

액체 레이저의 매질 개발을 위한 Nd^{3+} 착물의 광학적 특성Optical Properties of Nd^{3+} Complexes
for Liquid Laser Material

김정호, 최평석

창원대학교 공과대학

kimjh@sarim.changwon.ac.kr

Nd^{3+} 을 비롯한 희토류 이온을 발광 중심으로 하는 일련의 고체레이저는 발광에 필요한 반전분포 형성이 용이한 특징을 이용하여, 용접·절단과 같은 고출력 레이저로서 널리 사용되고 있을 뿐 아니라 미국과 일본을 중심으로 하는 레이저 관성 핵융합 연구에도 사용되어지고 있다. 이와 같이 현재 사용되고 있는 고출력·고반복율의 레이저는 대부분이 고체매질을 활성매질로 사용하고 있지만, 고체매질의 여기 및 냉각 등의 열적 부하에 관련된 문제점이 커다란 연구과제로 남아 있다.

이에 반하여 활성매질을 용매에 용해한 액체레이저는 기체 및 고체레이저의 잇점을 동시에 지니고 있는 레이저로서 매질의 광학적 균질성을 그대로 유지한 채 임의형상의 매질을 얻을 수 있고 활성매질의 농도 변화가 용이할 뿐 아니라, 액체매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각 및 교환이 가능하다는 장점을 지니고 있다. 이러한 특징을 이용하여 개발되어진 일련의 액체레이저(Nd^{3+} : 무기용매)^[1,2] 고출력·고반복율 레이저 및 대형증폭기로서의 기대가 매우 높았지만, 사용되어진 무기용매의 반응성, 독성 및 부식성 등의 문제로 인하여 초기 단계에서 그 연구 개발이 중지되어 현재에 이르고 있다.

본 연구에서는 고체레이저에 있어서의 열적 문제의 해결방법의 하나로서, 보다 취급이 간단하고 반응성 및 독성이 적은 유기용매를 사용하면서, 활성매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각과 동시에 레이저 발진이 가능한 새로운 액체레이저의 개발을 목표로 연구를 개시하였다. 그러나 유기용액 중에서의 Nd^{3+} 이온의 여기상태 에너지는 용매의 진동에너지를 이동함으로써 간단히 소실되어지기 때문에 일반적으로 유기용매 중에서의 Nd^{3+} 이온의 발광 관측은 매우 힘들다. 이는 Nd^{3+} 레이저 발진의 진동수(5640 cm^{-1})가 매체분자인 O-H결합($\nu=3410\text{ cm}^{-1}$), C-H결합($\nu=2950\text{ cm}^{-1}$)의 배진동에 가깝기 때문에 ${}^4F_{3/2}$ 에서 무방사 천이가 일어나 에너지가 소실 되어져 버리기 때문이다.^[3,4] 앞서의 연구에서 Nd^{3+} 이온에서 매체에 의한 진동여기 에너지의 이동을 억제하는 방법의 하나로 Nd^{3+} 이온의 주위에 진동수가 낮은 불소계 및 중수소를 배위자로 하는 Nd^{3+} 착물 [$Nd(\text{HFA-D})_3$]을 분자설계·합성하고 그 용액을 제조하여, 레이저 매질로서의 광학적 특성에 관하여 연구한 결과, 최초로 유기용매 중에서 Nd^{3+} 이온의 발광을 관측하는데 성공, 보고하였다^[5].

본 연구에서는 적외선 흡수스펙트럼 분석(IR), 핵자기공명 분석(${}^1\text{H NMR}$, ${}^{13}\text{C NMR}$, ${}^{19}\text{F NMR}$), 원소 분석 및 시차열 분석(DSC) 등의 측정 결과를 이용하여 $Nd(\text{HFA-D})_3$ 착물의 분자구조를 검토하고, 100% 중수소화 Methanol- d_4 을 이용한 Nd^{3+} 착물의 중수소 치환율의 증대, 고순도 유기용매의 사용 및 고진공 중에서의 철저한 탈수과정을 통하여 보다 개선된 $Nd(\text{HFA-D})_3$ 착물용액의 발광특성을 측정한 결과, 동일한 조건에서 초기단계(최초 발광관측)에서 보고한 광학적 특성보다 약 2배 이상의 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터 $Nd(\text{HFA-D})_3$ 착물용액의 무방사천이에 의한 에너지 소실의

억제에는 Nd^{3+} 착물 주위에 불소계 및 중수소의 저진동 모드의 배위자의 합성, 고순도 중수소화 유기용매의 사용 및 Nd^{3+} 착물 합성에서의 철저한 탈수과정이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

여러 종류의 유기용매를 사용하여 $\text{Nd}(\text{HFA-D})_3$ 착물의 광학적 특성을 측정한 결과, 가장 우수한 발광특성을 나타낸 것은 Dimethylsulfoxide(DMSO-d_6)를 용매로 사용한 경우로서 액체레이저 매질의 개발 시 유기용매로서는 DMSO-d_6 가 유력한 후보임을 제시하였다. Dimethylsulfoxide(DMSO-d_6)를 용매로 사용한 $\text{Nd}(\text{HFA-D})_3$ 착물의 경우(Fig. 1), 발광스펙트럼은 비대칭형으로, $0.9 \mu\text{m}$ 대(${}^4\text{F}_{3/2} \Rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, Peak파장:880 nm), $1.0 \mu\text{m}$ 대(${}^4\text{F}_{3/2} \Rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, Peak파장:1062 nm) 및 $1.3 \mu\text{m}$ (${}^4\text{F}_{3/2} \Rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, Peak파장:1335 nm)에서 각각 발광을 관측하였고, 발광스펙트럼의 반치폭(FWHM)은 31 nm, 발광수명은 약 12.0 μs , 유도방출 단면적은 $3.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 이었다.

또한, 동일한 조건에서의 발광강도는 Methanol- $\text{d}_4 < \text{Aceton-d}_6 < \text{THF-d}_8 < \text{DMSO-d}_6$ 의 순서로, $\text{Nd}(\text{HFA-D})_3$ 착물에 있어서의 Nd^{3+} 이온의 발광특성은 유기용매의 종류에 의존하며, 용매분자의 점도 및 배위능력에 관하여 검토한 결과, 강한 배위능력을 지니고 있는 용매일수록 발광특성이 우수한 것으로 나타났다.

[참고 문헌]

1. A. Heller, Appl. Phys. Lett., **9**, 106 (1966).
2. T. Sasaki, T. Yamanaka, G. Yamaguchi and C. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., **8**, 1037 (1969).
3. J. L. Kropp and M. J. Winder, J. Chem. Phys., **42**, 1599 (1965).
4. G. Stein and E. J. Wurzberg, J. Chem. Phys., **62**, 208 (1975).
5. Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J. H. Kim, N. Nakashima and T. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., **248**, 8 (1996).

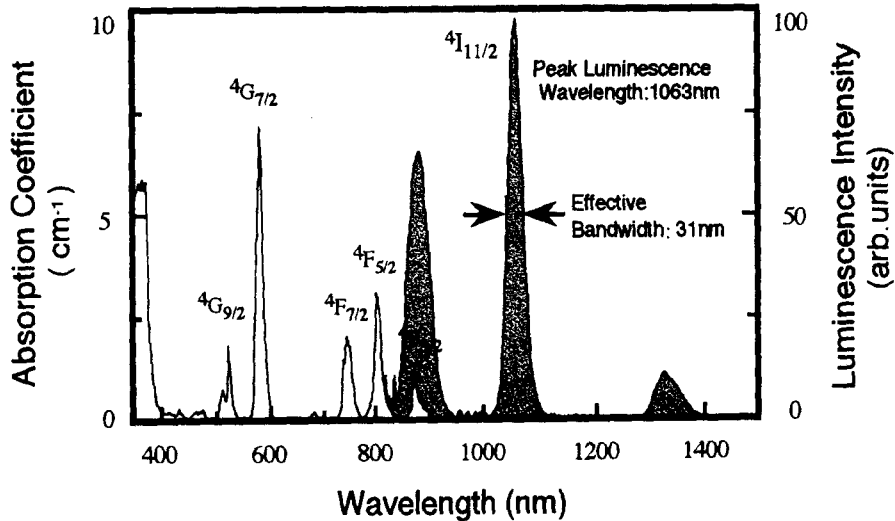


Fig. 1. Absorption coefficient spectrum and luminescence spectrum of $\text{Nd}(\text{HFA-D})_3$ complex in dimethylsulfoxide(DMSO-d_6).