

## 레이저 매질로서의 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물의 광학적 특성

### Optical Properties of Yb(HFA-D)<sub>3</sub> Complex for Laser Material

김정호\*, 박용필\*\*

( Jeong-Ho Kim, Yong-Pil Park )

#### Abstract

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

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

#### 1. 서 론

Nd<sup>3+</sup>을 비롯한 희토류 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 Yb<sup>3+</sup> 이온을 이용하는 고출력레이저에 관한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 그러나, 이러한 고출력·고반복율의 레이저는 대부분이 Nd<sup>3+</sup> 및 Yb<sup>3+</sup>의 고체매질을 활성매질로 사용함으로써 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 Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>이온의 여기상태 에너지는 용매의 진동으로 이동함으로써 간단히 소실되어지기 때문에 일반적으로 유기용매 중에서의 Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 이온의 발광 및 레이저발진이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.[2]

앞서의 연구에서 Nd<sup>3+</sup> 이온에서 매체로의 진동 여기 에너지의 이동을 억제하는 방법의 하나로 Nd<sup>3+</sup> 이온의 주위에 진동수가 낮은 불소계 및 중수소를 배위자로 하는 Nd<sup>3+</sup> 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  $Nd^{3+}$  이온의 발광을 관측하는데 성공하는 커다란 성과를 이루었다.[3]

이러한 연구성과를 토대로 본 연구에서는 최근 반도체레이저의 개발과 더불어 한층 그 수요 및 실용화가 폭넓게 요구되어지는  $Yb^{3+}$  이온의 레이저매질 개발에 연구초점을 전환하여  $Nd^{3+}$ 에서 이룬 연구성과를  $Yb^{3+}$ 에 적용하였다. 즉,  $Yb^{3+}$  액체레이저의 매질 개발을 목적으로  $Yb^{3+}$  주위에 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하는 신물질  $Yb^{3+}$  착물을 새로이 합성하고, 여러 종류의 유기용매를 사용하여 레이저매질로서의 그 광학적 특성을 측정하고, 현재까지 보고되어진  $Yb^{3+}$ 를 활성중심 이온으로 하는 액체 매질로서의 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(5.0 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  $Yb(HFA-H)_3 \cdot 2H_2O$ ]을 얻었다. 이상과 같이  $Yb^{3+}$  이온 주위에 저진동수의 배위자를 갖는 신물질  $Yb^{3+}$  착물 [ $Yb(HFA-H)_3$ ]을 분자설계·합성하고, 적외선 흡수스펙트럼 분석(IR), 핵자기공명 분석( $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR,  $^{19}F$  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)  $cm^{-1}$ 이고, 핵자기 공명 분석 측정결과는  $^1H$  NMR(TMS) ; 5.19ppm,  $^{13}C$  NMR (Methanol- $d_4$ ) ; 55.46(C-H), 106.38, 109.20, 112.20, 114.51(C-F), 129.01(C-O) ppm,  $^{19}F$  NMR(TFS) ; -85.114 ppm 이었다. 또한 2수화물로서 계산한  $Yb(HFA-H)_3 \cdot 2H_2O$ 의 원소분석 ( $C_{15}H_7O_8F_{18}Yb_1$ )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 증메탄올( $CD_3OD$ )을 이용한 Keto-Anol 평형반응을 시킴으로서 중수소 치환되어진  $Yb(HFA-D)_3$  착물을 얻었다.  $Yb(HFA-H)_3 \rightarrow Yb(HFA-D)_3$ 으로 변환되는 중수소 치환율에 대해서는  $^1H$  NMR,  $^{19}F$  NMR을 이용하여 관측하였다.  $^1H$  NMR로부터 중수소 치환율을 측정하고 Keto-Anol 평형반응 두시간 후, C-H 결합의 적분치는 1.31에서 0.24로 감소되어진 결과로부터 중수소치환율은 약 82 %임을 알 수 있었다. 또한  $^{19}F$  NMR을 이용하여 시간과 온도의 변화에 따르는 중수소치환율을 관측한 결과  $^1H$  NMR과 동일한 결과를 얻었고,  $^{19}F$  NMR의 측정 결과를 그림 1에 나타낸다. 그림 10으로부터  $Yb(HFA-H)_3$  착물을 증메탄올 중에서 Keto-Anol 평형반응시킨 직후(a)는 C-H 결합만 관측되어지지만 반응 1.5시간 후(c)는 C-H 결합과 C-D 결합이 중첩되어져 나타나고 있음을 알 수 있다. 더욱이 반응이 진행됨과 더불어 C-H 결합의 peak치가 줄어들고 동시에 C-D 결합의 peak가 현저히 나타남을 보이고 있다(e).

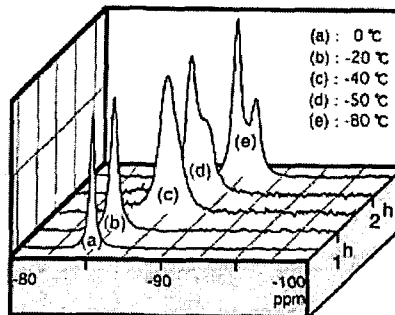


그림 1. 중수소치환 과정  
[ $Yb(HFA-H)_3 \rightarrow Yb(HFA-D)_3$ ]

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- $d_6$ , Methanol- $d_4$ , Tetrahydrofuran(THF- $d_6$ ), Dimethylsulfoxide(DMSO- $d_6$ ) 및 Trimethyl Phosphate[ $PO(OCH_3)_3$ ]를 각각 사용하였으며, Aldrich Chemical사에서 구입하였다.

## 2.2. 광학적 특성의 측정

Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물용액의 투과·흡수, 발광스펙트럼 측정에는 그림 2에 보인 고분해능 발광 분광장치 SS-25 시스템(JASCO SS-25 System)를 사용하였다. Yb<sup>3+</sup>이온의 투과·흡수스펙트럼 측정에는 CW Halogen Lamp, 발광스펙트럼의 측정에는 CW Xe Lamp를 여기광원으로 사용하였으며, 측면 측광방식으로 로크인 앰프 검출법으로 측정하였다.

또한, Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물용액의 발광수명의 측정에는 Nd:YAG 레이저의 제2고조파( $\lambda=532$  nm)로 여기시킨 Ti:Sapphire 레이저의  $\lambda=930$  nm 광을 여기광원으로 사용했다. 여기 광로에 간섭필터( $930\pm 5$  nm), HA30 및 IR78 필터를 설치하여 파장  $930\pm 5$  nm의 광이 레이저 매질에 조사되어질 수 있도록 하였다.

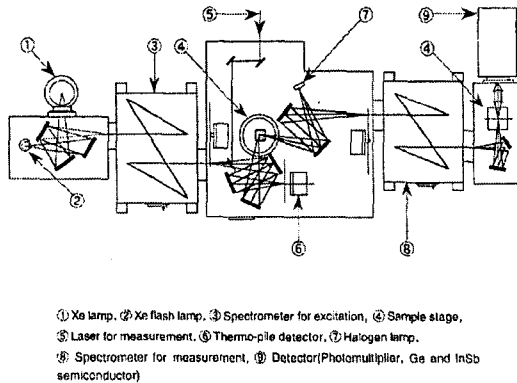


그림 2. 고분해능 발광 분광장치 SS-25 시스템(JASCO SS-25 System)

## 3. 결과 및 고찰

Yb<sup>3+</sup>에서 매체로의 진동여기 에너지 이동의 억제 목적으로 Yb<sup>3+</sup>주위에 저진동 모드의 불소계 및 중수소를 배위자로 사용한 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물용액의 광학적 특성을 측정하였다. 그림 2의 고분해능 발광 분광 측정 System(SS-25)을 사용하여 투과스펙트럼을 측정하고, 투과스펙트럼으로부터 Yb<sup>3+</sup>이온 이외의 흡수에 의한 손실분에 대하여 최소자승법을 이용한 시뮬레이션을 실시하여, 흡수스펙트럼을 산출하였다. 흡수스펙트럼을 측정한 결과 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물의 경우 사용되어진 용매의 종류에 따라 흡수스펙

트럼의 미소한 변화가 보이지만, 파장 935 nm, 975 nm에 흡수대(<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>)를 나타내고, 흡수 Peak 파장은 975 nm로서 유기용매의 종류에 의존하지 않고 Yb<sup>3+</sup>이온 고유의 흡수특성을 지니고 있음을 알 수 있다.

CW Xe Lamp의 935 nm 광을 여기광원으로 사용하여 발광스펙트럼을 측정한 결과, 파장 985 nm대(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)에서 강한 발광을 관측할 수 있었다. 이러한 Yb<sup>3+</sup> 이온의 발광은 다른 유기용매중에서도 관측 가능하였고, 발광강도는 Methanol-d<sub>4</sub>, Tetrahydrofuran(THF-d<sub>6</sub>), Trimethyl Phosphate [PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], Dimethylsulfoxide(DMSO-d<sub>6</sub>)의 순서로 유기용매의 종류에 의존하고 있음을 알 수 있다. Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물에 있어서의 유기용매의 종류에 의한 발광강도 측정결과를 비교하여 그림 3에 나타낸다. 그림 3에 나타난 바와 같이 사용한 유기용매중에서 가장 우수한 발광 강도를 나타낸 것은 Dimethylsulfoxide(DMSO-d<sub>6</sub>)를 용매로 사용한 경우로서, 이때의 발광스펙트럼은 대칭형이며, 발광 Peak 파장은  $\lambda=985$  nm, 발광스펙트럼의 반치폭(FHWM)은 63 nm였다.

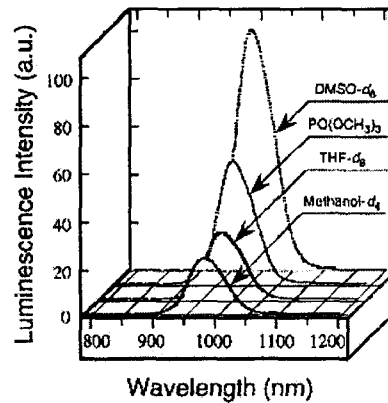


그림 3. Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물용액의 발광스펙트럼.

한편, Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물의 발광 Decay를 측정하고, 이 발광 Decay로부터 발광수명을 계산한 결과, 용매가 Methanol-d<sub>4</sub>인 경우 10  $\mu$ s, THF-d<sub>6</sub>에서는 12  $\mu$ s였으며, 사용한 유기용매중에서 가장 긴 발광수명은 나타낸 것은 DMSO-d<sub>6</sub>로서 이때의 발광수명은 66  $\mu$ s였다.

이러한 결과는 동일한 분자구조를 갖는 Nd(HFA-D)<sub>3</sub> 착물(DMSO-d<sub>6</sub>; 6.3 μs)[3]에 비교하여 약 10배의 긴 발광수명이며, 현재까지 보고되어져 있는 용액중의 Yb<sup>3+</sup>이온의 발광수명[5][6]보다 10~200배 이상의 긴 발광수명을 가지고 있음을 알 수 있다.

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

이상과 같이 측정된 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물용액의 발광특성에 관하여 이미 보고되어져 있는 Yb<sup>3+</sup>이온의 발광특성과 비교하여 표 1에 나타낸다. 표 1로부터 DMSO-d<sub>6</sub>을 용매로서 사용한 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물이 사용되어진 유기용매중 레이저 매질로서 가장 우수한 광학적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

표 1. Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물용액의 광학적 특성.  
Table 1. Optical properties of Yb(HFA-D)<sub>3</sub> complex.

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

- (a) The relative luminescence intensity was determined DMSO-d<sub>6</sub> 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)<sub>3</sub> 착물용액을 새로이 합성하고 그 광학적 특성을 측정된 결과, 현재까지 보고되어져 있는 용액중의 Yb<sup>3+</sup>이온의 발광수명보다 10~200

배 이상의 긴 발광수명을 관측하였다. 이러한 결과로부터 용액중의 Yb<sup>3+</sup>이온의 무방사천이에 의한 에너지 소실의 억제에는 Yb<sup>3+</sup>착물 주위에 불소계 및 중수소의 저진동 모드의 배위자의 합성이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

여러 종류의 유기용매를 사용하여 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물의 광학적 특성을 측정된 결과, 가장 우수한 발광특성을 나타낸 것은 DMSO-d<sub>6</sub>를 용매로 사용한 경우로서 액체레이저 매질의 개발 시 유기용매로서는 DMSO-d<sub>6</sub>가 유력한 후보임을 제시하였다. DMSO-d<sub>6</sub>를 용매로 사용한 Yb(HFA-D)<sub>3</sub> 착물의 경우, 파장 λ=985 nm (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)에서 발광 Peak 파장을 나타내었고, 발광스펙트럼의 반치폭(FHWM)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. Shimoi, 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).