

신 레이저매질 Yb(SOL-D)₃착물의 광학적 특성

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

김 정 호, 서 연 호, 박 용 필*
(Jeong-Ho Kim, Yeon-Ho Seo, Young-Pil Park)

Abstract

Perdeuterated hexafluoroacetylacetonato-ytterbium [Yb(SOL-D)₃] complexes were synthesized by the keto-enol tautomerism reaction of Yb(SOL-H)₃ in methanol-*d*₄ in order to reduce the radiationless transition to the ligands. The luminescence properties of Yb(SOL-D)₃ complex were measured in the following anhydrous deuterated organic solvents ; Methanol-*d*₄, THF-*d*₈, PO(OCH₃)₃ and DMSO-*d*₆. The intensity, lifetime and quantum efficiency of the luminescence in DMSO-*d*₆ were superior to those in other deuterated solvents. It was suggested that the anhydrous DMSO-*d*₆ might be the most appropriate solvent for the liquid laser material of Yb(SOL-D)₃ complex.

Key Words : Yb(SOL-D)₃ complex, Liquid laser material, Radiationless transition, Luminescence property, Organic solvent.

1. 서 론

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 생명과학에서부터 핵융합에 이르기까지 레이저를 이용한 다양하고 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 특히, Nd³⁺, Yb³⁺ 이온을 발광중심으로 하는 일련의 고체 레이저[1]는 발광에 필요한 반전분포 형성이 용이한 특징을 이용하여, 용접·절단 및 가공 등에 필요한 고출력 레이저로서 널리 사용되고 있다.

한편, 최근 반도체레이저의 개발과 더불어 미래 산업의 대형화 및 초정밀화에 부합될 수 있는 고출력, 고효율의 전고체레이저(DPSSL) 매질로서 Yb:YAG, Yb:Glass 등과 같은 Yb³⁺이온을 활성중심으로 하는 레이저가 선진국을 중심으로 활발히 연구 진행되고 있다.

본 연구에서는 Yb³⁺이온을 활성중심으로 하여 고출력, 고효율의 전고체레이저(DPSSL) 매질 개발을 목적으로 Yb³⁺주위에 저진동 결합의 배위자를 형성하는 신물질 Yb³⁺착물을 분자설계·합성하고, 여러 종류의 유기용매를 사용하여 레이저매질로서 그 광학적 특성을 검토한 결과, 현재까지 보고된 액상에서 Yb³⁺이온 매질의 광학적 특성보다 매우 우수한 결과를 얻었고, 이 결과에 대하여 보고한다.

* : (주) 네오레이저
광주광역시 광산구 안청동 730-9번지
TEL:(062)956-7600, FAX:(062)956-76.1
E-mail : 2sankim@hanmir.com

** : 동신대학교 전기전자공학부

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.

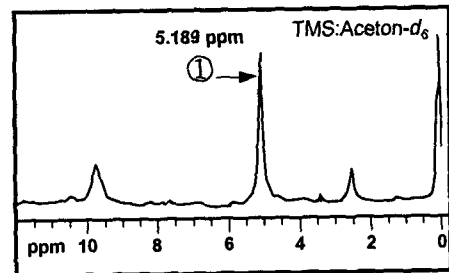
이상과 같이 Yb³⁺이온 주위에 저진동수의 배위자를 갖는 신물질 Yb³⁺착물 [Yb(SOL-H)₃]을 분자설계 · 합성한 후, 적외선 흡수스펙트럼분석(IR), 핵자기공명분석(¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR), 원소분석 및 시차열분석(DSC) 등을 측정하여 Yb(HFA-H)₃ 착물의 분자구조를 검토하였다.

핵자기공명 분석측정의 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 나타내었다. 이러한 결과로부터 Yb(SOL-H)₃ 착물의 분자구조는 8배위의 Anti-Square Prism 구조로 생각되며, 그림 1(c)의 ①~④는 Yb(SOL-H)₃ · 2H₂O의 각각의 결합을 나타낸다.

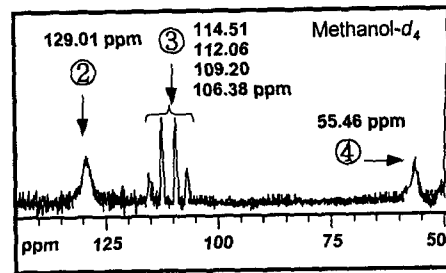
이상의 방법으로 합성된 신물질 Yb(SOL-H)₃ 착물을 고진공 중에서 중매탄올(CD₃OD)을 이용하여 Keto-Anol 평형반응을 시킴으로써 중수소 치환된 분말형태의 Yb(SOL-D)₃ 착물을 얻었다. Yb(SOL-H)₃ → Yb(SOL-D)₃으로 변환되는 중수소 치환율에 대해서는 ¹H NMR을 이용하여 측정된 결과 Keto-Anol 평형반응 두시간 후, C-H 결합의 적분치가 1.31에서 0.24로 감소한 결과로부터 중수소치환율은 약 82 %임을 알 수 있었다.

이러한 화학적 합성 및 분자구조 검토를 거쳐 개발한 Yb(SOL-D)₃ 착물에 대하여 레이저 매질로서의 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-d₃),

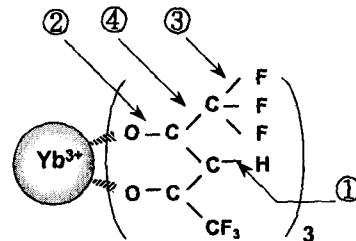
Dimethylsulfoxide(DMSO-d₆) 및 Trimethyl Phosphate[PO(OCH₃)₃]를 각각 사용하였으며, Aldrich Chemical사에서 구입하였다.



(a)



(b)



(c)

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

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

2.2. 광학적 특성의 측정

Yb(SOL-D)₃ 착물의 투과·흡수, 발광스펙트럼 측정에는 고분해능 발광 분광장치 SS-25 시스템(JASCO, SS-25 System)를 사용하였다. Yb³⁺이온의 투과·흡수스펙트럼 측정에는 CW 할로겐램프, 발광스펙트럼의 측정에는 CW 크세논 램프를 여기광원으로 사용하였으며, 측면 측광방식으로 로크인앰프 검출법으로 측정하였다. 또한, Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광수명의 측정에는 Nd:YAG 레이저의 제2고조파($\lambda=532\text{nm}$)로 여기 시킨 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.

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.

3. 결과 및 고찰

Yb³⁺이온에서 매체에 의한 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 이용한 시뮬레이션을 실시하여, 흡수스펙트럼을 산출하였다.

흡수스펙트럼을 측정한 결과 Yb(SOL-D)₃ 착물의 경우 사용된 용매의 종류에 따라 흡수스펙트럼의 미소한 변화는 보였지만, 파장 935 nm , 975 nm 에 흡수대(${}^4\text{F}_{5/2}$)를 나타내었고, 흡수 Peak 파장은 동일한 975 nm 로서 유기용매의 종류에 의존하지 않고 Yb³⁺이온 고유의 흡수특성을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다.

흡수스펙트럼의 측정결과로부터 CW 크세논 램프의 $\lambda=935\text{ nm}$ 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 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 있다. Yb(SOL-D)₃ 착물에 있어서의 유기용매의 종류에 의한 발광강도 측정결과를 비교하여 그림 2에 나타낸다. 그림 2에 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 $\lambda=985\text{ nm}$, 발광스펙트럼의 반치폭(FHWM)은 63 nm 였다.

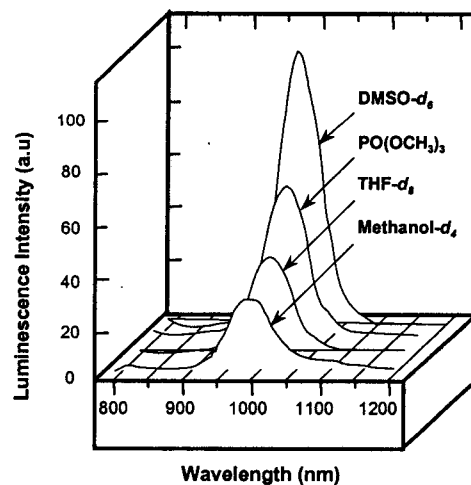


그림 2. 유기용액 중에서의 Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광스펙트럼.

Fig. 2. Luminescence spectra of Yb(SOL-D)₃ complex in organic solvent.

표 1. Yb(SOL-D)₃ 착물용액의 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-d ₆	985	63	66	935	100.0
	PO(OCH ₃) ₃	980	65	27	935	56.3
	THF-d ₈	985	65	12	935	28.9
	Methanol-d ₄	980	65	10	935	24.9
Yb:AS Complex	DMSO	980	80	0.35	530	
Yb:AC Complex	DMSO	980	70	0.30	505	Ref. [3]
Yb:AN Complex	DMSO	980	70	0.25	520	
Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ Complex	D ₂ O	--	--	3.95	970	
	Me ₂ SO	--	--	5.26	970	Ref. [4]
	DMSO	--	--	9.45	970	

또한, Yb(SOL-D)₃ 착물의 발광 Decay를 측정하고, 이 발광 Decay로부터 발광수명을 계산한 결과, 용매가 Methanol-d₄인 경우 10 μs, THF-d₈는 12 μs였으며, 사용된 유기용매 중에서 가장 긴 발광수명은 나타낸 것은 DMSO-d₆로서 이때의 발광수명은 66 μs이었다. 이러한 결과는 동일한 분자구조를 갖는 Nd(HFA-D)₃ 착물 (DMSO-d₆; 6.3 μs)[2]에 비교하여 약 10배의 긴 발광수명이며, 현재까지 보고된 용액중의 Yb³⁺이온의 발광수명[3][4]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(SOL-D)₃ 착물에 있어서의 인산계의 용매의 가능성에 대해서도 높이 기대되어진다.

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

4. 결 론

본 연구에서는 고효율, 고투출 레이저매질의 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 경우로서 DMSO-d₆를 용매로 사용한 Yb(SOL-D)₃ 착물의 경우, 파장 λ = 985 nm (²F_{5/2} → ²F_{7/2})에서 발광 Peak 파장을 나타내었고, 발광스펙트럼의 반치폭(FWHM)은 63 nm였다. 발광수명은 약 66 μs, 발광양자효율은 12.6 %였다.

참 고 문 헌

- [1] D. W. Hall and M. J. Weber, J. Appl. Phys., 55, 2642 (1983).
- [2] Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J. H. Kim, N. Nakashima and T. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., 248, 8 (1996).
- [3] Y. V. Korovin, S. B. Meshkova and N. S. Poluektov, J. Prik. Spec., 48, 58 (1988).
- [4] A. Beeby, R. Dickins, S. Faulkner, and J. A. G. Williams, Chem. Comm., 1402 (1997).