

액체 레이저 매질로서의 신물질 Yb(HFA-D)₃ 착물의 개발

Development of Yb(HFA-D)₃ Complexes for Liquid Laser Material

김 정 호*, 박 용 필**
(Jeong-Ho Kim*, Yong-Pil Park**)

Abstract

Perdeuterated hexafluoroacetylacetonato-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 ; 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 : Yb(HFA-D)₃ complex, Liquid laser material, Radiationless transition, Luminescence property, Organic solvent

1. 서 론

20세기 최대의 발명이라는 이름에 걸맞게 광의 단색성, 지향성 및 극초단 펄스 등의 우수한 성질을 이용한 레이저는 광기술과 분광학 분야에 혁신을 초래하였으며, 과학과 기술의 모든 분야에 커다란 파급효과를 주고 있음은 물론 생명과학이나 의료에서부터 핵융합에 이르기까지 레이저를 이용한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, Nd³⁺, Yb³⁺ 이온을 발광중심으로 하는 일련의 고체레이저[1]는 발광에 필요한 반전분포 형성이 용이한 특징을 이용하여, 용접·절단 및 가공 등에 필요한 고출력 레이저로서 널리 사용되고 있다.

또한, 최근의 반도체레이저(LD)의 발전과 더불어 반도체레이저를 여기광원으로 사용하는 준 3준위계의 Yb³⁺ 이온을 이용하는 고출력레이저에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 이러한 고출력·고반복율의 레이저는 대부분이 고체매질을 활성매질로 사용함으로써 매질의 여기 및 냉각 등과 같은 열적 부하에 관련된 문제점이 해결 과제로 남아 있다. 한편, 기체 및 고체레이저의 잇점을 동시에 가지고 있는 활성매질을 용매에 용해시킨 액체레이저는 재료의 광학적 균질성을 그대로 유지시키면서 매질의 형상변형이 간단하고, 매질 자체의 순환에 의하여 매질의 냉각 및 교환이 용이할 뿐 아니라 활성 매질의 농도변화가 용이한 장점을 지니고 있다. Heller[2]의 Nd³⁺:SeOCl₂을 이용한 액체레이저가 보고된 이후, Nd³⁺ 이온 용액을 매질로 이용하는 Nd³⁺:무기용매 레이저[3][4]가 개발되어 대형 고출력레이저로서 기대가 높았지만 사용된 무기용매의 반응성, 독성 및 부식성 등의 문제로 인하여 연구는 중단되어 현재에 이르고 있다.

* : 창원대학교 공과대학 메카트로닉스공학부
(경남 창원시 사림동 9번지
TEL:055-279-7608 FAX:055-267-5142
E-mail : kimjh@sarim.changwon.ac.kr)

** : 동신대학교 전기전자공학부
2000년 10월 18일 접수, 2000년 11월 30일 심사완료

본 연구에서는 고체레이저에 있어서의 열적 문제의 해결방법의 하나로써, 무기용매에 비하여 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 Nd^{3+} , Yb^{3+} 이온의 여기 상태 에너지는 용매의 진동으로 천이하여 간단히 소실되기 때문에 일반적으로 유기용매 중에서의 Nd^{3+} , Yb^{3+} 이온의 발광 및 레이저발진은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.[5]

앞서의 연구에서 Nd^{3+} 이온의 매체로의 무방사 천이에 의한 에너지 소실을 억제하는 방법의 하나로 Nd^{3+} 이온의 주위에 진동수가 낮은 불소계 및 중수소를 배위자로 하는 Nd^{3+} 착물을 분자설계·합성하고 그 용액을 제조하여, 레이저 매질로서의 광학적 특성에 관하여 연구한 결과, 세계에서 최초로 유기용매 중에서 Nd^{3+} 이온의 발광을 관측하는데 성공하였다.[6]

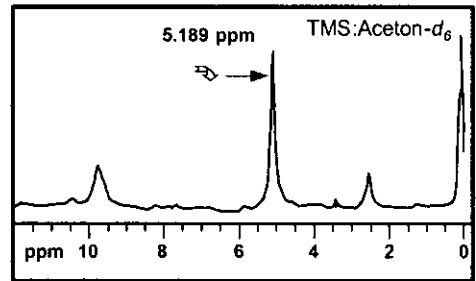
이러한 연구성적을 토대로 본 연구에서는 최근 반도체레이저의 개발과 더불어 한층 그 수요 및 실용화가 폭넓게 요구되는 Yb^{3+} 이온의 레이저매질 개발에 연구방향을 전환하여 Nd^{3+} 에서의 연구성적을 Yb^{3+} 에 적용하였다. 즉, Yb^{3+} 액체레이저의 매질 개발을 목적으로 Yb^{3+} 주위에 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하는 신물질 Yb^{3+} 착물을 분자설계·합성하고, 여러 종류의 유기용매를 사용하여 레이저매질로서의 그 광학적 특성을 측정된 결과, 현재까지 보고된 Yb^{3+} 이온을 활성중심으로 하는 액체매질의 광학적 특성보다 우수한 결과를 얻었고, 이러한 $Yb(HFA-D)_3$ 착물용액의 광학적 특성에 관하여 보고한다.

2. 실험

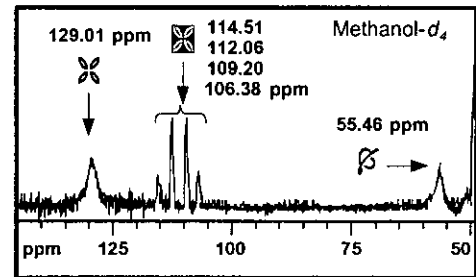
2.1 분자설계 및 합성

Ytterbium acetate monohydrate(5.0g, 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, 아세톤을 이용하여 재결정한 후, 바늘 모양의 연황색 결정 [tris - hexafluoroacetylacetonato ytterbium (III) dehydrates $Yb(HFA-H)_3 \cdot 2H_2O$]을 얻었다.

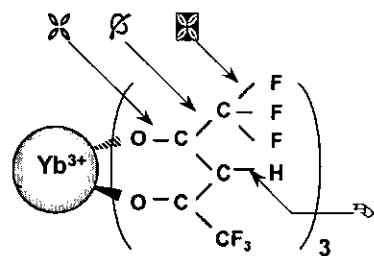
이상과 같이 Yb^{3+} 이온 주위에 저진동수의 배위자를 갖는 신물질 Yb^{3+} 착물 [$Yb(HFA-H)_3$]을 분자설계·합성한 후, 적외선 흡수스펙트럼분석(IR), 핵자기공명분석(1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR), 원소분석 및 시차열분석(DSC) 등을 측정하여 $Yb(HFA-H)_3$ 착물의 분자구조를 검토하였다.



(a)



(b)



(c)

그림 1 $Yb(HFA-H)_3$ 착물의 1H NMR(a), ^{13}C NMR(b) 측정결과 및 분자구조(c)

Fig. 1 The 1H NMR (a), ^{13}C NMR spectrum and chemical structure of $Yb(HFA-H)_3$ complex

핵자기공명 분석측정의 결과 ^1H NMR (표준시료 ; TMS) ; 5.189 ppm, ^{13}C NMR (표준시료; Methanol- d_4) ; 55.46 ppm (C-H), 106.38, 109.20, 112.20, 114.51ppm (C-F), 129.01ppm(C-O)이었다. ^1H NMR, ^{13}C NMR 측정 결과를 그림 1(a), 1(b)에 나타내었다. 이러한 결과로부터 $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{H})_3$ 착물의 분자구조는 8배위의 Anti-Square Prism 구조[7]로 생각되며, 그림 1(c)의 ①~④는 $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 각각의 결합을 나타낸다.

이상의 방법으로 합성된 신물질 $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{H})_3$ 착물을 고진공 중에서 증메탄올(CD_3OD)을 이용하여 Keto-Anol 평형반응을 시킴으로써 중수소 치환된 $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 착물을 얻었다. $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{H})_3 \rightarrow \text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 으로 변환되는 중수소 치환율에 대해서는 ^1H NMR을 이용하여 측정한 결과 Keto-Anol 평형반응 두시간 후, C-H 결합의 적분치가 1.31에서 0.24로 감소한 결과로부터 중수소치환율은 약 82 %임을 알 수 있었다.

이러한 화학적 합성 및 분자구조 검토를 거쳐 개발한 $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 착물에 대하여 액체레이저 매질로서의 광학적 특성을 측정하기 위하여 취급이 간단하고 독성이 적은 여러종류의 유기용매에 용해하였다. $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 착물용액의 제조에 사용되어진 유기용매는 중수소 치환율이 99.95 % 이상인 고순도의 Methanol- d_4 , Tetrahydrofuran (THF- d_3), Dimethylsulfoxide(DMSO- d_6) 및 Trimethyl Phosphate[$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$]를 각각 사용하였으며, Aldrich Chemical사에서 구입하였다.

2.2 광학적 특성의 측정

$\text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 착물용액의 투과·흡수, 발광스펙트럼 측정에는 고분해능 발광 분광장치 SS-25 시스템(JASCO, SS-25 System)를 사용하였다. Yb^{3+} 이온의 투과·흡수스펙트럼 측정에는 CW 할로젠 램프, 발광스펙트럼의 측정에는 CW 크세논 램프를 여기광원으로 사용하였으며, 측면 측광방식으로 로크인 앰프 검출법으로 측정하였다.

또한, $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 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($930 \pm 5\text{ nm}$), HA 30 및 IR 78, 80 필터를 설치하여 파장 $930 \pm 5\text{ nm}$ 의 광이 시료에 조사되게 하였다.

발광수명의 측정에 사용된 광학계를 그림 2에 나타내었다.

투과·흡수스펙트럼, 발광스펙트럼 및 발광수명의 측정에 사용된 광신호의 검출기는 파장 400~1000 nm의 범위에는 광전자증배관, 파장 800~1600 nm에는 액체 질소 냉각의 Ge 포토다이오드를 사용하였고, 각각의 응답 속도는 $1\ \mu\text{s}$ 이하이며 파장 분해능은 0.75 nm 이다.

발광특성의 측정에 사용된 시료 Cell은 $10 \times 10 \times 45\text{ mm}$ 의 사면 투명 석영 셀을 사용하였다.

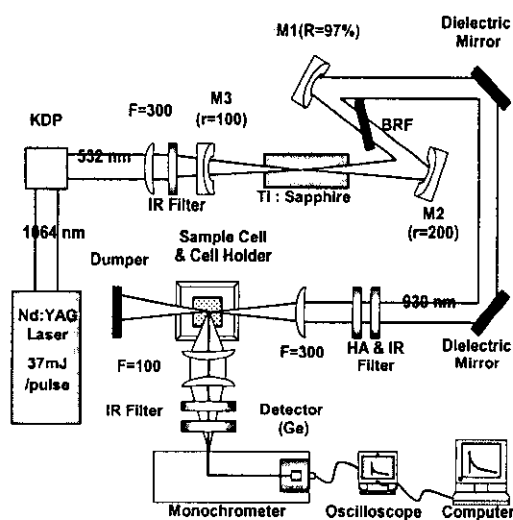


그림 2 발광수명 측정 광학계

Fig. 2 Measurement system of luminescence lifetime

3. 결과 및 고찰

3.1 투과·흡수, 발광스펙트럼 및 발광수명

Yb^{3+} 이온에서 매체에로의 무방사 천이에 의한 에너지 이동의 억제를 목적으로 Yb^{3+} 주위에 저진동 모드의 불소계 및 중수소를 배위자로 사용한 $\text{Yb}(\text{HFA}-\text{D})_3$ 착물용액의 광학적 특성을 측정하였다. 고분해능 발광분광 측정 시스템(SS-25)을 사용하여 투과스펙트럼을 측정하고, 투과스펙트럼으로부터 Yb^{3+} 이온 이외의 흡수에 의한 손실분에 대하여 최소자승법을 이용한 시뮬레이션을 실시하여, 흡수스펙트럼을 산출하였다.

흡수스펙트럼을 측정한 결과 Yb(HFA-D)₃ 착물의 경우 사용된 용매의 종류에 따라 흡수스펙트럼의 미소한 변화는 보였지만, 파장 935 nm, 975 nm에 흡수대(⁴F_{5/2})를 나타내었고, 흡수 Peak 파장은 동일한 975 nm로서 유기용매의 종류에 의존하지 않고 Yb³⁺이온 고유의 흡수특성을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다. 각각의 유기용매중에서의 Yb(HFA-D)₃ 착물의 흡수스펙트럼 측정결과를 그림 3에 나타내었다.

흡수스펙트럼의 측정결과로부터 CW 크세논 램프의 λ = 935 nm 광을 여기광원으로 사용하여 발광스펙트럼을 측정한 결과, 파장 985 nm대(²F_{5/2} → ²F_{7/2})에서 강한 발광을 관측할 수 있었다. 이러한 Yb³⁺이온의 발광은 다른 유기용매 중에서도 관측 가능하였고, 발광강도는 Methanol-d₄, Tetra hydrofuran (THF-d₈), Trimethyl Posphate [PO(OCH₃)₃], Dimethylsulfoxide (DMSO-d₆)의 순서로 유기용매의 종류에 의존하고 있음을 알 수 있다. Yb(HFA-D)₃ 착물에 있어서의 유기용매의 종류에 의한 발광강도 측정결과를 비교하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에 나타난 바와 같이 사용한 유기용매 중에서 가장 우수한 발광 강도를 나타낸 것은 Dimethylsulfoxide(DMSO-d₆)를 용매로 사용한 경우로서, 이때의 발광스펙트럼은 대칭형이며, 발광 Peak 파장은 λ = 985 nm, 발광스펙트럼의 반치폭(FWHM)은 63 nm 였다.

한편, 그림 2의 광학계를 이용하여 Yb(HFA-D)₃ 착물의 발광 Decay를 측정하고, 이 발광 Decay로부터 발광수명을 계산한 결과, 용매가 Methanol-d₄인 경우 10 μs, THF-d₈는 12 μs 였으며, 사용된 유기용매 중에서 가장 긴 발광수명은 나타낸 것은 DMSO-d₆로서 이때의 발광수명은 66 μs 이었다. 이러한 결과는 동일한 분자구조를 갖는 Nd(HFA-D)₃ 착물 (DMSO-d₆; 6.3 μs)[6]에 비교하여 약 10배의 긴 발광수명이며, 현재까지 보고된 용액중의 Yb³⁺이온의 발광수명[8][9]보다 10~200배 이상의 긴 발광수명을 가지고 있음을 알 수 있다.

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

이상과 같이 측정된 Yb(HFA-D)₃ 착물용액의 발광특성에 관하여 이미 보고된 Yb³⁺이온의 발광특성과 비교하여 표 1에 나타내었다. 표 1로부터 본 연구에서 사용된 유기용매 중 DMSO-d₆를 용매로서 사용한 Yb(HFA-D)₃ 착물이 레이저 매질로서 가장 우수한 광학적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

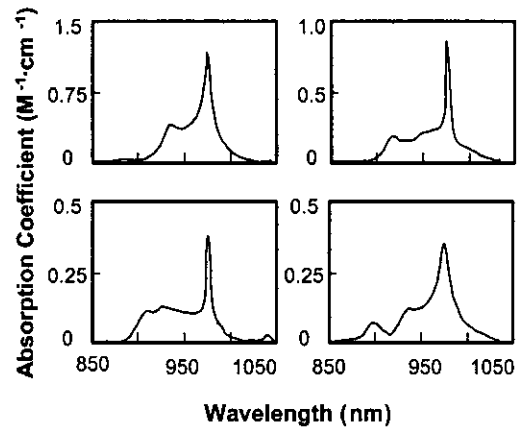


그림 3 유기용액 중에서의 Yb(HFA-D)₃ 착물의 흡수스펙트럼

Fig. 3 Absorption spectra of Yb(HFA-D)₃ complex in organic solvent

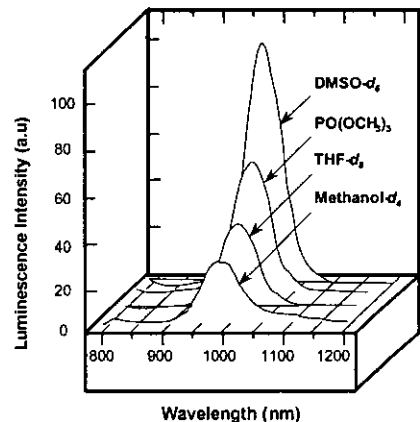


그림 4 유기용액 중에서의 Yb(HFA-D)₃ 착물의 발광스펙트럼

Fig. 4 Luminescence spectra of Yb(HFA-D)₃ complex in organic solvent

표 1 Yb(HFA-D)₃ 착물용액의 광학적 특성 및 비교.Table 1 Optical properties of Yb(HFA-D)₃ complexes and comparative values of the reference.

Materials	Solvents	Peak Wavelength (nm)	FWHM (nm)	Lifetime (μ s)	Excitation Wavelength (nm)	Lum. Rel Intensity (%) ^(a)
Yb(HFA-D) ₃ Complex	DMSO- <i>d</i> ₆	985	63	66	935	100.0
	PO(OCH ₃) ₃	980	65	27	935	56.3
	THF- <i>d</i> ₆	985	65	12	935	28.9
	Methanol- <i>d</i> ₄	980	65	10	935	24.9
Yb:AS Complex ^(b)	DMSO	980	80	0.35	530	
Yb:AC Complex ^(b)	DMSO	980	70	0.30	505	
Yb:AN Complex ^(b)	DMSO	980	70	0.25	520	
Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ Complex ^(c)	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 hydroxyant hraquinone derivatives alizarine red S(AS), alizarine(AC) and 3-nitroalizarin(AN), Reference [8].

^(c) Reference [9].

3.2 발광양자효율

일반적으로 레이저 매질로서의 광학적 특성을 나타내는 중요한 지표로 사용되는 발광 양자효율은 적분구를 사용하는 절대측정법과 표준시료를 사용하는 상대측정법이 이용되고 있다.

본 연구에서의 Yb(HFA-D)₃ 착물용액의 경우, 절대측정법은 흡수 파장과 발광 Peak 파장이 10~50 nm 밖에 떨어져 있지 않기 때문에 측정의 신뢰성 문제가 제기되어, Yb:YAG (18 cat. %, 0.5 mm, 일본 HOYA 제공)를 표준시료로 사용하여 Yb(HFA-D)₃ 착물용액의 발광양자효율을 산출하는 상대측정법을 이용하였다.

$$\Phi_{Yb} = \Phi_S \cdot \left(\frac{FA_{Yb}}{FA_S} \right) \cdot \left(\frac{A_S}{A_{Yb}} \right) \cdot \left(\frac{I_{Ex,S}}{I_{Ex,Yb}} \right) \cdot \left(\frac{n_{Yb}^2}{n_S^2} \right) \quad (1)$$

여기서 FA는 보정되어진 발광 스펙트럼의 파장에 대한 적분값, A는 여기파장에서의 시료의 흡수도, I_{Ex}는 여기파장에서의 여기광의 강도, n은 용매

의 굴절률이다. 첨자 Yb와 S는 각각 Yb:YAG와 Yb(HFA-D)₃ 착물용액을 나타낸다. 단, 표준 시료로서 사용된 Yb:YAG와 Yb(HFA-D)₃ 착물용액에 있어서 시료의 Yb³⁺이온의 농도가 서로 다르기 때문에 흡수도 (0.2~0.5)를 일정하게 두고 산출하였다. (식 1)로부터 각각의 유기용매에 있어서의 Yb(HFA-D)₃ 착물의 발광양자효율을 구한 결과 Methanol-*d*₄: 2.3 %, THF-*d*₆: 2.7 %, PO(OCH₃)₃: 4.1 %였다. 사용한 유기용매 중에서 가장 높은 양자효율을 나타낸 것은 DMSO-*d*₆로서 발광양자효율은 12.6 %였다. 이러한 결과로부터 DMSO-*d*₆을 용매로 사용한 Yb(HFA-D)₃ 착물이 장래에 액체레이저 매질로서 가장 적합한 것으로 생각된다.

한편, 여러 조건에 있어서의 Yb(HFA-D)₃ 착물 및 용매의 변화에 관한 발광수명을 측정한 결과 Yb(HFA-D)₃: DMSO-*d*₆ (66 μ s)의 경우는 Yb(HFA-H)₃: DMSO-*d*₆ (42 μ s)보다 약 1.5배 Yb(HFA-D)₃: DMSO의 발광수명(22 μ s)보다 3배의 긴 수명을 나타내고 있음을 명확히 알 수 있었다.

또한, 상대측정법에 의한 각각의 발광양자효율을 계산한 결과, $\text{Yb(HFA-D)}_3 : \text{DMSO-d}_6$ 의 12.6 %의 대하여 $\text{Yb(HFA-H)}_3 : \text{DMSO-d}_6$ 는 10.4 %, $\text{Yb(HFA-D)}_3 : \text{DMSO}$ 는 5.8 %였다. 이러한 결과는 Energy Gap 이론[10]에 정성적으로 잘 일치하고 있으며, Frank Condon Factor(F)의 값이 작은 C-D(F:0.0061), C-F(F:0.0031) 결합[6]을 배위자로 이용, 분자설계함으로써 용매분자의 진동준위에서의 무방사 천이에너지 이동을 억제하는 효과가 있음을 알 수 있다.

특히, DMSO-d_6 를 용매로 이용하는 경우 DMSO 의 경우보다 약 3배의 긴 발광수명, 높은 양자효율을 보이는 결과로부터 액체레이저 매질로서의 Yb(HFA-D)_3 착물용액의 실용화에 있어서는 유기용매의 중수소화 치환이 보다 효과적인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 액체레이저를 위한 매질의 개발을 목적으로 신물질 Yb(HFA-D)_3 착물용액을 분자설계·합성하고 그 광학적 특성을 측정하고, 현재까지 보고된 용액중의 Yb^{3+} 이온의 발광수명보다 10~200배 이상의 긴 발광수명을 관측하였다. 이러한 결과로부터 용액중의 Yb^{3+} 이온의 무방사천이에 의한 에너지 소실의 억제에는 Yb^{3+} 착물 주위에 불소계 및 중수소의 저진동 모드의 배위자의 합성이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

여러 종류의 유기용매를 사용하여 Yb(HFA-D)_3 착물의 광학적 특성을 측정하고, 가장 우수한 발광특성을 나타낸 것은 DMSO-d_6 를 용매로 사용한 경우로서 액체레이저 매질의 개발 시 유기용매로서는 DMSO-d_6 가 유력한 후보임을 제시하였다. DMSO-d_6 를 용매로 사용한 Yb(HFA-D)_3 착물의 경우, 파장 $\lambda = 985 \text{ nm}$ (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$)에서 발광 Peak 파장을 나타내었고, 발광스펙트럼의 반치폭(FHWM)은 63 nm였다. 발광수명은 약 66 μs , 발광양자효율은 12.6 %였다.

또한, DMSO-d_6 를 용매로 이용하는 경우 DMSO 의 경우보다 약 3배의 긴 발광수명, 높은 양자효율을 보이는 결과로부터 액체레이저 매질로서의 Yb(HFA-D)_3 착물용액의 실용화에 있어서는 유기용매의 중수소화 치환이 보다 효과적인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] D. W. Hall and M. J. Weber, J. Appl. Phys., 55, 2642 (1983).
- [2] A. Heller, App Phys. Lett., 9, 106 (1966).
- [3] E. J. Schimitscheck, J. Appl. Phys., 39, 6129 (1968).
- [4] T. Sasaki, T. Yamanaka, G. Yamaguchi and C. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 8, 1037 (1969).
- [5] G. Stein and E. J. Wurzburg, J. Chem. Phys., 62, 208 (1975)
- [6] Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J. H. Kim, N. Nakashima and T. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., 248, 8 (1996).
- [7] M. Nakamura, R. Nakamura, K. Nagai, M. Shimoi, S. Tomoda, Y. Takeuchi and A. Ouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 (1986).
- [8] Y. V. Korovin, S. B. Meshkova and N. S. Poluektov, J. Prik. Spec., 48, 58 (1988).
- [9] A. Beeby, R. Dickins, S. Faulkner, D. Parker and J. A. G. Williams, Chem. Commun., 1402 (1997).
- [10] W. Siebrand, J. Chem. Phys., 46, 440 (1967).