

레이저 매질로서의 Yb(HFA-D)₃ 착물의 광학적 특성

Optical Properties of Yb(HFA-D)₃ Complex for Laser Material

김정호*, 박용필**

(Jeong-Ho Kim, Yong-Pil Park*)

Abstract

Perdeuterated hexaflouoroacetylacetonato-ytterbium [Yb(HFA-D)₃] complexes were synthesized by the keto-enol tautomerism reaction of Yb(HFA-H)₃ in methanol-d₄ in order to reduce the radiationless transition to the ligands. The luminescence properties of Yb(HFA-D)₃ complex were measured in the following anhydrous deuterated organic solvents ; Acetone-d₆, Methanol-d₄, THF-d₈, PO(OCH₃)₃ and DMSO-d₆. The intensity, lifetime and quantum efficiency of the luminescence in DMSO-d₆ were superior to those in other deuterated solvents. It was suggested that the anhydrous DMSO-d₆ might be the most appropriate solvent for the liquid laser material of Yb(HFA-D)₃ complex.

Key Words(중요용어) : Yb(HFA-D)₃ complex (Yb(HFA-D)₃ 착물), Liquid laser material (액체레이저 매질), Radiationless transition (무방사 천이), Luminescence property (발광특성),

1. 서 론

Nd³⁺을 비롯한 회토류 이온을 발광 중심으로 하는 일련의 고체레이저[1]는 발광에 필요한 반전분포 형성이 용이한 특징을 이용하여 고출력 레이저로써 널리 사용되어지고 있다. 한편, 최근의 반도체 레이저(LD)의 발전과 더불어 반도체 레이저를 여기광원으로 사용하는 준3준위계의 Yb³⁺ 이온을 이용하는 고출력레이저에 관한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 그러나, 이러한 고출력·고반복율의 레이저는 대부분이 Nd³⁺ 및 Yb³⁺의 고체매질을 활성매질로 사용함으로서 고체매질의 여기 및 냉각 등에 의한 열적 부하에 관련된 문제점이 해결 과제로 남아 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 유기용매 중의 Nd³⁺, Yb³⁺이온의 여기상태 에너지는 용매의 진동으로 이동함으로서 간단히 소실되어지기 때문에 일반적으로 유기용매 중에서의 Nd³⁺, Yb³⁺ 이온의 발광 및 레이저발진이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.[2]

앞서의 연구에서 Nd³⁺ 이온에서 매체에로의 진동 여기 에너지의 이동을 억제하는 방법의 하나로 Nd³⁺ 이온의 주위에 진동수가 낮은 불소계 및 중수소를 배위자로 하는 Nd³⁺ 착물을 분자설계·합성하고 그 용액을 제조하여, 레이저 매질로서의 광학적 특성에 관하여 연구한 결과, 세계에서 최초로 유기용매 중

* : 창원대학교 메카트로닉스공학부
(E-mail : kimjh@sarim.changwon.ac.kr)
**: 동신대학교 전기전자공학부
(E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)

에서 Nd³⁺ 이온의 발광을 관측하는데 성공하는 커다란 성과를 이루었다.[3]

이러한 연구성과를 토대로 본 연구에서는 최근 반도체레이저의 개발과 더불어 한층 그 수요 및 실용화가 뚝넓게 요구되어지는 Yb³⁺ 이온의 레이저매질 개발에 연구초점을 전환하여 Nd³⁺에서 이룬 연구성과를 Yb³⁺에 적용하였다. 즉, Yb³⁺ 액체레이저의 매질 개발을 목적으로 Yb³⁺ 주위에 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하는 신물질 Yb³⁺ 착물을 새로이 합성하고, 여러 종류의 유기용매를 사용하여 레이저매질로서의 그 광학적 특성을 측정한 결과, 현재까지 보고되어진 Yb³⁺를 활성중심 이온으로 하는 액체 매질로서의 광학적 특성보다 우수한 결과를 얻었고, 이러한 Yb(HFA-D)₃ 착물용액의 광학적 특성을 관하여 보고한다.

2. 실험

2.1. 분자설계 및 합성

Ytterbium acetate monohydrate(5.0 g, 15 mmol)을 탈이온수에 용해한 후 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione(HFA)(5.0 g, 24 mmol)/Methanol 2 ml의 혼합용액을 첨가하여 합성하고, 아세톤과 메탄올을 이용하여 재결정한 후, 바늘 모양의 연황색 결정 [tris-hexafluoro acetylacetonato ytterbium(III) dehydrates Yb(HFA-H)₃ · 2H₂O]을 얻었다. 이상과 같이 Yb³⁺ 이온 주위에 저진동수의 배위자를 갖는 신물질 Yb³⁺착물[Yb(HFA-H)₃]을 분자설계·합성하고, 적외선 흡수스펙트럼 분석(IR), 핵자기공명 분석 (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR), 원소 분석 및 시차열 분석(DSC) 등을 측정하여 신물질 Yb(HFA-H)₃ 착물의 분자구조를 검토하였다. 적외 흡수 스펙트럼 분석[IR(KBr법)]의 결과 662(m), 743(w), 950(w), 1102(w), 1147(s), 1211(s), 1257(s), 1459(s), 1561(s), 1655(s), 2984(w), 3369(m) cm⁻¹이고, 핵자기 공명 분석 측정 결과는 ¹H NMR(TMS) : 5.19 ppm, ¹³C NMR (Methanol-d₄) : 55.46(C-H), 106.38, 109.20, 112.20, 114.51(C-F), 129.01(C-O) ppm, ¹⁹F NMR(TFS) : -85.114 ppm 이었다. 또한 2수화물로서 계산한 Yb(HFA-H)₃ · 2H₂O의 원소분석 (C₁₅H₇O₈F₁₈Yb₁)의 결과 계산치 (C : 21.71%, H : 0.85%)와 측정치 (C : 21.72%, H : 0.91%)는 잘 일치하였다. 이러한 결과로부터 Yb(HFA-H)₃ 착물의 분자구조는 8배위의 Anti-Square Prism구조[4]로 생각된다.

이상의 방법으로 새로이 합성되어진 Yb(HFA-H)₃ 착물을 고진공 중에서 중메탄올(CD₃OD)을 이용한 Keto-Anol 평형반응을 시킴으로서 중수소 치환되어진 Yb(HFA-D)₃ 착물을 얻었다. Yb(HFA-H)₃ → Yb(HFA-D)₃으로 변환되는 중수소 치환율에 대해서는 ¹H NMR, ¹³F NMR을 이용하여 관측하였다. ¹H NMR로부터 중수소 치환율을 측정한 결과 Keto-Anol 평형반응 두시간 후, C-H 결합의 적분치는 1.31에서 0.24로 감소되어진 결과로부터 중수소 치환율은 약 82 %임을 알 수 있었다. 또한 ¹⁹F NMR을 이용하여 시간과 온도의 변화에 따른 중수소 치환율을 관측한 결과 ¹H NMR과 동일한 결과를 얻었고, ¹⁹F NMR의 측정 결과를 그림 1에 나타낸다. 그럼 10으로부터 Yb(HFA-H)₃ 착물을 중메탄올 중에서 Keto-Anol 평형반응시킨 직후(a)는 C-H 결합만 관측되어지지만 반응 1.5시간 후(c)는 C-H결합과 C-D 결합이 중첩되어져 나타나고 있음을 알 수 있다. 더욱이 반응이 진행됨과 더불어 C-H 결합의 peak치가 줄어듬과 동시에 C-D 결합의 peak가 현저히 나타남을 보이고 있다(e).

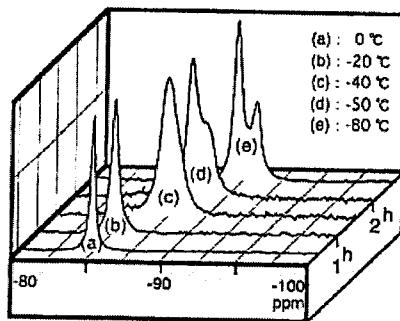


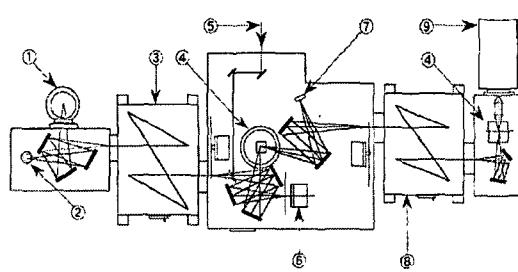
그림 1. 중수소 치환 과정
[Yb(HFA-H)₃ → Yb(HFA-D)₃]

이러한 화학적 합성과정을 거쳐 개발되어진 신물질 Yb(HFA-D)₃ 착물에 대하여 액체레이저 매질로서의 광학적 특성을 측정하기 위하여 취급이 간단하고, 독성이 적은 여러 종류의 유기용매에 용해하였다. Yb(HFA-D)₃ 착물용액의 제조에 사용되어진 유기용매는 중수소 치환율이 99.95 % 이상인 고순도의 Acetone-d₆, Methanol-d₄, Tetrahydrofuran(THF-d₈), Dimethylsulfoxide(DMSO-d₆) 및 Trimethyl Phosphate[PO(OCH₃)₂]를 각각 사용하였으며, Aldrich Chemical사에서 구입하였다.

2.2. 광학적 특성의 측정

$\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물용액의 투과·흡수, 발광스펙트럼 측정에는 그림 2에 보인 고분해능 발광 분광장치 SS-25 시스템(JASCO SS-25 System)를 사용하였다. Yb^{3+} 이온의 투과·흡수스펙트럼 측정에는 CW Halogen Lamp, 발광스펙트럼의 측정에는 CW Xe Lamp를 여기광원으로 사용하였으며, 측면 측광방식으로 로크인 앰프 검출법으로 측정하였다.

또한, $\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물용액의 발광수명의 측정에는 Nd:YAG 레이저의 제2고조파($\lambda=532 \text{ nm}$)로 여기시킨 Ti:Sapphire 레이저의 $\lambda=930 \text{ nm}$ 광을 여기광원으로 사용했다. 여기 광로에 간섭필터($930 \pm 5 \text{ nm}$), HA30 및 IR78 필터를 설치하여 파장 $930 \pm 5 \text{ nm}$ 의 광이 레이저 매질에 조사되어질 수 있도록 하였다.



(1) Xe lamp, (2) Xe flash lamp, (3) Spectrometer for excitation, (4) Sample stage, (5) Laser for measurement, (6) Thermopile detector, (7) Hydrogen lamp, (8) Spectrometer for measurement, (9) Detector(Photomultiplier, Ge and InSb semiconductor)

그림 2. 고분해능 발광 분광장치
SS-25 시스템(JASCO SS-25 System)

3. 결과 및 고찰

Yb^{3+} 에서 매체에로의 진동여기 에너지 이동의 억제를 목적으로 Yb^{3+} 주위에 저진동 모드의 불소계 및 중수소를 배위자로 사용한 $\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물용액의 광학적 특성을 측정하였다. 그림 2의 고분해능 발광 분광 측정 System(SS-25)을 사용하여 투과스펙트럼을 측정하고, 투과스펙트럼으로부터 Yb^{3+} 이온 이외의 흡수에 의한 손실분에 대하여 최소차승법을 이용한 시뮬레이션을 실시하여, 흡수스펙트럼을 산출하였다. 흡수스펙트럼을 측정한 결과 $\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물의 경우 사용되어진 용매의 종류에 따라 흡수스펙트럼의 미소한 변화가 보이지만, 파장 935 nm , 975 nm 에 흡수대(${}^4\text{F}_{5/2}$)를 나타내고, 흡수 Peak 파장은 975 nm 로서 유기용매의 종류에 의존하지 않고 Yb^{3+} 이온 고유의 흡수특성을 지니고 있음을 알 수 있다.

CW Xe Lamp의 935 nm 광을 여기광원으로 사용하여 발광스펙트럼을 측정한 결과, 파장 985 nm 대(${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$)에서 강한 발광을 관측할 수 있었다. 이러한 Yb^{3+} 이온의 발광은 다른 유기용매중에서도 관측 가능하였고, 발광강도는 Methanol- d_4 , Tetrahydrofuran(THF- d_8), Trimethyl Phosphate [PO(OCH₃)₃], Dimethylsulfoxide(DMSO- d_6)의 순서로 유기용매의 종류에 의존하고 있음을 알 수 있다.

$\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물에 있어서의 유기용매의 종류에 의한 발광강도 측정결과를 비교하여 그림 3에 나타낸다. 그림 3에 나타난 바와 같이 사용한 유기용매 중에서 가장 우수한 발광 강도를 나타낸 것은 Dimethylsulfoxide(DMSO- d_6)를 용매로 사용한 경우로서, 이때의 발광스펙트럼은 대칭형이며, 발광 Peak 파장은 $\lambda=985 \text{ nm}$, 발광스펙트럼의 반치폭(FWHM)은 63 nm 였다.

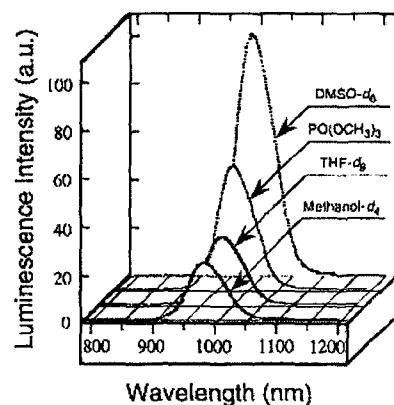


그림 3. $\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물용액의 발광스펙트럼.

한편, $\text{Yb}(\text{HFA-D})_3$ 착물의 발광 Decay를 측정하고, 이 발광 Decay로부터 발광수명을 계산한 결과, 용매가 Methanol- d_4 인 경우 $10 \mu\text{s}$, THF- d_8 에서는 $12 \mu\text{s}$ 였으며, 사용한 유기용매중에서 가장 긴 발광수명은 나타낸 것은 DMSO- d_6 로서 이때의 발광수명은 $66 \mu\text{s}$ 였다.

이러한 결과는 동일한 분자구조를 갖는 Nd(HFA-D)₃ 캐물(DMSO-*d*₆; 6.3 μs)[3]에 비교하여 약 10배의 긴 발광수명이며, 현재까지 보고되어 있는 용액중의 Yb³⁺이온의 발광수명[5][6]보다 10~200배 이상의 긴 발광수명을 가지고 있음을 알 수 있다.

한편, PO(OCH₃)₃을 용매로 사용한 경우 중수소치환 되어져 있지 않음에도 불구하고 27μs의 발광수명을 나타냄으로서 레이저 매질로서의 Yb(HFA-D)₃ 캐물에 있어서의 인산계의 용매의 가능성에 대해서도 높이 기대되어진다.

이상과 같이 측정한 Yb(HFA-D)₃ 캐물용액의 발광특성에 관하여 이미 보고되어 있는 Yb³⁺이온의 발광특성과 비교하여 표 1에 나타낸다. 표 1로부터 DMSO-*d*₆을 용매로서 사용한 Yb(HFA-D)₃ 캐물이 사용되어진 유기용매중 레이저 매질로서 가장 우수한 광학적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

표 1. Yb(HFA-D)₃ 캐물용액의 광학적 특성.

Table 1. Optical properties of Yb(HFA-D)₃ complex.

Materials	Solvents	Peak Wavelength (nm)	FWHM (nm)	Lifetime (μs)	Excitation Wavelength (nm)	Lum. Rel. Intensity (%γ _d)
Yb(HFA-D) ₃ Complex	DMSO- <i>d</i> ₆	985	63	66	935(930)	100.0
	PO(OCH ₃) ₃	980	65	27	935(930)	56.3
	THF- <i>d</i> ₈	985	65	12	935(930)	28.9
	Methanol- <i>d</i> ₄	985	65	10	935(930)	24.9
Yb:AS Complex ^(a)	DMSO	980	80	0.35	530	
Yb:AC Complex ^(b)	DMSO	980	70	0.30	505	
Yb:AN Complex ^(c)	DMSO	980	70	0.25	520	
Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ Complex ^(d)	D ₂ O	—	—	3.95	970	
	Me ₂ SO	—	—	5.26	970	
	DMSO	—	—	9.45	970	

(a) The relative luminescence intensity was determined DMSO-*d*₆ using as a reference.

(b) Complexes of with hydroxyanthraquinone derivatives alizarine red S(AS), alizarine(AC) and 3-nitroalizarin(AN), Reference [5].

(c) Reference [6].

4. 결 론

본 연구에서는 액체레이저를 위한 매질의 개발을 목적으로 Yb(HFA-D)₃ 캐물용액을 새로이 합성하고 그 광학적 특성을 측정한 결과, 현재까지 보고되어 있는 용액중의 Yb³⁺이온의 발광수명보다 10~200

배 이상의 긴 발광수명을 관측하였다. 이러한 결과로부터 용액중의 Yb³⁺이온의 무방사천이에 의한 에너지 소실의 억제에는 Yb³⁺캐물 주위에 불소계 및 중수소의 저진동 모드의 배위자의 합성이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

여러 종류의 유기용매를 사용하여 Yb(HFA-D)₃ 캐물의 광학적 특성을 측정한 결과, 가장 우수한 발광특성을 나타낸 것은 DMSO-*d*₆을 용매로 사용한 경우로서 액체레이저 매질의 개발 시 유기용매로서는 DMSO-*d*₆가 유력한 후보임을 제시하였다. DMSO-*d*₆을 용매로 사용한 Yb(HFA-D)₃ 캐물의 경우, 파장 $\lambda=985$ nm ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$)에서 발광 Peak 파장을 나타내었고, 발광스펙트럼의 반차폭(FWHM)은 63 nm 였다. 발광수명은 약 66 μs 이었다.

참고 문헌

- [1] D. W. Hall and M. J. Weber, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2642 (1983).
- [2] G. Stein and E. J. Wurzberg, *J. Chem. Phys.*, **62**, 208 (1975).
- [3] Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J. H. Kim, N. Nakashima and T. Yamanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 8 (1996).
- [4] M. Nakamura, R. Nakamura, K. Nagai, M. Shimoji, S. Tomoda, Y. Takeuchi and A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59** (1986).
- [5] Y. V. Korovin, S. B. Meshkova and N. S. Poluektov, *J. Prik. Spec.*, **48**, 58 (1988).
- [6] A. Beeby, R. Dickins, S. Faulkner, D. Parker and J. A. G. Williams, *Chem. Commun.*, 1402 (1997).