

고체 색소 레이저용 색소 쉘의 제작 및 특성조사

김지훈 · 이현주

제주대학교 공과대학 에너지공학과

요 약

파장가변레이저로는 일반적으로 파장가변 범위가 넓고 높은 효율을 제공하는 액체 솔루션에 기초한 색소레이저가 쓰이고 있다. 그러나 액체 색소레이저는 부피가 크고, 복잡한 구조로 인한 비싼 가격 등의 단점이 있어, 이를 극복하기 위하여 고체 색소레이저에 대한 많은 연구가 시도되어 왔다. 본 연구에서는 600 nm 근처의 발진파장을 갖는 색소레이저를 위한 고체 색소 쉘을 PolyMethylMathAcrylate(PMMA)를 기반으로 색소의 농도와 두께를 달리하여 제조하였다. LDS 698, Cresyl Violet, Rhodamine 640, DCM 색소를 사용한 고체 색소 쉘에 대해 특성을 조사하였다. 색소쉘의 흡광도와, Nd:YAG 레이저의 제2고조파에 의해 여기된 색소 쉘의 자유방출 스펙트럼에 대한 연구가 이루어졌다.

1. 서 론

고온 플라즈마의 진단에는 탐침법을 적용하기 힘들어 분광학적인 방법이나 입자 빔을 이용한 진단이 이루어지고 있다. 분광학적 방법은 플라즈마에서 방출되는 방사선들의 분광 분석에 의하여 플라즈마의 특성을 측정하는 방법인데, 이 가운데 레이저 유발 형광(Laser Induced Fluorescence : LIF) 분석은 여러 종류의 이온뿐만 아니라 중성종들의 밀도와 온도 그리고 여기상태의 특성을 알 수 있다는 장점을 지니고 있어 활발한 연구의 대상이

되고 있다. LIF를 수행하기 위해서는 각 이온이나 중성종의 흡수스펙트럼에 해당하는 파장의 레이저가 필요하여 색소 레이저가 일반적으로 쓰이고 있다. 그러나 통상의 액체용액형 색소 레이저는 순환장치와 냉각장치 등이 필요하여 장치가 복잡하고 대형화하는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 Ti:Sapphire 등 파장 가변 고체 색소 레이저가 개발되어 장치의 소형화를 이루었으나 발진파장의 가변영역이 협소한 단점이 있다. 최근 미국 등에서 플라스틱 등 고체에 색소를 첨가하여 고체색소를 만드는 연구가 이루어지고 있

다. 고체 색소는 기존의 색소가 가지는 넓은 파장 가변영역을 지니고 있으면서 장치가 간편하고 저렴하게 제작할 수 있는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 파장가변형인 고체색소 레이저를 위해 고체 색소 썬의 특성을 조사하였다. 색소의 선택은 수소의 H- α 라인에 해당하는 650nm 근처에서 발광이 예상되는 DCM, Rhodamine 640, Cresyl Violet, LDS 698로 하였다.

2. 고체 색소 썬 제작

고체 색소레이저의 제작방법에는 여러 가지가 있다. 이런 대부분의 방법은 용매에 dye를 혼합하여 중탕하고 경화 단계를 거치는 방법으로서 Copolex NK-55를 이용한 제작, PMMA를 이용한 제작, Sol-gel glass를 이용한 제작 등이 있다.

본 연구에서는 제작이 편이한 PMMA를 이용하여 색소 썬을 제작하였다. 색소 썬의 제작은 Fig. 1과 같이 PMMA의 중합반응 단계, 주경화 단계, 최종경화 단계를 거친다.

레이저 색소가 첨가된 고체 상태 폴리머 호스트 PMMA의 제작과정은 그림과 같이 Free Radical 반응 과정에서 열처리에 의해 진행된다. 기초 경화 단계는 완전한 액체 상태를 점도가 있는 액체 상태의 MMA 모노머를 100°C 까지 온도를 올리면서 서서히 교반하여 준 뒤 다시 소량의 MMA를 주입하여 모노머가 끓는 것을 막고 80°C 정도까지 유지한다. 다시 온도를 90-95°C를 유지하면서 점도를 유지한다. 이 과정을 반복하여 제법 점도가 있는 액체 상태를 유지하여준 뒤 60°C까지 온도를 내려주어야 한다. 주의사항은 공기중에서 10%이상 MMA의 가스가 분출될 경우 불꽃이 발생하면서 화재의 위험이 있다는 점이다. 따라서 공기의 순환이 잘 이루어지는 곳에서 하여야 한다.

경화제(AIBN), 이형제 및 색소의 첨가 단계에서 색소 혼합액을 형틀에 주입한다. 중탕하듯이 물 속 수온이 45-50°C를 유지하여준다. 자체 중합과정에서 열이 발생하므로 온도의 유지가 매우 중요하다. 48°C이하의 온도를 유지하는 것이 매우 중요하다. 약 10시간이 지나면 거의 고체 상태로 전환된다. 그리고 경화 상태는 경도를 높이는 단계로써 PMMA를 95°C에서 2시간 동안 유지하여주는 열처리 과정을 거치면 완전히 고체 색소레이저가 된다..

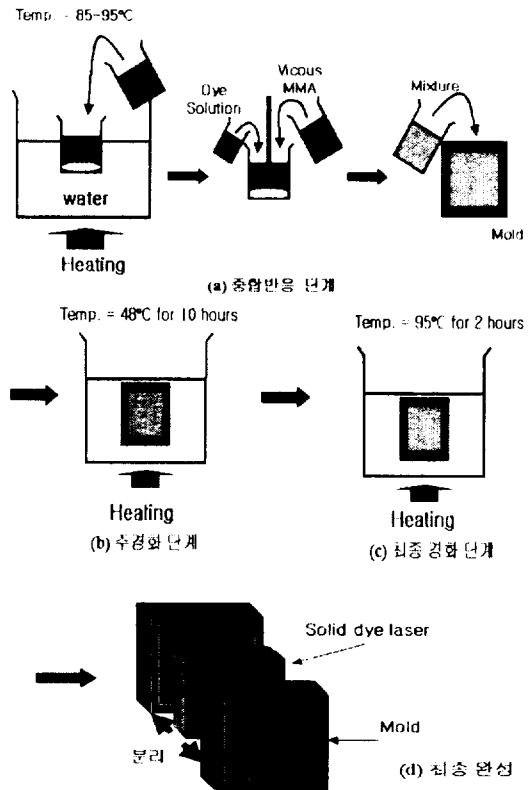


Fig. 1 Fabricating process of solid-state dye cell by PMMA method.

1) PMMA의 중합반응

PMMA는 MethylMethAcrylate (MMA; $C_5H_8O_2$)의 모노머(Monomer)로부터 자유 라디칼 중합반응을 통하여 중합체가 된 것이다.

MMA의 몰 당 분자량은 100.12g/mol이다. 녹는점과 끓는점의 온도는 각각 섭씨 -48°C 와 100°C 이다. 섬광온도(flash point)는 8°C 정도이고, 굴절률은 상온(20°C)에서 $n=1.414$ 이다.

이 액체의 특성은 무색이지만 자극성이 있고 휘발성으로서 공기중의 분포가 약 10% (Explosive limit : 12.5%)의 함유율 이상일 때 폭발 위험성을 가지고 있다. 그래서 고체 색소 cell을 제작할 때 환풍에 주의하여야한다.

폴리머가 만들어지는 중합반응의 전과정은 개시제(Initiator)라 하는 분자물질로부터 시작된다. 자유 라디칼 중합반응에 사용되는 개시제는 AIBN(2-2'-AzO-bis-isobutyronitrile)을 사용하였다.

AIBN 개시제는 온도 40°C 이상의 열을 가해주면 Isobutyronitrile 부분에 있는 탄소 공유 결합이 끊어지면서 질소를 발생시키게 되는데 이 때 개시제 AIBN은 두 조각의 라디칼로 변화한다. 이런 라디칼들이 MMA의 모노머들과 만나 중합반응을 일으켜 폴리머로 변화하게 된다.

2) 주경화 단계

MMA의 중합 단계가 끝나면 중합된 Solid - state dye solution을 캐스터에 넣고 항온조에서 약 10시간 동안 $45\text{--}50^{\circ}\text{C}$ 로 경화를 시작하게 된다. 이 설정 온도는 개시제의 양에 따라 달라지는데 개시제가 40°C 부터 반응을 하게 되는 것을 고려한 것으로 개시제의 양이 많으면 온도를 낮춰줘야 하고, 개시제의 양이 적으면 반응 온도를 올려주는데 실험을 통해 기준 온도는 48°C 가 적당하였다. 48°C 를 기준으로 온도가 낮으면 경화 과정이 늦어지고, 온도가 높으면 MMA의 발열반응으로 인한 경화반응이 과열로 Bubble이 생기게 된다. 개시제의 양이 적은지 많은지 구분하기 어려울 때는 48°C 를 기준으로 경화를 시작하다가 Bubble이 생기기 시작하는 것이 보이면 온도를 1°C

씩 낮춰주고, 경화되지 않는 경우는 반대로 올려주어야 한다. 물론 온도는 $45\text{--}50^{\circ}\text{C}$ 를 벗어나지 않아야 한다.

3) 최종경화 단계

주 경화단계가 끝나면 고체 색소 셀의 경도를 증가시키기 위해 최종 경화단계를 거치게 되는데 $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$ 에서 약 2시간 동안 마지막 경화를 해주게 된다. 그리고 Caster에서 셀을 분리하여 고체 색소 셀을 얻었다.

만들어진 각 셀들은 발진 파장대의 색을 띠었으며 Mould에서 분리해낸 셀들은 사용하기 편한 $10\times 20(\text{mm})$ 의 크기로 가공을 하였다. 제작된 Solid-state dye cell은 Fig. 2에 보였다.

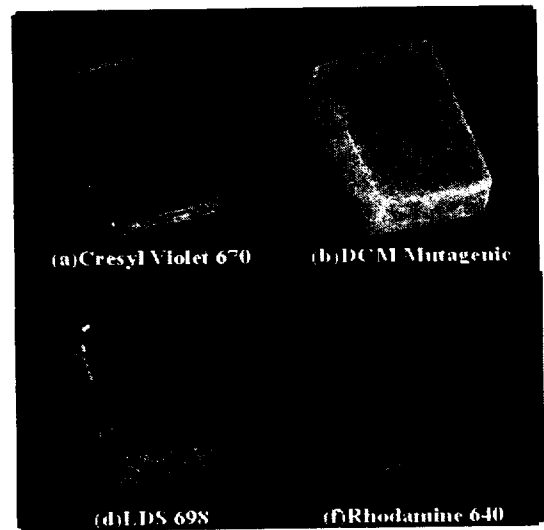


Fig. 2 Solid-state dye cell that fabricate using a various dyes.

3. 고체 색소 셀의 특성조사

1) 고체 색소 셀의 흡광도(Absorbance) 측정

흡광도(Absorbance)는 광학 밀도라고 한다. 용액의 흡수 Spectrum을 측정하는 경우 입사광의 세기를 I_0 , 물체의 흡수 층을 투과한

빛의 세기를 I 라고 하면,

$$(Absorbance) = \log_{10}(I_0/I) \text{ 이고,}$$

람베르트의 법칙에서 $\log_{10}(I_0/I) = \epsilon cd$

(ϵ : 몰 흡광 계수, c : 몰농도, d : 흡수 층의 두께) 이다.

위 식에서 몰농도와 두께는 몰농도와 두께에 비례함을 알 수 있다.

본 논문에서는 각각 Dye, 농도, 두께 별로 제작된 고체 색소 레이저를 가지고 Spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 이는 고체 색소 레이저가 레이저 펄핑을 통해 레이징 되기 때문에 Nd:YAG 레이저의 제2조화파인 532nm의 흡수 파장을 얻는 것이 중요하다.

PMMA를 이용하여 만든 고체 색소 셀을 휴렛패커드사의 Spectro-photometer(HP8453A)로 흡광도(Absorbance)를 측정하였고, 결과를 Fig. 3, 4, 5, 6에 나타내었다. 고체 색소레이저를 발진하기 위해서는 펄핑 레이저로 사용할 Nd:YAG 레이저 2nd harmonic에 해당하는 532nm에서 높은 흡광도를 가져야 고체 색소레이저의 발진이 이루어지기 때문이다. 실험결과 DCM, LDS 698, Rhodamine 640, Cresyl violet 등의 모든 색소 셀이 532nm에서 높은 흡광도를 보여주었다.

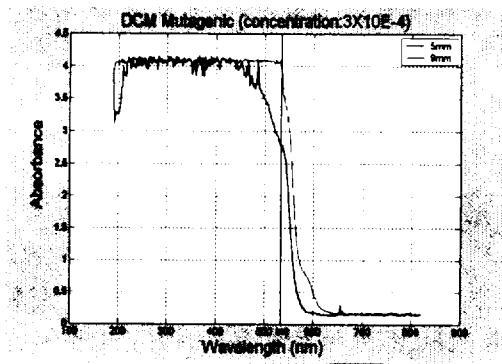


Fig. 3 Measurement of DCM's absorbance.

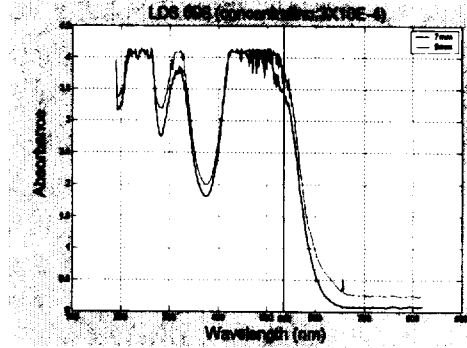


Fig. 4 Measurement of LDS 698's absorbance.

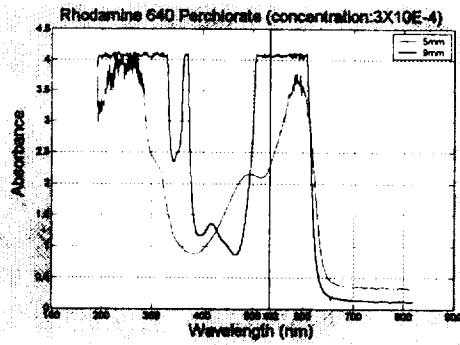


Fig. 5 Measurement of Rhodamine 640's absorbance.

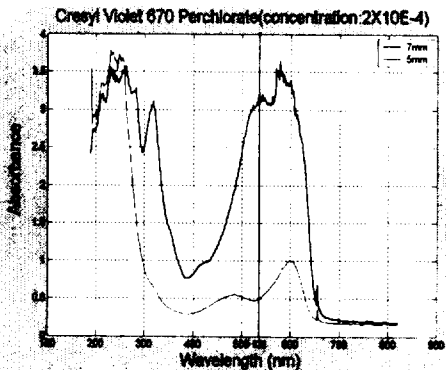


Fig. 6 Measurement of Cresyl Violet's absorbance.

2) 고체 색소레이저와 액체 색소 레이저의 발광 특성

제작된 solid-state dye cell을 Nd:YAG laser의 제2조화파(532nm)로 여기시켜 고체

색소 썬의 발광특성을 조사하였다. Nd:YAG laser의 에너지는 출력이 2mJ이고, 제 2조화파는 focal length가 100mm인 렌즈로 집속하여 고체 색소 썬에 입사시켜 자동방출(spontaneous emission)된 빛의 발광 특성을 K-mac社의 Spectrometer (Spectra view 2000)을 가지고 측정하였다. 사용된 spectrometer의 분해능은 1nm였다.



Fig. 7 Emitting of a solid-state dye laser.

그리고 액체 색소 레이저의 발진 특성은 Exiton 社에서 제공하는 자료를 이용하여 고체 색소 레이저와 액체 색소레이저의 발진 특성을 비교하였다

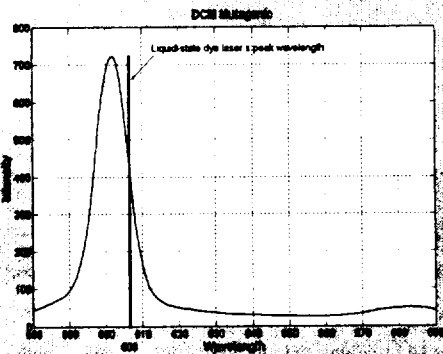


Fig. 8 Lasing spectrum of solid-state dye lasers pumped by Nd:YAG laser's 2nd harmonic.(DCM).

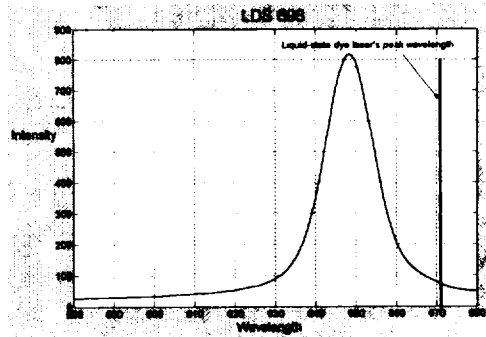


Fig. 9 Lasing spectrum of solid-state dye lasers pumped by Nd:YAG laser's 2nd harmonic. (LDS 698).

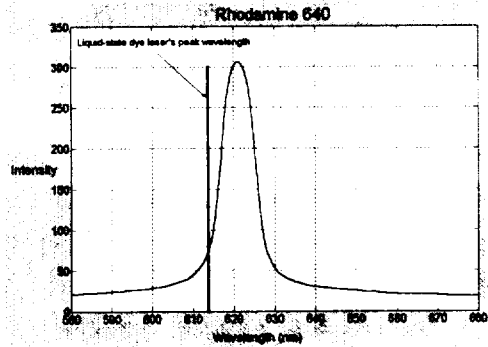


Fig. 10 Lasing spectrum of solid-state dye lasers pumped by Nd:YAG laser's 2nd harmonic. (Rhodamine 640).

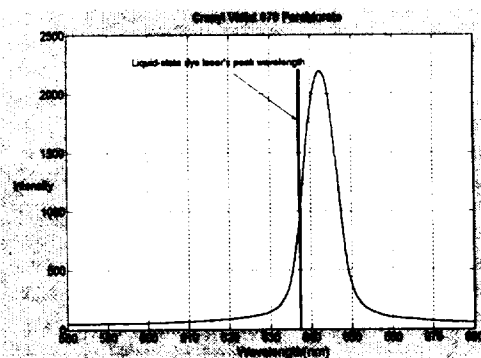


Fig. 11 Lasing spectrum of solid-state dye lasers pumped by Nd:YAG laser's 2nd harmonic. (Cresyl Violet Perchlorate).

Table 1 Wavelength measurement results at peak of intensity and Pulse with.

dye	Rhodamine 640	DCM Mutagenic	LDS 698	Cresyl Violet
Peak일 때의 wavelength (nm)	621	602	649	642
스펙트럼의 반치폭(nm)	10	13	15	20

측정된 발광 Spectrum을 Fig. 8, 9, 10, 11에 보인다. 각 dye에 대해 Peak 값은 Rhodamine 640의 경우 621nm, DCM은 602nm, LDS는 649nm, Cresyl violet은 642nm였고, 각 dye 발광의 반치폭은 Rhodamine 640의 경우 10nm, DCM은 13nm, LDS698은 15nm, Cresyl violet는 10nm였다.

고체 색소레이저를 만들 때 Exiton社의 Dye Catalog를 참조하여 색소를 선정하였다. 그런데 두 가지 데이터를 가지고 비교해본 결과 발진 스펙트럼에서 많은 차이가 있었다. Cresyl violet의 경우 Solid의 경우에서가 파장이 5nm높았고, DCM의 경우는 Liquid의 경우가 4nm 높았으며, LDS 698은 Liquid가 22nm, Rhodamine 640은 Solid가 8nm 높았다. Table 2에 비교 결과가 나와있다.

Table 2 Data of liquid-state dye cell.

Dye (분자량) Dye laser	Lasing Wavelength (nm)		A-B (nm)
	Liquid(A)	Solid(B)	
Cresyl Violet 720 (361.74)	637(620~660)	642(630-655)	-5
DCM (303.37)	606(594~630)	602(590-615)	+4
LDS 698 (378.86)	671(693~740)	649(630-665)	+22
Rhodamine 640 (591.05)	613(605~630)	621(610-630)	-8

5. 결 론

PMMA를 사용한 Solid-state dye cell의 제작에서 Bubble의 생성 등 많은 애로 사항을 극복하여 양질의 Solid-state dye cell을 얻을 수가 있었다.

Spectro-photometer를 이용하여 흡광도를 측정하여 532nm에서 Absorbance가 포화되는 결과를 얻을 수 있었다. 제작된 Solid-state dye laser를 가지고 발광 실험을 하였다. 실험 결과 Rhodamine 640, LDS 698, DCM Mutagenic, Cresyl violet은 발광 Spectrum의 Peak 값이 각각 621nm, 649nm, 602nm, 642nm였다.

Exiton社의 Liquid-state dye laser와의 데이터를 비교한 결과 Solid-state dye cell의 발진특성이 다름을 확인하였으며, 원인은 액체와 고체의 용매의 영향으로 추정되나 더 많은 연구가 필요하다. 이후 제작된 색소 셀을 이용하여 고체 색소레이저 제작을 1차적 과제라 하겠고, 이것이 성공하면 여러 응용 분야에 응용 가능할 것으로 생각되어진다. 특히 LIF 플라즈마 진단에서 H- α 라인에 해당하는 650nm정도의 방출 스펙트럼을 갖는 레이저를 얻기위해서는 LDS 698이 적합하다는 결론을 얻었다.

참고문헌

A. Brockhaus, Y. Yuan, St. Behle, and J. Engemann, "Determination of chemically active species in a novel microwave plasma source by laser-induced fluorescence", American Vacuum Society, pp 1882-1887 (1996).

Dhiraj K. Sarbar, Rayion M. Yow, and

Michael L. Mayo, "Optical characterization of a laser dye in a solid state host.", *Journal of Applied Physics*, vol. 89, 12, pp 7739-7744 (2001).

D. Lo, S. K. Lam, C. Ye and K. S. Lam, "Narrow linewidth operation of solid state dye laser based on sol-gel silica" *Optics Communications*, 15 November 1998, pp. 316-320

F. J. Duarte, A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre, J. J Ehrlich and T. S. Taylor, "Dispersive solid-state dye laser oscillators" *Optical and Quantum Electronics* 29, pp 461-472 (1997).

Gwon Lim, Do-Kyeong, Hyun Su Kim, Byung Heon Cha and Jongmin LEE, "Single longitudinal mode operation of a solid-state dye laser oscillator", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 37, No. 5, pp. 783-787 (2000).

F. P. Schafer, "*Dye lasers*," Springer-verlag Berlin Heidelberg New York, pp 32-52 (1997).

Katsunori Muraoka and Mitsuo Maeda, "*Laser-Aided Diagnostics of Plasmas and gases*.", Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, pp 12-19 (1999).

Michifumi Nagawa, Musubu Ichikawa, Toshiki Koyama, Hirofusa Shirai, Akihito

Hongo, Shinji Tsuji, Yoshiaki Nakano, "Organic solid-state distributed feedback dye laser with a nonmorphological modification grating.", *Applied Physics Letters*, vol. 77, 17, pp 2641-2643 (2000).

Orlando Auciello, Daniel L. Flamm, "*Plasma Diagnostics*", Vol. 1 Discharge parameter and chemistry, Academic Press INC, pp 19-35

Roberto Sastre and Angel Costela, "Polymeric solid-state dye lasers", *Advanced Materials*, vol 7, No. 2 (1995).

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", *Applied Optics*, vol. 36, No. 3, pp 579-583 (1997).

고도경, 이종민, 차병현, 이종훈, 이강수, 김성호, 임 권, "파장가변 고체색소레이저용 플라스틱 색소썬 개발 및 광특성 연구" 최종보고서, 한국원자력연구소.

감사의 말

본 연구는 한국기초과학연구원의 "2002 한빛 이용자 육성 프로그램"의 연구비 지원을 받은 것입니다.

그리고 본 연구에 많은 조언을 주신 한국원자력연구소 양자광학기술개발팀의 고도경 박사님께 감사의 말씀을 전합니다.

Fabrication of Dye Cell for Solid-State Dye Laser and its Characteristics

Ji-Hun Kim · Heon-Ju Lee

ABSTRACT

The most widely used tunable lasers are dye lasers based on liquid solutions which can offer wide tuning range and high efficiency. To overcome the drawback of liquid dye laser, such as huge and complicated structure expensive cost, a solid-state dye laser has been developed by many researchers. In this study, solid dye cell was for dye laser was fabricated with PolyMethylMathAcrylate(PMMA). Cells of differential thicknesses and concentration are moulded. Absorbance was measured for the solid-state dye cells with dyes of LDS 698, Cresyl Violet, Rhodamine 640, and DCM. The spontaneous emission spectrum of dye cell excited by 2nd harmonics of Nd:YAG laser were studied.