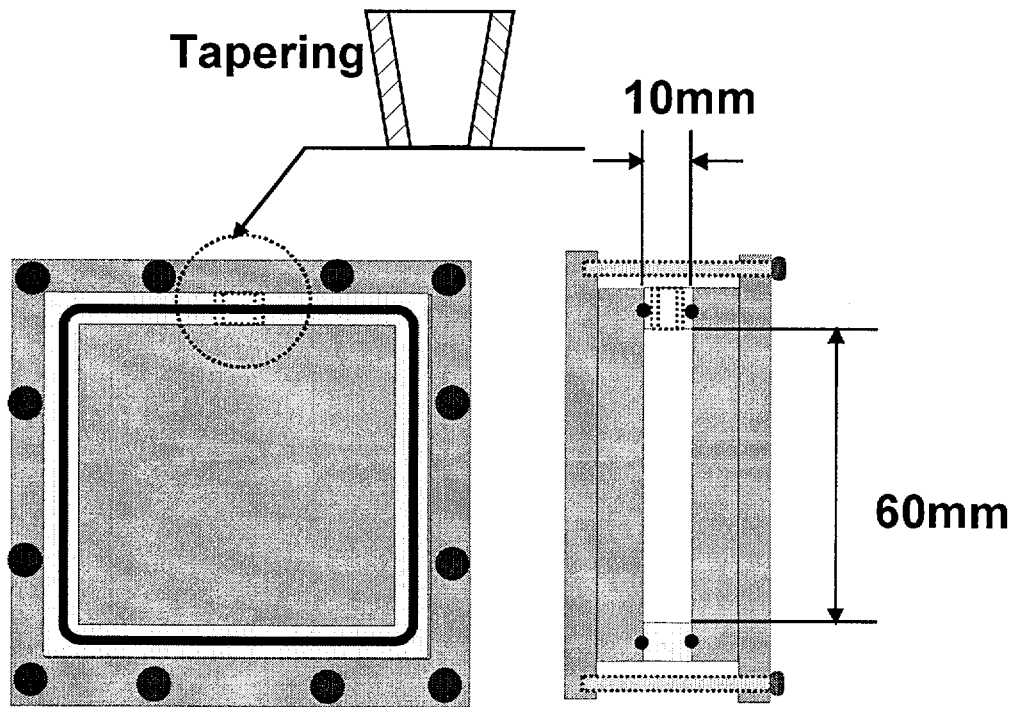


그림 2-10. 고체색소 셀 제작을 위한 사각형 형틀의 구조.

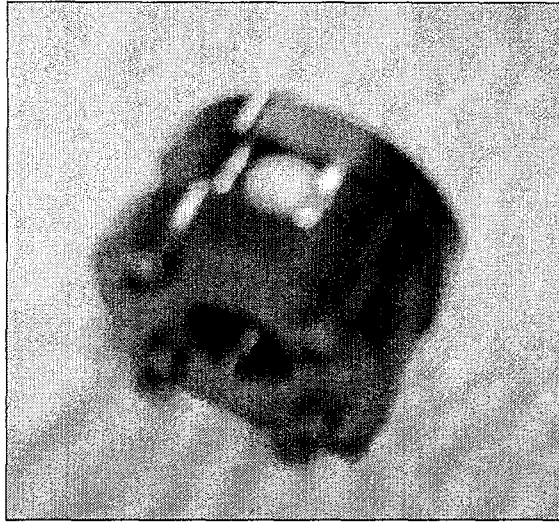
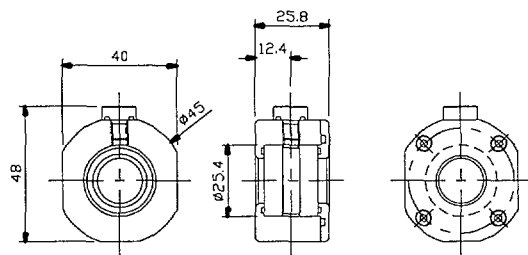
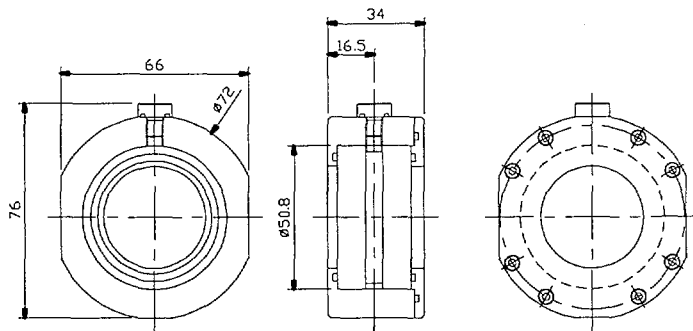


사진 2-2. 고체색소 셀 제작을 위한 원형 형틀의 모습.



1" cell



2" cell

그림 2-11. 고체색소 셀 제작을 위한 원형 형틀의 구조.

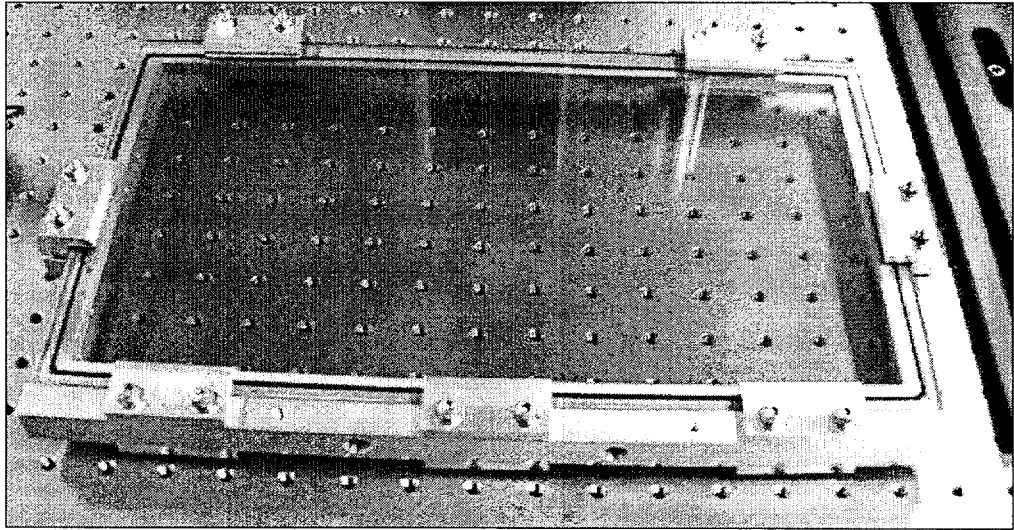


사진 2-3. 대형 고체색소 셀 제작을 위한 형틀의 모습.

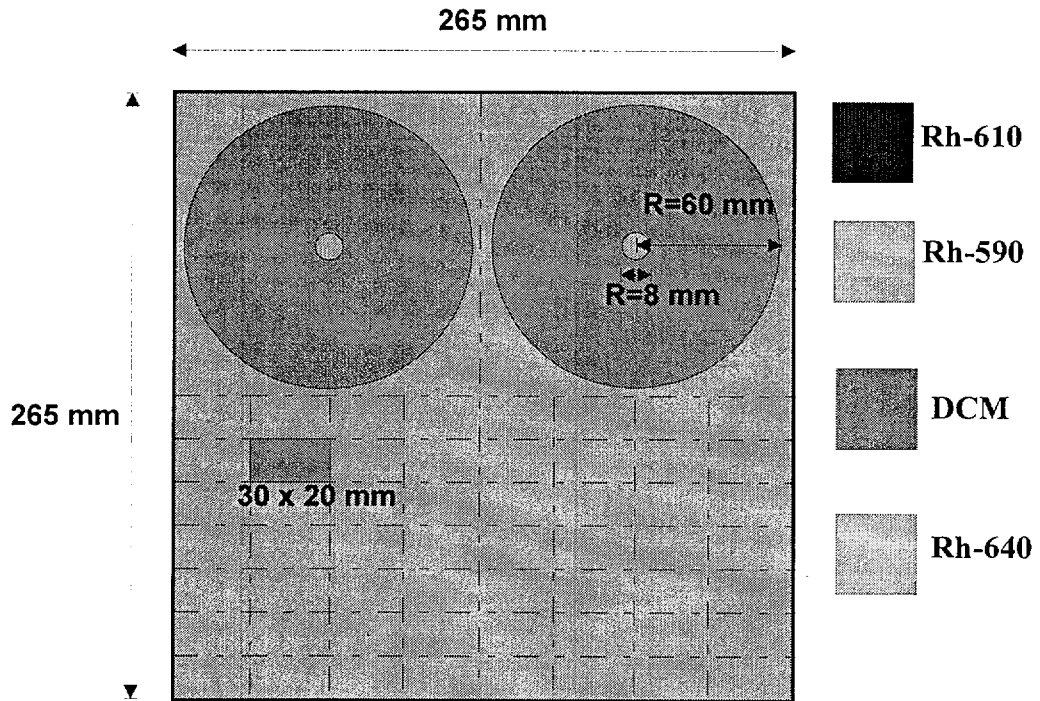


그림 2-12. 대형 고체색소셀 제작 후 원형 및 사각형의 셀 모양으로 가공도면.

사진 2-4은 고체 색소 썬을 제작하기 위한 장치로써 사용된 수온 항온 유지장치(Circulation Water Bath)의 외각모습이다. 이 장치는 고체 색소 썬의 제작과정에서 사용되는 장치로써 PMMA를 호스트 매질로 사용할 경우에 자체 중합과정에서 발생하는 열을 물의 온도를 변화시켜 제어하도록 하는 장치이다. 온도제어 정밀도는 약 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 이내이다.

Specification		
Bath	Dimension	Inside : W450×D300×H450 mm Outside : W700×D400×H530 mm
	Material	Interior : STS304 1.2t Plate Exterior : SPCC #1 1.2t Plate
Power	Source	AC 220 V, 60 Hz
	Consumption	Heater 2.8 kW
Temperature	Range	Room Temp. ~ 95 °C
	Accuracy	$\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ at 50 °C
	Controlle	PID control-Digital Setting Display Type
	Sensor	Pt 100 Ω TTD Type
Water Control	Water Circulation	- Magnetic pump & Solenoid Valve Control -20 liter/min
	Drain Valve	- Inlet & Outlet 3/8 inch STS pipe

표 2-1. 수온 항온유지장치의 사양.

항온 장치의 내부 모양은 사진 2-5과 같이 형틀을 세워서 물 속에 주입할 수 있도록 구성되어 있고, 바닥 면에는 수온을 상승시키는 열선대가 있으며 물의 온도를 일정히 하도록 하기 위해서 내부의 물을 순환시키는 펌프가 내장되어 있다. 또한 수온이 설정치보다 상승하면 이를 냉각시키도록 외부에서 냉각수가 유입되도록 솔레노이드 밸브가 설치되어 있다. 수조내의 물의 온도를 열선대(thermocouple K-type)를 이용하여 감지하고 감지된 온도변화에 따라서 PID 방식의 컨트롤러가 이를 제어하게 되어 있다.

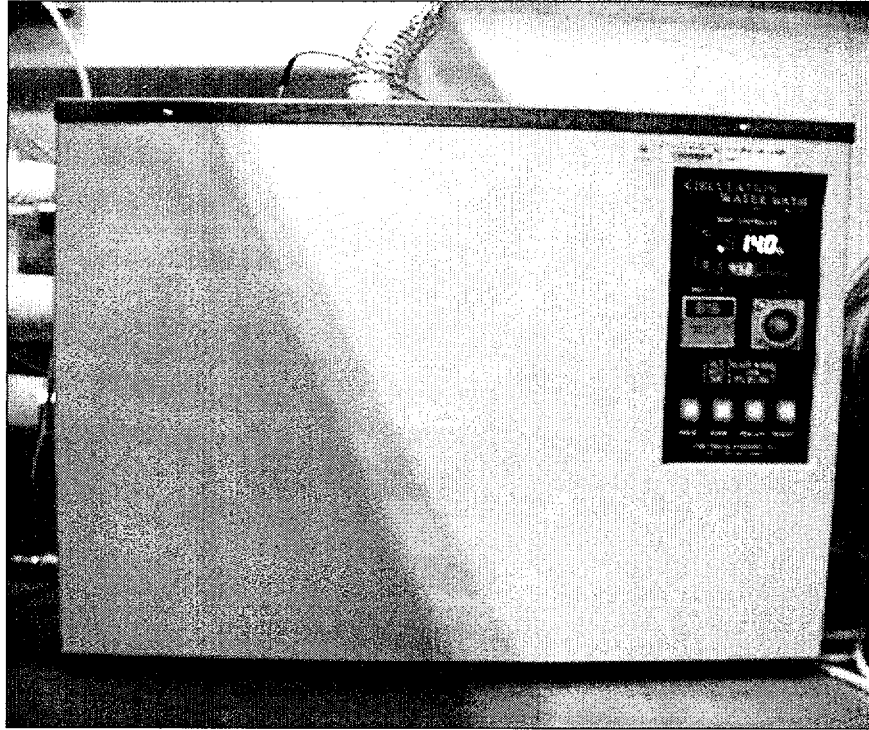


사진 2-4. 수온 항온유지장치의 외각모습.

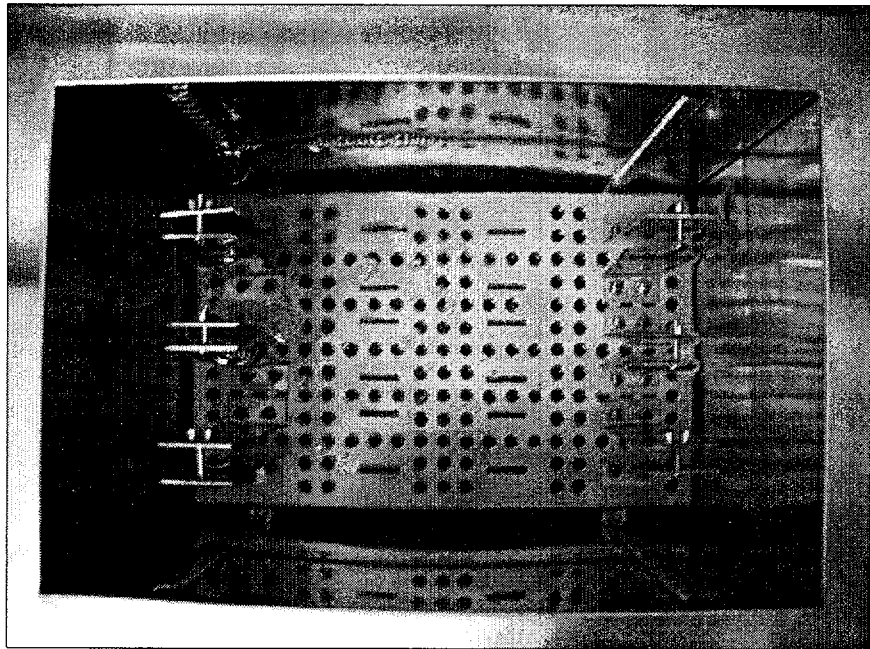


사진 2-5. 수온 항온유지장치의 내부모습.

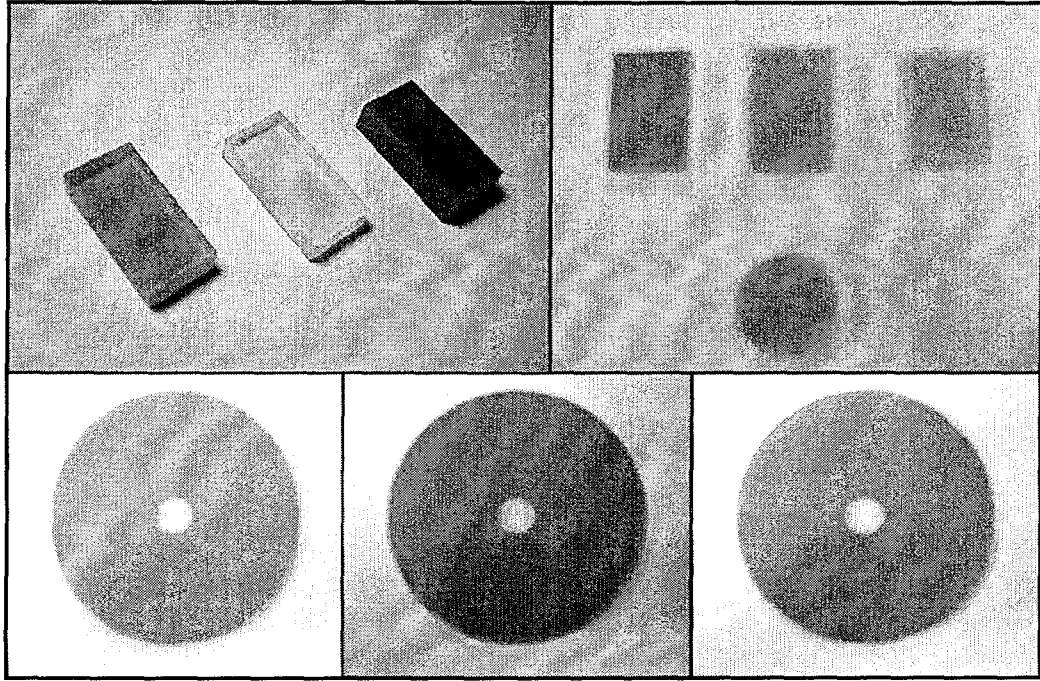


사진 2-6. 다양하게 제작된 고체색소셀 시편들의 모습.

제 2 절 Sol-gel glass를 이용한 고체색소셀

고체상태색소를 제작하는 둘째 방법으로서 무기물질(inorganic material)을 고체화 입자물질(solidified host material)로 사용하는 경우이다. 무기물질로서 투명성을 지니면서 단단한 경도를 유지하는 대표적인 것이 유리(glass)인데 유리의 주재료는 규소(SiO_2)라는 실리콘 계열의 무기물질이다. 이처럼 유리와 같은 광학적 특성이 좋은 물질을 이용하여 레이저 이득매질로서 사용하면 레이저 발진시에 출력 빔에 우수한 광 특성을 지니게 된다. 그러나 유리의 제작에서 사용되는 방법을 이용하여 고체색소셀을 제작할 수는 없다. 왜냐하면, 무기물질을 고체화하려면 무기물질의 원재료를 용융(fusion)시켜하는데 이런 경우에 용융 온도가 매우 높다. 따라서 무기물질 종류에 레이저 색소를 첨가하여 고체색소를 제작한다하여도 제작과정에서 색소 분자가 높은 용융 온도에 견디지 못하고 파괴되어 레이저 매질로서 사용할 수가 없다. 이러한 경우에 무기물질에 레이저 색소를 첨가하여 고체화하려면 용융 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 제작되어야 한다. 이를 위하여 사용되는 기술이 졸겔 기술(sol-gel technique)이고 이렇게 하여 제작되는 시편들로서는 졸겔 유리(sol-gel glass), polycom glass, ORMOSIL (Organically Modified Silicate)등이 있다.

졸겔 방법은 무기물질에 하나 혹은 여러 가지 다른 물질들을 혼합하여 제작할 수 있으며 유기물질인 폴리머와도 합성하여 제작할 수 있다. 무기물질이 졸겔이 되는 메카니즘은 가수분해(hydrolysis)와 다중축합반응(polycondensation reaction)으로 설명될 수 있다. 이러한 메카니즘으로 졸겔이 되는 선구물질(precursor)로서 Tetramethoxysilane [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; TMOS]과 Tetraethoxysilane [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; TEOS]등 있으며 그 외에도 두 종류의 물질들이 표 2-2에 있다. TMOS와 TEOS는 그림 2-13에서와 같이 분자구조식으로 보면 silicon 원자주위에 메틸기 또는 에틸기가 결합되어있는 구조이다. 이들 중에 TMOS의 경우에 대하여 설명하면 그림 2-14와 같이 TMOS에 물을 첨가하여 가수분해(Hydrolysis) 반응을 일으키면 $4(\text{CH}_3\text{OH})$ 를 생성한다. 이때 두 개의 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 분자의 축합반응(Condensation)은 그림 2-15와 같이 이루어져 또 하나의 물 분자를 발생한다. 이처럼 축합반응이 다중으로 반응하게 되면 그림 2-16과 같이 네트워크 구조를 형성하게 된다. 이런 다중축합 반응(polycondensation reaction)이 이루어지는 정도에 따라서 linear 입자구조, chain 입자구조, entangle 입자구조, cluster 입자구조와 colloidal 입자구조로 변화한다. 이러한 변화 과정에서 선구물질[Silicon

Alkoxide material]의 농도, pH 농도, 물의 량, 촉매제로 사용되는 산·염기(acid·base catalyst)의 종류(표 2-3)와 양 그리고 분위기 온도 및 압력에 따라서 졸 겔 유리의 특성이 결정된다.

Physical Properties of Typical Tetraalkoxysilanes.

Name	MW	bp	$n_D(20^\circ)$	$d(20^\circ)$	η (cstks)	Dipole Moment	Solubility
$\begin{array}{c} \text{MeO} \quad \text{OMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{MeO} \quad \text{OMe} \end{array}$ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ tetramethoxysilane TMOS	152.2	121	1.3688	1.02	5.46	1.71	alcohols
$\begin{array}{c} \text{EtO} \quad \text{OEt} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{EtO} \quad \text{OEt} \end{array}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ tetraethoxysilane TEOS	208.3	169	1.3838	0.93	—	1.63	alcohols
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$ $\text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ tetra- <i>n</i> -propoxysilane	264.4	224	1.401	0.916	1.66	1.48	alcohols
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$ $\text{Si}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ tetra- <i>n</i> -butoxysilane	320.5	115	1.4126	0.899	2.00	1.61	alcohols
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ tetrakis(2-methoxyethoxy) silane	328.4	179	1.4219	1.079	4.9	—	alcohols

표 2-2. Tetraalkoxysilane 선구물질(precursor)들의 물리적 특성.

Gel Times and Solution pH for TEOS Systems Employing
Different Catalysts.

Catalyst	Concentration (mol.: TEOS)	Initial pH of solution	Gelation time (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05 ^a	92
HNO ₃	0.05	0.05 ^a	100
H ₂ SO ₄	0.05	0.05 ^a	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH ₄ OH	0.05	9.95	107
No catalyst	—	5.00	1000

표 2-3. 촉매제의 종류에 따른 겔 상태로 전환되는 소요시간.

졸겔의 제작과정에는 건조(drying)와 소성(sintering)과정이 있으며 레이저 색소를 혼합하는 것은 무기물질인 임자물질(host material)이 겔(gel)상태가 되기 전에 혼합하여 준다. 졸겔이 되는 분위기 온도는 대개 섭씨 60도 정도에서 유지되며 조건에 따라서 다소 변화가 있다. 이렇게 고체화된 비결정질 물질(amorphous material ; xerogel)은 아주 고운 입자(nanometer particle size)의 모공(pore)을 갖는 고체색소젤로 완성되며 이를 광학적으로 먼가공을 하여 사용한다. 실리카 겔의 임자물질을 사용하면 광안정성(photostability)면에서 PMMA보다 좋은 것으로 보고 되고 있다. 실리카 겔(solgel)의 굴절율은 $n=1.46$ 이다. 그림 2-17은 졸겔이 고체화되는 과정을 개념적으로 설명하는 그림이다.

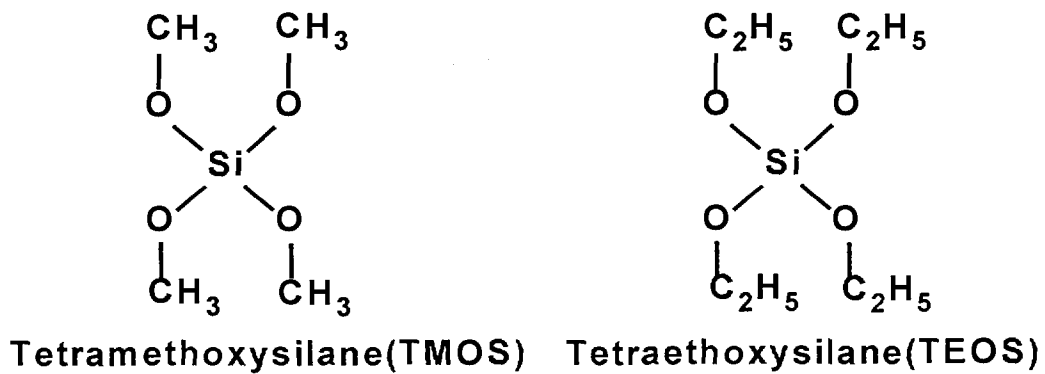
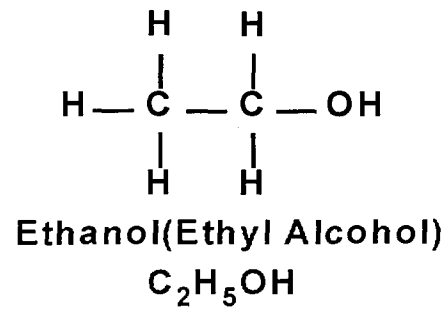
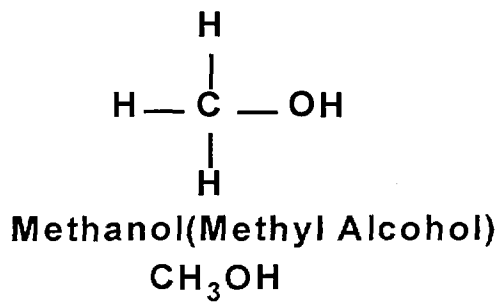
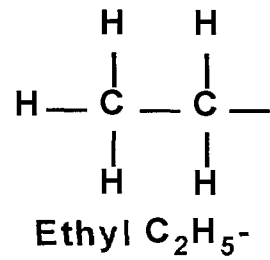
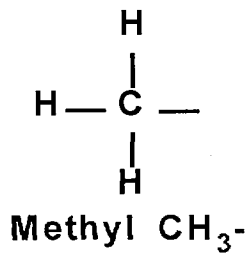
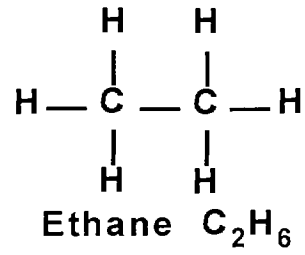
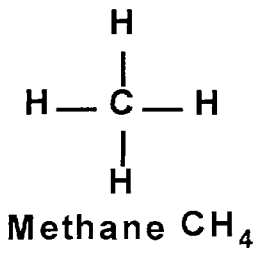


그림 2-13. TMOS와 TEOS의 화학구조식.

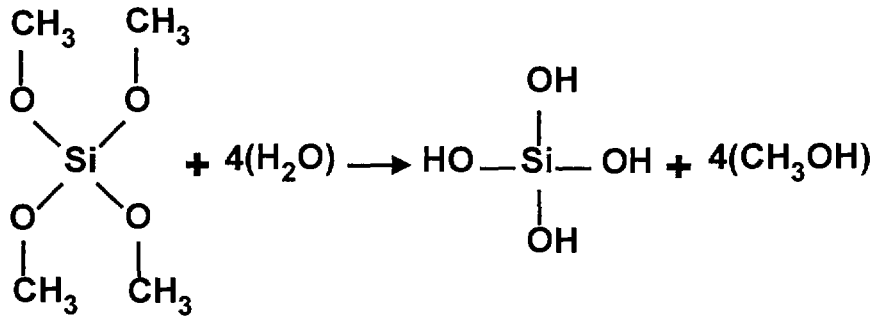


그림 2-14. TMOS와 물과의 가수분해반응.

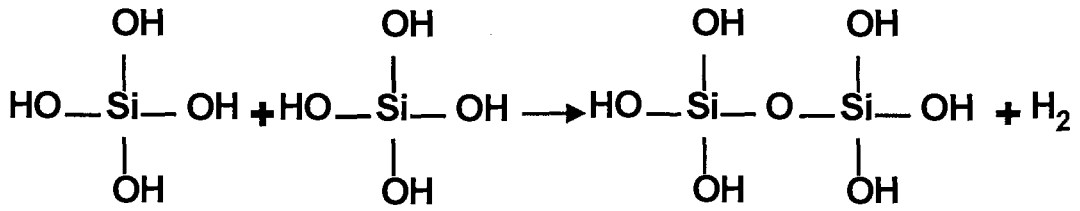


그림 2-15. Si(OH)₄의 축합반응.

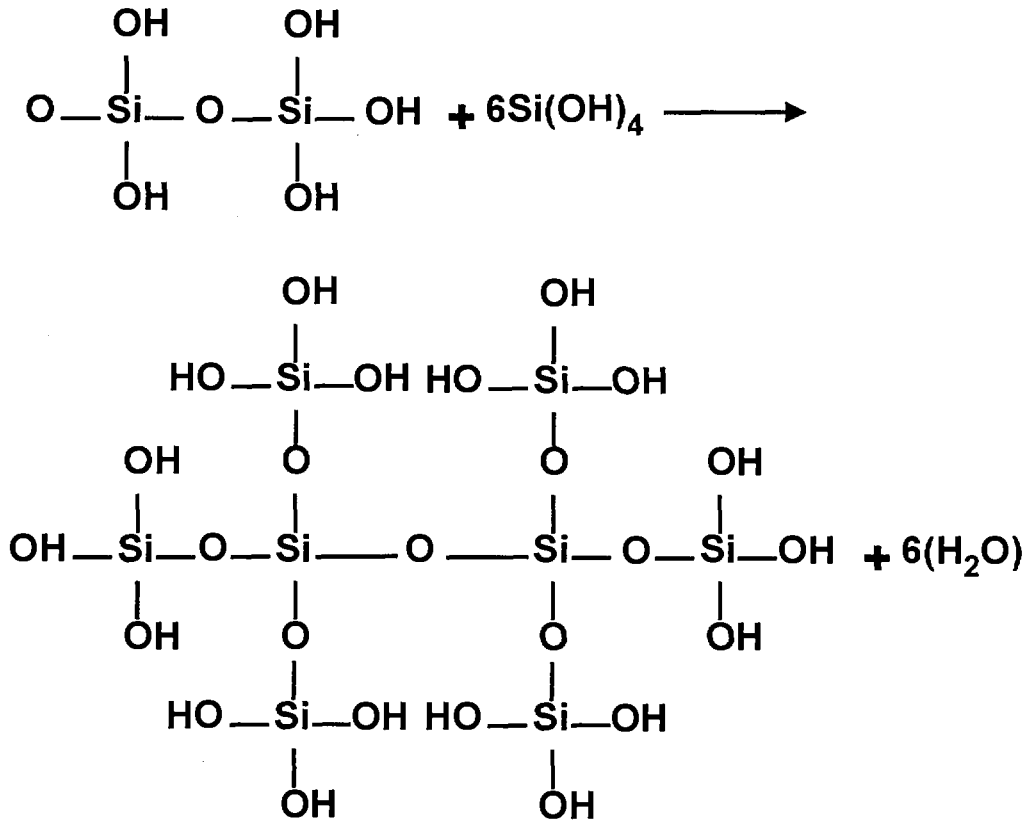


그림 2-16. Si(OH)₄의 다중축합반응.

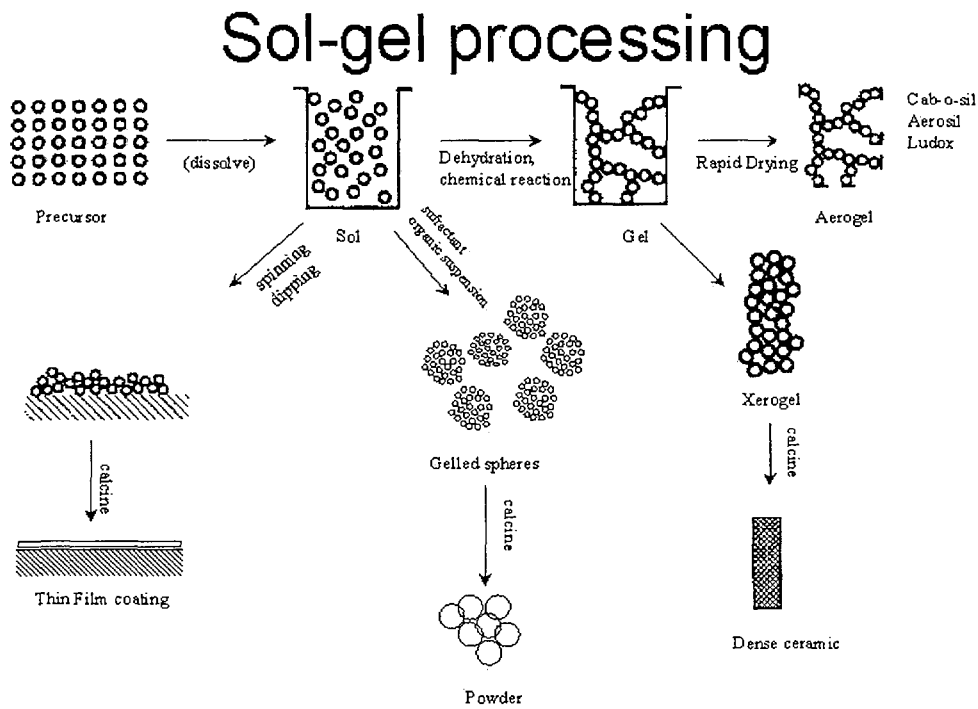


그림 2-17. 졸겔의 고체화 과정에 대한 개념적 설명.

졸겔법을 이용한 고체색소셀 제작에 대한 예로서 설명하면, TMOS (15 cm^3), Methylalcohol (12.5 cm^3)와 Formamide (2 cm^3)(HNO_2 로 농도가 짙으며 건조를 조절하기 위한 화학 첨가제)를 혼합하여 25°C 에서 잘 저어준다. 잘 혼합한 뒤에 물 (18.3 cm^3)을 첨가하여 다시 10분 동안 더 저어준다. 물과 TMOS의 몰비율($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMOS}]$)은 10이다. 마지막으로 Sulforhodamine 640 10mg을 넣고 5분 동안 저어준다. 최종 혼합액을 polystyrene 튜브에 넣고 밀봉하여준다. 이것을 60°C 에서 1시간동안 유지하면 겔이 발생하고 밀봉된 튜브를 60°C 에서 24시간 동안 에이징(aging)하고 난 뒤에 튜브를 열고 60°C 에서 4일 동안 건조를 시키면 졸겔이 완성된다. 이때 색소의 질량과 SiO_2 의 질량의 비(dye gram/ SiO_2 gram)는 $C=1.72 \times 10^{-3}$ 이다. 건조된 겔의 밀도는 $\rho=1.38\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 계산하면 색소의 농도 C는 $3.9 \times 10^{-3} \text{ M/liter}$ 이라고 보고된 바가 있다. 또한, ORMOSIL(ORGanically MODified SILicate) 겔은 다음의 표 2-4와 같은 세 종류로 구성하여 제작하여 실험된 바가 보고되었으며 그림 2-18과 같이 레이저 색소 CDM이 첨가된 ORMOSIL의 제작법에 대하여도 보고되었다.

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
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{OCOCCH}_2\text{CH}_3$

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

표 2-4. ORMOSIL 졸겔의 종류.

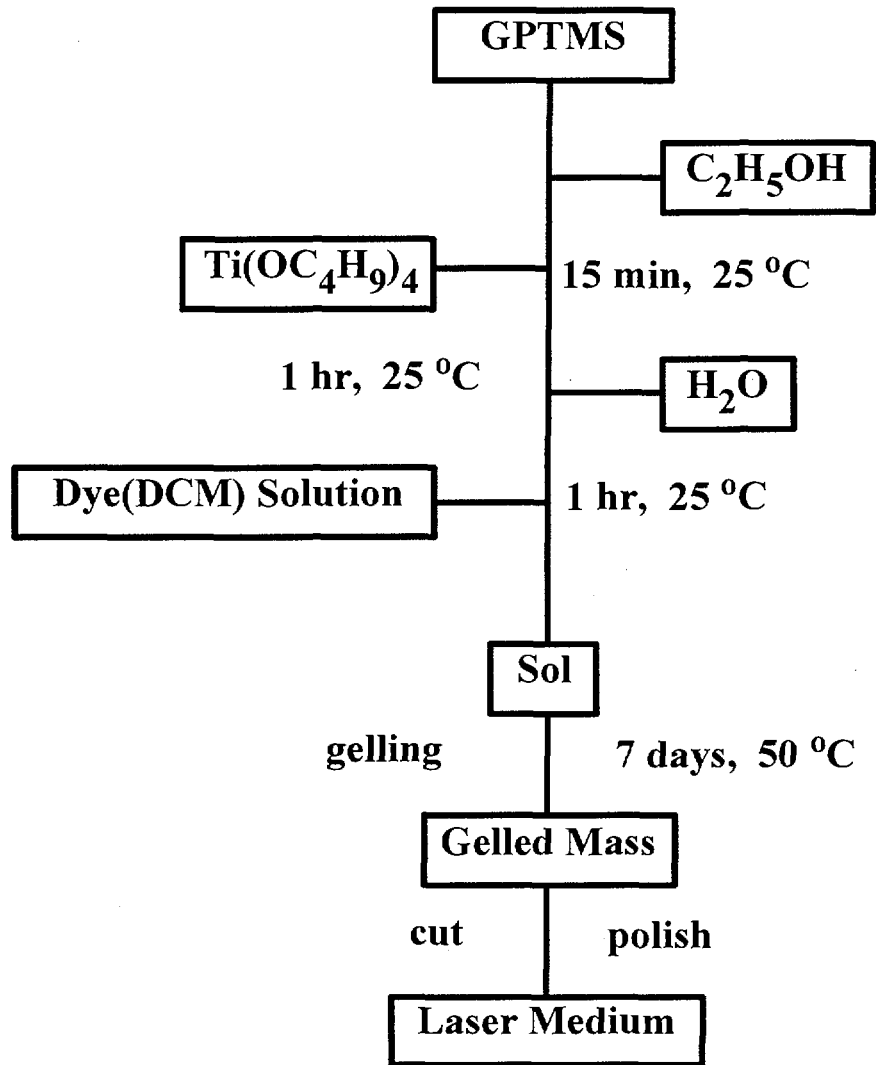


그림 2-18. DCM 색소가 첨가된 ORMOSIL 시편 제작방법.

아래의 사진 2-7은 졸겔 고체색소셀을 제작하기 위해 사용되는 강제대류 순환방식의 건조용 오븐(Forced Convection Oven)이다. 외각 치수는 1130(W)×630(D)×780(H)이고 내부에는 3 단 조절방식으로 시료를 장착할 수 있는 공간이 있다. 내부 온도범위는 상온에서 최고 250 ℃까지 조절이 가능하다. 정밀도는 150 ℃를 기준으로 했을 때 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 범위에서 안정적으로 동작한다. 또한 온도센서(K-type thermocoupler)를 이용하여 디지털 PID 방식의 온도제어를 하도록 설계되어있다.

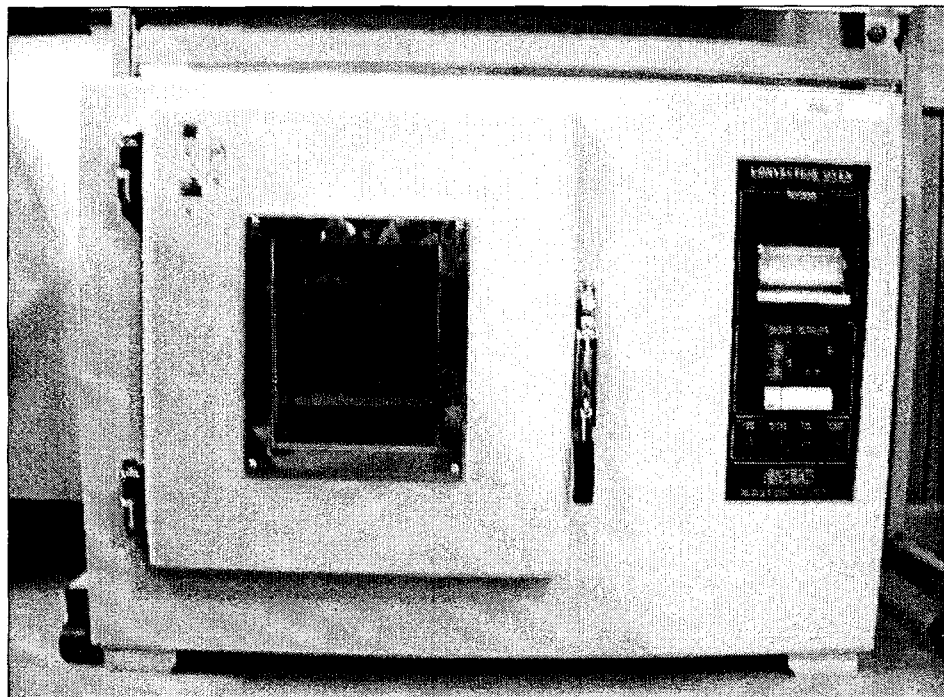


사진 2-7. 졸겔 고체색소셀의 제작을 위한 건조용 오븐의 외각 모습.

제 3 절 고체 색소셀 특성조사

고체색소셀을 레이저 이득매질로 사용하기 위해서는 이득매질을 통과한 후에도 광축이 잘 유지되어야 하며 셀 내부의 산란에 의해 손실이 발생되지 않아야 한다. 결국 고체색소셀의 표면 편평도가 우수하여야 하며 고체상태색소의 내부에 기포 등의 불순물이 없어야 한다. 본 연구에서는 플라스틱 고체색소셀의 투명성을 조사하기 위하여 파장 612nm의 TEM₀₀ 모드, 빔 퍼짐도 1.04mrad을 갖는 He-Ne 레이저(Research Electro-Optics, Inc. Model : LHOR-0300)를 사용하였다. 그림 3-12를 보면, He-Ne 레이저 빔을 초점거리가 200mm인 렌즈를 이용하여 고체상태색소에 집속하였고, 이때 렌즈로 입사되는 레이저빔의 직경은 약 5mm이었다. 그림과 같이 고체상태색소 시편에 투과된 빔을 측정하였는데 색소 시편을 등간격 거리 50mm마다 이동시킬 때에 각각의 레이저 빔의 직경이 다르게 하였다. 제작된 고체색소셀의 특성을 비교분석하기 위하여 상용화된 고체색소셀을 구입하여 결과를 분석하였다. 상용 고체 색소셀은 미국 ELK사의 제품이며 첨가된 색소를 사양을 알려주지 않고 있기 때문에 본 연구에서는 자체보유한 Spectrophotometer를 이용하여 흡수도를 측정하였다. 그 결과, 첨가된 색소는 Rhodamine 계열로 판단되며 파장 532nm에서 흡수도가 높게 측정되었다. 그리고 제작된 시편은 Rhodamine 6G (Exiton)의 색소를 첨가하여 제작되었다. 자체제작된 고체 색소셀은 앞서 언급된 방법으로 제작되었고 색소가 균일하게 녹아있도록 하기 위해서 에탄올에 색소를 녹이고 이를 MMA와 혼합된 것이다. 상용화된 고체상태색소의 경우에 대한 측정된 결과, 그림 2-19의 (a)에서 (e)는 거리 L1에서 L5까지 위치를 이동하면서 투과된 레이저 빔을 나타낸 것이다. 그림 2-19의 (e)는 렌즈의 초점거리에서 색소 시편을 공간적으로 상하좌우로 약 수 mm이동하여 여러 다른 위치에서도 균질한 지를 측정한 것이다. 초점거리에서 He-Ne의 레이저 빔의 직경이 약 수백 μm 이내가 되므로 고체상태색소 내부의 미세한 입자에 의한 산란 광들이 측정되었다. 마찬가지로 제작된 시편의 경우에 대한 결과도 그림 2-19의 (f)에서 (k)까지 측정되었다. 이 시편의 제작에서 색소 분말이 잘 녹지 않아 일부분에서 균질성이 제대로 유지하지 못하였으나 분말의 완전히 녹은 부분에서는 상용화 고체상태색소에서의 결과와 비슷한 경향을 주고 있다. 물론 산란광의 빔 형태는 좋지 않았다. 간섭계(Zygo Corp.)를 이용한 두 시편의 편평도는 그림 2-20의 (a)와 (b)에서 보여주듯이 간섭무늬 사이의 간격이 상용화 제품의 경우 등간격으로 측정되었으나, 제작된 고체 색소셀은 간섭무늬상

의 왜곡이 있었다. 이는 자체제작된 고체색소셀의 경우 제작한 후에 아무런 광학적 연마를 하지 않고 측정하였기 때문이다. 레이저 이득매질이 두께가 균일하지 못하고 내부에 이물질 등이 있다면, 공진기내에서 round-trip하는 광 경로 진행을 바꾸거나 광 산란을 일으키므로 고체상태 색소에서 투명성과 편평도는 레이저 발진특성에 영향을 미치는 중요한 요인이 된다. 또한 출력된 레이저의 횡모드의 품질에도 영향을 주게 된다.

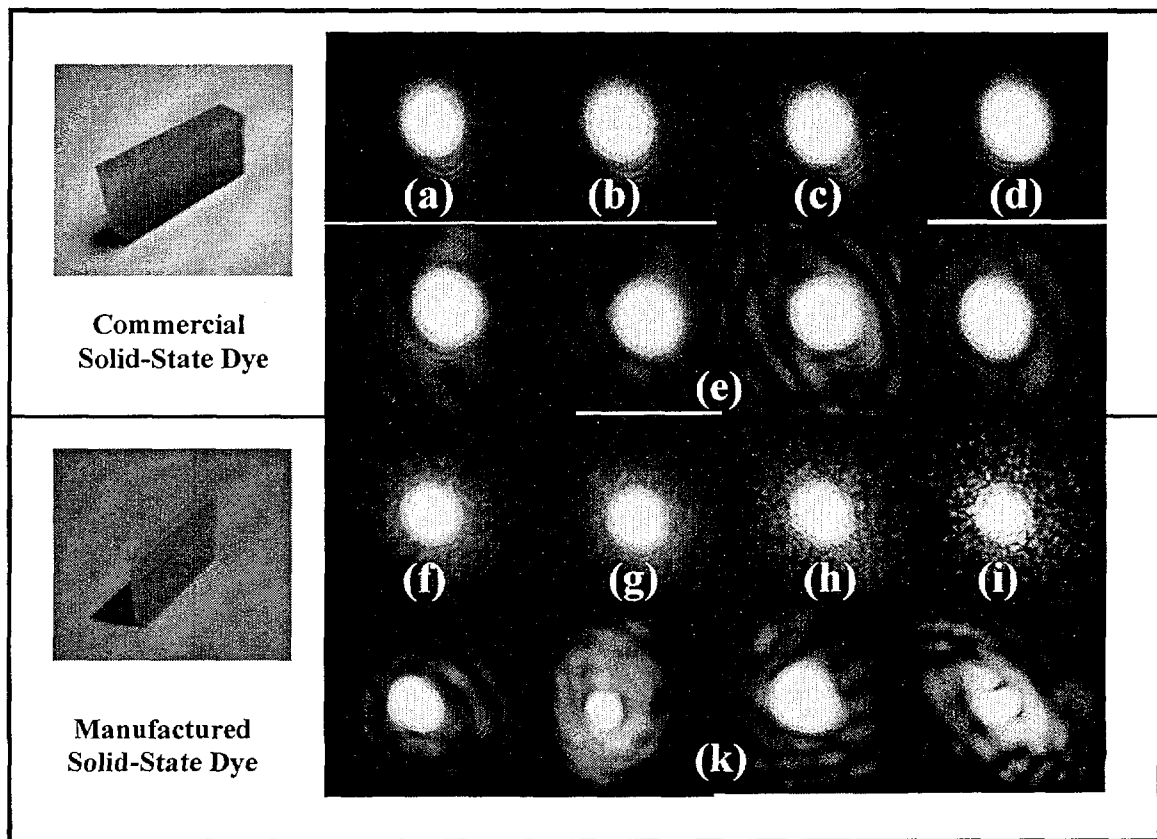
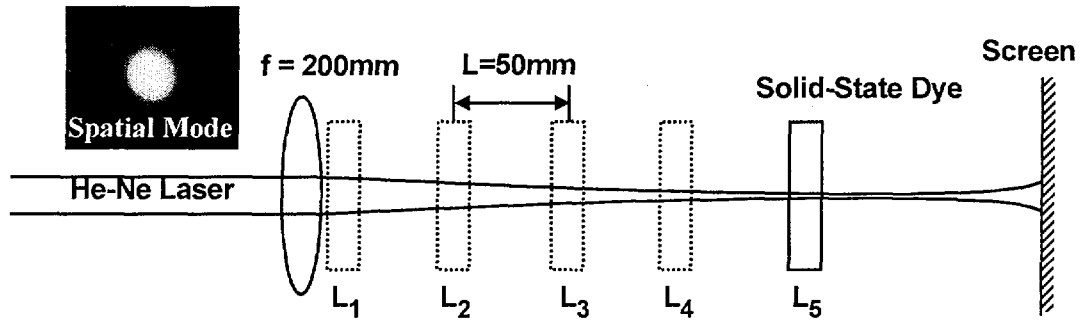
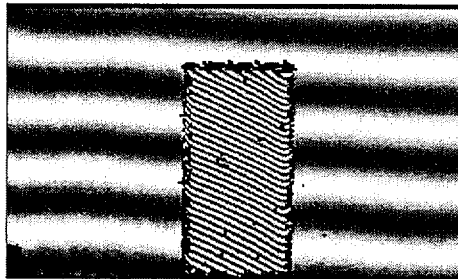
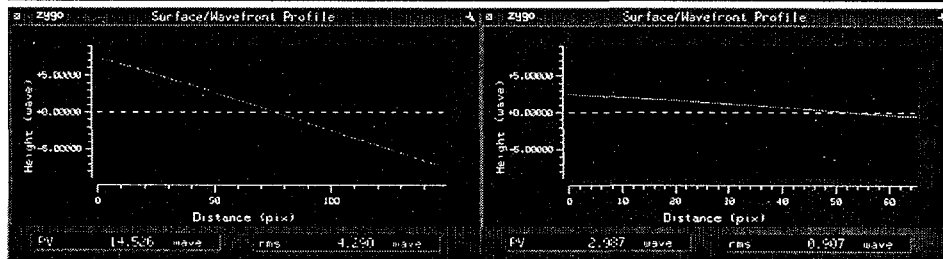
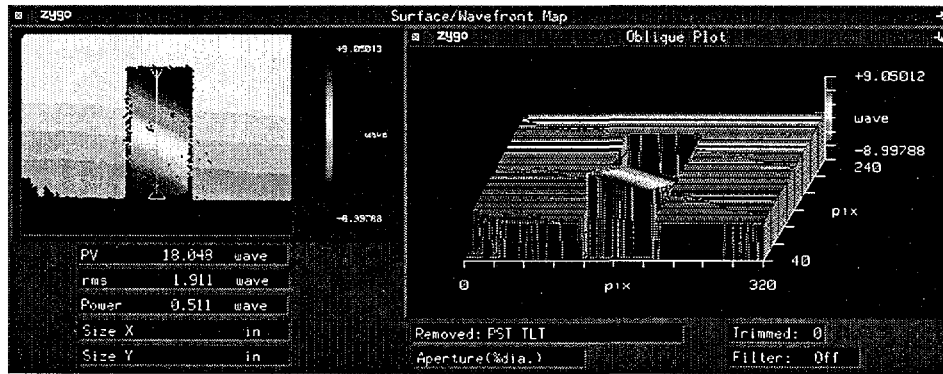
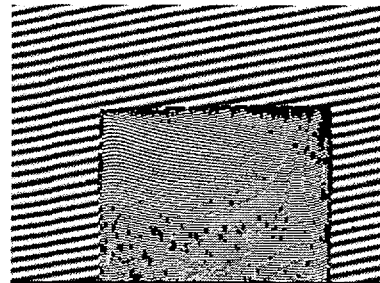


그림 2-19. 고체상태 색소 셀을 투과한 He-Ne 레이저 광의 공간분포.



**Commercial
Solid-State Dye**



**Manufactured
Solid-State Dye**

그림 2-20. Zygo를 이용한 간섭계 사진.

제 3 장 고체색소셀을 이용한 파장가변 고체색소 레이저의 발진 특성

제 1 절 Littman형 단일 종모드(SLM) 고체색소레이저

좁은 선폭의 레이저 광을 얻기 위하여 본 연구에서는 PMMA에 색소 Rhodamine 6G를 첨가한 고체색소를 제작하여 사용하였다. 색소 레이저 발진기는 Littman형 공진기로 구성되었다. 색소 레이저의 종모드 구조, 발진 스펙트럼, 출력과 변환효율등이 측정되었다. 색소 레이저 발진기는 그림 3-1과 같이 종펌핑 구조의 Littman형 공진기로 구성되었으며 Groove수 2400lines/mm의 홀로그래픽 회절격자(Edmund Industrial Optics 회사)로 비스듬이 입사되는 작은 거의 88° 이상을 유지하였다. 후면경과 동조거울의 반사율은 파장영역 550nm ~ 650nm에서 99% 이상이다. 공진기 길이는 6 cm로 매우 작게 구성되었고, stepping motor가 부착되어 있는 rotation stage(Newport사의 모델 471 series)를 이용하여 동조거울을 회전시키게 되어있다. 펄프 광은 반복률 10Hz, 펄스 폭 5ns의 Q-스윙장된 Nd:YAG 레이저(Quantel BrilliantB 회사)의 제 2조화파이다. 종펌핑 구조로 펄프 광을 집속시키기 위해 사용된 렌즈는 초점거리가 20cm이다. 고체 색소에서 집속면적이 달라지면 단면적당 레이저 세기가 변화하기 때문에 집속 렌즈의 거리를 미세하게 조절할 수 있도록 하였다.

레이저 발진 스펙트럼을 측정하기 위해 사용된 분광기(Oriel 회사, 모델 77200)는 길이 1/4 meter이고 입사슬릿의 간격이 120 μ m일 때, Groove 수 1200lines/mm인 회절격자에 의한 분해능은 약 0.1nm 정도이다. 스펙트럼이 분해된 것을 측정하는 데는 Photodiode Array Detector 모듈(Oriel 회사, 모델 77107)을 이용하였으며 이렇게 하여 측정한 레이저 스펙트럼은 그림 3-2와 같이 파장영역 570nm~605nm에서 파장변화가 가능하였다. 레이저의 종모드 구조를 측정하기 위하여 두께 10mm, 파장 590nm에서 반사율 95%의 에탈론(CVI)을 사용하였고, 색소 레이저 파장 590nm에서 에탈론 간섭무늬를 측정한 것이 사진 3-1이다. 에탈론의 자유 스펙트럼 영역(FSR)이 10 GHz이다. 레이저의 선폭을 다음의 식 $\Delta\nu = \nu_{FSR} \left(\frac{r_2'^2 - r_1'^2}{r_2^2 - r_1^2} \right)$ 에 의해 계산해보면 약 500 MHz임을 알 수 있었다. 공진기 길이에 의한 종모드 간격은 약 2.5GHz가 된다. 이 때의 펄프광의

에너지는 1mJ/pulse이었고 좁은 선폭의 레이저를 발진시키기 위하여 주의 할 점은 렌즈의 집속거리를 조절하여 단위면적당 펌프에너지를 조절하여주는 것이다. 또한 회절격자로 입사되는 레이저 광의 입사각을 최대한 크게 하여주는 것 중요하다. 그러나 회절격자는 입사 각이 크면 1차 회절빔의 효율이 매우 떨어져서 레이저의 레이징 문턱에너지 보다 낮게되면 발진하지 않을 수도 있다. 그래서 처음에는 입사각을 작게 하여 레이저를 발진시키고 조금씩 입사각을 크게 하여 레이저의 선폭을 안정적으로 유지하였다. 펌핑 spot size는 수백 μm 의 직경정도에서 되도록 작게 하여 주고 펌프 에너지를 0.5~1mJ/pulse 유지하는 것이 좋다. 그림 6의 레이저 출력 값은 종모드가 다중 모드의 레이저를 발진시키는 경우에 대하여 측정된 것이다. 레이저의 기울기 효율은 약 1.2%이었으며, 레이저 펄스 폭은 약 3ns이었다.

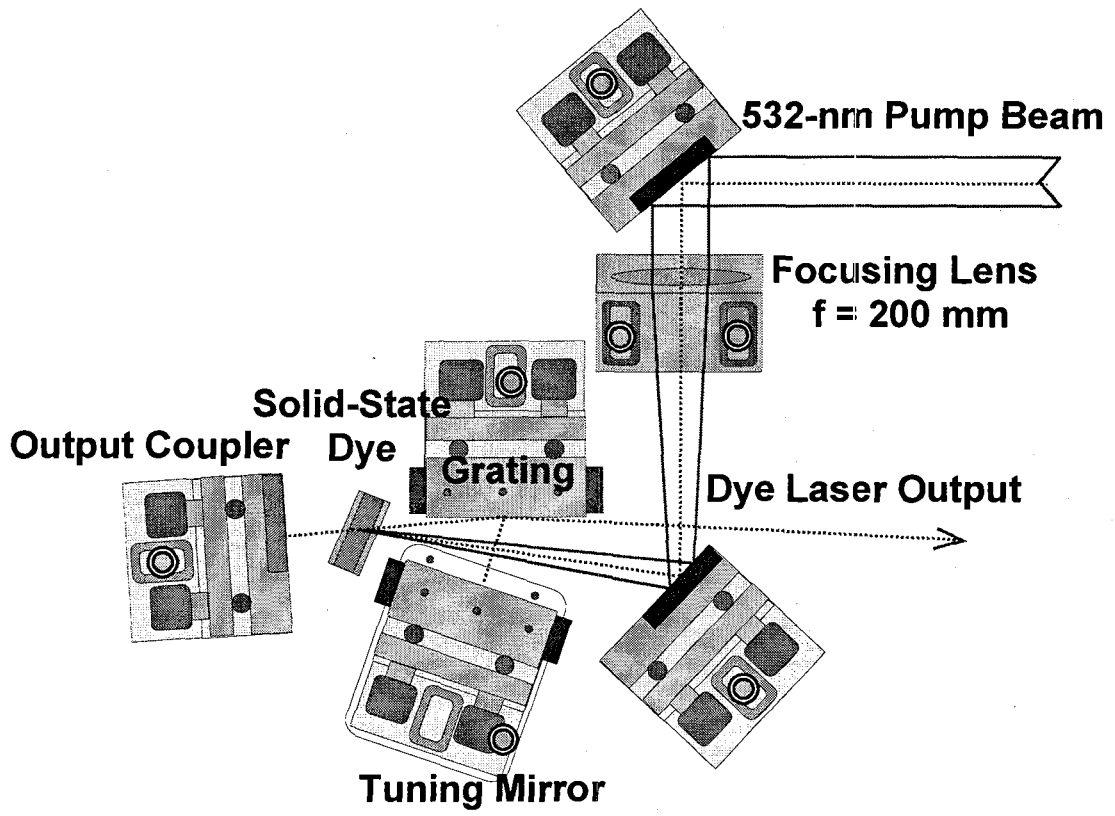


그림 3-1. 중평평형 Littman 공진기 구조.

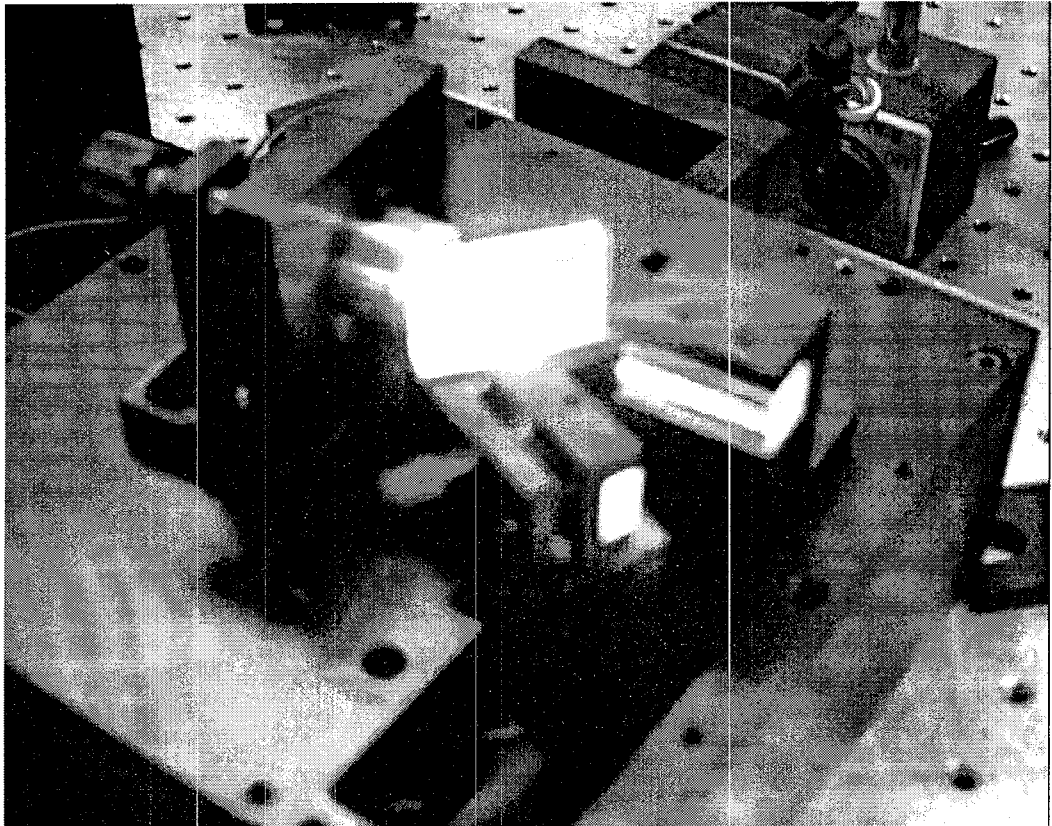


사진 3-1. Littman형 고체색소레이저 발진기의 단일 종모드 발진 모습.

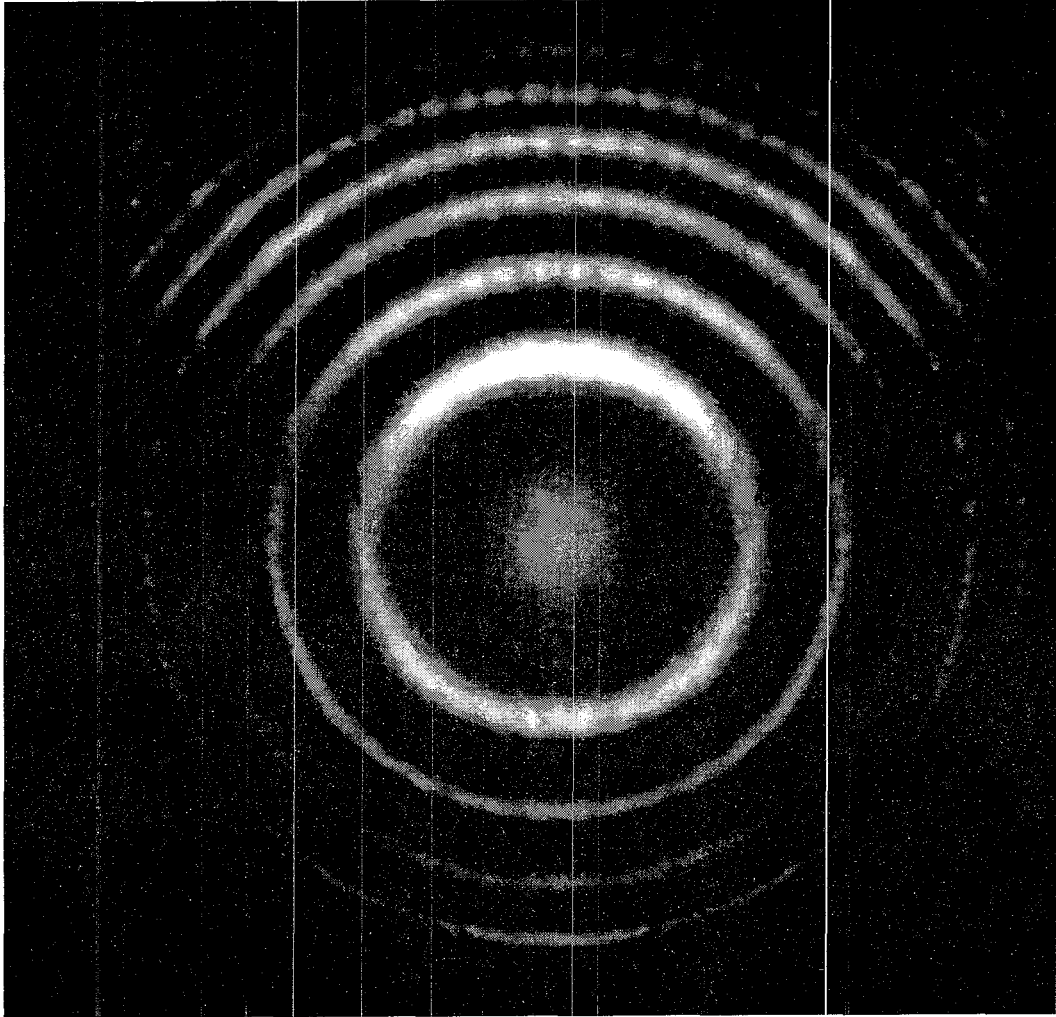


사진 3-2. 단일 종모드 색소 레이저 출력의 에탈론 간섭무늬.

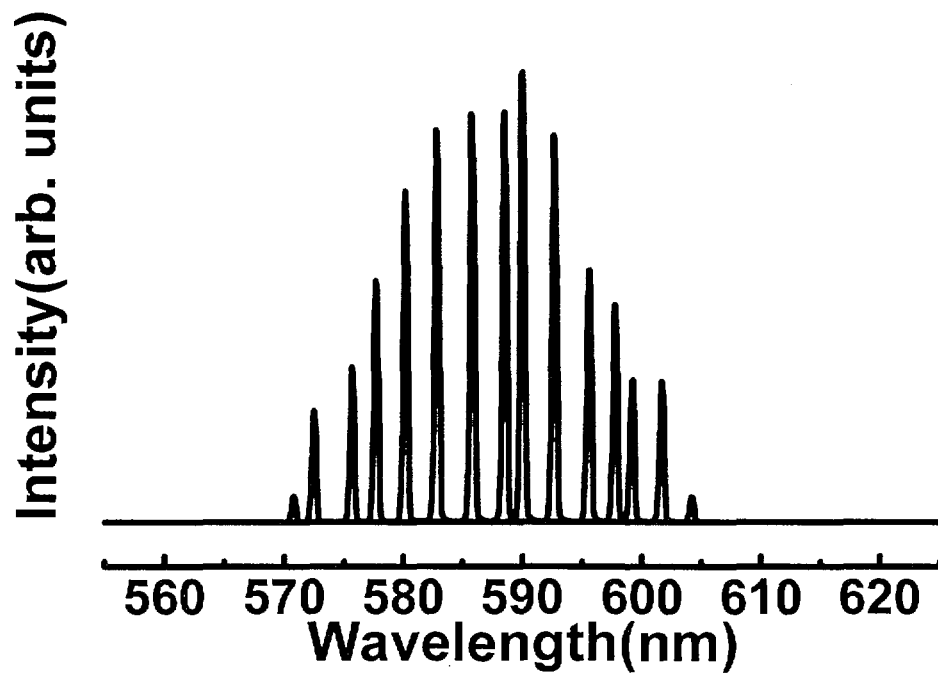


그림 3-2. Littman형 발진기에서 파장가변 스펙트럼.

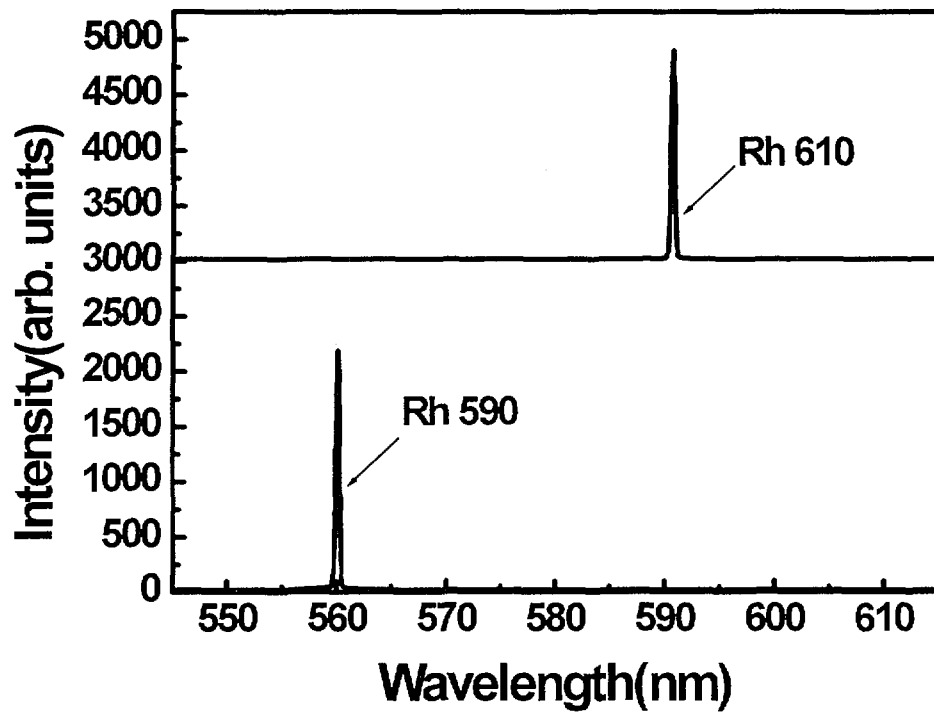


그림 3-3. 색소 Rh 590와 Rh 610의 고체색소셀을 이용한 레이저 발진 스펙트럼.

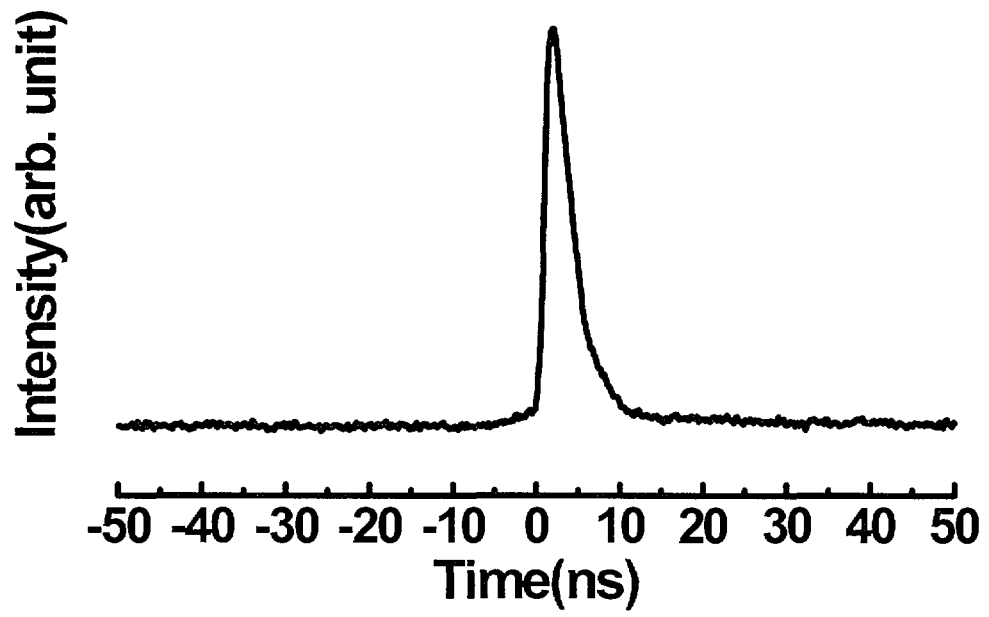


그림 3-4. 단일 종모드 고체색소레이저 출력의 펄스 폭.

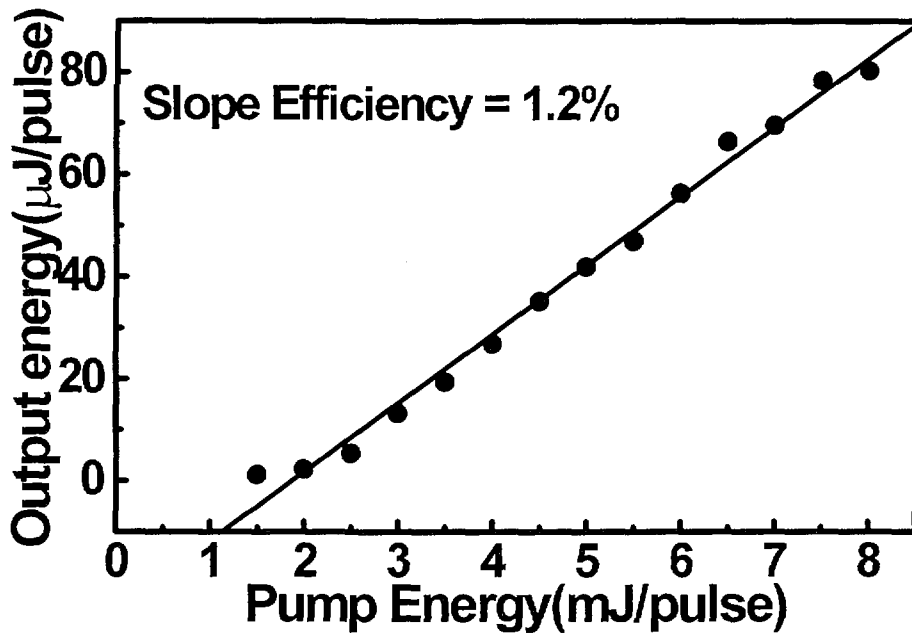


그림 3-5. Littman형 발진기의 펌프에너지 변화에 따른 출력변화.

제 2 절 Self-seeding형 고체색소레이저

Self-seeding 레이저는 주공진기와 종공진기의 결합으로 이루어진 결합 공진기이다. 회절격자로부터 1차 회절된 빔을 공진시키는 Littman형 공진기는 주공진기로써 역할을 하며 회절격자로부터 0차 회절된 빔을 공진시키는 정상파형 공진기는 종공진기의 역할을 한다. 주공진기인 Littman형 공진기는 매우 좁은 선폭의 레이저를 발진시킬 수 있으며 파장을 가변시킬 수 있다. 종공진기는 이득매질의 넓은 발진 선폭을 갖는 broadband emission을 한다. 이 두 공진기가 결합되었을 때, self-seeding 현상이 이루어진다. Self-seeding이 잘 이루어졌을 경우에 스펙트럼을 보면, broadband emission이 없는 seeder 보다 매우 증폭된 레이저 빔이 출력된다. Self-seeding된 레이저의 선폭은 주공진기의 선폭을 따르는 매우 좁은 선폭을 갖는다. 앞서 언급되었던 단일 종모드 Littman형 공진기의 출력을 레이저 seeder로서 사용하였으며 회절격자의 0 차 회절 빔을 되먹임시키는 종공진기를 구성하여 self-seeding형 공진기의 출력 스펙트럼을 측정하였다.

그림 3-6은 self-seeding 공진기의 구조를 설명하기 위하여 seeder 레이저를 발진시키는 주공진기, broadband emission을 발진시키는 종공진기와 self-seeding 공진기의 구조들을 설명하는 그림이다. 실제 제작된 self-seeding 공진기의 모습은 사진 3-3과 같다. self-seeding 공진기에서 사용된 종공진기용 되먹임 거울은 반사율이 약 10% 정도인 것이 사용되었다.

그림 3-7은 self-seeding된 레이저 출력과 종공진기의 스펙트럼을 비교한 것으로서 self-seeding을 하게 되면 종공진기의 넓은 레이저 선폭이 주공진기의 스펙트럼과 같은 좁은 선폭의 레이저로 변화하고, 출력은 향상된 레이저를 발진시킨다. 고체색소셀을 이용한 self-seeding 레이저에 대한 실험이 수행되었으나 이를 좀더 안정적인 레이저 동작을 위하여 파장가변거울의 전기적 구동장치부분을 개선하는 설계도면을 그림 3-8과 같이 완성하였다.

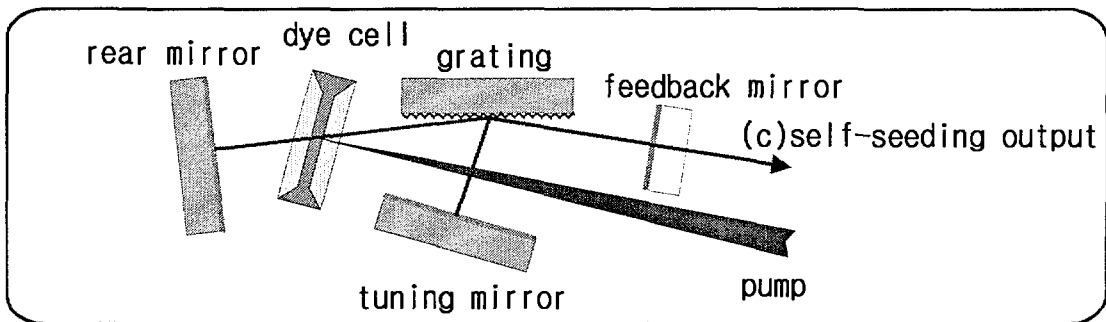
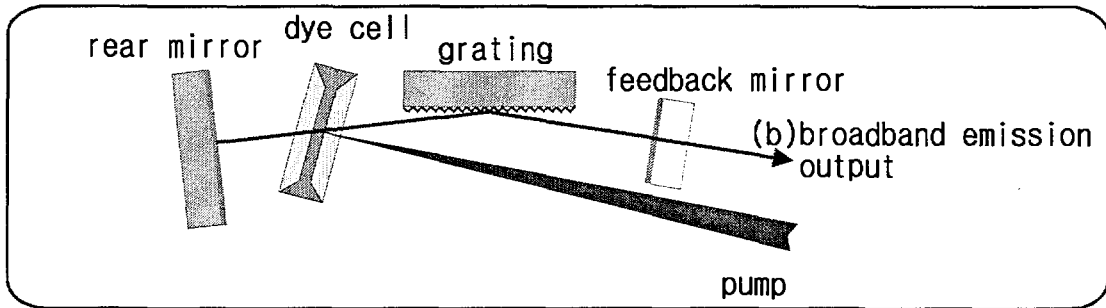
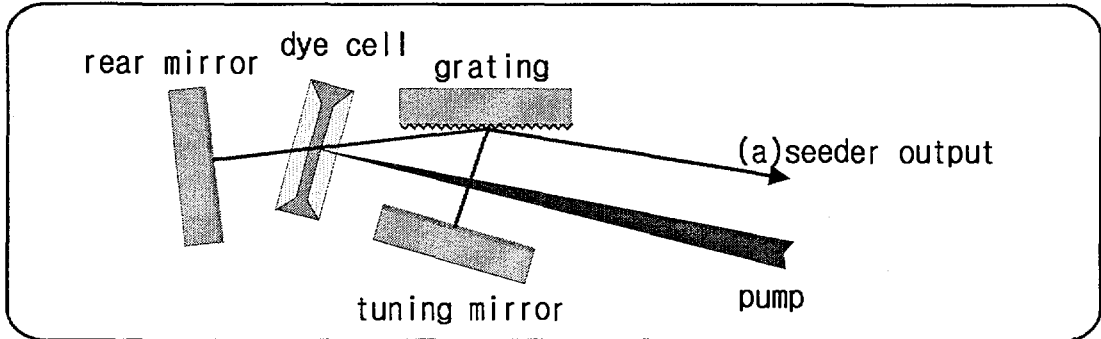


그림 3-6. 주공진기, 종공진기와 self-seeding 공진기의 구조.

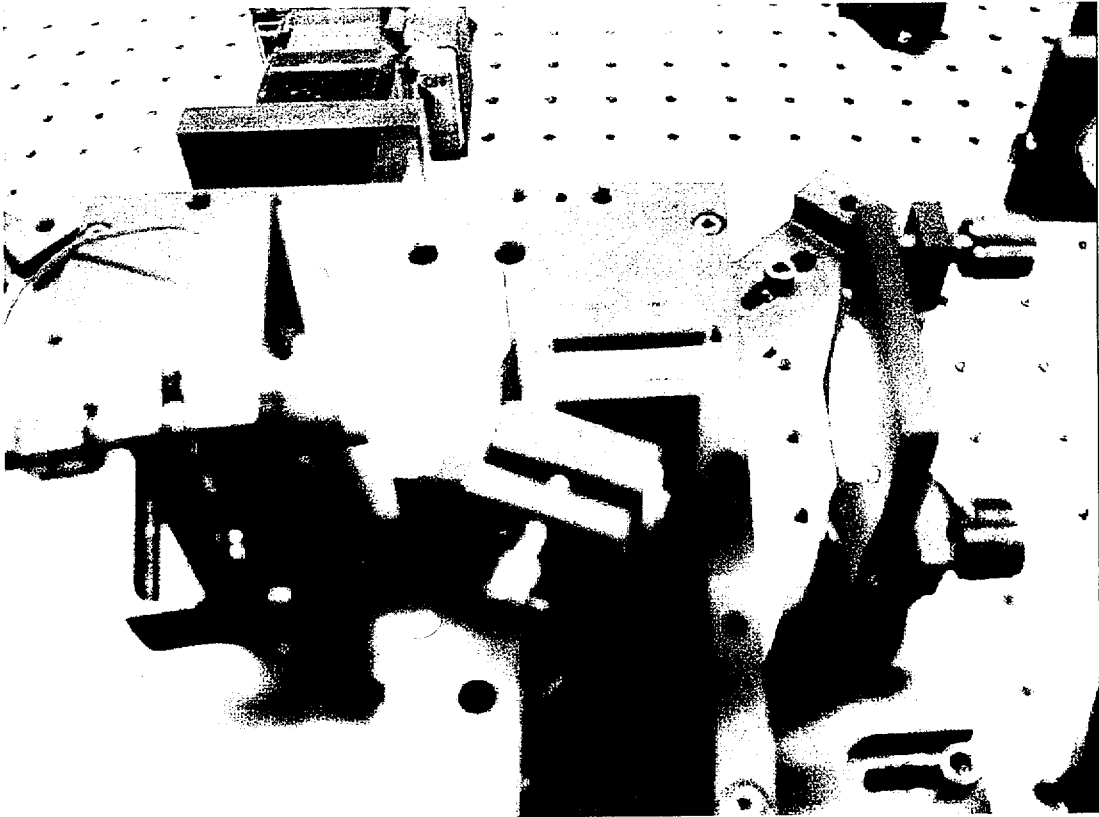


사진 3-3. 고체색소셀을 이용한 self-seeding 공진기의 모습.

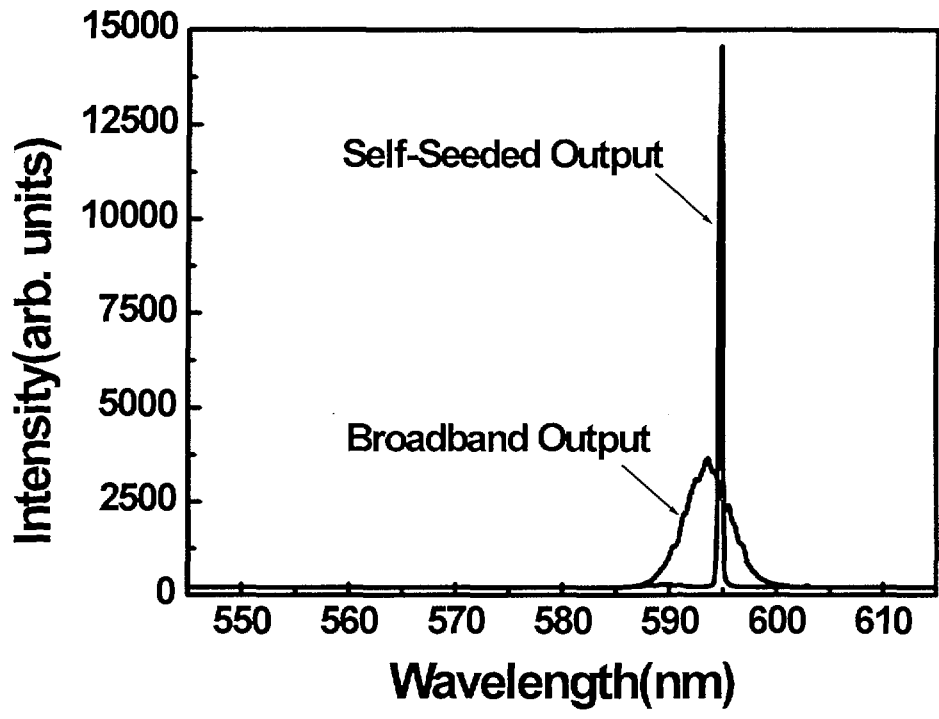


그림 3-7. self-seeding된 레이저 출력과 증공진기의 스펙트럼 비교.

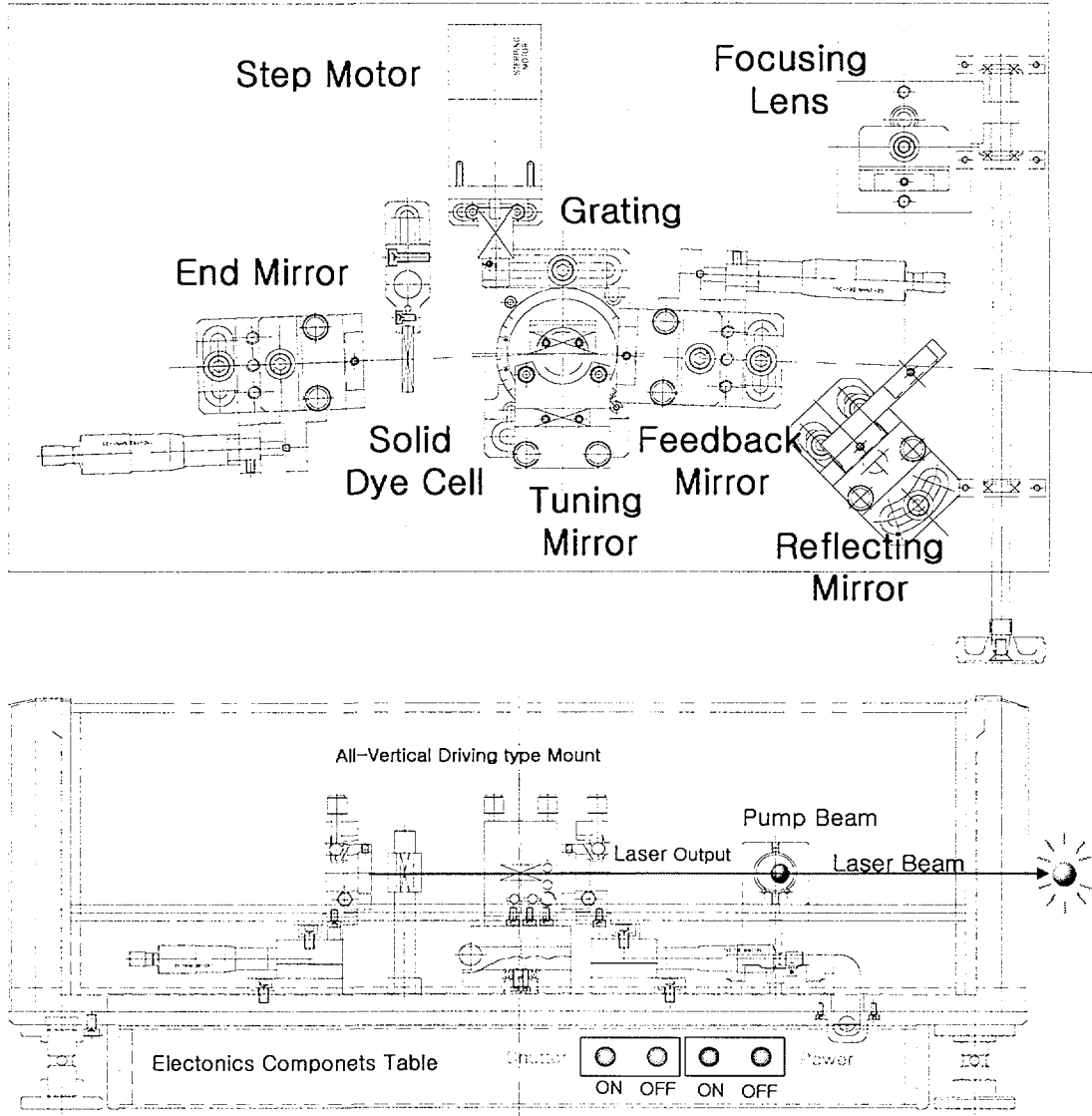


그림 3-8. 고체색소셀을 이용한 self-seeding 발진기의 설계 도면.

제 3 절 평면평행형 공진기의 3색 고체색소레이저

Rhodamine 계열의 색소 Rh 590(Rh 6G), Rh 610(Rh B), DCM들은 펌핑 광원 532 nm에서 흡수가 있다. 색소 Rh 590에 경우에 그림 3-9와 같은 분자에너지 준위를 갖으며 4-준위 레이저 동작을 하는 이득 매질이다. 파장가변 범위는 일중항(singlet state)의 방출파장영역에 의해서 주어진다. 이처럼 하나의 색소에서 방출할 수 있는 파장가변영역이 대개 수십 nm 정도이다. 따라서 그림 3-10과 같이 532 nm의 파장을 흡수하는 레이저 색소들을 이용하면 넓은 파장영역의 레이저를 얻을 수 있다. 기존의 색소 레이저에서는 알콜에 색소를 녹여 순환시키는 방식으로 레이저를 발진시킨다. 이렇게 하면 각각의 색소에 대한 순환장치가 부착됨으로 레이저 장치의 규모가 너무 커진다. 따라서 레이저 이득매질인 색소를 고체색소셀로 대체함으로써 다양한 파장의 레이저를 발진시키는 데 레이저 장비가 커지지 않는 불편함을 막을 수 있다. 그래서 본 연구에서는 세 종류의 색소를 폴리머 호스트인 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)에 침착시켜 고체색소셀을 제작하였으며 이를 광학적으로 표면가공하여 사용하였다. 이들을 이용하여 정상파형 공진기 3개를 구성하여 삼색의 레이저가 발진하는 시스템을 구성하였다. 또한 정상파형 공진기는 고분해능의 SLM 공진기들과는 달리 5~10% 까지 변환효율을 준다. 이런 점에서 보면 정상파형 공진기의 출력은 고분해능 발진기의 출력에 비해 높기 때문에 증폭효율도 높다는 이점을 갖고 있다. 따라서 각각의 발진기 출력을 증폭시키기 위하여 1 단 증폭기를 구성함으로써 고체색소 레이저의 출력을 향상시켰다.

레이저 발진기는 그림 3-11과 같이 평면평행형 정상파 공진기로 구성하였다. 펌핑방법은 종펌핑하도록 되어있으며 후면경으로 사용된 반사경은 파장 550 nm ~ 700 nm 사이에서 반사하며 펌프 광의 파장 532 nm에서 투과시키는 이색성 거울이다. 출력경으로 사용된 부분 반사경은 후면경의 파장영역과 같은 영역에서 30%의 반사율을 갖고 있다. 공진기의 길이는 10 cm이었으며 펌프 광의 렌즈 집속 거리는 20 cm이었다. 사진 3-4는 제작된 평행평면형 공진기의 모습이다. 그림 3-12는 세 개의 평행평면형 공진기에서 Rh 590, Rh 610, DCM 고체색소셀을 이용하여 발진하는 3 색 고체색소 레이저의 스펙트럼이다. 출력된 레이저의 스펙트럼들은 각각의 색소들에 대한 레이저 중심발진파장은 각각 565 nm, 600 nm, 605 nm 에서 약 10 nm 정도의 선폭(FWHM)을 갖고 있다.

그림 3-13은 종펌핑 증폭기의 구조이고 초점거리 25 cm의 렌즈를 사용하여 펌프 광을 집속시켰다. 발진기의 레이저 출력을 각각의 증폭기로 입사시킬 때 레이저 빔을 collimation 하기 위하여 초점거리 15 cm의 렌즈를 사용하였다. 사진 3-5는 제작된 종펌핑 증폭기의 모습이다. 그림 3-14는 파장 595 nm 영역에서의 발진기와 증폭기 출력 세기를 상대적으로 비교한 것이다. 증폭도는 약 5 배

정도이었다. 그림 3-15는 고체색소셀을 이용한 3 색 고체색소 레이저 시스템의 구성도이다. 그리고 이렇게 제작된 삼색 고체색소 레이저 시스템이 동작할 때 촬영한 모습이 사진 3-6 이다.

이상과 같이 고체상태 색소 레이저 발진기와 증폭기가 제작되었고 출력 특성이 조사되었다. 이 고체색소 레이저 시스템은 소형의 고체색소셀 세 종류를 이용하여 3색의 레이저를 동시에 발진시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 색소의 종류를 달리하여 레이저 파장을 560 nm에서 620 nm영역까지 넓은 파장 영역의 레이저를 발진시킬 수 있었다.

Potential energy and cross section of Rhodamine 6G dye

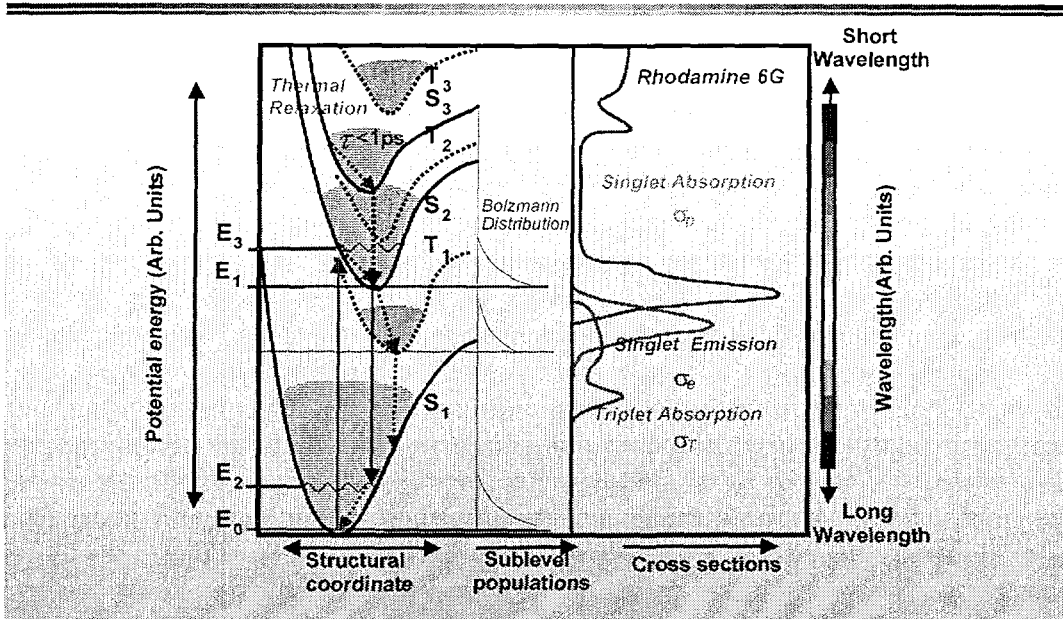


그림 3-9. Rh 590 색소분자의 에너지 준위 및 흡수방출 스펙트럼.

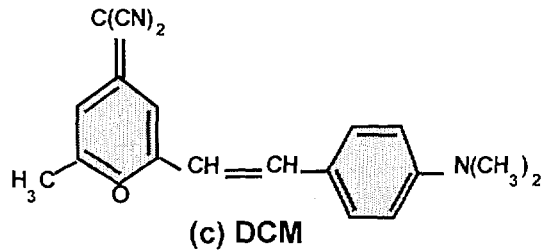
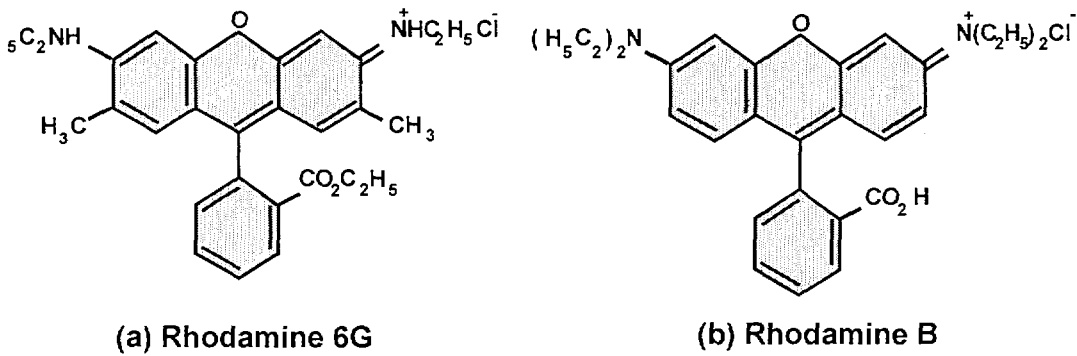


그림 3-10. Rh 590, Rh 610과 DCM 레이저 색소의 분자구조식.

Oscillator

Plane-Parallel Cavity (Standing Wave)

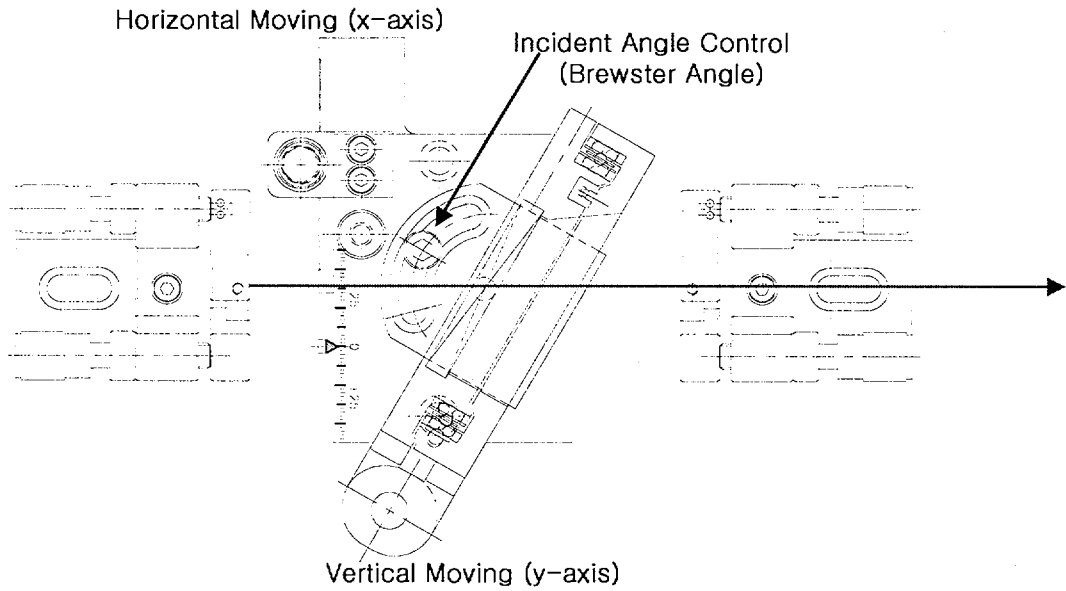


그림 3-11. 고체색소셀을 이용한 평행평면형 공진기 구조.

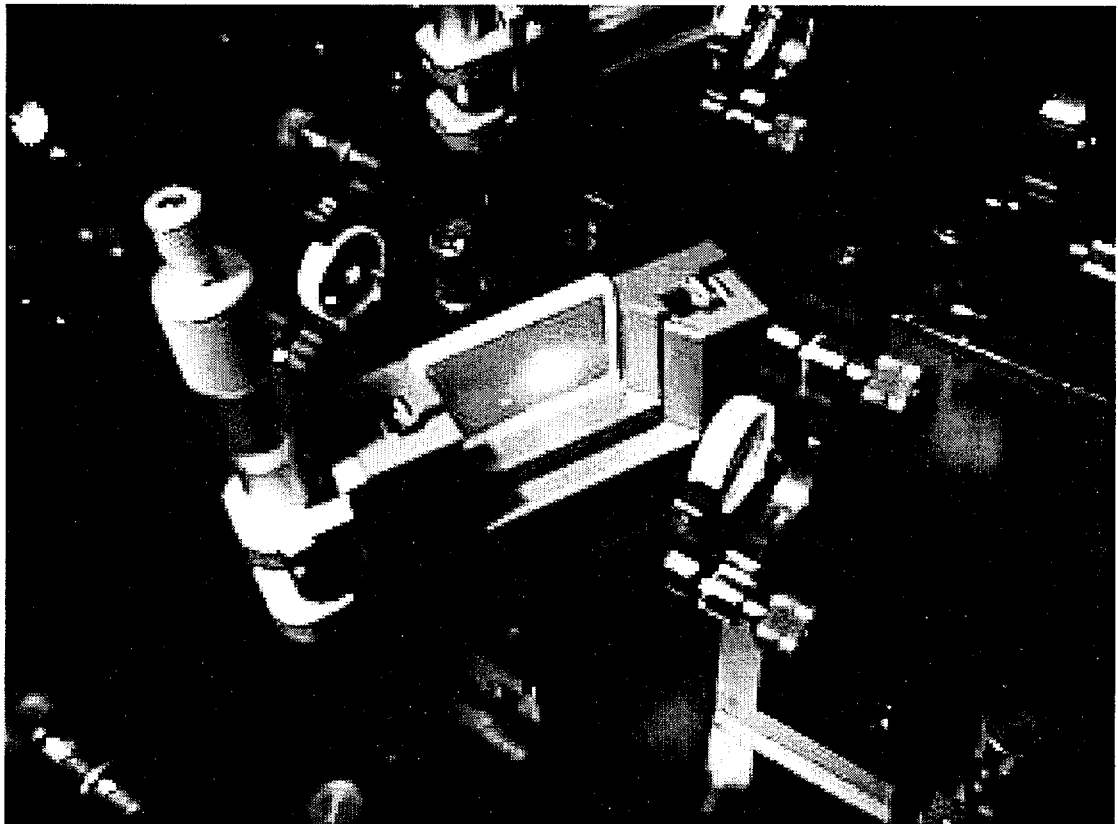


사진 3-4. 고체색소셀을 이용한 평행평면형 공진기 모습.

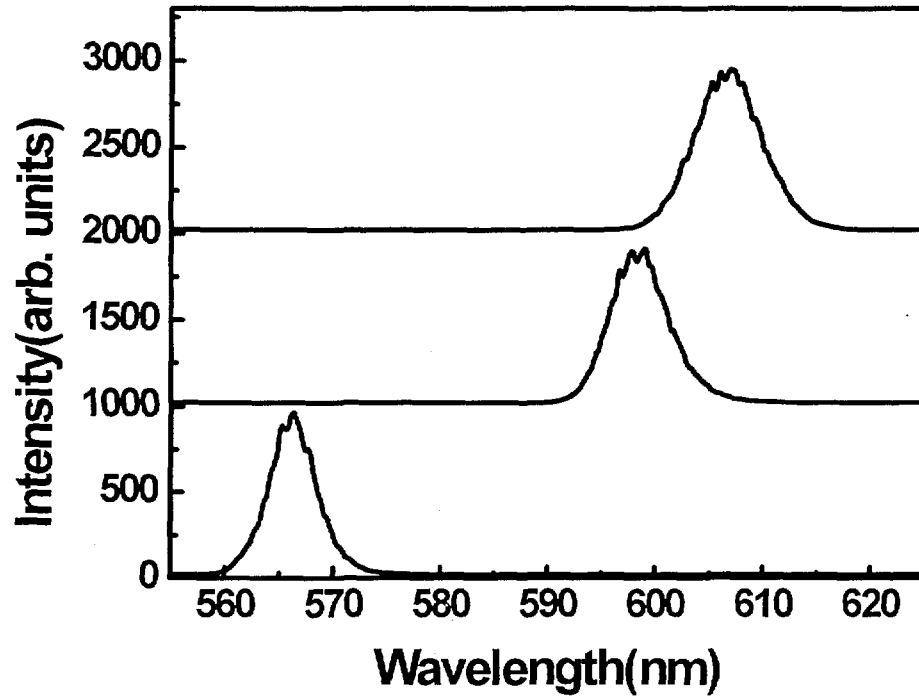


그림 3-12. 평행평면형 공진기의 3 색 고체색소 레이저 스펙트럼.

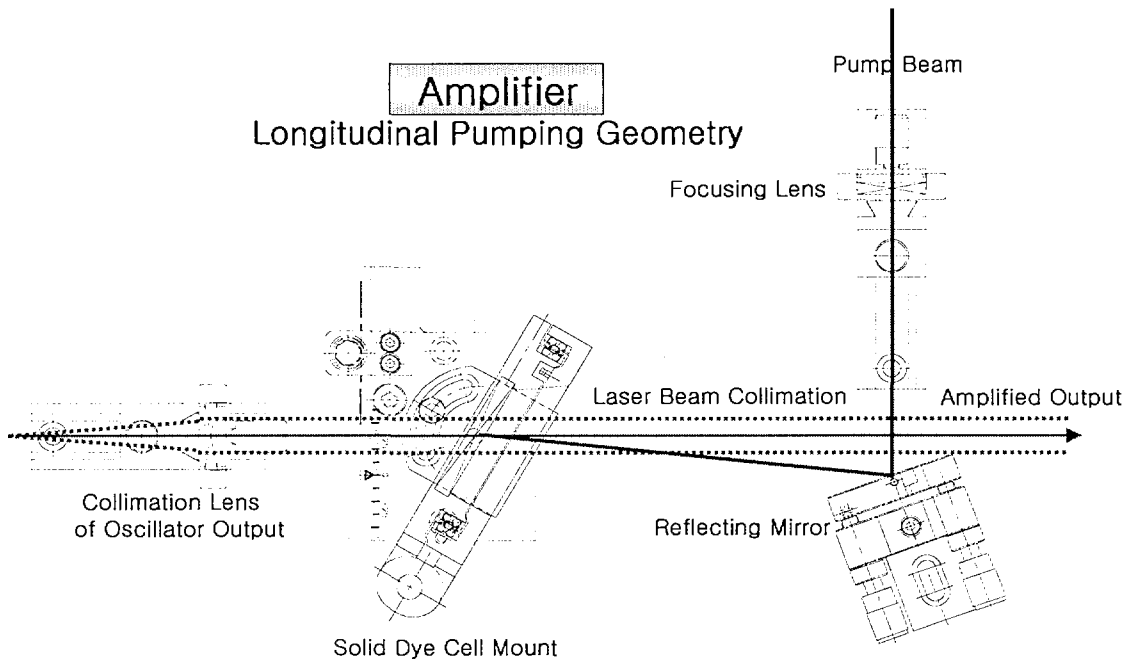


그림 3-13. 고체색소셀을 이용한 종펌핑 구조의 증폭기 구조.

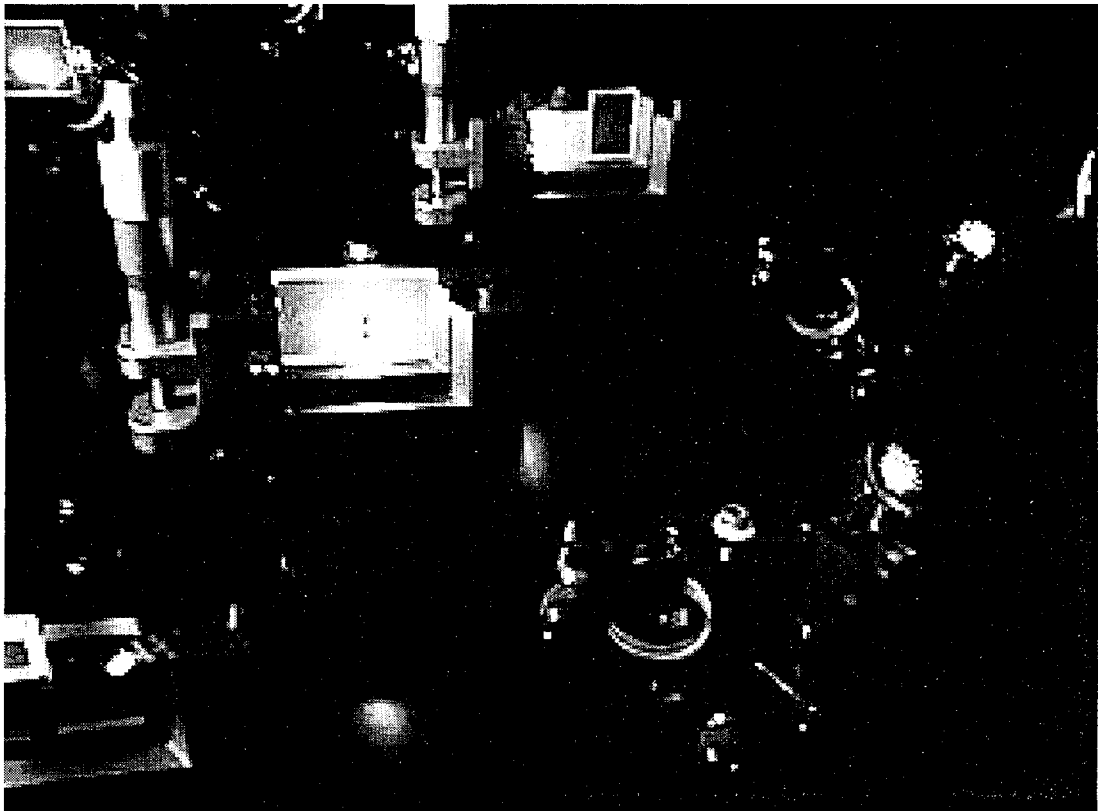


사진 3-5. 고체색소셀을 이용한 종펌핑 구조의 증폭기 모습.

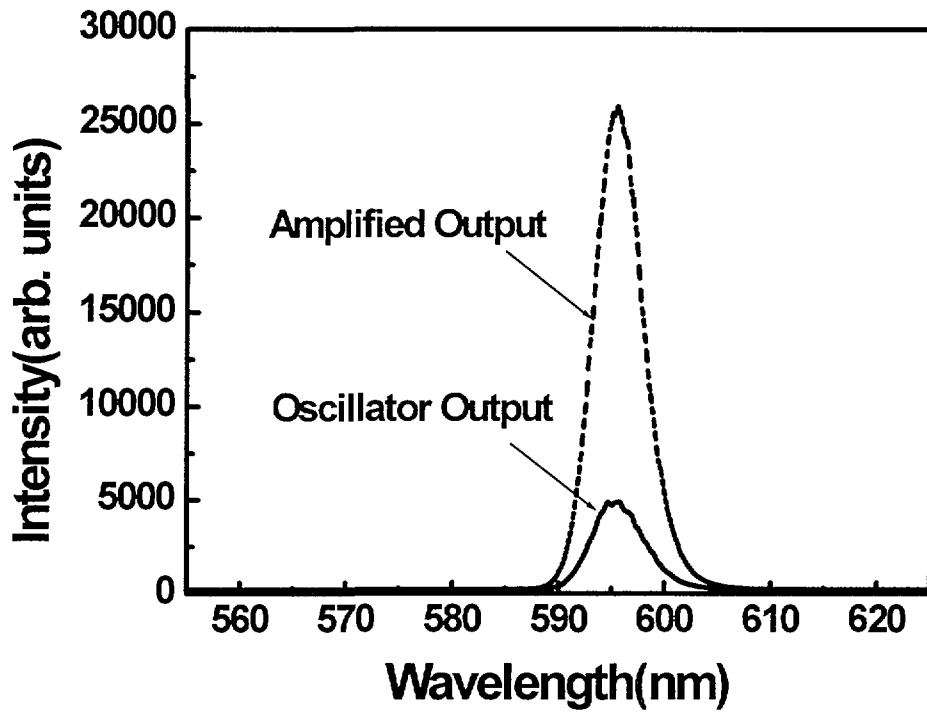


그림 3-14. 고체색소셀을 이용한 발진기와 증폭기 출력세기의 상대 비교.

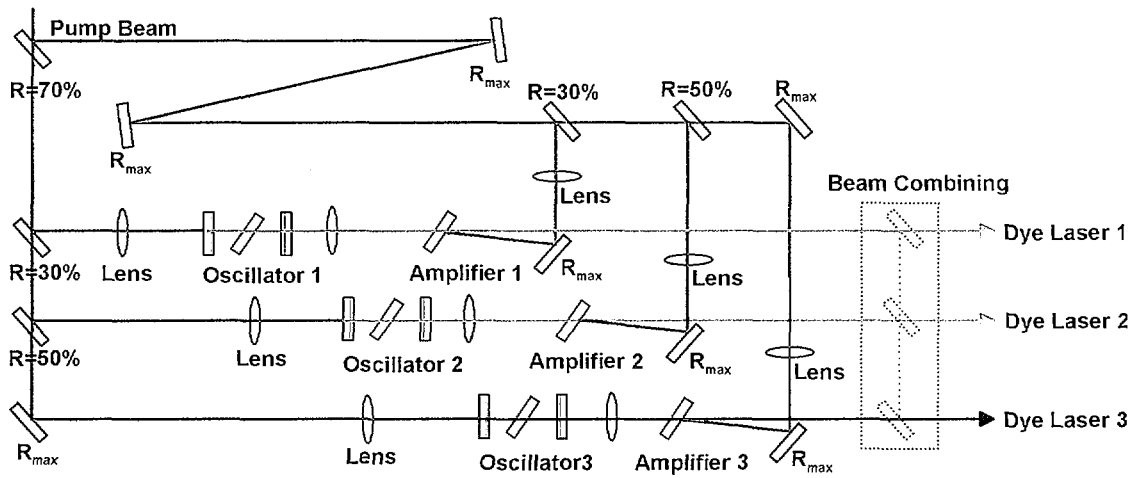


그림 3-15. 고체색소셀을 이용한 3 색 고체색소 레이저 시스템의 구성도.

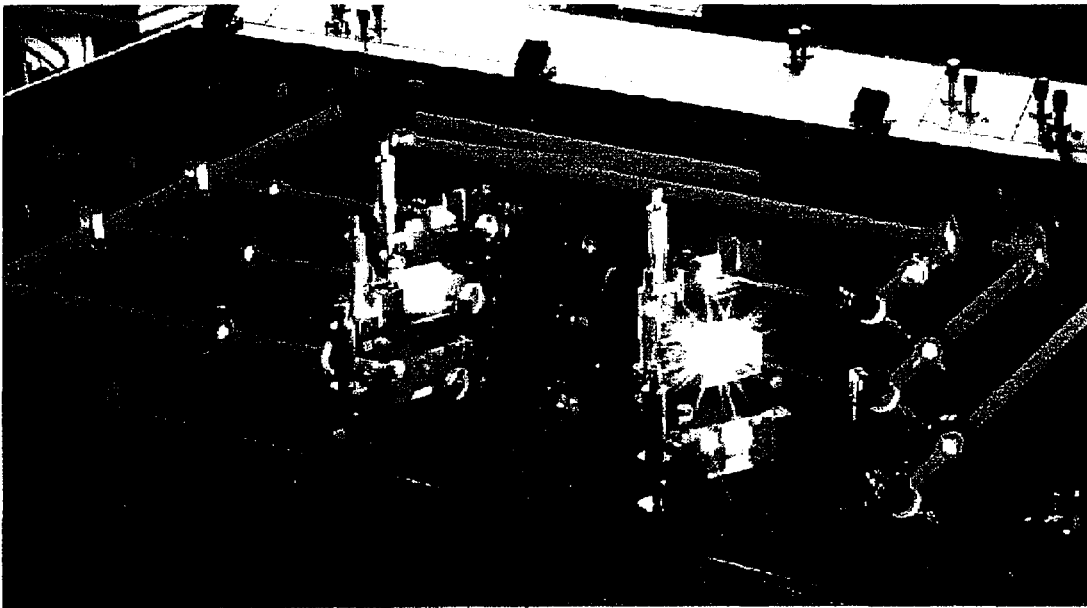


사진 3-6. 고체색소셀을 이용한 3 색 고체색소 레이저 시스템의 동작 모습.

제 4 절 고체색소셀을 이용한 두파장 발진기

두파장 공진기의 발진 구조는 그림 3-16과 같이 두 개의 반사회절격자, 파장가변거울, 그리고 부분반사 출력경이 고체색소셀을 기준으로 대칭적으로 구성된다. 이것은 self-seeding 공진기가 두개 결합된 것으로 이해할 수 있는데, 발진파장에 따라 두 개의 self-seeding 공진기로써 이해 할 수 있는데 그림 3-17과 그림 3-18을 보면, 파장 λ_1 의 레이저 광이 공진하는 self-seeding 공진기로 고려하면, 부분반사거울 1은 파장 λ_1 에 대해서는 후면경으로서 역할을 하며 부분반사거울 2는 파장 λ_1 을 되먹임시키는 거울로써 역할을 한다. 이와 대칭적으로 발진 파장 λ_2 에 대하여 부분반사거울 1은 되먹임 거울로, 부분반사거울 2는 후면경으로써의 역할을 한다. 즉, 두 개의 부분반사거울 중에 하나는 self-seeding 공진기에서 후면경의 역할을 하고 다른 하나는 되먹임 거울의 역할을 한다는 것을 보여주고 있다. 따라서 이때 사용되는 출력경의 반사율은 파장 560 nm ~ 650 nm에서 30%~50%정도의 것을 사용하는 것이 좋다. 회절격자1과 회절격자2에 비스듬히 입사하는 각 θ_1 과 θ_2 는 거의 85° 로 같도록 하여 공진시킨다. 그림 3-19는 펌프 빔의 집속과 두 파장 레이저의 발진 방향을 3차원적 구조를 보여주는데 두 파장의 레이저 빔이 양방향으로 발진함을 나타낸다. 부분반사거울 1,과 2에서 두 개의 파장 λ_1 과 λ_2 를 동시에 발진시킨다. 그림 3-20은 두파장 발진기의 제작을 위한 설계도면이다. 회절격자와 파장가변거울의 크기는 길이 5 cm의 높이 12 mm의 직사각형 면적을 사용하도록 되어있다. 출력경의 크기는 1" 직경의 부분반사거울이 사용된다. 사진 3-6은 두파장 발진기의 발진 모습이다.

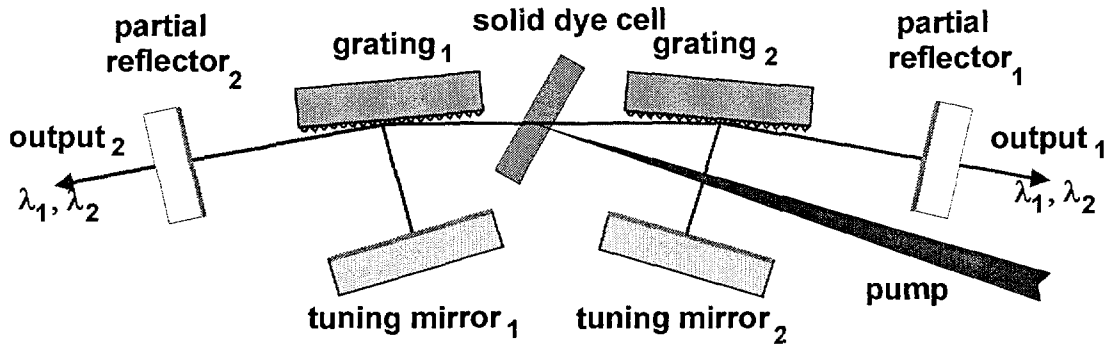


그림 3-16. 두파장 공진기의 두파장 발진 구조.

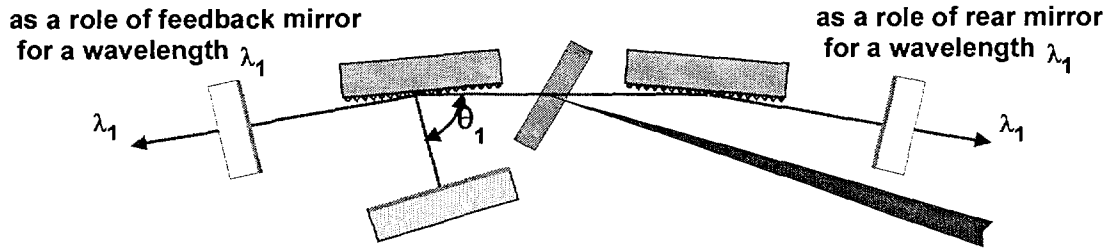


그림 3-17. 두파장 공진기에서 λ_1 파장의 레이저 발진 구조.

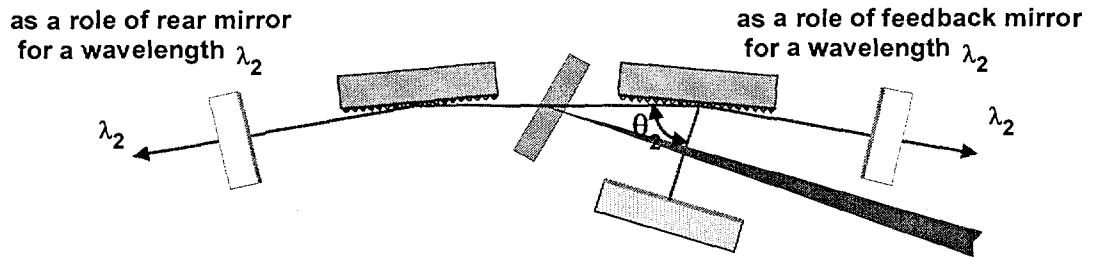


그림 3-18. 두파장 공진기에서 λ_2 파장의 레이저 발진 구조.

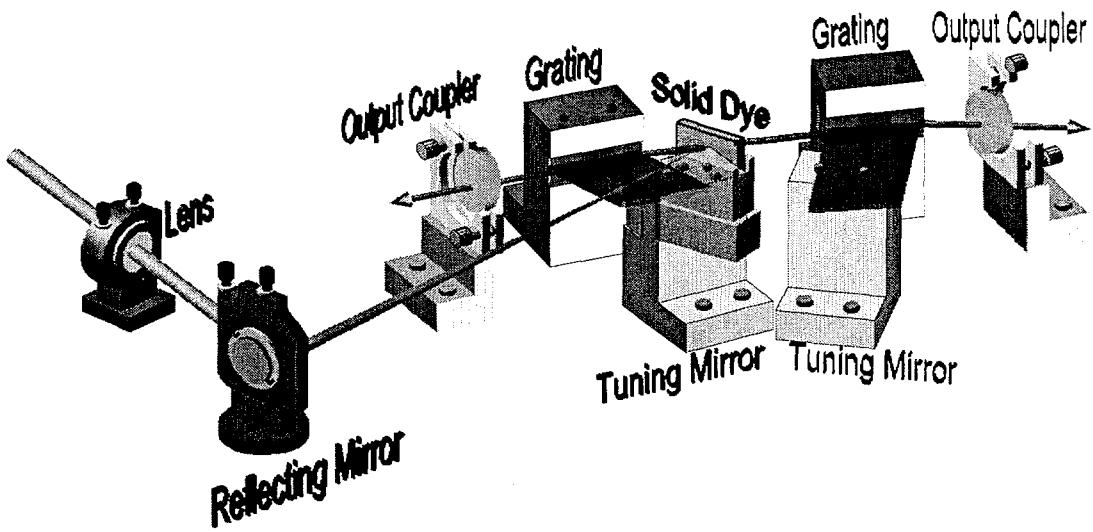


그림 3-19. 펌프 빔의 집속과 두 파장 레이저의 발진 방향.

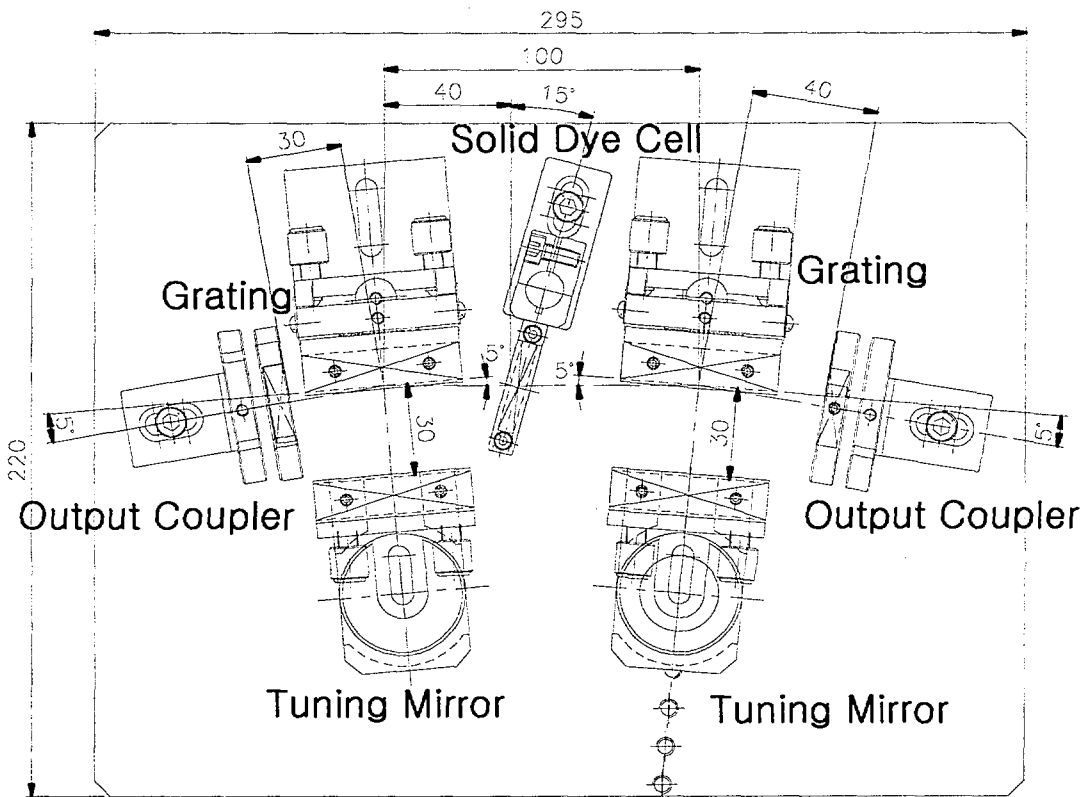


그림 3-20. 두파장 발진기의 제작도면.



사진 3-6. 고체색소셀을 이용한 두파장 발진기의 모습.

제 5 절 병진 · 회전형 고체색소레이저

본 연구에서는 1차 년도의 병진 · 회전형 고체색소 레이저의 완성과 함께 시스템을 모듈화 하였다. 또한 원판형 고체색소셀의 표면상태를 개선하고 내부에 기포 및 불순물의 제거에 주안점을 두었다. 그림 3-21은 병진 · 회전형 스텝모터 구동장치의 시스템 설계도면이다. 그림과 같이 선형운동(linear moving)을 하는 장치 위에 회전형 모터가 장착되어 있으며 고체색소 원형판이 회전되는 축이 벨트로 연결되어 풀리와 같이 회전되도록 구성되어있다. 그림 3-22는 Littrow형 공진기에서 반사형 회절격자를 회전시켜 파장을 변화시키기 위한 rotatable stage의 설계도면이다. 이것은 5상 스텝 모터를 이용하여 정밀도를 높이고 정지와 구동시에 위치 정확도를 높일 수 있도록 구성되어있다. 또한 파장가변방법에서 Littrow형 공진기 구조는 고분해능의 GIM형 공진기에 비해 분해능이 떨어진다. 그 이유는 공진기내에서 공진될 때 회절격자에 조사되는 레이저 빔의 길이가 길수록 분해능의 높아지는데, grazing incidence 형의 경우에 회절격자로 입사되는 빔이 비스듬히 입사하므로 회절격자의 전체 길이를 모두 활용하지만 Littrow형의 경우에는 색소셀, 출력경과 회절격자 만이 사용되면 펌프 빔이 집중 될 때의 펌프 빔 직경보다 약간 큰 정도이므로 회절격자의 효과를 많이 볼 수 없기 때문이다. 따라서 이런 경우에 빔 확대기를 사용한다. 그림 3-23은 병진 · 회전형 Littrow형 고체색소레이저 발진기의 설계도면으로서 빔 확대기를 장착함으로써 반사형 회절격자에 조사되는 레이저빔의 길이를 확대하도록 구성되어있다.

사진 3-7은 병진 · 회전형 고체색소셀을 구동시키는 장치의 모습이다. 원판형의 고체색소셀을 병진과 회전운동을 시키기 위해서는 두 개의 스테핑 모터를 구동시켜야한다. 이를 위하여 제작한 스텝 모터의 전원공급장치, 드라이버와 모터 제어용 보드(AMC-4XI Motor control board)가 탑재된 PC 인터페이스 모듈이 사진 3-8과 같이 제작되었다.

또한 AMC-4XI Motor control board 는 스테핑 모터, DC AC 서보 모터를 $1\mu\text{m}$ 이하로 정밀 제어하기 위한 전용보드로써 C 언어 소프트웨어에 의해 구현된 가감속도 제어 및 위치 제어에 대하여 통합적인 알고리즘을 구현, ASIC한 모터 제어 전용 LSI 칩(CAMC5M-20YI)을 장착하여 고속 정밀 모터 제어를 쉽고 간단하게 구현할 수 있도록 제작되었다. AMC-4XI 보드는 ISA 버스 인터페이스부, 버퍼부, 어드레스 발생부, 어드레스 제어부, 모터 제어부, 펄스 출력부, 센서 및 엔코더 입력부, 범용 신호 입출력부로 구성되어 있다.

본 연구에서는 2조의 5상 스테핑 모터를 장착한 병진운동 및 회전운동이 가능한 고체색소레이저 시스템을 개발하였다. 이 레이저 시스템을 이용하여 발진실험을 수행한 결과 레이저 출력의 저하없이 장시간 동안 동작이 가능하였다. 1차 년도에 비하여 고체색소셀 표면의 편평도와 내부 기포발생이 줄어들었기 때문에 레이저 발진시 출력된 빔의 공간적인 위치 변화가 적었다. 이는 고체색소셀의 면가공을 정밀도 있게 함으로써 해결 할 수 있다. 그러나 향후 연구중인 것은 고체색소셀 제작 형틀 제작할 때, 현재는 광학적 가공이 된 유리 면을 사용하는 것이 아니고 강화유리를 사용하고 있다. 그러나 이것을 레이저 거울 면($\lambda/10$ 편평도)을 이용하거나 알루미늄 혹은 SUS등의 재질을 광학적 가공하여 원기의 기능과 형틀의 기능을 함께 할 수 있도록 하는 방법을 고안하고 있다.

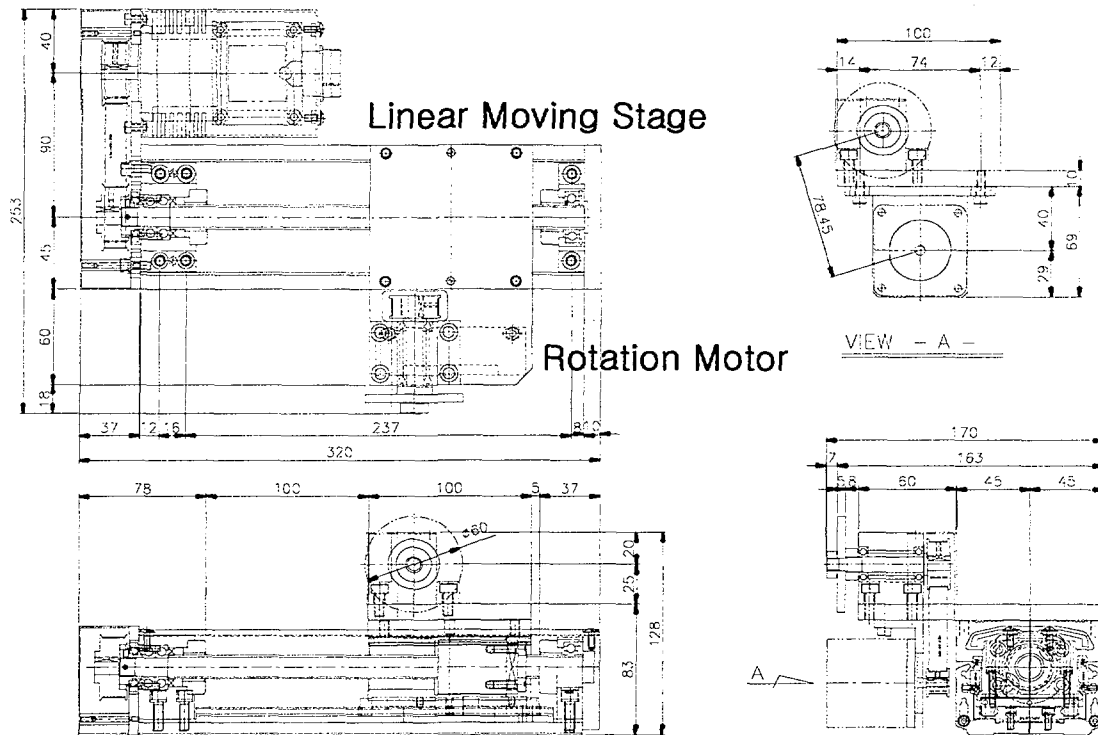


그림 3-21. 병진·회전형 스텝모터 구동장치의 시스템 설계도면.

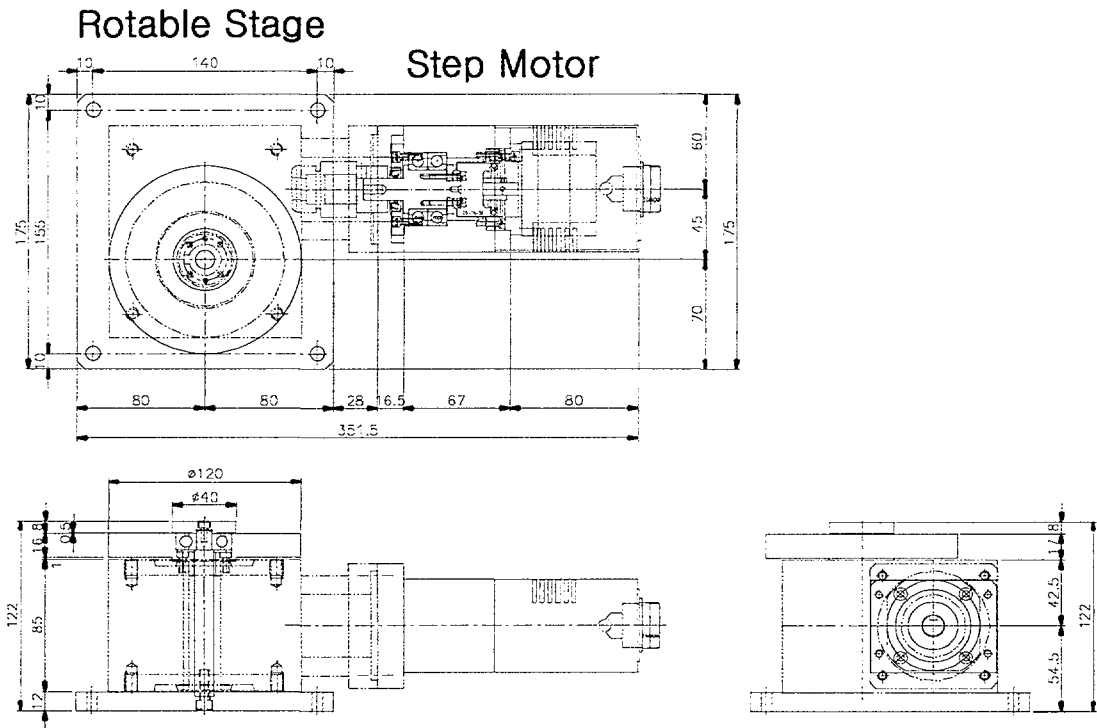


그림 3-22. Littrow형 공진기에서 rotatable stage 설계도면.

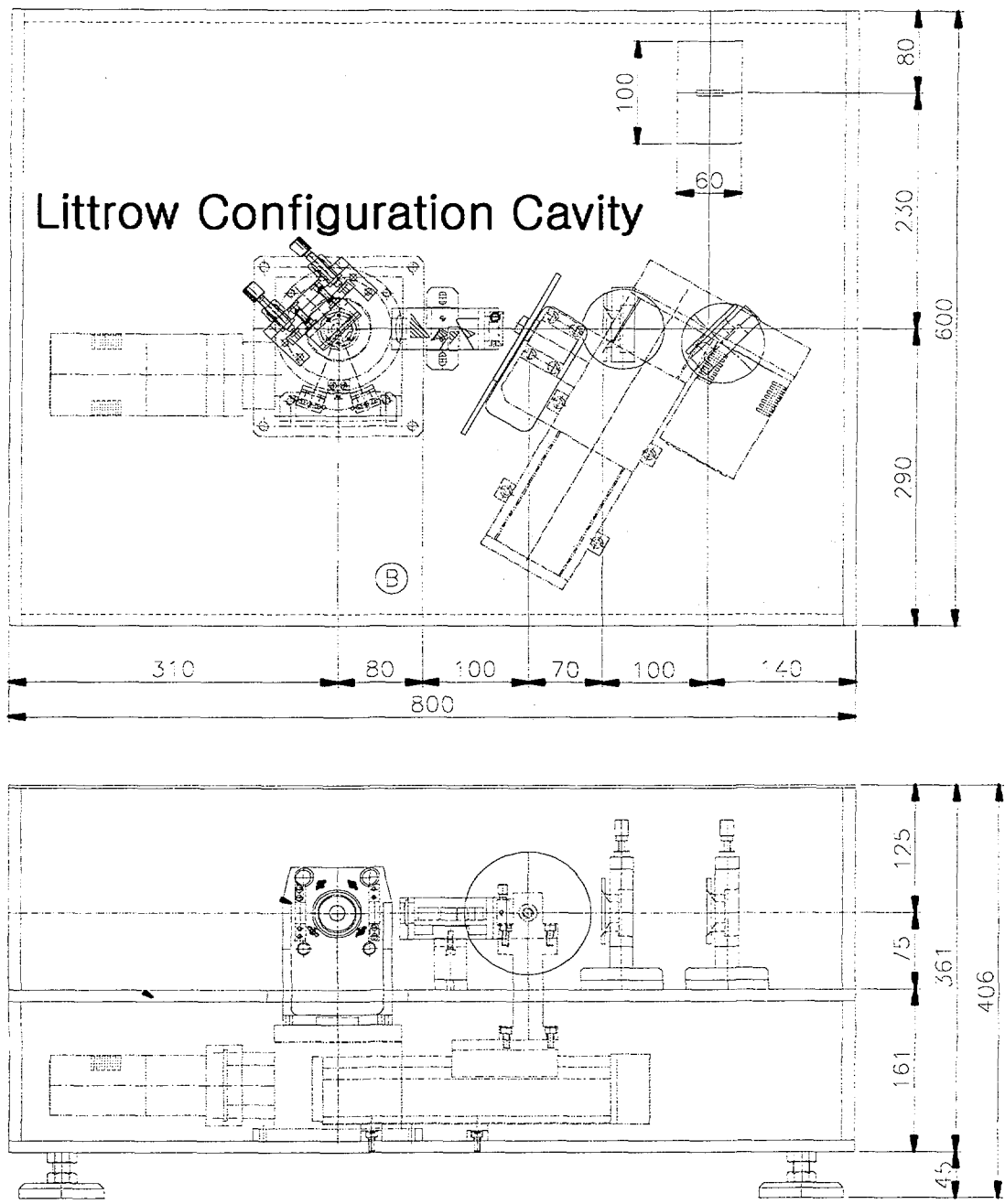


그림 3-23. 병진·회전형 Littrow 형 고체색소레이저 발진기의 설계도면,

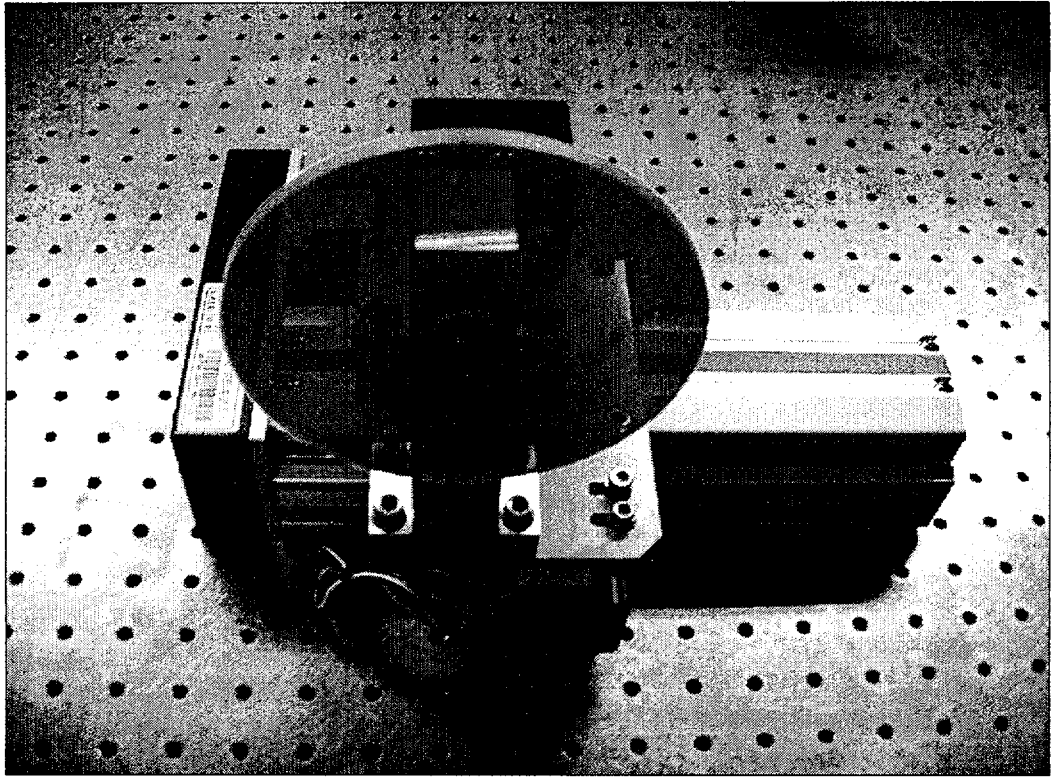


사진 3-7. 병진·회전형 고체색소셀 구동 장치의 모습.

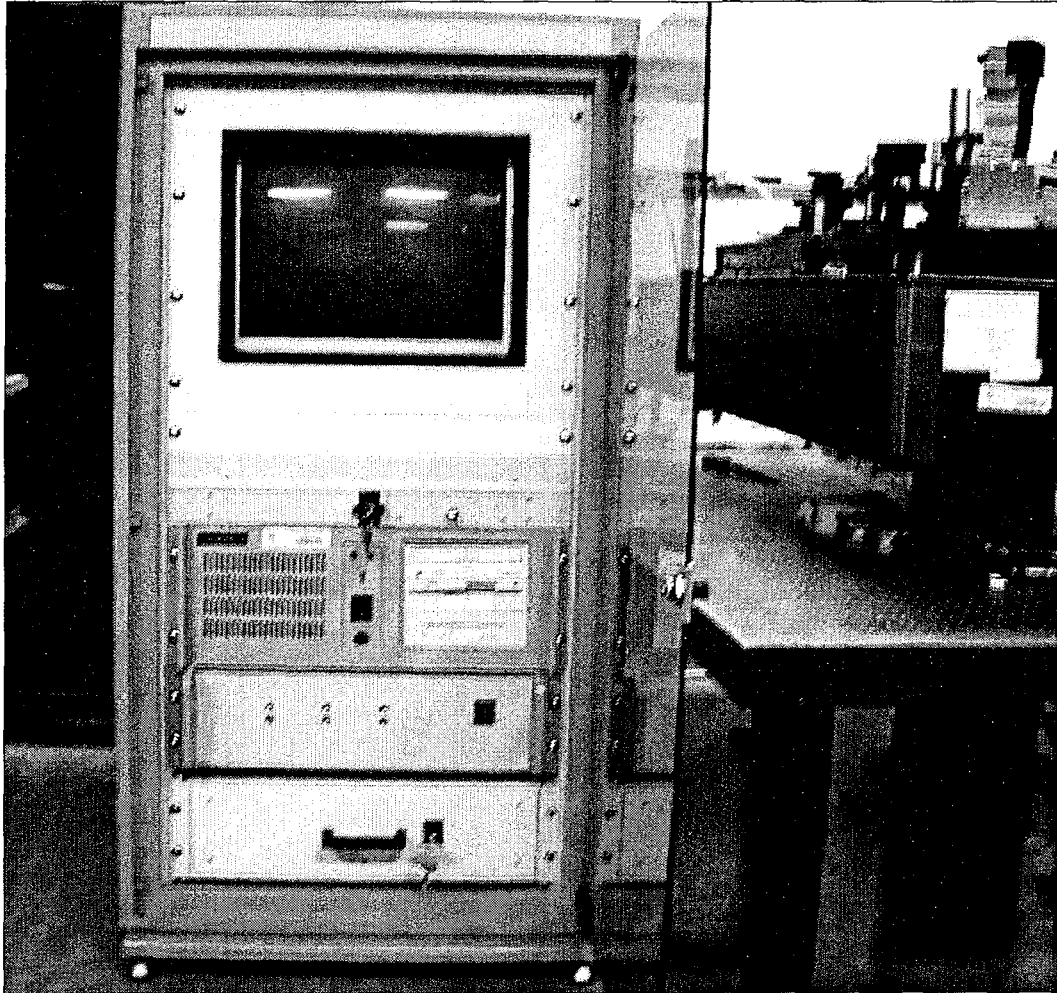


사진 3-8. 병진·회전형 고체색소셀 구동을 위한 PC 인터페이스 모듈.

제 6 절 분포궤환형 고체색소레이저

고체 색소 레이저는 피부치료와 같은 의료용이나 분자 분광용으로서 잠재적 응용성을 많이 가지고 있기 때문에 최근에 많은 관심을 가지고 연구를 하고 있다. 최근에는 색소를 도핑할 수 있는 소결이나 폴리머가 많이 개발되어 고효율, 장수명의 고체 색소레이저가 개발되고 있다.[59,60] 이런 고체 색소 레이저가 개발되면서 기존의 액체 색소 레이저에 응용되었던 레이저 기술이 고체색소 레이저에 응용되고 있다. 본 연구에서는 구조가 간단하고 좁은 선폭을 얻을 수 있는 광 분포 궤환 레이저(Distributed-Feedback Laser) 기술을 고체 색소에 적용해 보았다. 광 분포 궤환이란 펌프빔의 공간분포의 강도를 주기적으로 변조하여 이득매질의 이득 분포와 굴절을 분포를 주기적으로 변화시켜 이득매질 내부에서 Bragg 반사가 일어나도록 하여 레이저가 발진하도록하는 방법이다. 파장 가변형 색소레이저는 선폭이 넓기 때문에 좁은 선폭의 레이저를 얻기 위해 프리즘이나 회절격자 같은 분산 매질을 공진기에 삽입한다. 이 경우 레이저의 정렬이 어려워지고 많은 광학 소자가 필요로 한다. 반면에 광 분포 궤환을 이용한 레이저의 경우 이득매질이 자체가 분산매질의 역할과 레이저 공진기 거울의 역할을 동시에 하기 때문에 매우 간단한 공진기 구조를 가지고 있다. 최초의 광 분포 궤환 색소 레이저는 Shank 등[61]이 Rhodamine 6G 색소 용액에 루비레이저 2차 조화파의 간섭무늬를 조사하여 발진되었다. 광분포 궤환을 이용한 색소레이저는 좁은 선폭과 짧은 펄스를 발생하기 때문에 그후 많은 연구를 해왔다.

본 연구에서 사용된 고체 색소 셀은 약 0.5 mM/l Rhodamine 6G을 PMMA에 삽입하여 제작한 것이다. 광 분포 궤환을 이용한 고체 색소 셀을 발진하기 위해 그림 3-24과 같이 실험 장치를 제작하였다. 레이저 고체 색소 셀을 여기하기 위해 10 ns 펄스폭을 가진 Nd:YAG 레이저의 제 2차 고조파를 이용하였으며 색소 셀에 펌프빔을 집속하기 위해 30 cm 초점 거리를 가진 원추형 렌즈(CL)를 이용하였다

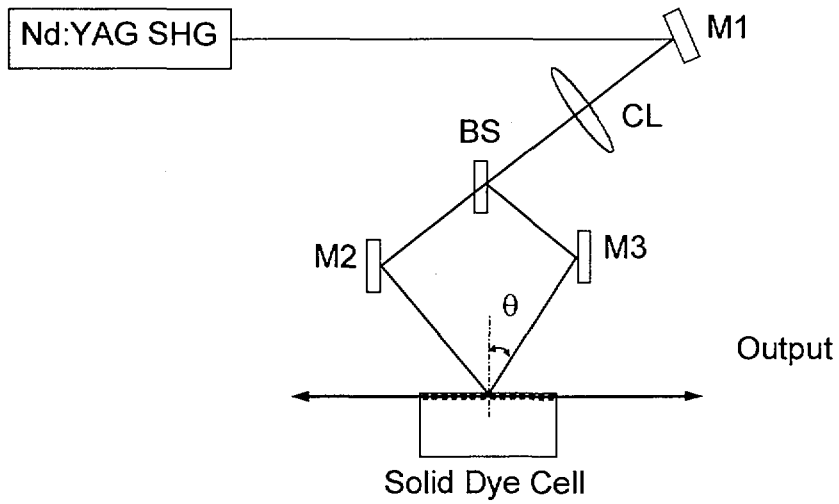


그림 3-24. 실험 장치도. M1, M2, M3: 전반사 거울; BS: Beam splitter; CL: Cylindrical lens

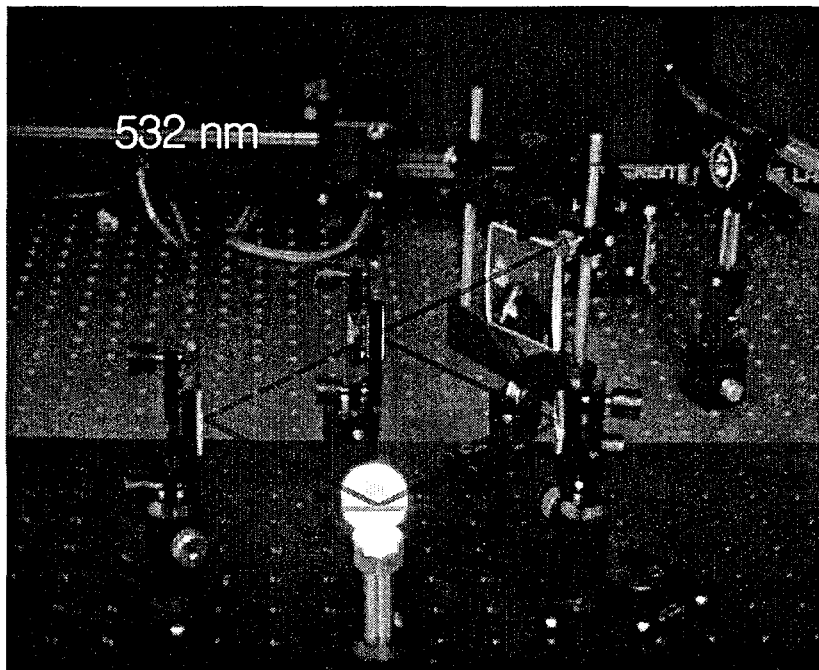


사진 3-9. 광분포계환 고체색소 레이저 실험 장치 사진

이득 회전발을 만들어 주기 위해 원추형 렌즈(CL)를 통과한 펌프빔을 beam splitter로 분할하여 거울 M1, 거울 M2 통해서 이득 매질에서 간섭 무늬가 형성 되도록 했다. 펌프 빔의 입사각과 간섭무늬 간격은 다음과 같이 주어진다.

$$A = \frac{\lambda_p}{2 \cdot \sin \theta} \quad (1)$$

여기서 λ_p 펌프빔의 파장이고 θ 는 펌프빔의 입사각이다. 이 회절발에 의한 발진 파장(λ_L)은 다음과 같이 주어진다.

$$\lambda_L = 2n_L A / N \quad (2)$$

여기서 n_L 은 발진 파장에 대한 이득매질의 굴절률이다. N은 자연수이다(N=1, 2, 3, ...). N=1인 경우 570 nm의 발진 파장에 대해 만족하는 펌프빔의 입사각이 존재하지 않는다. 따라서 식 (1)과 식 (2)을 만족하기 위해 N=2 가 되도록 펌프빔의 입사각을 조정하였다. 이 때 발진 파장이 570 nm에 대하여 펌프 빔의 계산된 입사각은 약 41.3 도 정도 되었다. 그림 2는 이득 회전발에 의해 선택된 레이저 발진 파장의 스펙트럼이며 분산 매질을 삽입한 것 같은 좁은 선폭으로 발진함을 알 수 있다.

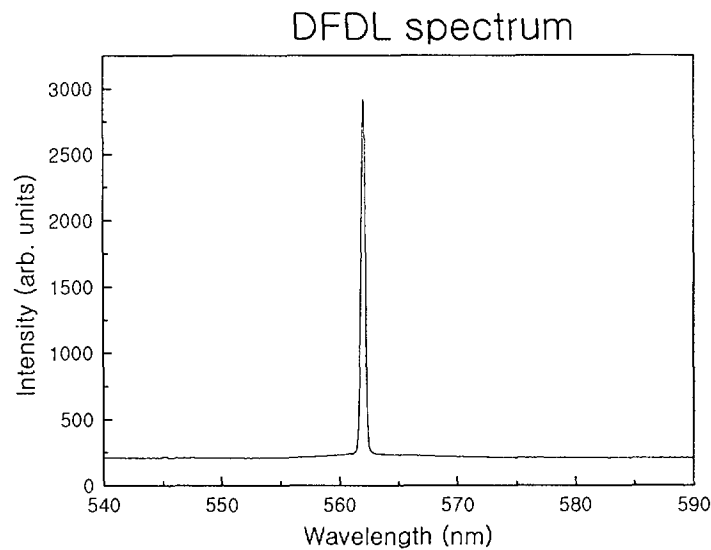


그림 3-25. 광 분포 케환 고체 색소 레이저 스펙트럼.

짧은 펄스 광원을 얻기 위해 또한 광 분포 케환을 이용하여 레이저를 발진

하기도 한다.[62] 일반 공진기의 공진기 광자 수명은 출력경의 반사율에 관계되지만 광 분포 궤환 레이저에서는 공진기 양자 수명은 식(3)과 같이 공간적인 굴절율의 변조량 크기와 이득 계수 변조량 크기에 관계된다.

$$\tau_c \propto \left(\frac{\pi}{\lambda} \eta(t) \right)^2 + \left(\frac{1}{2} \alpha(t) \right)^2 \quad (3)$$

여기서 η 는 공간적인 굴절율의 평균 변조량의 크기이며 α 는 공간적인 이득 계수의 평균 변조량의 크기이다. 식 (3)에서 알 수 있듯이 공진기 광자 수명은 시간에 따라 레이저 매질의 굴절율과 레이저의 밀도반전에 따라 변하기 때문에 시간에 따라 Q 값이 변하는 Q 스위칭 현상이 일어나며 이 과정에서 짧은 펄스가 형성되어진다. 이론적으로 펄스가 발생하는 것을 시뮬레이션하기 위해 다음의 율 방정식을 이용했다.[63] 이 율 방정식에서는 공진기 광자 수명은 레이저 이득 계수에 의해서만 결정된다고 가정했다.

$$\frac{dN}{dt} = I_p \cdot \sigma_p \cdot (N_0 - N) - \frac{\sigma_e \cdot c}{n_L} \cdot N \cdot Q - \frac{N}{\tau_f} \quad (4)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(\sigma_e - \sigma_a)c}{n_L} \cdot N \cdot Q - \frac{Q}{\tau_c} + \frac{\Omega \cdot N}{\tau_f} \quad (5)$$

$$\tau_c = \frac{n_L \cdot L^3}{(8 \cdot \pi^2 \cdot c)} \cdot [N \cdot (\sigma_e - \sigma_a) \cdot V]^2 \quad (6)$$

윗 식들에 있는 매개 변수는 다음과 같이 정의된다.

$N(t)$: spatially averaged density of molecules in the first excited single state

$Q(t)$: density of distributed feedback dye laser(DFDL)

N_0 : density of dye molecules

$I_p(t)$: spatially averaged pump photon flux per unit area

σ_p : absorption cross section of pump laser

σ_a : absorption cross section at the lasing wavelength

σ_e : stimulated emission cross section at the lasing wavelength

τ_f : fluorescence lifetime

τ_c : average lifetime of photon

c : light speed

Ω : factor determining that fraction of the spontaneous emission which propagate into the angular and spectral range of the DFDL beam

L : length of the pumped volume

V : visibility of the interference fringes formed by the pump light

그림 3-26 은 펌프 빔이 Gaussian 이라고 가정했을 때 발진되는 레이저의 출력을 이론적으로 구한 것이다. 문턱 근방에서는 단일 펄스로 발진하다가 펌프 세기가 증가할수록 발진되는 펄스의 수가 증가함을 알 수 있다.

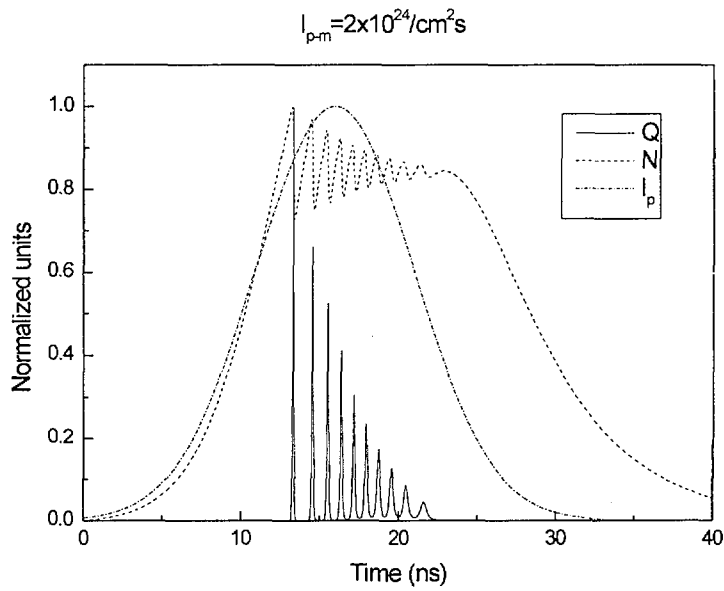
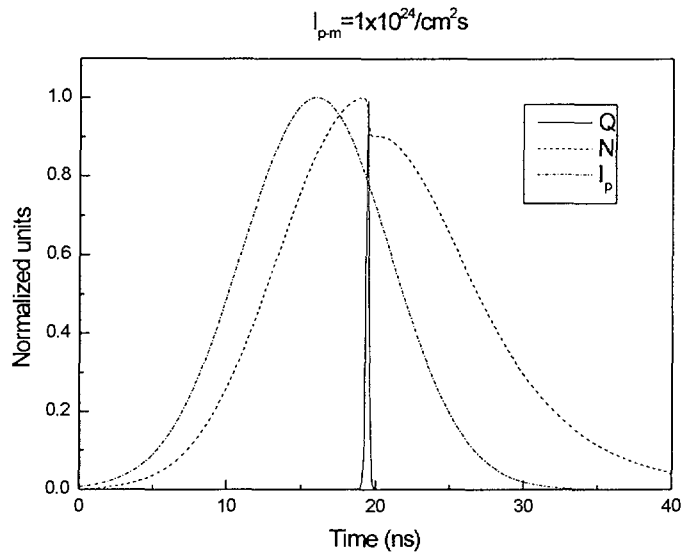
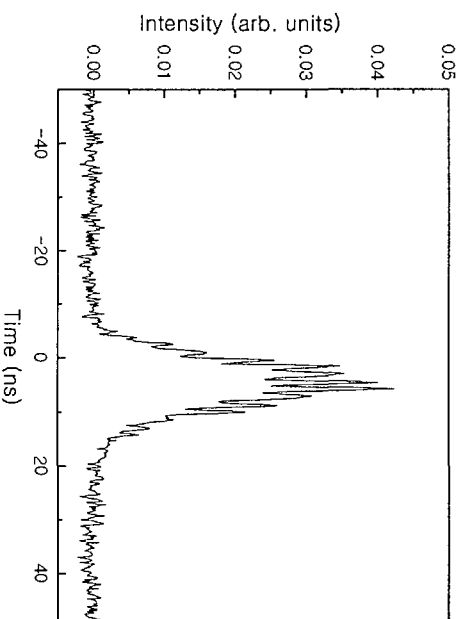


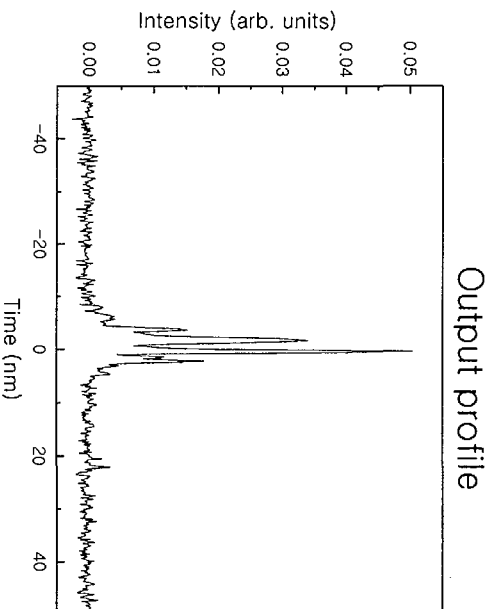
그림 3-26. 펌프 파워에 따른 레이저 출력 특성. (a) 펌프 세기 크기 $I_{p-m} = 1 \times 10^{24} / \text{cm}^2 \text{s}$ 일 때, (b) 펌프 세기 크기 $I_{p-m} = 2 \times 10^{24} / \text{cm}^2 \text{s}$ 일 때.

그러나 실험에 사용한 펌프빔의 펄스모양은 Gaussian이 아니고 그림 3-27(a)와

같이 매우 복잡한 모양이어서 이론과 같은 모양의 펄스열을 관측하지 못했으며 그림 3-27(b)와 background 위에 펄스열이 겹쳐어있는 모양으로 관측되었다.



(a)



(b)

그림 3-27. 측정된 펄스열의 출력 모양(a)과 광 분포 계환 고체색소 레이저 출력 모양 (b)

측정된 광 분포 궤환 고체 색소 레이저의 각 펄스는 매우 짧은 펄스이기 때문에 Quencher 레이저 이용하면[63] 한 개의 펄스만 발생하여 짧은 펄스를 이용한 실험에 응용할 수 있다.

결론적으로 본연구에서는 자체 제작한 Rhodamine 6G가 도핑된 PMMA를 이용하여 광 분포 궤환 색소 레이저를 구성했으며 출력특성을 조사하였다. 고체 색소 셀에서도 광 분포 궤환에 의해서 좁은 선폭의 레이저 출력을 얻는 것이 가능함을 보였고 또한 짧은 펄스를 얻을 수 있음을 보였다.

제 4 장 결 론

당해연도에서는 파장가변 고체색소셀의 제조기술의 다양화를 꾀하여 PMMA를 이용한 고체색소셀, sol-gel method를 이용한 고체 색소셀 제조기술 등을 습득하였으며 형태와 크기를 다양화 함으로써 그 응용성을 증대시키도록 하였다. 또한 Littman형 단일종모드 고체색소 레이저를 제작하여 단일모드 발진을 달성하였으며 본 연구팀에서 자체 고안된 self-seeding 형 고체색소 레이저 및 dual-wave 형 고체 색소 레이저 공진기를 제작하여 그 출력특성을 조사하였다. 이러한 형태의 공진기는 발진 효율의 증대와 문턱에너지의 감소효과를 얻을 수 있으며 환경감시장비 및 분광용 광원으로서의 응용가능성을 증대시킬 수 있었다. 또한 파장가변 영역의 확장과 display용 광원으로서의 응용가능성을 모색하기 위하여 3색 고체색소레이저 공진기 및 증폭시스템을 제작하여 그 출력 특성을 조사하였다. 이 시스템은 동시에 3가지의 다른 색깔의 레이저 광이 발생하게 되어 레이저 출구부분에 주사장치등이 장착된다면 display 광원으로도 이용이 가능할 것이다.

한편 1차년도에 제작하여 당해연도에 개량한 병진 회전형 고체색소 레이저는 원판형으로 제작된 고체색소셀을 동시에 회전운동과 병진운동이 가능하도록 제작함으로써 레이저 이용시간의 증대를 이룰 수 있었다. 마지막으로 본 연구에서는 궤환거울이 필요없는 분포궤환형 고체색소를 제작하여 고체색소셀에서도 광 분포 궤환에 의해서 좁은 선폭의 레이저 출력을 얻는 것이 가능함을 보였고 또한 짧은 펄스를 얻을 수 있음을 실험적으로 보여 주었다.

제 5 장 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]. D. A. Gromov, K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitailo, and A. M. Prokhorov, "Efficient plastic-host dye lasers", J. Opt. Soc. Am. B 2, 1028-1031(July 1985).
- [4]. F. Salin, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall and J. Zarzycki, "Efficient tunable solid-state near 630 nm using sulfurhodamine 640-doped silica gel", Opt. Lett. 14, 785-787(3 May 1989).
- [5]. E. J. A. Pope, M. Asami, and J. D. Mackenzie, "Transparent silica gel-PMMA composites", J. Mater. Res. 4, 1018-1026(1989).
- [6]. 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(20 June 1990).
- [7]. Theodore G. Pavlopoulos, Joseph H. Boyer, Mayur Shah, Kannappan Thangaraj, and Mou-Ling Soong, "Laser action from 2,6,8-trisubstituted 1,3,5,7-tetramethyl-pyrromethene-BF₂ complexes : part1", Appl. Opt. 29, 3885-3886(20 September 1990).
- [8]. Joseph H. Boyer, Anthony Haag, Mou-Ling Soong, Kannappan Thangaraj, and Theodore G. Pavlopoulos, "Laser action from 2,6,8-trisubstituted 1,3,5,7-tetramethyl-pyrromethene-BF₂ complexes : part2", Appl. Opt. 30, 3788-3789(20 September 1991).

- [9]. 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. B* 9, 143-151(January 1992).
- [10]. D. Lo, J. E. Parris, J. L. Lawless, "Laser and fluorescence properties of dye-doped sol-gel silica from 400nm to 800nm", *Appl. Phys. B* 56, 385-390(28 February 1993)
- [11]. Steven C. Guggenheimer, Joseph H. Boyer, Kannapan Thangaraj, Mayur Shah, Mou-Ling Soong, and Theodore G. Pavlopoulos, "Efficient laser action from two cw laser-pumped pyrromethen-BF₂ complexes", *Appl. Opt.* 32, 3942-3943(20 July 1993).
- [12]. A. Tagaya, Y. Koike, T. Kinoshita, E. Nihei, T. Yamamoto, and K. Sasaki, "Polymer optical fiber amplifier", *Appl. Phys. Lett.* 63, 883-884(16 August 1993)
- [13]. Robert E. Hermes, Toomas H. Allik, Suresh CHandra, J. Andrew Hutchinson, "High efficiency pyrromethene doped solid-state dye lasers", *Apl. Phys. Lett.* 63, 877-879(16 August 1993).
- [14]. 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(20 April 1994).
- [15]. F. J. Duarte, "Solid-state multiple-prism grating dye laser oscillators", *Appl. Opt.* 33, 3857-3860(20 June 1994).
- [16]. William P. Partridge, Jr., Normand M. Laurendeau, Charles C. Johnson and Richard N. Steppel, "Performance pyrromethene 580 and 597 in a commercial ND:YAG-pumped dye-laser system", *Opt. Lett.* 19, 1630-1632(15 October 1994)
- [17]. FMicheal Cavana, Patrick Georges, Jean-François Perelgritz,

- Alain Brun, Frédéric Chaput, and Jean-Pierre Boilot, "Perylene- and pyrromethene-doped xerogol for a pulsed laser", *Appl. Opt.* 34, 428-431(20 January 1995)
- [18]. Akihiro Tagaya, Yasuhiro Koike, Eisuke Nihei, Shigehiro Tetamoto, Kazuhito Fujii, Tsuyoshi Yamamoto, and Keisuke Sasaki, "Basic performance of an organic dye-doped polymer optical fiber amplifier", *Appl. Opt.* 34, 988-992(20 February 1995)
- [19]. 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(20 March 1995).
- [20]. F. J. Duarte, "Narrow-linewidth oscillators and intracavity dispersion", in *Tunable Lasers Handbook*, F. J. Duarte, Ed. (Academic, New York, 1995) pp. 9-31.
- [21]. F. J. Duarte, "Chap. 5 Dye lasers", in *Tunable Lasers Handbook*, F. J. Duarte, Ed.(Academic, New York, 1995) pp. 167-218.
- [22]. F. J. Duarte, "Opportunity beckons for solid-state dye lasers", *Laser Focus World* 31(5), 187-189 (1995).
- [23]. F. J. Duarte, "Solid-state dispersive dye laser oscillator: very compact cavity", *Opt. Commun.* 117, 480-484 (15 June 1995).
- [24]. F. J. Duarte, "Compact solid-state dye laser oscillators", in *Optics in 1995*, B. Guenther, Guest Editor, *Optics and Photonics News* 6(12), 33 (1995).
- [25]. 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(20 December 1995).
- [26]. A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri, and R. Sastre, "Solid-state dye lasers based on polymers incorporating covalently bounded modified rhodamine 6G", *Appl.*

- Phys. Lett. 68, 593-595(29 January 1996).
- [27]. Hiroshi Taniguchi, Masahisa Nishiya, Shinji Tanisaki, and Humio Inaba "Lasing behavior in a liquid spherical dye laser containing highly scattering nanoparticles", Opt. Lett. 21, 263-265(15 February 1996)
- [28]. Arnaud Dubois, Michael Canava, Alain Brun, Frédéric Chaput, and Jean-Pierre Boilot, "Photostability of dye molecules trapped in solid matrices", Appl. Opt. 35, 3193-3199(20 June 1996)
- [29]. Wentao Hu, Hui Ye, Chuangdong Li, Zhonghong Jiang, and Fuzheng Zhou, "All-solid-state tunable DCM dye laser pumped by a diode-pumped ND:YAG laser", Appl. Opt. 36, 579-583(20 January 1997)
- [30]. 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(20 January 1997)
- [31]. Mario J. Cazeca, XinLi Jiang, Jayant Kumar, and Sukant K. Tripathy, "Epoxy matrix for solid-state dye laser applications", Appl. Opt. 36, 4965-4968(20 July 1997)
- [32]. 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).
- [33]. 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 (20 August 1997).
- [34]. Mohammed Faloss, Michael Canva, Patrick Georges, Alain Brun, Frédéric Chaput, and Jean-Pierre Boilot, "Toward million of laser pulses with pyrromethene- and perylene-doped xerogels", Appl.

- Opt. 36, 6760-6763(20 September 1997).
- [35]. F. J. Duarte, "Multiple-prism near-grazing-incidence grating solid-state dye laser oscillator", *Opt. Laser Technol.* 29, 513-516 (1997).
- [36]. A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. Barroso, and R. Sastre, "Laser performance of Coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities : From liquid solution to solid polymer matrix", *J. Appl. Phys.* 83, 650-660(15 January 1998)
- [37]. 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).
- [38]. 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 (20 June 1998).
- [39]. Hong-kee Law, Teck-Yong Tou, and Seik-Weng Ng, "Energy-transfer dye laser in solgel silica", *Appl. Opt.* 37, 5694-5696,(20 August 1998).
- [40]. Sergei Popov, "Dye photodestruction in solid-state dye laser with a polymeric gain medium", *Appl. Opt.* 37, 6449-6455(20 September 1998).
- [41]. Kwong-Cheong Yee, Teck-Yong Tou, and Seik-Weng Ng, "Hot-press molded poly(methyl methacrylate) matrix for solid-state dye lasers", *Appl. Opt.* 37, 6381-6385(20 September 1998).
- [42]. D. Lo, S. K. Lam, C. Ye, K. S. Lam, "Narrow linewidth operation of solid state dye laser based on sol-gel silica", *Opt. Commun.* 156, 361-320(15 November 1998).
- [43]. Shirn 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(1 March

1999).

- [44]. 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(20 April 1999).
- [45]. S. K. Lam, X.-L. Zhu, D. Lo, "Single longitudinal mode lasing of coumarin-doped sol-gel silica laser", *Appl. Phys. B* 68, 1151-1153(1999).
- [46]. Sixin Wu, Congshan Zhu, "All-solid-state UV dye laser pumped by XeCl laser" , *Optical Materials* 12, 99-103(1999).
- [47]. Raz Gvishi, Ehud Gonen, Yehoshua Kalisky, Stanley Rotman, "Studies of the spectroscopic behavior of $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCAF}$ pumped by a solid-state dye laser" , *Optical Materials* 13, 129-133(1999).
- [48]. E. Yariv, R. Reisfeld, "Laser properties of pyrromethene dyes in sol-gel glasses" , *Optical Materials* 13, 49-54(1999).
- [49]. R. Reisfeld, E. Yariv, H. Minti, "New developments in solid state lasers" , *Optical Materials* 8, 31-36(1997).
- [50]. A. Costela, I. Garcia-Moreno, H. Tian, J. Su, K. Chen, F. Amat-Guerri, M. Carrascoso, J. Barroso, R. Sastre, "Internal photostability of polymeric solid-state dye lasers based on trichromophoric rhodamine 6G molecules" , *Chem. Phys. Lett.* 227, 392-398(1997).
- [51]. G. Somasundaram, A. Ramalingam, "Gain studies of coumarin 307 dye doped polymer laser" , *Optics & Laser Technology* 31, 351-358(1999).
- [52]. G. Somasundaram, A. Ramalingam, "Gain studies of Rhodamine 6G dye doped polymer laser" , *Optics & Laser Technology* 31, 351-358(1999).
- [53]. Yong Zhang, Minquan Wang, Zhiyu Wang, Guodong Qian, "Photochemical mechanism of composite solid dye laser medium

- materials” , *Materials Letters* 40, 175-179(1999).
- [54]. Xiao-Lei Zhu, Sio-kuan Lam, Dennis Lo, “Distributed feedback dye-doped solgel silica lasers” , *Appl. Opt.* 39, 3104-3107(2000).
- [55]. W. J. Wadsworth, I. T. McKinnie, A. D. Woolhouse, T. G. Haskell, “Efficient distributed feedback solid state dye laser with a dynamic grating” , *Appl. Phys. B* 69, 163-165(1999).
- [56]. W. Holzer, H. Gartz, T. Schmitt, A. Penzkofer, A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre, F. J. Duarte, “Photo-physical characterization of rhodamine 6G in a 2-hydroxyethyl-methacrylate methyl-methacrylate copolymer” , *Chem. Phys.* 256, 125-136(2000).
- [57]. Lili Hu, Zhonghong Jiang, “Laser action in Rhodamine 5G doped titania-containing ormosils” , *Opt. Commun.* 148, 275-280(1998).
- [58]. 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).
- [59]. R.E.Hermes et al. *Appl. Phys. Lett.* 63, 877(1993).
- [60]. M.Canva et al. *Appl. Opt.* 34, 428(1995).
- [61]. C.V.Shank et al. *Appl. Phys. Lett.* 18, 395(1971)
- [62]. Z. Bor et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-16, 517(1980).
- [63]. Z. Bor and A. Muller, *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-22, 1524(1986)

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/RR-2086/2000					
제 목 / 부 제		파장가변 고체색소레이저용 플라스틱 색소셀 개발 및 광특성 연구			
연구책임자 및 부서명		고 도 경 (양자광학기술개발팀)			
연구자 및 부서명		이종민(양자광학기술개발팀), 차병현(“정의창”), 김현수(“), 임권(“)			
출 판 지	대전	발행기관	도 표	발행년	2001.1
페 이 지	97 p.	도 표	있음(O), 없음()	크 기	29.7 Cm.
참고사항	'00년도 기관고유사업				
비밀여부	공개(O), 대외비(), — 급비밀		보고서종류	연차보고서	
연구위탁기관			계약 번호		
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구에서는 PMMA 및 졸-겔법, ORMOSIL 등을 host material로 하는 고체색소제조 기술을 습득하였다.</p> <p>레이저 발진 선풍의 축소를 위하여 이렇게 제작된 고체색소셀을 이득배질로 하는 단일종모드형 고체색소 레이저 공진기를 제작하였으며 실험결과 선풍 500MHz 이내 임을 확인 하였다. 또한 자기파종형 공진기를 제작하여 자기파종효과가 발생하여 출력증가가 일어남을 확인하였다. 또한 2파장 발진기와 분포궤환형 공진기를 제작하여 그 출력특성을 조사하였으며 각각 3채널의 발진기와 증폭기로 구성되는 3색 고체색소 레이저 시스템을 제작하여 3파장 발진이 이루어짐을 확인하였다. 또한 1차년도에 제작된 회전병진형 고체색소 레이저를 개량하여 컴퓨터로 제어함으로써 원하는 속도로 병진운동과 회전운동이 동시에 이루어질 수 있도록 장치를 고안함으로써 펌프광에 의해 같은 지점을 연속적으로 펌프됨에 따른 출력저하를 방지하고 장시간 동작이 가능하도록 하였으며 아울러 이득배질을 최대한 사용할 수 있도록 하였다.</p>				
주제명키워드 (10단어내외)	고체색소셀, 파장가변, PMMA, sol-gel, 레이저, 단일종모드, 자기파종, 2파장발진, 분포궤환, 3파장발진				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	
KAERI/RR-2086/2000					
Title / Subtitle		Development of the plastic solid-dye cell for tunable solid-state dye lasers and study on its optical properties			
Project Manager and Department		Ko, Do-Kyeong (Quantum Optics Team)			
Researcher and Department		Jongmin Lee(Quantum Optics Team), Byung Heon Cha(") E.C. Jung("), Hyunsu Kim("), Gwon Lim(")			
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI	Publication Date	Jan. 2001
Page	97 p.	Ill. & Tab.	Yes(o), No ()	Size	29.7 Cm.
Note	'00 Institute Basic Project				
Classified	Open(O), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)	<p>we have fabricated solid-state dyes with PMMA and sol-gel materials.</p> <p>We developed single longitudinal mode solid-state dye laser with the linewidth of less than 500MHz. We have constructed a self-seeded laser and observed the increase of the output power because of self-seeding effect. We investigated the operating characteristics of the dualwave laser oscillator and DFDL with solid-state dyes. And we have constructed the 3-color solid-state dye laser oscillator and amplifier system and observed 3-color operation. We also improved the laser oscillator with disk-type solid-state dye cell which can be translated and rotated with the help of the two stepping motors. With the help of computer control, we could constantly changed the illuminated area of the dye cell and, therefore, were able to achieve long time operation and to use almost the entire region of the solid-state dye cell.</p>				
Subject Keywords (About 10 words)	<p>solid-state dyes, tunable, PMMA, sol-gel, laser, single-longitudinal mode, self-seeding, dual wave, DFDL, 3-color operation</p>				