

전기로 구동되는 유기물 레이저 연구의 현황

김 유 진 홍익대학교, 기초과학과, 분자전자공학대학원 / ekim@hongik.ac.kr

1. 소개

다양한 흡수/발광 파장영역을 갖는 저렴한 유기분자들이 상용 레이저나 광증폭기의 개발에 활용될 수 있을 경우, 당장 광통신 분야에서만 해도 획기적인 기여가 가능할 것이다. 유기물을 강한 펄스레이저로 광펌핑하여 레이징현상을 관찰한 것은 꾸준히 보고되어 왔지만 (M. D. McGehee and A. J. Heeger, *Advanced Materials*, 12 1655 (2000), V. G. Kozlov, G Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, S. R. Forrest, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 36, 18 (2000), 등과 앞의 글 참고), 전기적으로 펌핑하여 레이징현상을 보았다는(다이오드레이저) 검증된 보고는 아직까지 단 한차례조차 없는 실정이다. 빛으로 펌핑하는 구성으로는 사실상 실용성을 지니기가 힘들다는 사실을 고려하면, 전기적으로 펌핑하여 유기 레이저나 증폭기를 구현하려는 열망이 얼마나 클지는 쉽게 짐작할 수 있고, 이를 위한 연구들이 다양하게 이뤄져 온 것도 사실이다. 2001년에 Lucent Technology 연구소의 Schön등은 유기물질로 전기구동 레이징현상을 확인하였다고 Science지 등에 보고하여(J. H. Schön, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Science*, 289, 599 (2000), J. H. Schön, A. Dodabalapur, Ch. Kloc, B. Batlogg, *Science*, 290, 963 (2000)) 집중적인 이목을 받았던 적이 있었으나, 주요 data가 상당부분 조작되었다는 사실이 발각되는 에피소드가 발생하기도 하였다. 더구나, 성과가 없는 연구의 시행착오과정에 접하는 것이 쉽지 않다는 사실을 고려할 때, 많은 연구자들이 이미 불가함이 확인된 연구들을 재연하며 시간과 비

용을 허비할 수도 있어 보인다.

본 고에서는 유기물레이저연구의 관점을 상업적 적용성의 측면에서 두고, 그 현상의 이해와 핵심적인 문제점들에 접근해 본다. 유기물조성의 레이저를 전기적으로 펌핑하여 구현하는데 있어서 어떤 문제들이 난관으로 가로놓여 있는지, 그리고 이를 극복하기 위해 시도가 가능한 연구들과, 이의 가능성을 타진해본다.

2. 원리의 고찰

본문의 설명을 위해 레이징현상에 관한 핵심 사항들을 간단히 살펴본다. 이득매질을 지나면서 증폭된 빛의 세기는 다음과 같이 주어진다.

$$I(\lambda) \propto \exp\{g_{net}(\lambda) \cdot l\} - 1 \quad (1a)$$

여기서

$$g_{net} = g - \alpha \quad (2)$$

$$g = \sigma \cdot h \quad (3)$$

로 표현할 수 있다. g_{net} 는 알짜이득(net gain), α 는 흡수나 산란에 의한 손실(loss), λ 는 빛의 파장, l 은 수광 매질의 길이, 그리고 σ 는 유도방출(stimulated emission)현상의 cross section, 그리고 h 는 여기상태로 전이된 전자 수밀도(exciton density, 이는 펌핑의 세기에 의해 결정됨)이다. 증폭은 밀도역전(population inversion)이 충족되는 조건인 h 값에서 발생가능하며, 위에서 보이는 바와 같이 σ 와 h 의 곱으로 결정되는 이득값에 지수적으로 비례하여 이루어진다. 따라서 증폭이 이상적으로 되기 위해서는, g 가 크고 α 가 작아서 주어진 h 값의 조건에서 $\exp(g_{net} \cdot l)$ 이 충분히 커져야 한다. 또한 radiative life time을

	Cross section(σ , cm ²)	Radiative life time
유기고분자 또는 유기염료	$\sim 10^{-16}$	order of ns
희토류 원소	$\sim 10^{-21}$	order of ms

알면 이와 반비례하는 σ 를 가능하는데 도움이 되는데, 이러한 방법으로 cross section값의 대략을 가능하기도 한다. 위의 이들의 매우 개략적인 수치들이다.

위의 표로부터 광통신분야에서 광증폭물질로 가장 널리 사용되고 있는 Er과 같은 희토류원소와 비교할 때, 유기물은 놀라울 정도의 자질을 갖춘 레이징 물질임을 알 수 있다 (펌핑에 의해, 레이징 현상이 일어날 수 있는 h값에 쉽게 도달할 수 있다는 의미에서). 사실상 무기물레이저의 개발경험에 바탕을 두고 이러한 사실에 고무되어 본 문제에 접근하는 경우, 유기레이저나 증폭기의 개발에 대해 매우 낙관적인 입장을 가질 수도 있다.

위에서 대략 $g = 1 \text{ cm}^{-1}$ 을 증폭이 가능한 경계로 보면, 레이징을 시키기 위한 h값은 유기물의 경우, 10^{16}cm^{-3} 정도(참고로 유기LED의 경우는 보통 약 $10^{19}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 정도의 전하농도에서 구동함)가 된다.⁽¹⁾ 살펴본 바와 같이 유기물은 무기물에 비해 σ 값이 월등히 클 뿐만 아니라, 전자의 에너지준위가 four-level system의 양상을 띠기 때문에 흡수와 발광 스펙트럼이 잘 분리되어 있어서 유도방출되는 빛의 재흡수를 최소화할 수 있고, 유기분자에 결가지 등의 구조를 부여하여 concentration quenching을 피함으로써 photoluminescence(PL)의 효율을 거의 100%까지 올릴 수 있는 (단, 낮은 h값에서) 등, 레이저물질로의 다양한 잇점을 가지고 있다고 여겨진다. 이와 같은 잇점들에 의해 광펌핑을 통해서는 레이징 현상이 다양히 관찰되나, 전류의 주입에 의해서는 이를 넘어서서 극복되어야 하는 부가적인 문제들이 발생한다.

3. 본문

(1) 전기구동 유기레이저

빛으로 펌핑하는 유기레이저장치의 경우, 일반적으로 수백 W/cm²정도의 문턱 광펌핑 세기에서 밀도역전이 일어나고 레이징현상이 관찰되기 시작한다. 이의 범위를 매우 관대히 허락하여, 100 W/cm² 정도로 하고 간단한 환산을 해보기로 한다. 이에 해당되는 exciton의 밀도를 위의 논의에서와 같이 대략 $10^{16}/\text{cm}^3$ 정도로 하는 경우, 어느 정도의 전류밀도로 전기적인 펌핑을 해 주면 이 조건에 이르게 될지를 유추해 보자. 전류밀도와 전자 하나의 전하(q)의 비가 빛의 세기와 광자 하나의 에너지 (h ν)의 비와 같도록 연관지으면 (모든 전자가 발광과정에 참여한

다고 가정), 위에서 생각한 문턱 전류밀도(J_{th})와 문턱 광펌핑 세기(I_{th})의 관계는 다음과 같이 기술될 수 있다.

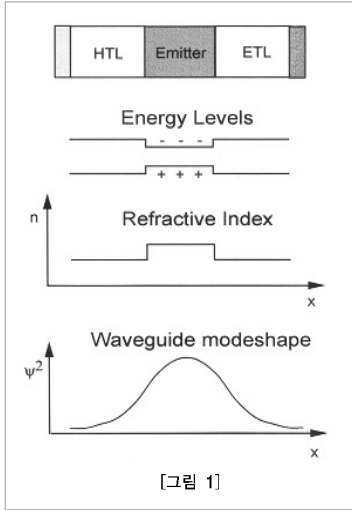
$$J_{th} = (q / h\nu) I_{th} \quad (4)$$

이로부터 계산해 보면 J_{th} 는 대략 100A/cm² 정도의 값을 가짐을 알 수 있다. 유기LED실험을 할 때를 보면, 1000A/cm²까지의 전류밀도로 흘러주는 것은 물론 그 몇 배까지도(펄스 모드로) 전류를 주입하는 것이 가능하다. 그런데 이와 같이 100A/cm² 근처에서도 관찰이 가능할만한 전기구동 레이징현상이 왜 단 한번도 성공적으로 관찰되지 않았던 것일까? 이에 대해 크게 다음 두가지의 문제들을 지적한다.

- ㉔ 금속전극에 의한 광손실 (metal electrode cladding loss) 문제.
- ㉕ 전하전 달체들에 의한 광흡수 (charge induced absorption) 문제.

전하를 주입하기 위해서는 금속전극을 사용하게 된다. 위의 ㉔문제는 발생된 빛이 금속전극의 표면과 반사되며 도파되는 과정에서 계속해서 이에 침투하여 흡수되기 때문에 일어난다.⁽²⁾ 이를 극복하기 위해 vertical microcavity 구조를 시도해 볼 수 있겠으나 구조가 복잡해지고 (전극을 cavity안으로 집어넣어야 함), 이득에 도달하기 위한 문턱전류값이 지나치게 높아지는 문제가 생긴다. 결국 레이징현상을 보고자 한다면 distributed feedback 구조로 갈 수밖에 없을 것으로 보이는데, 이 경우 금속전극과 광증폭층간에 간격을 확보하기 위해 광증폭층보다 굴절율이 낮고 band gap이 큰(빛 흡수방지) cladding층을 전극 사이에 삽입하는 것을 고려할 수 있다(아래 그림 참조). 이 층의 두께가 일정치 이상이 되어야만 전자기파를 광증폭층 내에 효과적으로 구속시킬 수가 있는데, 적당한 굴절율 값을 주고 이 과정을 모사해보면 각 층의 두께가 0.5 μm 정도에 달해야 이 목적이 달성됨을 알 수 있다. 이렇게 되면 전체 유기증폭층의 두께는 1~1.5 μm 에 달하게 된다(예컨대 유기LED소자에서의 발광층의 두께는 100nm 정도이다). 전기장의 크기는 전극사이의 두께에 반비례하므로 이 정도의 두께가 되면 적어도 수백볼트의 전압을 걸어줘야만 전하의 이동도(mobility)가 원하는 수준에 도달할 수 있다. 하지만 유기물이 이러한 극한 조건을 견디며 구동하는 것은 불가능해 진다.

GaAs같은 무기물 결정성 반도체의 경우와 비교해 보면, 유기물에는 또다른 까다로운 문제가 존재함을 깨달을 수 있다. 무기

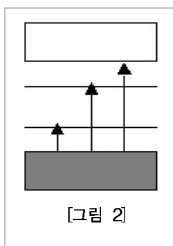


[그림 1]

유지될 뿐, h 가 커지면서 비발광소멸이 급격히 증가한다. 전자주입량의 증가에 따른 광흡수를 극복하는 이러한 ⑥의 문제 역시 매우 심각한 난제이다. 전하들이 주입되면, 이들에 의해 유기물의 공역구조에 polaron이나 bipolaron같은 화학종들이 형성되게 되는데, 이들의 에너지준위가 유기물의 기존 밴드갭 가운데에 넓게 분포하면서, 유도방출에 의해 발생하는 광자들을 모두 흡수해 버린다(그림 2). 이러한 형태의 전하전달체들의 수가 발광을 하게 되는 exciton의 수보다 월등히 많아지면서, 유도방출을 압도해 버리는 것이다. 연속적으로 전류를 흘려줘야 하는 CW(continuous wave)모드의 다이오드 레이저의 경우에는 이를 극복하는 것이 특히 어려울 것으로 보고 있다.

⑥문제를 극복하기 위해 고려된 방법으로, 다음과 같은 방향의 시도들이 제안될 수 있다.

우선 전하의 이동도를 높여서 전자와 정공들이 exciton으로 신속히 전이될 수 있도록 해 준다.⁽⁶⁾ 다음으로, 매질내에서 전자 밀도의 증가를 가능한 한 억제하기 위해, 짧은 펄스로 주입해 준 전하를 인광염료분자나 희토류원소 같은 장수명의 발색단물질로 전이시키는 방법이다. 이렇게 하여, 펄스가 지나가고 전류가 꺼져 있는 사이에 전하전달체에 의한 빛의 흡수가 억제되고, 레이징이



[그림 2]

가능할 지도 모를 것이다. 그리고, 어떤 방법으로도 전하전달체에 의한 흡수가 일어나지 않는 파장으로 에너지 전이가 일어나도록 해 줘서, 그곳에서 레이징이 되도록 조처하는 것이다. 하지만 이러한 원치 않는 흡수가 일어나는 파장영역이

너무 넓어 이 접근은 현실적으로 한계가 있다고 보여진다. 또 한 가지 방법은 광증폭층에 있는 분자들을 substrate에 직각방향으로 정렬시키는 것이다. 레이징된 빛은 도파매질의 면상에 평행하게 진행하므로 이렇게 함으로써 편광된 빛이 흡수되지 않도록 하는 데에 도움이 될 수도 있을 것이다.

결국 전하전달체에 의한 광흡수가 적게 되면서, 전기전도도가 높고, 가능하면 굴절율이 낮은 물질을 개발하는 것은 필수적일 것이다. 하지만, 유기물의 전기전도도를 충분히 향상시키기 위해서는 도핑을 시키는 방법이 현재는 유일하므로 이렇게 할 경우, 위에서 언급한 polaron이나 bipolaron들이 더욱 형성되게 되고, 넓은 흡수에너지 영역을 가지는 이들은 다시 광범위하게 빛을 흡수해 버리는 문제를 야기할 것이다. 결국 이러한 조건들을 만족할 수 있는 유기물을 얻기가 현재로는 난감해 보인다. 이는 무기물의 경우와 대비된다. 무기물의 경우는 도핑이 반도체물질의 결정구조에 별 영향을 미치지 않고, 따라서 흡수 스펙트럼도 도핑 전후에 차이가 매우 작다.

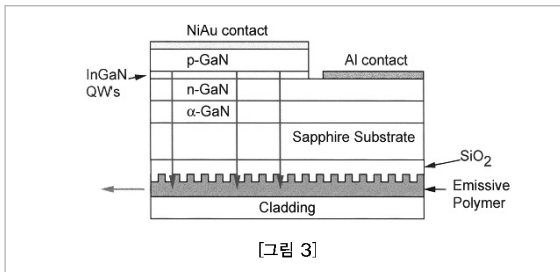
여기에 제시된 제안들이 실제 실험실에서 성공적으로 구현되려면, 앞으로도 수많은 시행착오들이 요구될 것이다. 위의 문제들을 극복해 내는 차세대 유기소자의 구조를 찾는 날 전기적으로 구동되는 유기레이저나 증폭기가 출현할 것으로 기대하지만, 지금으로서는 장벽이 높은 근본적인 문제들에 가로 놓여 있음을 알 수 있다.

(2) LED로 광펌핑하는 구조의 레이저의 시도

앞의 글에서 볼 수 있듯이 다양한 유기물에 수백W/cm² 이상의 세기로 광펌핑을 해주면 유기레이저가 구동함은 잘 알려져 있다. 하지만 이를 위하여 고출력의 펄핑용 레이저를 따로 장착해야 한다면 그 소자의 부피나 제조비용에 있어 개발의미가 없어진다. 이 문제를 해결하기 위해서, 고출력의 LED층을 광증폭층 위에 포개서, 이로부터 나오는 빛으로 광펌핑을 시도하는 구조를 고려해 보기도 했다. 현재 최고출력의 유기LED로 pump를 한다면 그 세기가 위에서 요구한 h 값에 이르기 위한 값의 대략 1/10 밖에는 도달이 안된다. 삼중항여기에 의한 유기LED의 양자효율의 제약, 방출되어야 할 빛이 소자내에서 도파되어 소실되는 outcoupling 문제 등 현재 개선의 여지가 있는 사항들을 고려한다 해도 유기LED를 이용하여 레이징을 위한 문턱전류밀도값에 도달하는 것은 아직은 계산상으로도 힘들어 보인다.

한가지 흥미로운 것은 매우 강한 조도를 가지는 GaN 무기 LED를 이용하여 광펌핑을 하는 경우에, 밀도역전을 일으킬 수 있는 가능성을 던져준다는 것이다 (그림 3). 이런 식으로 무기 LED 층을 씌워서 소자를 구성하면 원칙적으로는 발광유기 물질 위에 다양한 파장의 광펌핑이 간단히 가능해 보이기도 하다.

그러나 계산상으로는 가능해 보이는 이 시도도 레이징현상을 관찰하는데는 아직 성공하지 못하고 있다. 우선 LED로 광펌핑하는데는 다음과 같은 문제가 남아있다. 레이저의 경우에는 원하는 방향으로 모아진 강한 빛의 조사가 가능하므로, 기본적으로 펌핑의 효율에 크게 유리하다. 그러나, LED에서는 방출된 빛이 모든 방향으로 방사되므로 LED로 유기레이저의 구현을 가능케 하기 위해서는 이 빛을 모아주는 구조의 device를 개발해야 할 필요성이 있다. 또 다른 심각한 문제로, LED로 광펌핑을 해 주게 되면 많은 열이 발생된다. 유기층과 맞닿아 있는 무기LED의 전력 전환효율을 4%라 할 때, 빛으로 변환되는 이 이외의 상당량의



[그림 3]

에너지가 열로 발산되고 유기물이 이 열을 감당하는 것이 문제가 된다.^(iv) 레이저에 의해 광펌핑을 하는 경우에는 LED를 이용하는 경우와는 달리 유도방출이 비발광소멸 전에 진행되므로 원리상으로는 양자효율이 100%까지 근접되도록 할 수 있다. 따라서 이 경우에는 열의 발생 문제가 작아진다.

아울러, 앞서 기고문에서 성공적인 증폭현상을 관찰한 여러 보고들을 살펴보면, 매우 중요한 사실을 깨달을 수 있는데, 광펌핑을 위해 예외없이 수 나노초의 짧은 펄스레이저를 조사했다는 것이다. 예컨대, Nd:YAG 레이저를 사용하여 10Hz의 10나노초 짜리 펄스를 주는 실험과 같은 경우에 레이징현상이 관찰되었다고 보고하고 있다.^(v) 그러나, 펄스의 길이를 수십나노초 이상으로 늘려도 레이징현상이 사라짐을 볼 수 있다. 펌핑을 위한 빛의 조사시간이 길어지는 경우에 레이징이 관찰되지 않는 것은 전자들이 발광전이를 하는 일중항상태로가 아니라 삼중항상태로 여겨지기 때문이 아닌가 짐작하고 있으나, 앞으로 정확한 이해가

필요하다. CW 유기레이저가 개발되기 위해서는 우선 이 문제점에 대한 집중적인 고찰이 요구된다.

또한 유기레이저가 소자로서 충분한 수명을 확보하기 위해서는, 유기LED의 구동조건보다도 훨씬 더 가혹한 조건에서 열화문제를 극복해야 하는 기술적인 돌파구를 찾아야 할 것이다. 유기LED의 경우에서만 보아도 유기/무기의 다층막 봉지기술이 시도되고 있으나, 수분이나 산소의 침투속도를 원하는 수준까지 내리도록 밀봉을 하는 과정이 아직도 까다로운 문제로 남아있고, 열화에 의해 유기물이 변질되는 기체에 대한 이해도 아직 부족한 상황이다. 또한 발생열에 의해 재료의 녹는점이나 유리전이온도 위로 온도가 올라가면 분자들이 서로 packing하게 되면서, excimer의 형성에 의해 발광의 상당부분이 quench되는 문제도 발생한다(concentration quenching). 물론 이러한 고려들은 궁극적으로 전기구동 유기레이저를 구현해 내는 선결 문제점에 대한 답을 찾는 이후의 이야기가 될 것이다.

(본고는 Stanford대 재료과의 McGehee교수 연구실에서 홍익대학교 교수연구년간(2002-2003)중 작성되었음.)

(i) 희토류원소의 경우는 표에서 볼 수 있듯이 같은 조건에서 h가 이보다 10만배 정도(실제로는 보통 그 이상) 커야 한다. 따라서 증폭을 위해서는 아주 강한 펌핑을 해줘야 하거나, 현실적으로는 Er-doped fiber 레이저에 서처럼 매질의 길이(L)를 매우 길게 해 줌으로써 식 (1)에서 $g_{0i} \cdot L$ 의 값을 크게 해준다.

(ii) 금속은 빛을 매우 잘 흡수한다 (식 (2)에서 값이 α 값이 1000cm^{-1} 에 이름). 증폭된 빛이 금속전극에 심하게 흡수될 수 있는 구조로 광펌핑 레이징 실험을 해 보면, 이 문제가 마찬가지로 매우 심각해짐을 확인할 수 있다. 유기LED에서도 금속내 plasmon모드로 exciton의 에너지가 전이되는 문제가 있어서, 소자의 구조를 다층으로 하여 금속전극과 충분히 떨어져서 전자와 정공이 만나도록 조처한다.

(iii) 전하이동도가 대략 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 보다는 커야할 것으로 예상하는데, 발광성 유기물들의 전하이동도는 거의 예외없이 이보다 작다

(iv) 예컨대 빛의 세기가 $100\text{W}/\text{cm}^2$ 인 LED의 경우 이의 1/0.04 배인 약 $2.5\text{KW}/\text{cm}^2$ 정도의 열이 발생하는 셈인 실제 실험 결과들의 경우(수백 W/cm^2 이상이 요구됨), 더 많은 열이 발생된다.

(v) 1초 중에 100나노초 동안만 펌핑되는 셈인 이 경우 10나노초는 PL의 lifetime보다는 충분히 길므로 quasi-steady state의 조건에 있다고 할 수 있다.