

고출력, 고효율 실현을 위한 새로운 레이저매질 개발

Development of New Laser Material for High Power and High Efficiency

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

Abstract

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

Key Words : Yb(SOL-D)₃ complex, solid state laser material, radiationless transition, luminescence property, organic solvent.

1. 서론

1960년에 Maiman의 루비 레이저 (Cr³⁺, Al₂O₃) 가 개발된 이래 20세기 최대의 발명이라는 이름에 걸맞게 광의 단색성, 지향성 및 극초단 펄스 등의 우수한 성질을 이용한 레이저산업은 물리학을 비롯하여 전기전자공학 및 정보통신공학 등의 과학기술의 모든 분야에 커다란 파급효과를 주고 있음은 물론 생명과학이나 의료에서부터 핵융합에 이르기

까지 다양한 분야에서 그 수요가 폭증하고 있다. 특히, Nd³⁺이온을 발광중심으로 하는 일련의 고체 레이저[1]는 발광에 필요한 반전분포 형성이 용이한 특징을 이용하여 절단·가공의 산업용 및 의료용 레이저로서 현재 널리 사용되고 있으나, 초정밀화가 요구되는 미래 산업에는 보다 취급이 용이하면서도 고출력, 고효율의 광특성을 가지는 레이저의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구조건을 부합하는 레이저로서 Yb:YAG, Yb:Glass 등과 같이 희토류 Yb³⁺이온을 활성중심으로 하는 레이저 매질개발[2, 3]이 반도체 레이저의 개발과 더불어 미국, 일본을 중심으로 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 Yb³⁺이온을 활성중심으로 하여 고출력, 고효율의 전고체레이저(DPSSL) 매질 개발을

* : 한국광기술원
(광주광역시 북구 본촌동 459-3번지,
Fax : 062-573-1616
E-mail : kimjh@kopti.re.kr)

** : 동신대학교 전기전자공학부
2001년 6월 26일 접수, 2001년 8월 8일 1차심사완료
2001년 10월 11일 2차심사완료

목적으로 Yb³⁺ 주위에 저진동 결합의 배위자를 형성하는 신물질 Yb³⁺ 착물을 분자설계·합성하고, 여러 종류의 유기용매를 사용하여 액상인 상태로 레이저매질로서의 광학적 특성을 검토한 결과, 현재까지 보고된 Yb³⁺ 이온 매질의 광학적 특성보다 매우 우수한 결과를 얻었고, 이 결과에 대하여 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(SOL)(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(SOL-H)₃·2H₂O]을 얻었다.

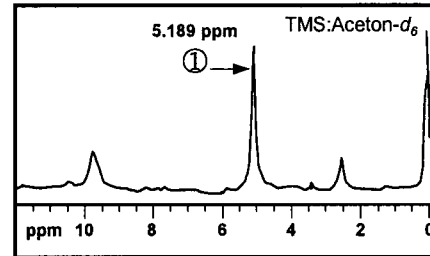
이상과 같이 Yb³⁺ 이온 주위에 저진동수의 배위자를 갖는 신물질 Yb³⁺ 착물 [Yb(SOL-H)₃]을 분자설계·합성한 후 적외선 흡수스펙트럼분석(IR), 핵자기공명분석(¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR), 원소분석 및 시차열분석(DSC) 등을 측정하여 Yb(HFA-H)₃ 착물의 분자구조를 검토하였다.

핵자기공명 분석측정 결과 ¹H NMR (표준시료; TMS); 5.189 ppm, ¹³C NMR (표준시료; Methanol-d₄); 55.46 ppm (C-H), 106.38, 109.20, 112.20, 114.51ppm (C-F), 129.01ppm(C-O)이었다. ¹H NMR, ¹³C NMR 측정 결과를 그림 1(a), 1(b)에 각각 나타내었다. 이러한 결과로부터 Yb(SOL-H)₃ 착물의 분자구조는 8배위의 Anti-Square Prism구조[5]로 생각되며, 그림 1(c)의 ①~④는 Yb(SOL-H)₃·2H₂O의 각각의 결합을 나타낸다.

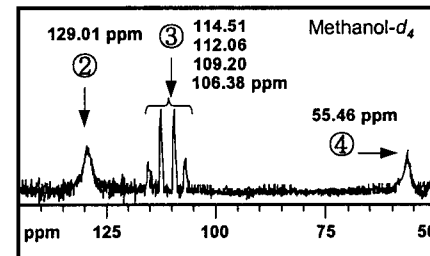
이상과 같이 화학적 합성 및 분자구조 검토를 거쳐 개발한 Yb(SOL-D)₃ 착물에 대하여 레이저매질로서의 광학적 특성을 측정하기 위하여 취급이 간단하고 독성이 적은 여러 종류의 유기용매에 용해하였다.

Yb(SOL-D)₃ 착물용액의 제조에 사용되어진 유기용매는 중수소 치환율이 99.95 % 이상인 고순도의 Methanol-d₄, Tetrahydrofuran (THF-d₈), Dimethylsulfoxide(DMSO-d₆) 및 Trimethyl Posphate [PO(OCH₃)₃]를 Aldrich Chemical 사에

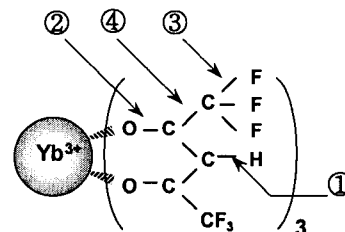
서 구입, 사용하였으며, 고진공 중에서 철저한 탈수 탈기과정[5]을 행한 후 사용하였다.



(a)



(b)



(c)

그림 1. Yb(SOL-H)₃ 착물의 ¹H NMR(a), ¹³C NMR(b) 측정결과 및 분자구조(c).

Fig. 1. ¹H NMR (a), ¹³C NMR spectrum and chemical structure of Yb(SOL-H)₃ complex.

2.2 Yb(SOL-H)₃ 착물의 중수소치환

합성된 신물질 Yb(SOL-H)₃ 착물을 고진공 중에서 고순도의 중메탄올(CD₃OD)을 이용하여 Keto-Anol 평형반응을 시킴으로써 중수소 치환된 분말 형태의 Yb(SOL-D)₃ 착물을 얻었다. Yb(SOL-H)₃

→ Yb(SOL-D)₃으로 변환되는 중수소 치환율에 대해서는 ¹H NMR, ¹⁹F NMR을 이용하여 측정하였다. ¹H NMR 측정결과 Keto-Anol 평형반응 두 시간 후 C-H 결합의 적분치가 1.31에서 0.24로 감소한 결과로부터 중수소치환율은 약 82 %임을 알 수 있었다. 또한 ¹⁹F NMR 측정결과 ¹H NMR 측정결과와 동일한 결과를 얻었고 그 결과를 그림 2에 나타낸다. 그림 2에서 Keto-Anol 평형반응 직후(a)에는 C-H 결합만이 관측되지만 반응 1.5시간 후(c)는 C-H, C-D 결합이 중복되어 관측되고 반응이 진행됨에 따라 C-D 결합의 피크가 현저히 나타남을 알 수 있다.

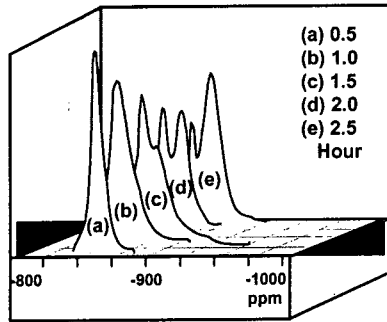


그림 2. ¹⁹F NMR 측정 중수소치환과정 [Yb(SOL-H)₃ → Yb(SOL-D)₃].
 Fig. 2. Deuterium exchange of ¹⁹F NMR measurement [Yb(SOL-H)₃→Yb(SOL-D)₃].

2.3 광학적 특성 측정

Yb(SOL-D)₃ 착물의 투과·흡수, 발광스펙트럼 측정에는 고분해능 발광 분광장치 SS-25 시스템(JASCO, SS-25 System)을 사용하였다.

Yb³⁺이온의 투과·흡수스펙트럼 측정에는 CW 할로겐램프, 발광스펙트럼 측정에는 CW 크세논램프를 여기광원으로 사용하였으며, 측면측광방식[6]을 채택하여 로크인(Lock-in) 앰프 검출법으로 측정하였다. Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광수명 측정에는 Nd:YAG 레이저의 제2고조파(λ=532 nm)로 여기시킨 Ti : Sapphire 레이저(λ=930 nm)를 여기광원으로 사용하였다. 여기 광로에 간섭필터(930±5 nm), HA 30 및 IR 78, 80 필터를 설치하여 파장 930±5 nm의 광이 시료에 조사되게 하였다. 발광

수명 측정에 사용된 광학계를 그림 3에 나타낸다.

투과·흡수스펙트럼, 발광스펙트럼 및 발광수명의 측정에 사용된 광신호 검출기는 파장 400~1000 nm의 범위에는 PM 튜브 광전자증배관, 파장 800~1600 nm에는 액체 질소 냉각의 Ge 포토다이오드를 사용하였고, 각각의 응답 속도는 1 μs 이하이며 파장 분해능은 0.75 nm 였다. 발광특성 측정에 사용된 시료 셀은 10×10×45 mm의 사면 투명 석영셀을 사용하였다.

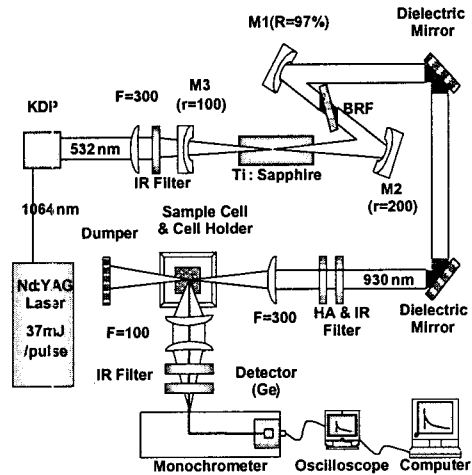


그림 3. 발광수명 측정 광학계.
 Fig. 3. Measurement system of luminescence lifetime.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡수·발광스펙트럼

준3준위 에너지대 구조를 가지고 있는 Yb³⁺이온에서 메체어로의 무방사 천이에 의한 에너지 이동의 억제를 목적으로 Yb³⁺주위에 저진동 모드의 불소계 및 중수소를 배위자로 사용한 분말형태의 Yb(SOL-D)₃ 착물을 유기용매에 용해시킨 상태로 광학적 특성을 측정하였다. 고분해능 발광분광 측정 시스템(SS-25)을 사용하여 투과스펙트럼을 측정하고, 투과스펙트럼으로부터 Yb³⁺이온 이외의 흡수에 의한 손실분에 대하여 최소자승법을 이용

한 시뮬레이션을 실시하여 흡수스펙트럼을 산출하였다.

흡수스펙트럼을 측정한 결과 Yb(SOL-D)₃ 착물의 경우 사용된 용매의 종류에 따라 흡수스펙트럼의 미소한 변화[7]는 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.

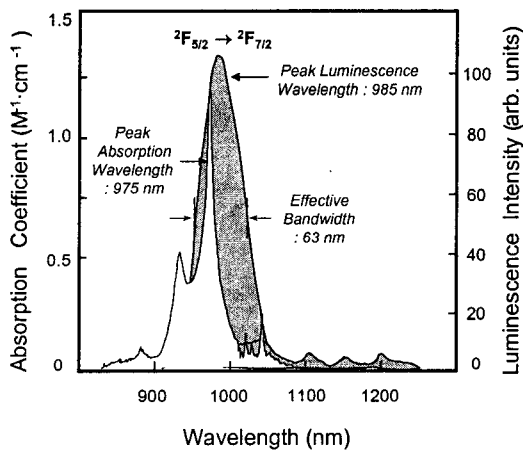


그림 4. Dimethylsulfoxide (DMSO-d₆) 중에서의 Yb(SOL-D)₃착물의 흡수·발광스펙트럼.

Fig. 4. Absorption and luminescence spectra of Yb(SOL-D)₃ complex in DMSO-d₆.

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, Tetrahydrofuran(THF-d₆), Trimethyl Phosphate[PO(OCH₃)₃], Dimethylsulfoxide(DMSO-d₆)의 순서로 유기용매의 종류에 의존하고 있음을 알 수 있었다. 가장 우수한 발광특성을 보인 Dimethylsulfoxide(DMSO-d₆)를 용매로 사용한 Yb(SOL-D)₃ 착물의 흡수·발광스펙트럼을 그림 4에 나타낸다. 그림 4에 나타난 바와 같이 발광스펙트럼은 대칭형이며, 발광 Peak 파장은 λ = 985 nm, 발광스펙트럼의 반

치폭(FHWM)은 63 nm 였다.

3.2 발광 수명

Nd:YAG 레이저의 제2고조파(λ=532 nm) 여기 Ti:Sapphire 레이저(λ=930 nm)를 여기광원으로 사용하여 여러 유기용매에서 Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광 Decay를 측정하고, 이 발광 Decay로부터 발광수명을 계산하였다. DMSO-d₆를 용매로 사용한 Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광 Decay를 그림 5에 나타낸다. 사용한 유기용매 각각의 Yb(SOL-D)₃ 착물 Decay를 측정, 발광수명을 계산한 결과, Methanol-d₄인 경우 발광수명은 10 μs, THF-d₆:12 μs, PO(OCH₃)₃:27 μs 였으며, 사용된 유기용매 중에서 가장 긴 발광수명을 나타낸 것은 DMSO-d₆로서 66 μs이었다. 이러한 결과는 동일한 분자구조를 갖는 Nd(HFA-D)₃ 착물 (DMSO-d₆:6.3 μs)[8]에 비교하여 약 10배의 긴 발광수명이며, 현재까지 보고된 유기용액 중 Yb³⁺이온의 발광수명[9, 10]보다 10~200배 이상의 긴 발광수명임을 알 수 있다.

이상과 같이 측정한 Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광특성에 관하여 이미 보고된 Yb³⁺이온의 발광특성과 비교하여 표 1에 정리하였다. 표 1로부터 본 연구에서 DMSO-d₆를 용매로서 사용한 Yb(SOL-D)₃ 착물이 레이저 매질로서 가장 우수한 광학적 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

한편, Yb(SOL-D)₃ 착물의 광학적 특성검토를 위하여 여러 조건에 대한 발광수명을 측정한 결과 Yb(SOL-D)₃ : DMSO-d₆ (66 μs)의 경우 Yb(SOL-H)₃ : DMSO-d₆ (42 μs) 보다 약 1.5배, Yb(SOL-D)₃ : DMSO (22 μs) 보다 3배의 긴 발광수명을 가지고 있음을 알 수 있었다.

또한, Yb:YAG 고체매질(1.8 wt. %, 10 mm, 일본 MITSUI 금속 제공)을 표준시료로 사용하여 상대측정법에 의한 Yb(SOL-D)₃ 착물 각각의 발광양자효율을 계산 한 결과 Yb(SOL-D)₃ : DMSO-d₆는12.6 %, Yb(SOL-H)₃: DMSO-d₆는 10.4 %, Yb(SOL-D)₃: DMSO는 5.8 % 였다. 이러한 광특성 검토결과를 표 2에 나타낸다.

이상의 결과로부터 Yb(SOL-D)₃ 착물의 광학적 특성은 에너지갭(Energy gap)이론[11]에 정성적으로 잘 일치하고 있으며, Yb³⁺ 주위의 배위자로 Frank Condon Factor(F) 값이 작은 C-D (F:0.0061), C-F (F:0.0031) 결합[8]의 분자 설계에

표 1. Yb(SOL-D)₃ 착물의 광학적 특성 및 비교.

Table 1. Optical properties of Yb(SOL-D)₃ complex and comparative values of the reference.

Materials	Solvents	Peak Wavelength (nm)	FWHM (nm)	Lifetime (μs)	Excitation Wavelength (nm)	Lum. Rel Intensity (%)
Yb(SOL-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> ₃	985	65	12	935	28.9
	Methanol- <i>d</i> ₄	980	65	10	935	24.9
Yb:AS Complex	DMSO	980	80	0.35	530	Ref. [9]
Yb:AC Complex	DMSO	980	70	0.30	505	
Yb:AN Complex	DMSO	980	70	0.25	520	
Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ Complex	D ₂ O	--	--	3.95	970	Ref. [10]
	Me ₂ SO	--	--	5.26	970	
	DMSO	--	--	9.45	970	

표 2. 여러 조건에서의 Yb(SOL-D)₃ 착물의 광학적 특성.

Table 2. Optical properties of Yb(SOL-D)₃ complex in other conditions.

Materials	Solvents	Excitation Wavelength (nm)	Peak Wavelength (nm)	FWHM (nm)	Luminescence Lifetime (μs)	Quantum Yield (%)
Yb(SOL-D) ₃	DMSO- <i>d</i> ₆	935	985	63	66	12.6
Yb(SOL-H) ₃	DMSO- <i>d</i> ₆	935	985	65	42	10.4
Yb(SOL-D) ₃	DMSO	935	985	65	22	5.8

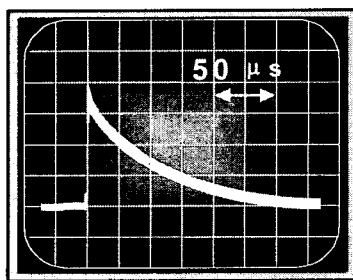


그림 5. Yb(SOL-D)₃ 착물: Dimethylsulfoxide (DMSO-*d*₆)의 발광 decay.

Fig. 5. Luminescence decay of Yb(SOL-D)₃ complex in DMSO-*d*₆.

의하여 용매분자 진동준위로의 무방사 천이에너지 이동을 억제하는 효과가 있음을 명확히 알 수 있다.

특히, DMSO-*d*₆를 용매로 사용한 경우 DMSO의 경우보다 약 3배의 긴 발광수명, 높은 양자효율을 나타낸 결과로부터 향후 전고체레이저(DPSSL) 매질로서 Yb(SOL-D)₃ 착물의 중수소치환 및 합성에는 Dimethylsulfoxide(DMSO-*d*₆)가 가장 적합한 유기용매임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 고출력, 고효율의 전고체레이저

(DPSSL) 매질 개발을 목적으로 신물질 Yb(SOL-D)₃ 착물을 분자설계·합성하고 액상에서 그 광학적 특성을 측정된 결과 현재까지 보고된 액상 Yb³⁺이온의 발광수명보다 10~200배 이상의 긴 발광수명을 관측하였다.

여러 종류의 유기용매를 사용하여 Yb(SOL-D)₃ 착물의 광학적 특성을 측정된 결과 가장 우수한 발광특성을 나타낸 것은 DMSO-d₆를 용매로 사용한 Yb(SOL-D)₃ 착물의 경우로서 파장 λ = 985 nm (²F_{5/2} → ²F_{7/2})에서 발광 Peak 파장을 나타내었고, 발광스펙트럼 반치폭(FHWM)은 63 nm, 발광수명은 66 μs, 발광양자효율은 12.6 %이었다.

또한, Yb(SOL-D)₃ 착물의 광학적 특성은 에너지갭(Energy gap)이론에 정성적으로 잘 일치하고 있으며, Yb³⁺주위에 저진동 모드의 불소계 및 중수소를 배위자로 사용한 분자 설계에 의하여 용매분자 진동준위로의 무방사 천이에너지 이동을 억제하는 효과가 있음을 명확히 알 수 있다.

참고 문헌

- [1] 矢島 達夫, 露田 光一, 難波 進, "レーザーハンドブック", 朝倉書店, 1989.
- [2] S. A. Payne, L. K. Smith, L. D. DeLoach, W.L. Kway, J. B. Tassano and W. F. Kruple, IEEE J. Quantum Electron, QE-30,170, 1994.
- [3] R. I. Epstein, M. I. Buchwaid, B. C. Edwards, T. R. Gosnell and C. E. Mungan, Nature, 377, 500, 1995.
- [4] M. Nakamura, R. Nakamura, K. Nagai, M. Shimoi, S. Tomoda, Y. Takeuchi and A. Ouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1986.
- [5] J. A. Riddick, W.B. Bunger and T. K. Sakano, "Organic Solvent Physical Properties and Methods of Purification", John Wiley & Sons, 1986.
- [6] 木下 一彦, 御橋 廣眞, "日本分光學會測定法 シリス, 發光測定", 學會出版, 1988.
- [7] 김정호, 박용필, "액체 레이저 매질로서의 신물질 Yb(HFA-D)₃ 착물의 개발", 전기전자재료학회논문지, 13권 12호, pp. 1045-1050, 2000.
- [8] Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J. H. Kim, N. Nakashima and T. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., 248, 8, 1996.
- [9] Y. V. Korovin, S. B. Meshkova and N. S. Poluektov, J. Prik. Spec., 48, 58, 1988.
- [10] A. Beeby, R. Dickins, S. Faulkner and J. A. G. Williams, Chem. Commun., 1402 1997.
- [11] W. Siebrand, J. Chem. Phys., 46, 440, 1967.