

Photoluminescence

2024-06-06

고영린

k00lin@snu.ac.kr

자연과학대학 물리천문학부 2023-19697

Abstract

물질 내부의 전자가 높은 에너지 상태로 들뜬 뒤 안정된 상태로 전이되면 에너지를 방출한다. 이때 빛의 형태로 에너지를 방출하는 현상을 luminescence라 하며, 외부에서 입사된 광자에 의해 야기되는 luminescence가 photoluminescence이다. Photoluminescence가 일어날 때 방출되는 빛의 스펙트럼은 물질의 종류에 따라 다양하게 서술되며, 유기 분자의 경우 HOMO-LUMO 에너지 차이, 결정 구조의 경우 에너지 띠를 이용해 분석할 수 있다. 본 실험에서는 로다민 590과 루비 시료를 이용해 photoluminescence 현상을 관찰하였으며, 방출 스펙트럼의 특징을 분석하였다. 분석 결과 상온에서의 로다민 590의 방출 스펙트럼 피크 위치와 FWHM을 계산할 수 있었고, 두꺼운 피크가 1개 관찰되었다. 루비는 2개의 피크를 나타내었으며, 온도에 영향을 받는 특성으로 피크의 위치, 높이, FWHM, 세기, 세기 비율, 모양을 관찰하였다.

I. Introduction

본 실험은 루비와 로다민 590에서 나타나는 photoluminescence 현상을 분석하여 그 원리를 파악하고 온도에 따른 방출 스펙트럼의 변화를 관찰하는 것을 목적으로 하였다.

I.A. Photoluminescence

높은 에너지 상태로 들뜬 전자가 낮은 상태로 전이되면서 광자의 형태로 에너지를 방출하는 것을 luminescence라 한다. 이때 외부의 빛에 의해 촉발된 luminescence를 photoluminescence라 한다. 광자와 충돌하여 들뜬 전자는 selection rule에 따라 허용된 낮은 에너지 상태로 전이하며 빛을 방출한다. 방출되는 빛의 에너지는 물질의 특징과 가해진 에너지에 따라 달라진다.

I.B. 로다민 590

로다민 590은 형광 염료로 쓰이는 붉은 빛을 띄는 유기 물질로, 로다민 6G로도 불린다. 분자식은 $C_{28}H_{31}O_3Cl$ 로, 라디칼의 구조는 Figure 1과 같다 [1]. 로다민 590에서의 에너지 전이는 분자오비탈로 설명할 수 있다. Kasha's rule [2]에 따르면 전자의 전이는 첫 번째 들뜬 상태에서부터 일어나므로 방출되는 광자의 에너지는 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)과 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 에너지 차이와 같다고 볼 수 있다.

COSMO를 이용해 계산된 용해된 상태의 로다민 590의 HOMO-LUMO 에너지 차이는 2.44 eV(508 nm)이며, 이때 HOMO와 LUMO는 모두 xanthene 발색단과 에틸아미노기의 질소에 localized되어 있다 [3].

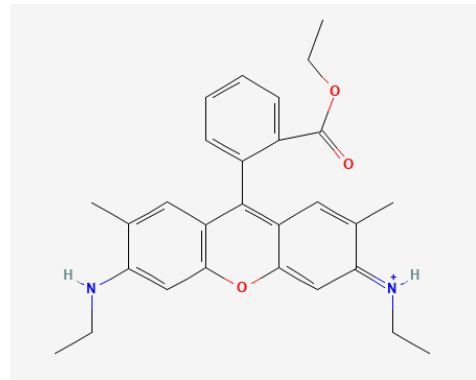


Figure 1: 로다민 590의 분자 구조 [1]

I.C. 루비

루비는 Corundum의 한 종류로, Trigonal 결정 구조를 가지고 있다. 화학식은 $Al_2O_3:Cr$ 로, Al 대신 결합한 Cr로 인해 붉은 빛을 띄게 된다 [4]. 루비는 결정 구조이므로 전자의 전이를 분석하기 위해서는 에너지 띠를 계산해야 하며, 특히 붉은 빛의 원인인 Cr^{3+} 이온의 에너지를 살펴봐야 한다. 77 K 이상의 온도에서는 two-phonon Debye model을 이용해 스펙트럼의 온도 의존성을 계산할 수 있다. 그 이하의 온도에서는 결정 구조의 불균질성이 방출 스펙트럼

의 주된 영향이며, 이는 온도의 영향을 받지 않는다. Debye model을 이용해 계산한 피크의 위치 ε 와 선폭 Γ 는 Equation 1과 Equation 2를 따른다 [5]. 이때 온도와 관련 없는 항은 상수로 취급하였다.

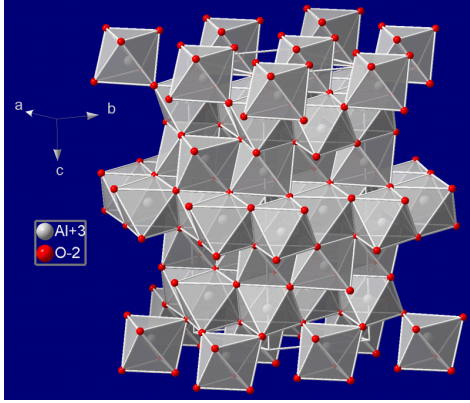


Figure 2: 루비의 기본 결정 구조. 부분적으로 Al 대신 들어가는 Cr에 의해 붉은 빛이 난다 [4].

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_0 + \alpha \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \beta T^2 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{P x^3}{(e^x - 1)(x^2 - t)} dx \quad (1)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \alpha \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2)$$

실험적으로 532 ~ 558 nm 파장의 초록색 빛을 받았을 때 루비의 방출 스펙트럼 피크는 688 nm, 695 nm임이 알려져 있으며, 이는 Cr^{3+} 이온에서 전자가 전이되면서 방출된다. 이때 spin-orbit coupling에 의해 피크가 2개로 나뉘게 된다. 전자의 에너지 전이는 Figure 3과 같이 이루어진다 [6].

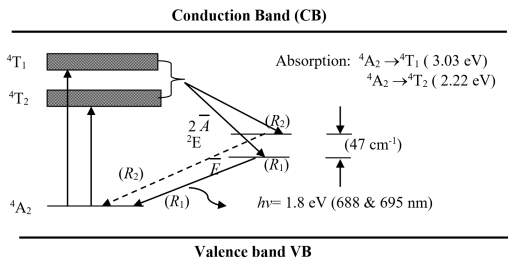


Figure 3: 루비의 Cr^{3+} 에서 일어나는 전자 전이를 나타낸 그림 [6]

II. Experimental Methods

본 실험에서 사용한 광원은 532 nm 파장의 SLD 레이저이며, 반사된 빛을 차단하기 위해 Dichroic filter와 Notch filter를 사용하였다. 방출된 빛은 CCD에 Monochromator를 연결해 감지하였으며, 파장에 따른 빛의 세기를 분석하였다. 루비의 온도를 조절하기 위해서는 Cryostat와 진공 게이지, 헬륨 컴프레서, 온도 조절 장치를 사용하였다. 실험 시 Andor Solis 프로그램을 이용해 background noise를 제거하였으며, 외부 광원의 영향을 줄이기 위해 형광등을 끄고 진행하였다. 실험 장비의 구조는 Figure 4와 같다.

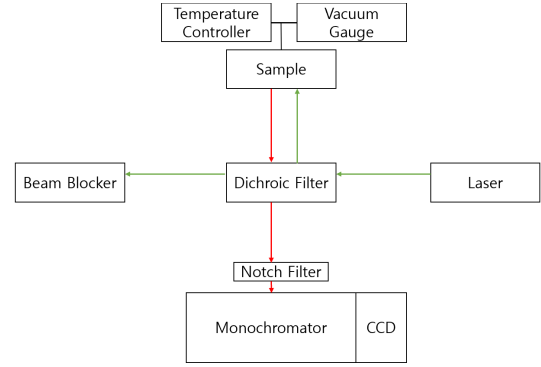


Figure 4: 실험 장비를 나타낸 그림

II.A. 로다민 590

우선 상온에서 로다민 590의 photoluminescence 스펙트럼을 관찰하였다. 프로그램의 중심파장을 567 nm로 설정한 뒤 레이저가 잘 들어가도록 준비된 로다민 590 시료를 위치시켰다. 이후 레이저를 켜 일정 시간 동안 파장에 따른 photon counts 데이터를 측정하였다.

II.B. 루비

루비의 경우 헬륨 컴프레서와 연결된 곳에 위치한 때료를 사용하여 온도에 따른 변화에 중점을 두어 실험하였다. 이때 프로그램의 중심 파장은 690 nm로 맞추었다. 우선 진공 펌프를 켜 압력이 1.0 mTorr가 될 때까지 기다린 후 헬륨 컴프레서를 켜 온도가 10 K 이하로 내려가도록 하였다. 온도가 충분히 낮아지면 온도조절기의 히터를 켜 온도가 10 K 전후에서 안정되도록 하였다. 안정된 온도에서 photoluminescence 스펙트럼을 측정한 후 측정 데이터와 함께 온도를 기록하였다. 이후 온도를 10 K씩 높여가며 290

K까지 측정을 반복했다. 설정 온도가 200 K를 넘어갈 때에는 컴프레서를 끄고 실험하였다.

III. Result & Discussion

III.A. 로다민 590

로다민 590의 photoluminescence 스펙트럼은 Figure 5과 같이 나타났다. 이때 Gaussian fitting을 진행했으며, 이를 통해 구한 피크 위치는 2.1751 ± 0.0002 eV, FWHM은 0.668 ± 0.002 eV였다. 이 값은 [3]에서 계산된 2.44 eV 보다 다소 작다. 또한 실험 결과 2.142 eV 부근에서 급격한 변화를 보임을 관찰할 수 있었다. 2.142 eV의 빛은 노란색을 띄며, 이는 로다민 590이 반사하는 색과 유사하다. 따라서 2.142 eV 부근의 변화는 로다민 590에서 반사된 빛으로 인한 것으로 보이며, 이것이 Andor Solis 프로그램의 노이즈 제거에 영향을 미쳐 마치 불연속적인 것과 같은 변화가 나타난 것으로 추측된다. 이러한 요인은 피크의 위치가 왼쪽으로 측정되는 것에도 영향을 줄 수 있다.

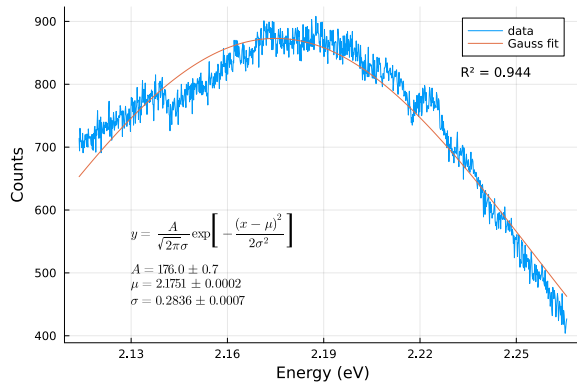


Figure 5: 로다민 590의 photoluminescence 스펙트럼

III.B. 루비

루비의 경우 모든 온도에서 두 개의 큰 피크를 관찰할 수 있었으며, 온도가 높아짐에 따라 두 번째 피크가 점점 커지며 왼쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 예시로 온도가 10.0 ± 0.3 K, 100.33 ± 0.01 K, 200.67 ± 0.01 K일 때의 그래프는 각각 Figure 6, Figure 7, Figure 8와 같이 나타났다. 이때 데이터 smoothing은 Savitzky-Golay filter [7]로 진행하였으며, SavitzkyGolay.jl [8]를 사용하였다. Smoothing 이후 피크를 찾기 위해 가장 뚜렷한 2개의 local minimum을 탐색했으며, 각 피크 값에 대해 counts 값이 피크의 절반이 되는 지점을

찾아 FWHM을 계산하였다. 피크의 세기는 계산한 FWHM과 피크의 높이를 곱해 구하였다.

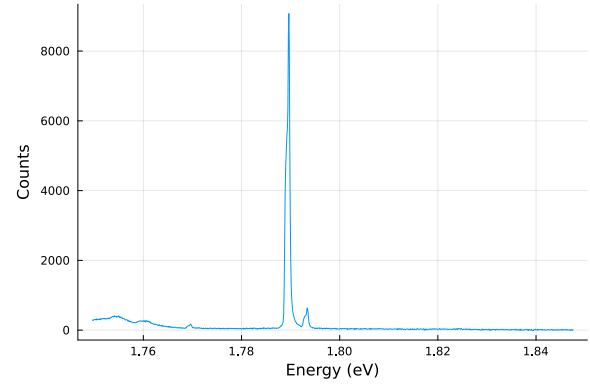


Figure 6: 10.0 ± 0.3 K에서 루비의 photoluminescence 스펙트럼

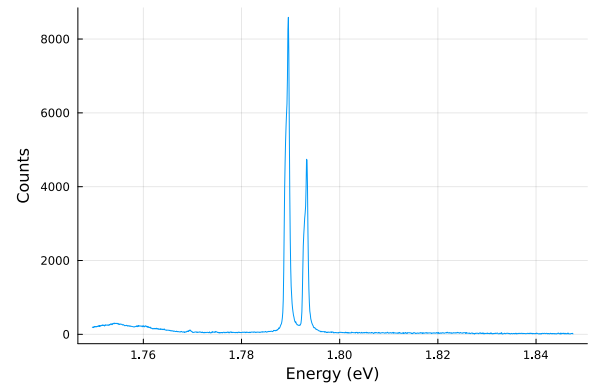


Figure 7: 100.33 ± 0.01 K에서 루비의 photoluminescence 스펙트럼

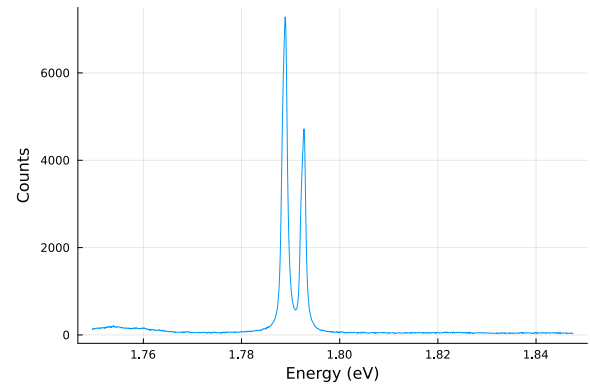


Figure 8: 200.67 ± 0.01 K에서 루비의 photoluminescence 스펙트럼

Smoothing한 데이터를 이용해 온도에 따른 FWHM을 측정한 결과 첫 번째 피크의 경우 Figure 9, 두 번째 피크의 경우 Figure 10와 같이 나타났다. 온도가 올라감에 따라 FWHM 또한 증가하며, 기울기 또한 더욱 가팔라지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 형태는 Equation 2와 유사하다. 다만 Equation 2와 직접적인 비교를

위해서는 curve fitting 등의 추가적인 분석이 필요할 것이다.

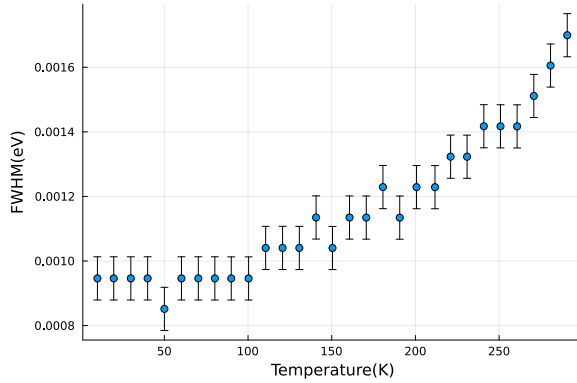


Figure 9: 루비의 첫 번째 피크의 온도에 따른 FWHM

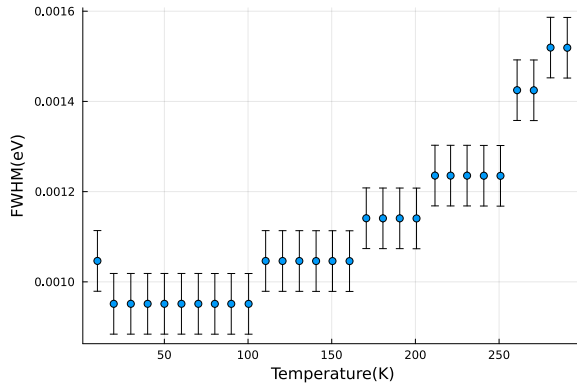


Figure 10: 루비의 두 번째 피크의 온도에 따른 FWHM

두 피크의 온도에 따른 높이 변화는 Figure 11과 같이 나타났다. 첫 번째 피크의 경우 선형적으로 감소하는 경향을 보였으며, 선형 회귀를 진행한 결과 데이터와 잘 맞음을 관찰할 수 있었다. 반면 두 번째 피크의 경우 이차 함수와 유사한 모양을 보이나, 극대 부분이 편평함을 알 수 있다. 이를 통해 두 피크의 높이는 서로 다른 온도 의존성을 보이며, 첫 번째 피크의 경우 선형적으로 감소하는 경향을 보인다고 추측했다.

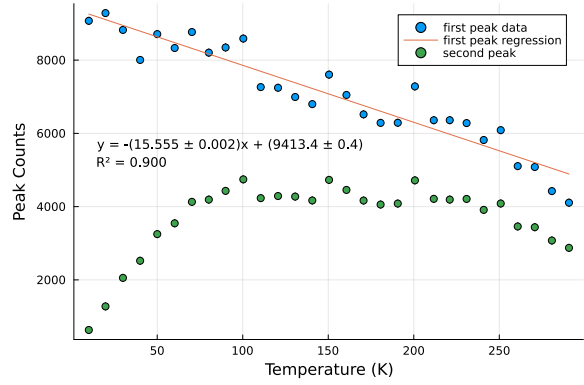


Figure 11: 온도에 따른 두 피크의 높이 변화. 선형성을 보이는 첫 번째 피크에 대해 선형회귀하였다.

두 피크의 온도에 따른 위치 변화는 Figure 12, Figure 13과 같이 나타났다. 이때 70 ~ 80 K을 기준으로 온도가 낮을 때는 위치가 거의 일정하게 유지되고, 온도가 높아지면 피크 위치의 에너지가 감소함을 알 수 있다. 이는 [5]에서 언급된 기준인 77 K과 잘 맞는다.

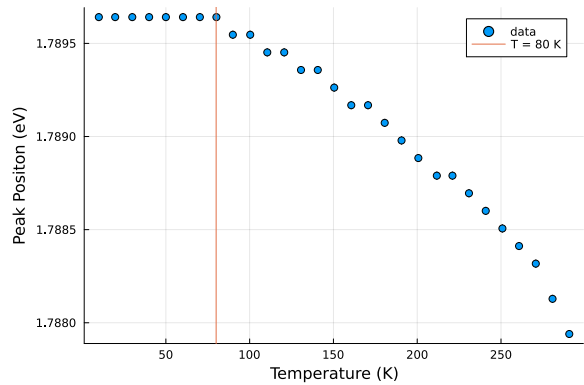


Figure 12: 온도에 따른 첫 번째 피크의 위치 변화. T = 80 K인 지점을 표시하였다.

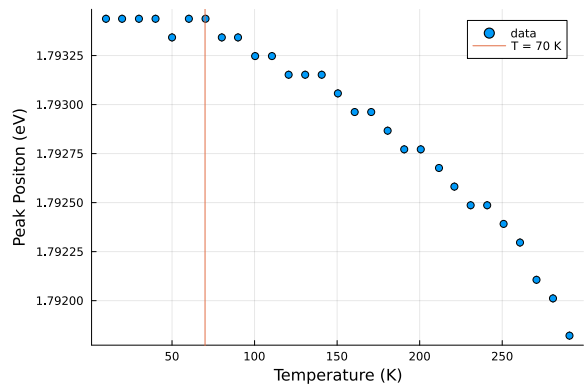


Figure 13: 온도에 따른 두 번째 피크의 위치 변화. T = 70 K인 지점을 표시하였다.

온도에 따른 두 피크의 세기 변화는 Figure 14와 같이 나타났다. 이때 첫 번째 피크는 두 번째 피크에 비해 세기 변화가 크지 않았으며, 두

번째 피크는 명확한 경향성을 가진 세기 변화를 나타내었다. 이를 통해 두 피크의 세기 비율의 변화에는 두 번째 피크가 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

두 피크의 세기 비율의 변화는 Figure 15와 같이 나타났다. 피크의 세기 비율은 온도가 증가할수록 증가했으며, 기울기는 점점 완만해짐을 알 수 있다. 온도의 역수와 세기 비율의 로그 값은 Figure 16와 같이 나타났으며, 선형성을 띄었다. 이를 통해 피크의 세기 비율은 $Ae^{-\frac{B}{T}}$ 와 유사하게 나타난다고 추측할 수 있다.

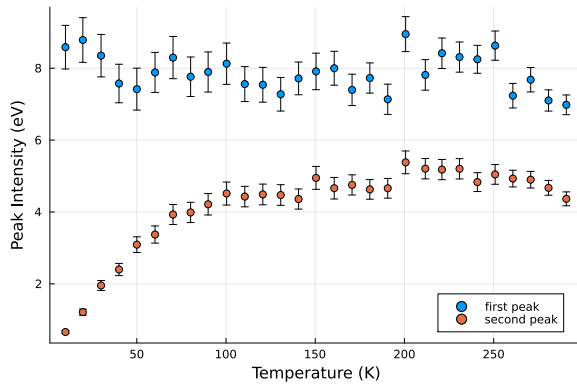


Figure 14: 온도에 따른 두 피크의 세기 변화

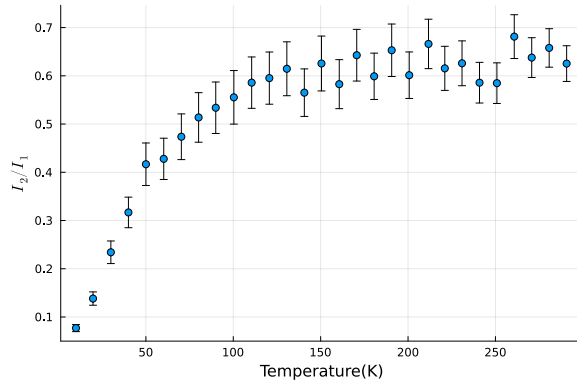


Figure 15: 루비의 두 피크의 온도에 따른 세기 비율 변화

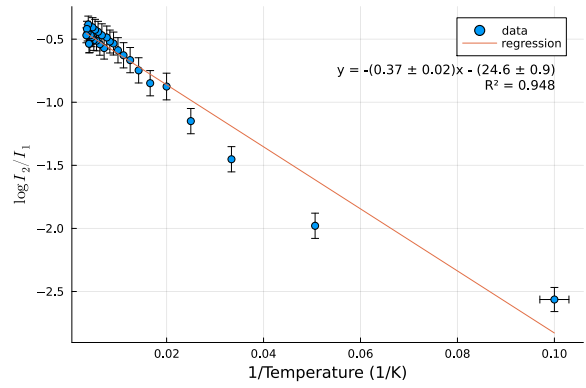


Figure 16: 온도의 역수와 세기 비율의 로그 값의 그래프. 선형 회귀를 진행하였다.

이때 온도가 낮은 경우 높은 경우에 비해 피크가 대칭적이지 않은 경향을 보이는 것 또한 관찰할 수 있었다. 온도가 10.0 ± 0.3 K인 경우 피크 주변의 형태는 Figure 17과 같이 나타났다. 조사를 통해 이는 루비 결정의 bulk에서 생성된 전기장으로 인한 pseudo-Stark effect로 인한 피크의 splitting으로 인한 것이라 분석하였다 [9].

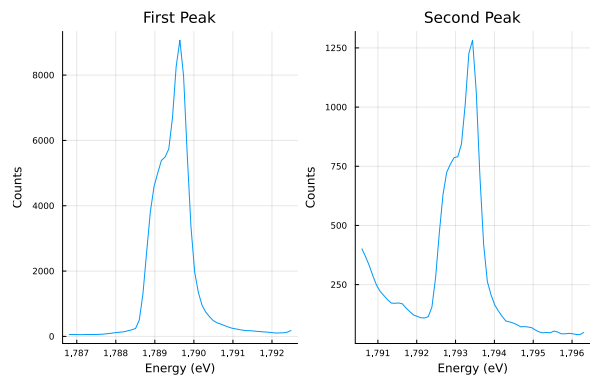


Figure 17: 온도가 10.0 ± 0.3 K인 경우 두 피크 주변의 형태

루비에서 피크 분석은 이산적인 데이터를 이용하였으며, 추가적으로 피크의 모양을 Voigt profile에 fitting하거나 적절한 interpolation을 수행해 연속적인 분석이 가능하다면 더욱 정밀한 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

IV. Conclusion

본 실험에서는 로다민 590과 루비를 이용하여 photoluminescence 현상을 관찰하였으며, 방출 스펙트럼을 분석하였다. 로다민 590의 경우 두꺼운 피크를 나타내었고, Gaussian fit을 통해 피크의 위치와 FWHM을 계산할 수 있었다. 루비의 경우 2 개의 큰 피크가 관찰되었으며, 피크의 성질이 온도에 따라 달라졌다.

온도가 상승할수록 나타난 피크의 성질 변화는 다음과 같다. FWHM의 경우 두 피크에서 모두 증가하였으며, 기울기도 가팔라졌다. 피크의 높이는 첫 번째 피크에서는 선형적으로 감소하였고, 두 번째 피크에서는 증가한 뒤 다시 감소하였다. 두 피크의 위치는 온도가 70 ~ 80 K 이하일때는 일정했으며, 이후로는 감소하였고, 위로 볼록한 경향을 보였다. 첫 번째 피크의 세기는 온도와 무관하게 거의 일정했으며, 두 번째 피크의 세기는 온도가 증가할수록 증가하였고, 기울기는 완만해졌다. 이와 관련되어 두 피크의 세기 비율 또한 위로 볼록한 형태로 증가하였으며, 회귀를 통해 세기 비율과 온도의 관계가 $Ae^{\frac{B}{T}}$ 와 유사함을 알아내었다. 피크의 모양은 온도가 낮을 때 비대칭적인 경향을 보였다. 본 실험에서의 분석은 이산적인 데이터를 사용한 것으로, 다양한 signal processing을 시도해보며 비교하면 더욱 정확한 분석이 가능해질 것이다.

V. Reference

- [1] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 13806, Rhodamine 6G, (2024)
- [2] Wikipedia contributors, Kasha's Rule – Wikipedia, The Free Encyclopedia, (2023)
- [3] L. Jensen and G. C. Schatz, Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated Using Time-Dependent Density Functional Theory, The Journal of Physical Chemistry a **110**, 5973 (2006)
- [4] Wikipedia contributors, Ruby – Wikipedia, The Free Encyclopedia, (2024)
- [5] D. E. McCumber and M. D. Sturge, Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby, Journal of Applied Physics **34**, 1682 (1963)
- [6] H. H. Kusuma, B. Astuti, and Z. Ibrahim, Absorption and Emission Properties of Ruby (Cr: Al₂O₃) Single

Crystal, Journal of Physics: Conference Series **1170**, 12054 (2019)

- [7] Wikipedia contributors, Savitzky-Golay Filter – Wikipedia, The Free Encyclopedia, (2024)
- [8] L. Acquaroli, Lnacquaroli/Savitzky-Golay.jl, (2024)
- [9] P. F. Liao, A. M. Glass, and L. M. Humphrey, Optically Generated Pseudo-Stark Effect in Ruby, Physical Review B **22**, 2276 (1980)