

순간흡수 분광학 측정장치 구성 및 DDI의 순간흡수율 변화 측정

서정철 · 이민영 · 김동호

한국표준과학연구원

정홍식 · 박승한 · 김 옹

연세대학교 물리학과

(1991년 11월 23일 반음)

최근들어 극초단 광학펄스를 생성하고 증폭하는 기술의 발달로 인하여 시분해 레이저 분광학에 많은 영향을 끼치게 되었다. 그 중에서도 응용성이 넓은 순간흡수분광학장치를 본 연구실에서 개발하였다. 이 기술은 고출력 레이저 펄스를 이용하여 white light continuum pulse를 생성시켜 이를 조사빔으로 이용하고, pump pulse는 원래 상태의 레이저를 이용하는 것이다. 순간흡수율 변화를 여러 파장에서 측정가능하도록 photodiode array를 이용하였으며, pump와 probe pulse의 시간차이에 의한 순간흡수율 변화를 색소의 일종인 DDI를 이용하여 측정하였다.

I. 서 론

최근들어 극초단 펄스 ($ps=10^{-12}s$ 또는 $fs=10^{-15}s$)의 생성 및 증폭기술의 발달로 인하여 이러한 펄스를 이용한 시분해 레이저 분광학(time-resolved laser spectroscopy) 연구가 매우 활발히 진행중에 있다.^[1] 이러한 기술중에서 순간흡수분광학(transient absorption spectroscopy) 기술은 그 용도가 매우 넓으며 응용성도 점차로 확대되어 가고 있다.^[2] 이러한 기술의 기본원리는 pump & probe인데 pump (또는 들뛰움) 빔을 이용하여 조사하려 하는 물질을 들뜸상태나 순간적으로 존재하는 상태가 되게 한 다음 조사빔을 쬐어주어서 흡수율 변화를 조사하는 것이다. 여기서 여기빔과 조사빔을 시간차이를 두어서 흡수율 변화를 측정하면 들뜬상태나 순간적으로 존재하는 상태에 관한 정보(파장 및 시간에 따른 순간흡수율 변화)를 얻을 수 있다. 본 연구실에서는 이러한 분광기술을 개발하기 위하여 ps 이하의 극초단 펄스를 발생 및 증폭하였으며, 이를 이용하여 순간흡수분광학장치를 구성하여 포화흡수체의 일종인 DDI 색소에 적용시켜 순간흡수율 변화를 측정하였다.

II. 실험장치

1. 고출력 극초단 펄스레이저

극초단 고출력 레이저는 결합형 모드록킹 색소레이저(hybridly mode-locked dye laser), RGA(regenerative amplifier) Nd:YAG 들뛰움레이저와 색소레이저 증폭기로 구성되었다(그림 1). 결합형 모드록킹된 색소레이저(Coherent 702-1)는 반복율이 들뛰움에 사용되는 CW mode-locked Nd:YAG 레이저와 마찬가지로 76 MHz이다. 색소레이저의 펄스폭은 포화흡수체의 농도를 조절하여 실시간 자체상관기로 측정하여 약 1 ps의 펄스폭을 갖도록 하였으며 펄스당 에너지는 약 1 nJ 정도가 되도록 하였다.^[3] 이러한 저출력 극초단 펄스레이저를 증폭하기 위하여 Continuum사의 RGA60(Nd:YAG regenerative amplifier)를 들뛰움광원으로 사용하였다. 이 Amplifier에

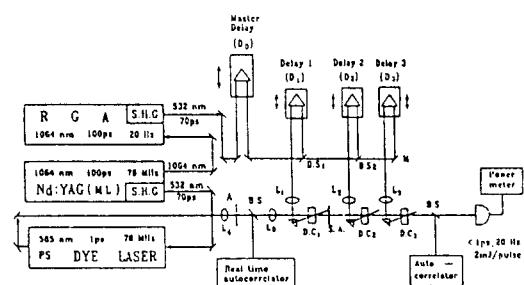


Fig. 1. Schematic diagram of the high power picosecond laser system.

CW mode-locked Nd:YAG의 100 ps, 1064 nm 펄스를 집어 넣게 되면 Q-switching 및 캐비티 펌핑에 의하여 펄스당 에너지는 50~60 mJ (1064 nm), 반복율 20 Hz, 펄스폭 100 ps의 고출력 펄스가 발생되는데, 이를 KDP 결정으로 펄스당 에너지가 약 25 mJ, 펄스폭 70 ps인 532 nm를 생성시켜 색소레이저 증폭기에 분할하여 접속하게 된다.^[4]

개발된 고출력 ps 색소레이저 증폭장치는 색소셀은 재질이 용융석영 (fused quartz)이고 크기는 첫째 단과 둘째 단은 길이가 1 cm, 폭은 1.5 cm이며, 세단은 길이가 1 cm, 폭은 2 cm이다. 이 색소셀은 Brewster's angle (55.6°, $\lambda=585$ nm)로 설치되었으며, 사용된 색소는 kiton red로 농도는 첫째 단과 둘째 단에서는 60 mg/l이며, 세단에서는 50 mg/l로 메탄올에 혼합하여 사용하였으며 circulator를 제작하여 이 색소셀을 통하여 순환되도록 하였다.

한편, 모드록킹된 색소레이저의 펄스당 에너지는 1.0 nJ 정도로 하며, kiton red의 이득포화 threshold인 0.62 mJ/cm²를 넘지 않도록 렌즈 L_1 ($f=30$ cm)으로 조절하여 첫째 단에서 레이저 광선의 직경은 약 0.8 mm가 되도록 하였다. RGA Nd:YAG 레이저 펄스는 SHG(Second Harmonic Generation) 결정에서 2차 조화파를 생성하며, dichroic 거울에 의하여 $\lambda=532$ nm의 펄스당 에너지가 25 mJ인 펄스만이 색소레이저 증폭기에 들어오게 된다. 이 펄스는 모드록킹된 색소레이저와 동시에 색소셀에 도착하도록 하여 색소분자의 이득시간의 최대인 상태에서 색소레이저 펄스가 증폭될 수 있도록 거울을 통하여 master delay D_0 에 도착하게 된다. Master Delay D_0 의 최대 시간지연은 800 ps가 되도록 하였다. 시간지연 D_0 을 지난 다음 광분학기 (BS1)에 의하여 8% 만이 시간지연 D_1 을 통하여 렌즈 L_1 ($f=30$ cm)에 의해 색소셀에 접속된다. 남은 펄스는 BS2에서 다시 8%만이 Delay D_2 를 통하여 렌즈 L_2 에 의해 두번쨰 단의 색소셀에 접속되게 된다. 나머지 여기레이저 펄스는 Delay D_3 를 거쳐 렌즈 L_3 에 의해 세단 색소셀에 접속된다. 이때 Delay D_1 , D_2 , D_3 의 최대 시간지연은 각각 400 ps 정도이다. 또한 색소셀에서의 들뛰움 광원의 단면적은 모드록킹된 색소레이저 펄스의 단면적과 비슷하게 하여 ASE(amplified spontaneous emission) 효과를 제거해야 하며, 시간지연 D_0 , D_1 , D_2 , D_3 을 조절하여 ASE가 적으면서 이득이 최대가 되도록 한다.

색소셀에 펌핑은 ASE가 적으면서 증폭효율이 좋고 증폭된 색소레이저 펄스의 공간분포가 양호하도록 종들뛰움 방법으로 하였으며, 색소셀에 들뛰움광원 펄스와

색소레이저 펄스가 정확하게 공간적으로 일치하도록 하여 ASE 효과를 최대로 제거해야 한다.

한편 포화흡수체를 첫째 단 뒤, 렌즈 L_0 의 촉점에 설치하여 ASE 제거, 펄스폭축소, 증폭되지 않은 모드록킹된 색소레이저 펄스 제거 등을 할 수 있다. 사용된 포화흡수체는 파장 585 nm에서 흡수가 잘 되는 Schott R610 filter이다. 이렇게 해서 얻어진 레이저의 특성은 발진파장이 585 nm에서 펄스폭이 약 0.8 ps이며 펄스당 에너지는 2 mJ 정도로 대략 2×10^6 배 정도의 증폭이 가능케 된다.

2. 순간흡수율 측정장치 구성

이 장치는 기본적으로는 두 빔 분광광도계(dual beam spectrophotometer)의 그 원리가 같으나 크게 다른 점은 여기서 기준신호는 바닥상태가 되고 원하는 신호는 들뜬상태나 순간적으로 존재하는 상태의 흡수율이다. 이 장치에 대해서는 그림 2에 나타나 있다. 앞에서 얻어진 ~585 nm, 2 mJ/pulse의 ps 펄스를 빙분할기 (50/50)를 사용하여 반씩 나눈 다음 반은 시료를 들뛰우는데 사용되며 나머지 반은 조사빔을 만드는데 사용된다. 여러 파장을 동시에 갖는 넓은 파장영역의 펄스는 1 cm×1 cm의 용융석역 셀에 정제된 순수한 물을 넣고 10 cm focal length를 갖는 렌즈로 접속시킴으로 이루어진다. 강한 극초단 펄스를 물에 접속시키게 되면, 굴절율은 빛의 세기에 비례하는 비선형성이 생기게 된다.^[5]

$$n = n_0 + n_2 <E(t)^2>$$

이러한 성질로 인하여 몇가지 비선형 현상이 일어나게 된다. 우선 레이저 펄스의 센부분 (가운데 부분)은 큰 굴절율을 경험하게 되어서 레이저 펄스의 약한 부분 (양쪽 가장자리 부분) 보다 더 천천히 ($v=c/n$) 진행하게 된다. 따라서 레이저 펄스를 더욱 더 focusing 시키는

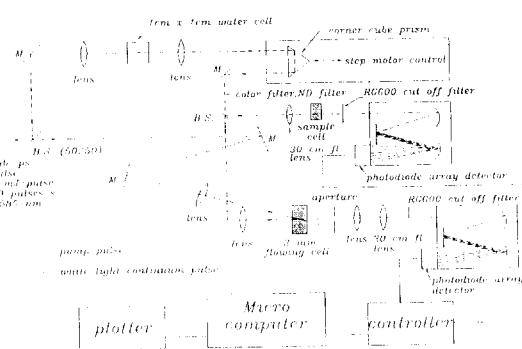


Fig. 2. Schematic diagram of the transient absorption spectroscopy system.

self-focusing 현상이 일어나게 된다. 위의 굴절율을 나타내는 식의 2번째 항에 따라서 레이저 펄스의 모양이 왜곡되게 되는 현상인 self-steepening 현상도 일어나게 된다. 마지막으로 굴절율 변화 때문에 위상이 달라지게 되는 현상이 생긴다. 위상은

$$\phi = \omega t - n \omega z / c \quad (z \text{는 비선형 매질의 길이})$$

로 주어지는데 이것을 굴절율식에 대입하면

$$\phi = \omega t - (n_0 + n_2 <E(t)^2>) \omega z / c$$

따라서 주파수 (위상의 시간에 대한 미분)은

$$\Omega = \partial \phi / \partial t = \omega - n_2 \omega z / c <E(t)^2> / \partial t$$

로 이루어지는데 이러한 현상을 self-phase modulation이라 한다.^[6] 이 현상으로 인해 전체적인 펄스의 모양은 주파수가 Stokes나 anti-Stokes 방향으로 넓어진 frequency broadened 펄스를 나타나게 된다. 펄스의 앞부분에 의한 위상변조는 긴 파장의 빛을 생성하고 뒷부분의 펄스는 짧은 파장의 빛을 생성하게 된다.^[7] 이렇게 해서 얻어진 "white light"은 순간흡수율을 측정하는 조사빔의 역할을 하게 된다. 이 현상을 좀 더 잘 보여주기 위해서 생성된 "white light"를 grating으로 분산시켜 사진을 찍은 그림을 그림 3에 나타냈다. 여기서 585 nm 근처의 센 빛은 레이저의 발진파장이며 그 외에 연속적으로

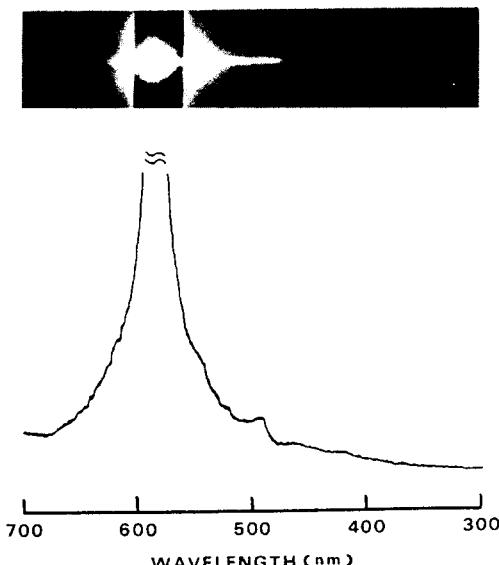


Fig. 3. The white light continuum pulse dispersed by the grating (up) and its intensity distribution versus wavelength (down).

나타난 것이 파장에 따른 빛의 분포이다. 여기서 400 nm 이하의 빛은 가시광선 영역이 아니므로 종이에 의한 형광에 의해서 나타난 것이다. 이 빔은 step motor가 부착된 optical delay line을 통하여 pump 빔과의 시간차(두 빔의 시료에 도착하는 시간)를 조절하게 된다. 이것이 이 측정장치의 시간분해능을 제공해 되는데 빛이 1 ps에 0.3 mm(약 1 ns에 30 cm)를 이동하므로 optical delay를 조절하여서 시간분해능을 얻을 수 있다. 사용된 optical delay line은 1 m 짜리를 사용하여 조사빔을 시료에도착하는 시간을 여기 빔의 시료에 도착하기 전 600 ps과 도착한 후 6 ns 이후에 조사빔이 시료에 도착할 수 있도록 조절이 가능하다. 조사빔은 적당한 color filter를 거쳐서 빔 분할기를 통하여 50% 씩 나뉘어 다음, 반은 pump 빔에 의하여 둘 뛰어지지 않은 시료를 거쳐서 monochromator에 접속되게 되며 나머지 반은 pump beam과 시료에서 공간적으로 overlap되게 조절하여 2 번째 monochromator에 접속하게 된다.

Hamamatsu의 512 photodiode array detector가 각각의 monochromator의 출력에 놓여지게 되며 control box와 interface 되게 된다. 여기되는 시료와 여기되지 않는 시료를 지난 두개의 probe beam은 각각 monochromator 안에 있는 150 grooves/mm의 grating을 통하여 분산되어서 photodiode array의 512 channel을 때리게 된다. 이렇게 해서 생기는 전기적 신호는 control box에 의해서 digitize되어서 computer에서 읽게 된다. 본 실험에서는 10s 동안 신호를 accumulation한 다음 신호처리를 한 후 이 cycle을 5번 정도 반복하였다. 따라서 이 시간 동안 ($10\text{s} \times 5\text{ cycles} = 50\text{s}$, $50\text{s} \times 20\text{ pulse/s} = 1,000\text{ pulse}$)에는 약 1,000개의 laser pulse를 average 하게 된다. 따라서 실험에서는 pump beam을 block 시킨 후에 두 probe beam의 세기를 조사한 다음 pump beam을 시료에 보내서 다시 두 probe beam의 세기의 비를 구하게 된다. 사용된 monochromator의 focal length와 150 grooves/mm grating에 의한 dispersion은 19.2 nm/mm이며 photodiode array에서 photon을 감지하는 active site의 길이는 1/2 inch 이므로 ($19.2\text{ nm/mm} \times 1/2\text{ inch}$) 얻어지는 흡수율 변화의 파장범위는 약 240 nm 정도이다. 순간흡수율변화는 아래와 같은 식으로 계산된다.^[8]

$$\Delta A = -\log(I_e(t)/I_r(t))(I_r(0)/I_e(0))$$

여기서 $I_e(t)$ 와 $I_r(t)$ 는 각각 여기되는 시료와 둘 뛰워지지 않는 시료를 지나는 probe beam의 세기이며, $I_r(0)/I_e(0)$ 는 둘 뛰워짐이 없을 때 probe beam의 세기의 비율이다. Data는 computer로 transfer되어 흡수율변화를 계산하여

display 하게 된다. 이러한 순간흡수 spectrum 장치의 기본 idea는 조사빔을 optical delay line을 조절하여 둘 뛰워움펄스가 시료에 도달하기 전이나 후에 시료에 보낼 수 있는 것이다.

이 장치로 순간흡수 spectra를 pump와 probe의 시간 지연차의 함수를 얻을 수 있어서 여러 파장에서 kinetics를 결정하는 것이 가능케 된다. 레이저의 높은 반복율과 많은 laser shots를 average 하기 때문에 signal to noise ratio는 매우 크게 된다. ($\Delta A = \pm 0.01$).

III. 결과 및 고찰 (DDI의 순간흡수율 변화 측정)

앞서 기술한 순간흡수광학장치를 이용하여, 색소의 일종인 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine iodide (DDI)를 ethanol에 녹여서 3 mm 셀을 통하여 magneto-gear pump로 flow 시켜서 순간흡수율변화를 측정하였다. DDI를 선택한 이유는 이 색소가 용액상태에서 monomer 및 dimer 상태로 농도에 따라 존재 할 수가 있으며, 특히 dimer인 경우 이것의 geometry에 따른 excited state dynamics 연구가 활발하기 때문이다.^[9] 본 실험에서는 이 영향을 고려하여 monomer가 거의 대부분 존재하는 묵은 용액 ($\sim 10^{-5}$ M)에서 실험을 하였다. 조사영역은 570~810 nm 까지이며, 이 영역에서 bleaching (시료가 둘 뛰어져 바닥상태에서 흡수하던 파장의 빛을 투과하는 현상) peak을 관찰하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

13 ps에서는 710 nm 근처의 bleaching peak가 최대가 되었으며 pump와 probe beam의 time delay를 증가시킬수록 bleaching peak가 작아지는 것이 관찰되었다.

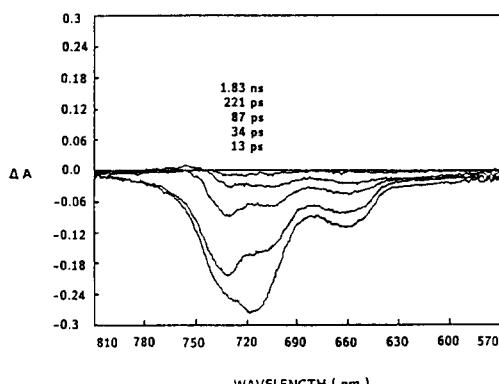


Fig. 4. The transient absorption change versus wavelength of DDI.

특히 1.83 ns delay에서는 ΔA 가 zero에 가까운 값을 나타내므로 둘다 문자가 모두 다시 바닥상태로 이 시간에는 돌아왔음을 나타내준다. 이 data를 근거로 하여 lifetime을 계산하였는데 약 100 ± 10 ps의 여기상태의 lifetime을 얻었다. 이것은 650 nm 근처의 bleaching peak에서도 비슷한 결과를 얻었는데 735 nm 근처의 bleaching peak은 이것과는 다른 양상을 보여준다.^[9] 이것은 ethanol내에서 존재하는 약간의 dimer에 기인한다고 생각된다. 왜냐하면 dimer가 더 잘 형성되는 물에서는 더 lifetime이 짧게 (~수십 ps) 된다고 보고 되었다.^[9] 따라서 13 ps 보다 전시간에서는 (0 ps 근처) 710 nm 보다는 735 nm bleaching peak이 크게 되고 따라서 lifetime은 약간 짧게 된다. (약 80 ± 10 ps) 하지만 이 파장에서는 순수하게 dimer 만에 의한 것은 아니고 monomer에 기인하는 peak와 mix가 되어 있으므로 dimer의 정확한 lifetime을 구하기는 힘들다. 하지만 이러한 경향으로 미루어 볼때 lifetime은 710 nm와 735 nm는 서로 다른 것을 알 수 있다. 이와 같이 순간흡수율 변화를 여러 파장에서 얻으면 파장에 따른 순간흡수율 변화를 쉽게 관측할 수 있으며 따라서 둘다상태에 관한 정보를 좀 더 자세히 알 수 있는 것이 가능해진다. 이 기술을 이용하면 반도체의 광학적 비선형 효과 특히 순간투과율 변화도 측정이 가능해져서 carrier들에 의한 screening effect 및 carrier dynamics 연구도 가능케 된다.^[10]

IV. 결 론

ps 이하의 펄스를 발생하여 이를 첨두출력이 2 GW 이상되도록 증폭하였으며 이를 이용하여 white light을 생성하는 것에 대하여 기술하였다. 또한 이러한 비선형 현상을 이용하여 순간흡수율 변화를 여러 파장에서 관측할 수 있는 장치를 구성하였으며 이를 토대로 색소의 일종인 DDI 시료를 측정하였다. 본 연구실에서는 앞으로 이 기술을 이용하여 MQW (Multiple Quantum Well) 반도체 소자, Quantum Dot 소자 등의 순간투과도 변화를 측정하여 carrier들의 dynamics에 대하여 연구할 예정이다.^[11]

참 고 문 헌

- [1] "Physics Today" May, 1990 and references are therein.
- [2] G. R. Fleming, "Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy," Oxford U.P., New York (1986).

- [3] 서정철, 정영봉, 이민영, 김동호, 응용물리 **3**(4), 507 (1990).
- [4] 서정철, 김동호, 정홍식, 김 용, 새물리 **31**(5), 530 (1991).
- [5] R. R. Alfano, L. L. Hope and S. L. Shapiro, Phys. Rev. A, **6**, 433 (1972).
- [6] John D. Simon, Rev. Sci. Instrum. **60**, 3597 (1989).
- [7] Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", John Wiley & Sons, New York (1984).
- [8] D. Holten, "Fast Methods in Physical Biochemistry and Cell Biology," Eds. by R. I. Sha'afi and S. M. Fernandez, Elsevier Science Pub., Chapter 10, (1983).
- [9] S. Y. Chen, M.-L. Horng and E. L. Quitevis, J. Phys. Chem., **93**, 3683 (1989).
- [10] "Physics Today," February, 1990 and references are therein.
- [11] S. H. Park, Ph. D. Dissertation, Dept. of Phys. Univ. of Arizona (1988).

Fabrication of Transient Absorption Spectroscopic System and Measurement of Transient Absorption Changes of DDI

Jung-Chul Seo, Min Yung Lee and Dong Ho Kim

Korea Research Institute of Standards and Science, Spectroscopy Laboratory

Hong Sik Jeong, Seung Han Park and Ung Kim

Department of Physics, Yonsei University

(Received: November 23, 1991)

Recently, the developments in generating and amplifying ultrashort optical pulses ($\text{ps} = 10^{-12}$ s or $\text{fs} = 10^{-15}$ s) have imposed on great advances in the time-resolved laser spectroscopy. Especially, the transient absorption spectroscopy has a wide application range and the main idea of this technique is pump & probe method. After the pump pulse makes the material an excited or a transient states, the probe pulse is sent through the material to measure the absorbance change due to the transient states. Here, if the absorbance change was measured by the time delay between pump & probe pulses, the dynamic information of the excited or the transient states (the transient absorption changes by time & wavelength) can be obtained. At our laboratory, the ultrashort optical pulse (< ps) was generated and amplified to fabricate the transient absorption measurement system and the transient absorption change of DDI dye was measured in ethanol.