

## 순간흡수 분광학 측정장치 구성 및 DDI의 순간흡수율 변화 측정

서정철 · 이민영 · 김동호

한국표준과학연구원

정홍식 · 박승한 · 김 웅

연세대학교 물리학과

(1991년 11월 23일 받음)

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.<sup>[1]</sup> 이러한 기술중에서 순간흡수분광학(transient absorption spectroscopy) 기술은 그 용도가 매우 넓으며 응용성도 점차로 확대되어 가고 있다.<sup>[2]</sup> 이러한 기술의 기본원리는 pump & probe 인데 pump (또는 들뜸) 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 들뜸상태나 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 들뜸용레이저와 색소레이저 증폭기로 구성되었다(그림 1). 결합형 모드록킹된 색소레이저 (Coherent 702-1)는 반복율이 들뜸에 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.<sup>[3]</sup> 이러한 저출력 극초단 펄스레이저를 증폭하기 위하여 Continuum사의 RGA60(Nd:YAG regenerative amplifier)를 들뜸용광원으로 사용하였다. 이 Amplifier에

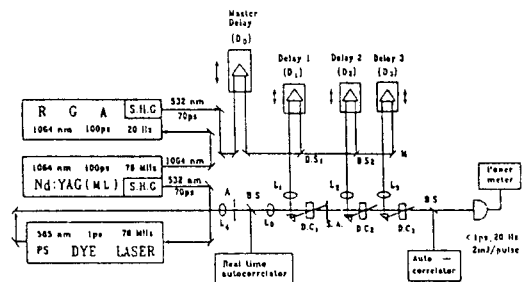


Fig. 1. Schematic diagram of the high power picosecond laser system.



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

$$\phi = \omega t - n_2 \alpha z / c \quad (z \text{는 비선형 매질의 길이})$$

로 주어지는데 이것을 굴절율식에 대입하면

$$\phi = \omega t - (n_0 + n_2 \langle E(t)^2 \rangle) \alpha z / c$$

따라서 주파수 (위상의 시간에 대한 미분)은

$$\Omega = \partial \phi / \partial t = \omega - n_2 \alpha z / c (\partial \langle E(t)^2 \rangle / \partial t)$$

로 이루어지는데 이러한 현상을 self-phase modulation 이라 한다.<sup>[6]</sup> 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.<sup>[7]</sup> 이렇게 해서 얻어진 "white light"은 순간흡수율을 측정하는 조사빔의 역할을 하게 된다. 이 현상을 좀 더 잘 보여주기 위해서 생성된 "white light"를 grating으로 분산시켜서 사진을 찍은 그림을 그림 3에 나타냈다. 여기서 585 nm 근처의 센 빛은 레이저의 발진파장이며 그 외에 연속적으로

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 제공케 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 시료에 도착하는 시간을 여기빔의 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% 썩 나뉘인 다음, 반은 pump 빔에 의하여 들뛰어지지 않은 시료를 거쳐서 monochromator에 집중되게 되며 나머지 반은 pump beam과 시료에서 공간적으로 overlap되게 조절하여 2 번째 monochromator에 집중하게 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 s × 5 cycles = 50 s, 50 s × 20 pulse/s = 1,000 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 nm/mm × 1/2 inch) 얻어지는 흡수율 변화의 파장범위는 약 240 nm 정도이다. 순간흡수율변화는 아래와 같은 식으로 계산된다.<sup>[8]</sup>

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

여기서  $I_s(t)$ 와  $I(t)$ 는 각각 여기되는 시료와 들 뛰워지지 않는 시료를 지나는 probe beam의 세기이며,  $I_s(0)/I_s(0)$ 는 들뛰움빔이 없을때 probe beam의 세기의 비율이다. Data는 computer로 transfer되어 흡수율변화를 계산하여

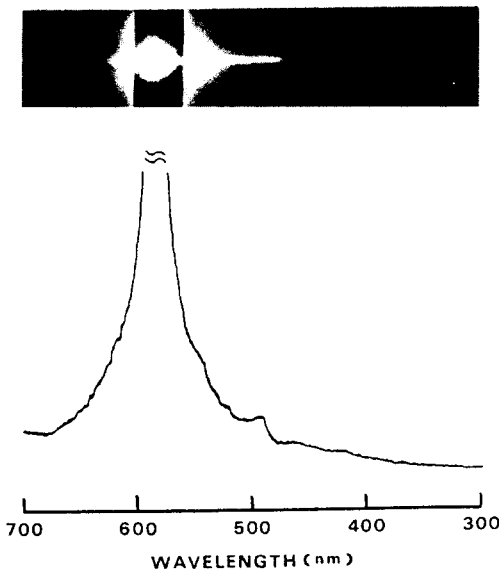


Fig. 3. The white light continuum pulse dispersed by the grating (up) and its intensity distribution versus wavelength (down).

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

이 장치로 순간흡수 spectra를 pump와 probe의 시간 지연차의 함수를 얻을 수 있어서 여러 과정에서 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 순간흡수를 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.<sup>[9]</sup> 본 실험에서는 이 영향을 고려하여 monomer가 거의 대부분 존재하는 묽은 용액 ( $\sim 10^{-5}$  M)에서 실험을 하였다. 조사영역은 570~810 nm 까지이며, 이 영역에서 bleaching (시료가 들뜸어져 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.

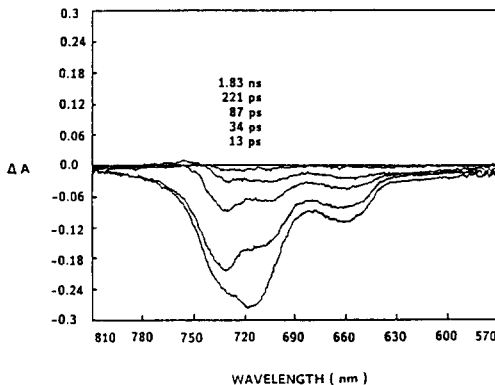


Fig. 4. The transient absorption change versus wavelength of DDI.

특히 1.83 ns delay에서는  $\Delta A$ 가 zero에 가까운 값을 나타내므로 들뜬 분자가 모두 다시 바닥상태로 이 시간에는 돌아왔음을 나타내준다. 이 data를 근거로 하여 lefetime을 계산하였는데 약  $100 \pm 10$  ps의 여기상태의 lifetime을 얻었다. 이것은 650 nm 근처의 bleaching peak에서도 비슷한 결과를 얻었는데 735 nm 근처의 bleaching peak은 이것과는 다른 양상을 보여준다.<sup>[9]</sup> 이것은 ethanol내에서 존재하는 약간의 dimer에 기인한다고 생각된다. 왜냐하면 dimer가 더 잘 형성되는 물에서는 더 lifetime 이 짧게 ( $\sim$ 수십 ps) 된다고 보고 되었다.<sup>[9]</sup> 따라서 13 ps 보다 전시간에서는 (0 ps 근처) 710 nm 보다는 735 nm bleaching peak이 크게 되고 따라서 lefetime은 약간 짧게 된다. (약  $80 \pm 10$  ps) 하지만 이 과정에서 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 과정에서 얻으면 파장에 따른 순간흡수율 변화를 쉽게 관측할 수 있으며 따라서 들뜬상태에 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.<sup>[10]</sup>

### 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.<sup>[11]</sup>

### 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 응, 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 ( $ps=10^{-12}$  s or  $fs=10^{-15}$  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.