

중급물리실험 2- PhotoLuminescence

배운진 (Department of Physics and Astronomy, 2022-11837)

본 실험에서는 Ruby와 Rhodamine 590의 PL spectrum을 측정한다. Ruby의 PL spectrum은 40K에서 100K까지의 데이터만을 신뢰할 수 있으며, 이를 토대로 peak position과 FWHM을 측정한다. Rhodamine 590의 PL spectrum은 Monomer와 Dimer의 두 gaussian function으로 fitting하여, Monomer와 Dimer의 비율을 구한다. 이를 통해 Rhodamine 590의 농도를 추정할 수 있다. 또한 Ruby의 Stokes Sideband와 N2 Line을 측정하여, 이를 통해 lattice vibration에 의한 energy dissipation으로 해석한다. 또한 실험에서 나타나는 background noise와 reference signal을 분석하여, 형광등에 의한 효과를 확인한다.

Keywords: Ruby, Rhodamine 590, PL spectrum, Stokes Sideband, N2 Line, background noise, reference signal

I. Introduction

물질이 에너지를 받으면, VB(Valance Band)의 전자가 에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 올라가게 되고, 반대로 들뜬 상태의 전자가 낮은 상태로 내려올 때는 에너지를 방출한다. Luminescence을 파악하면, 에너지 준위와 구성 물질과 같은, 그 물체에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 본 실험에서는 Ruby와 Rhodamine 590에 대하여 Luminescence의 한 종류인 PhotoLuminescence(PL)의 스펙트럼을 관찰하고, 이를 분석하여 각 물질의 구성에 대한 정보를 얻고자 한다.

A. Theory

1. photoluminescence

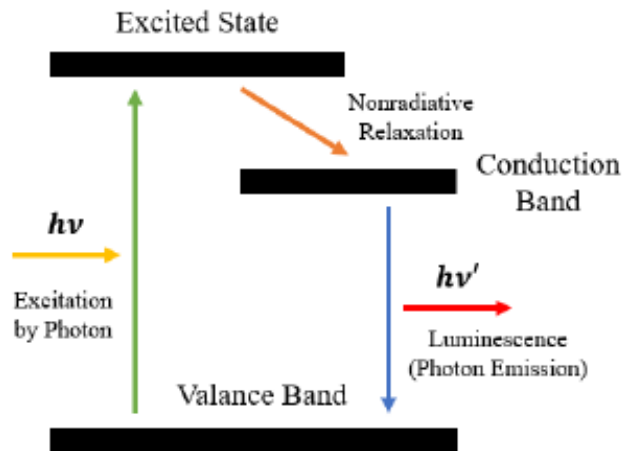


Fig. 1 Energy band diagram of PL.

앞서 언급하였듯, Luminescence는 물질이 에너지를 받아들이고, 이를 다시 빛으로 방출하는 현상을 말한다. 이때 3 band의 상황을 고려하면 Fig. 1 와 같이 나타낼 수 있다. 들뜬 전자가 준안정 준위로 전이하였을 때, 준안정 상태에서 바닥상태로 전이가 선택규칙에 위배되는 상황의 경우, 바닥상태로

떨어지는데 걸리는 시간이 매우 길고, 오래 빛을 방출하는 phosphorescence가 나타난다. 반면, 선택 규칙이 위배되지 않는 상황의 경우에는, 빛이 입사되었을 때 바로 광자가 바닥상태로 가는 PhotoLuminescence가 나타난다. 본 실험에서 사용되는 Ruby와 Rhodamine 590는 후자의 경우에 해당한다.

2. Rhodamine 590

Rhodamine 590는 $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ 의 화합물이다. Rhodamine 590의 오비탈은 molecular orbital로 설명할 수 있는데, Kasha's Rule을 이용하면, 대부분의 전자의 전이는 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)와 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 사이에서 일어난다는 것을 알 수 있다. 그리고 이것에 해당하는 파장은 대략 530 nm 이다.

3. Ruby Crystal

Ruby는 Al_2O_3 의 결정으로, Fig. 2 과 같이 전체적으로 trigonal crystal system을 가진다.

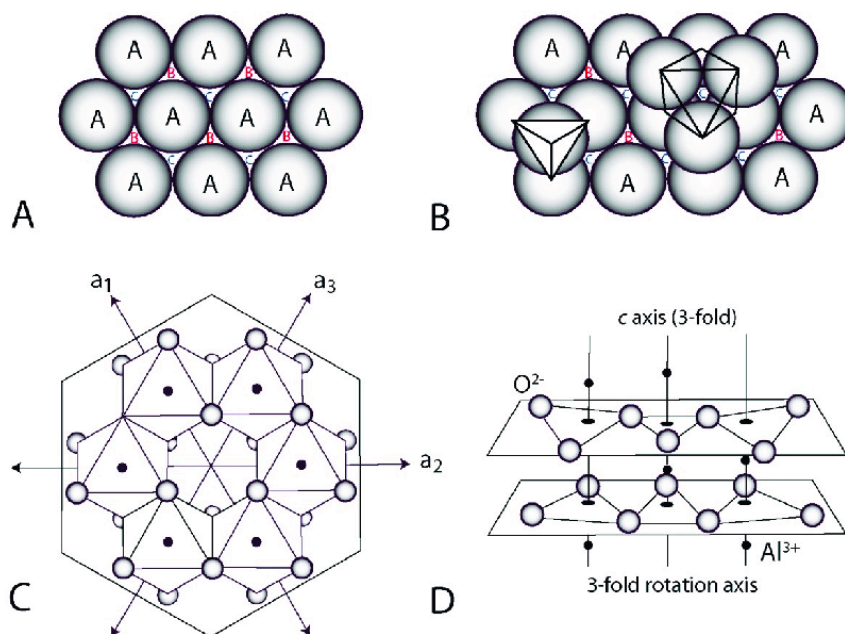


Fig. 2 Structure of Ruby Crystal. Adopted from [1]. Oxygen atoms are placed in “A” or “B” sites for each layer, and Aluminum atoms are placed in “C” sites.

이 중 Al^{3+} 이온 중 일부(약 1%)가 Cr^{3+} 이온으로 대체된 구조를 가지고 있다. 가시광선 영역이 2 ~ 3 eV인데 반해, Al^{3+} 에 해당하는 band gap은 6.4 eV이기 때문에, 루비의 붉은빛은 Cr^{3+} 의 전이에 의해 발생한다.

CFT(Crystal Field Theory)를 이용하여 Cr^{3+} 의 전자 에너지 준위를 분석하면, T_1, T_2, A_1, A_2, E 로 종류가 분류가 된다. 스핀 양자수를 고려하면, 루비의 에너지 준위 도표를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

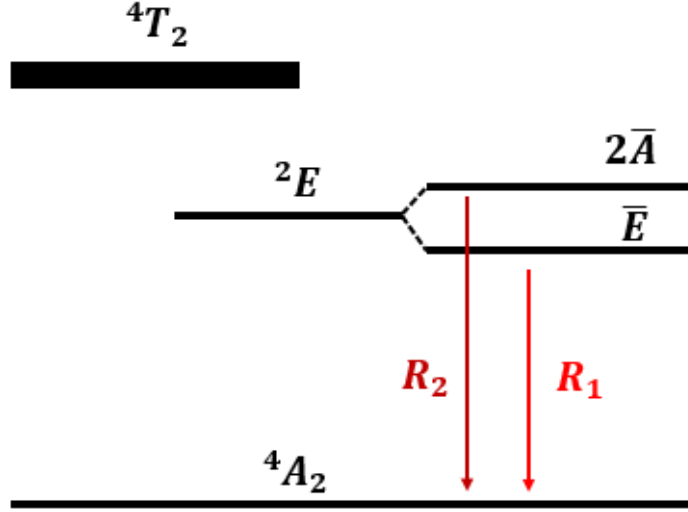


Fig. 3 Energy Level Diagram of Ruby Crystal.

4. Spectral Profile

방출광은 양자역학적 효과, thermal fluctuation 등에 의하여 선폭에 broadening이 생긴다. 이때 일반적으로, uncertainty principle에 따라 각 에너지 준위로 전이하는데 걸리는 시간에 대해 natural broadening은 반비례한다. 한편 thermal fluctuation에 의한 broadening은 여러 파장대의 방출광을 고려하기 위해 gaussian function들의 합으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$y(\nu) = \sum_n A_n \exp\left(-\frac{\nu_n - \mu_n}{2\sigma_n^2}\right) \quad (1)$$

이때 μ_n 은 각 peak의 위치, A_n 은 각 peak의 세기, σ_n 은 각 peak의 너비(표준편차)를 나타낸다. 격자 진동의 경우, 선폭은 강제 진동의 해를 따르며, 다음과 같이 Lorentzian function으로 표현할 수 있다.

$$y(\nu) = \sum_n B_n \frac{1}{(\nu_n - \mu_n)^2 + \left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2} \quad (2)$$

루비의 경우, 두 영향을 모두 무시할 수 없으며, 따라서 gaussian function과 Lorentzian function의 convolution으로 표현하는 Voigt function으로 표현해야 한다. 이는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$y(\nu) = \sum_n y_{\text{voigt}}(\nu_n, \mu_n, \Gamma_{\text{voigt}, n}) \quad (3)$$

Voigt Profile에서 FWHM은 $\Gamma_{\text{Gauss}} = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)}$, $\Gamma_{\text{Lor}} = 2\gamma$ 에 대해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Gamma_{\text{Voigt}} \simeq 0.5346\Gamma_{\text{Lor}} + \sqrt{0.2166\Gamma_{\text{Lor}}^2 + \Gamma_{\text{Gauss}}^2} \quad (4)$$

5. Spectrum Intensity and Temperature dependency of Ruby

루비의 스펙트럼 세기는 온도에 따라 변화하는데, 이는 Debye model에 따라 다음과 같이 에너지 준위 ε_n 과 FWHM Γ_n 을 계산할 수 있다. [2]

$$\varepsilon_n(T) = \varepsilon_n(0) + \alpha_n \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5)$$

$$\Gamma_n(T) = \Gamma_n(0) + \bar{\alpha}_n \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6)$$

만약 T_D/T 가 충분히 크다면 이를 infinity로 근사하여 각 두번째 항을 T^4 , T^7 에 비례하는 것으로 근사할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 T_D/T 가 최대 약 ~ 10 scale로 충분히 크지 않기 때문에, 근사하지 않고 본 식을 다 고려하여 fitting을 진행해야 한다.

Thermodynamic equilibrium에서, 2A, E 상태의 전자의 비율(각각 I_2 , I_1)은 Boltzmann distribution에 따라 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{I_2}{I_1} = A \exp\left(-\frac{E_{12}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

각 전자의 점유 비율은 PL spectrum에서 면적비로 나타나는데, 각 분포가 gaussian distribution인 것을 고려하면, 밀면적은 각 peak의 세기와 너비에 비례하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 면적비이자, 전자의 비율은 다음과 같이도 표현할 수 있다.

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\text{FWHM}_2 \times A_2}{\text{FWHM}_1 \times A_1} \quad (8)$$

II. Methods

A. Experimental Setup

본 실험에서 사용한 기기와 기기의 정보는 다음 표와 같다.

Table 1 Equipments & spec.

Equipment	Model	Spec.
Laser	SLD-532-070T	532 nm
Notch filter	unknown	Block 532 nm
Dichroic filter	unknown	Equipped 45°, block 532 nm trans. light
Monochromator	DM50i, Optron	1200 groove/mm
CCD	DV-401A-FI, ANDOR	1024x128, 26 μm^2 pixel, I_dark = 0.5 e-/pixel/s
Cryostat	KDE series, Cyropide	Aligned, 4K
Vacuum gauge	Superbee	measuring range: 1e-4 ~ 1e-3 Torr
Helium compressor	KDC2000F, Cyropide	[3]
Temperature controller	331 temperature controller, Lakeshore	Heater: low/med/high setting
Software	Andor Solis	Depend on software setup

실험의 alignment는 다음과 같이 이미 세팅이 되어있는 상태로 시작하였다.

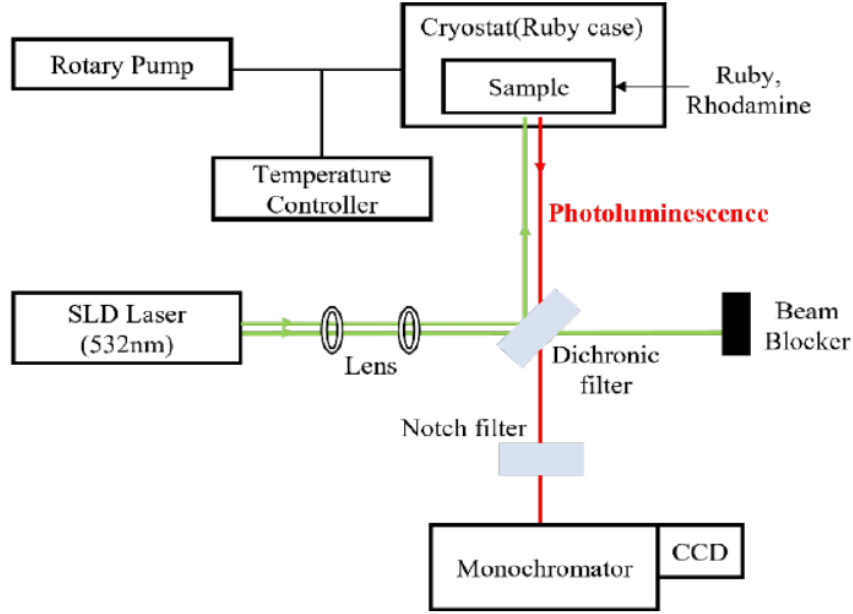


Fig. 4 Alignment of the experimental setup. Adopted from M.S.Kim, 2023.

먼저 단색기의 본체 뒤의 스위치를 올려 전원을 켜고, 컴퓨터의 Andor Solis를 실행한다. Andor Solis에서 Center wavelength는 Rhodamine 590, Ruby에 따라 각각 567 nm, 690 nm를 사용하였다. Exposure time은 0.1, Number of Accumulations은 CCD에 무리가 가지 않으면서 정확도를 높이기 위해, 15회로 설정하였다.

이후 스펙트럼을 측정할 때에는, 안정화가 되었을 때 레이저를 끄고 background 스펙트럼을 측정한 후, 레이저를 켜고 스펙트럼을 측정하여 background를 빼주는 방법으로 reference signal 스펙트럼을 얻었다. 이 방법을 이용하면 형광등의 직접적인 스펙트럼 및 형광등에 의한 photoluminescence 스펙트럼, 그리고 기타 광원에 의한 효과를 제외하고 레이저만에 의한 스펙트럼을 얻을 수 있다.

B. Experiment with Ruby

루비는 극저온인 10K에서부터, 300K까지의 온도까지, 5K의 간격으로 측정하였다.

먼저 극저온으로 설정하기 전, 저온에서는 질소와 산소 등의 기체가 액화될 수 있으며, 이들에 의해 열이 전달되거나 하는 등의 실험에 영향에 미칠 수 있기 때문에, 진공에 가깝게 만들어줘야 한다. 따라서 로터리 진공펌프를 켜서 10 mTorr 이하까지 진공을 빼줘야 한다.

그 전, 만약의 장비 문제를 확인하기 위해 펌프의 밸브를 열었을 때 압력을 확인할 수 있는데, 만약 gas가 샌다면 이 과정에서 압력이 바뀔 것이다. 바뀌지 않는 것을 통해 gas가 새지 않음을 확인하고, 다음 단계로 넘어가야 한다. 물론 이 전에 이미 다른 실험 조에 의해 압력이 낮춰져 있었는데, 현재 확인했을 때 압력이 높은 것을 보고 gas가 새는 것으로 생각할 수 있지만, 온도가 올라가면서 gas가 녹아나왔기 때문에 이는 무시할 수 있고 다음 단계로 넘어가면 된다.

이후 본 실험에서는 챔버 내부의 압력을 2 ~ 6 mTorr로 설정하였으며, 본 과정에서의 압력은 열 손실을 측정하면서 압력을 측정하는 vacuum gauge를 통해 측정하였다. 10 mTorr 이하가 되었다면, 온도를 낮추기 위해, 헬륨 컴프레서를 켜고, 온도를 10K까지 내린다.

이 과정에서, 기체가 고체 및 액체로부터 떨어져 나오는 outgassing 현상이 발생할 수 있으므로 압력을 유의깊게 봐야한다. 특히 200K 이하에서는 outgassing으로 인해 펌프의 오일이 역류할 수 있으므로, 반드시 헬륨 컴프레서를 200K 가 되었을 때 angle valve를 잠가주어야 한다. 이때 너무 강하게

잠그지 않도록 유의한다. 이와 역순으로, 온도를 다시 올리면서 측정을 해줄때, 히터 온도가 200K보다 높을 때는 컴프레서를 끈다.

최저 온도에 도달한 이후에는 온도를 5K 간격으로 올리면서 스펙트럼을 측정하였다. 온도 조절 장치는 PID 제어를 사용하는데, 온도를 조절할 때 히터를 Low 혹은 Medium으로 사용하였을 때 목표 온도에 도달하지 못하는 경우가 있어, High 모드로 사용하였다. 또한 안정화를 위하여, 온도를 설정한 후 10분 이상의 안정화 시간을 가졌다.

C. Experiment with Rhodamine 590

로다민 590은 에틸렌 글리콜에 용해된 용액을 사용하였다. 이때 로다민 590은 인체에 유해하므로 마개를 열지 않아야 한다.

로다민 590은 루비와는 다르게 상온, 상압 조건에서만 한번 실험하였다.

D. Background Noise Analysis

앞서 Experimental Setup에서 언급하였듯 background noise는 Andor Solis의 background와 reference 기능을 활용하여 제거하였다. 또한 앞에서 background noise가 형광등에 의한 효과를 언급하였는데, 이것이 얼마나 dominant한지를 알아보기 위하여, 추가적으로 실험을 진행하였다.

먼저 레이저와 형광등 모두를 끈 상태에서, 스펙트럼을 측정한다. 이후 형광등을 켜고서, 루비쪽 입구를 막고 스펙트럼을 측정한 후(noise), 레이저 또한 켜 후에 작업을 반복한다(ref). 이렇게 측정한 마지막 두 데이터에 가장 처음 데이터를 빼서 형광등 만의 영향을 확인한다. 두번째 실험 (noise)에서 루비쪽의 입구를 막는 이유는 형광등에 의하여 루비에서 생긴 photoluminescence의 영향을 제거하기 위함이다.

이 둘을 비교하면서, 형광등에 의한 효과를 알아본다.

III. Results

A. Ruby Experiment

1. PL spectrum and fitted line

Ruby 의 PL spectrum은 다음과 같이 나타났다. Fig. 5 는 100K에서의 PL spectrum을 나타낸 것이다.

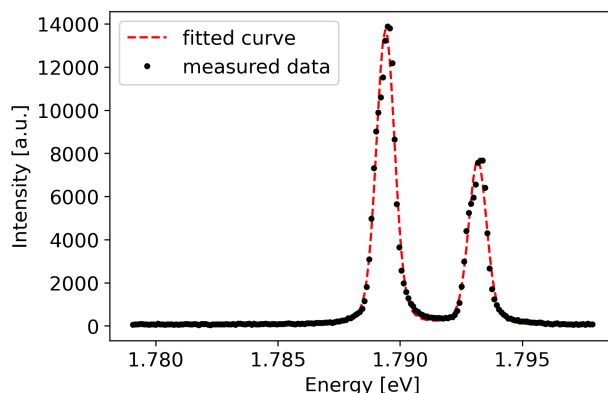


Fig. 5 Ruby PL spectrum and fitted line at 100K.

Fig. 3 의 Jablonski diagram에서 볼 수 있듯, Ruby의 PL spectrum에는 크게 2개의 peak가 나타났다. 이를 모든 온도에 대해 반복하면서, 각 peak의 위치, 세기, 너비를 측정하였다.

2. Error of experiment

다음은 피팅값을 토대로 FWHM을 온도에 따라 plot한 결과이다.

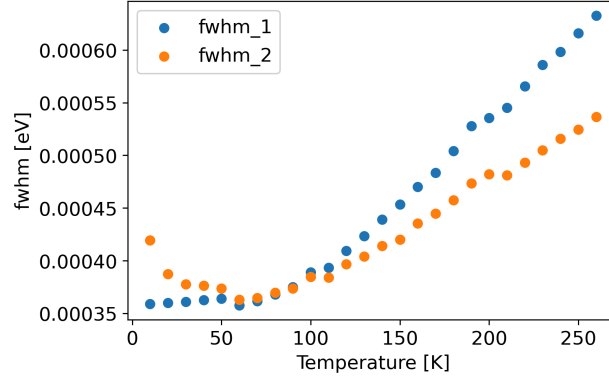


Fig. 6 FWHM of Ruby PL spectrum for several temperatures.

Eq. (6) 에 따르면, FWHM은 온도가 증가함에 따라 같이 증가해야 하며, 약 T^4 에 비례해야 한다. 그러나 약 40 K 미만의 온도에서, 온도가 감소할수록 오히려 FWHM이 올라가는 모습을 보인다. 또한 인위적으로 피팅을 시행하더라도, R^2 이 0.2 이하로 나오며, 신뢰하기 어려운 피팅 결과가 나타났다.

이것은 실험 과정에서의 문제라고 판단하여, 다른 데이터는 어떻게 측정되었는지를 확인하기 위해, 이 다음으로는 intensity ratio를 계산한 후 피팅하여 Fig. 7 에 나타내었다. Intensity ratio는 Eq. (7) 에서 볼 수 있듯, 오직 두 에너지 준위의 차 E_{12} 와 온도 T 에만 의존하는 간단한 exponential 꼴로 나오기 때문에, 이를 통해 어느 구간이 본 실험에서 가장 신뢰할 수 있는 구간인지를 판별하기 적절한 지표라고 판단하였다.

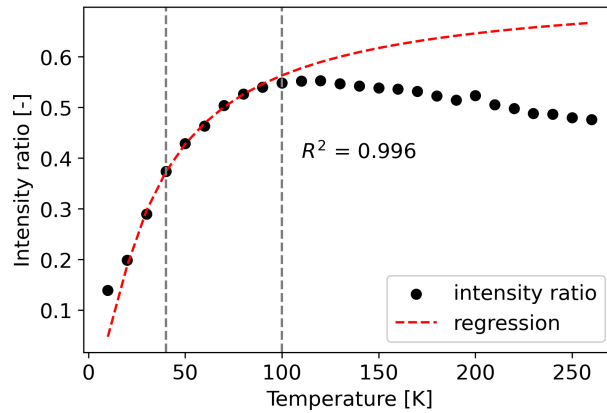


Fig. 7 Intensity of Ruby PL spectrum for several temperatures.

그러나 intensity ratio 또한 100K 이상에서는 피팅이 잘 되지 않는 것을 볼 수 있다. Eq. (7) 에 따르면, 온도가 올라갈수록 intensity ratio 또한 증가해야하나, 100K 이상에서는 오히려 감소하는 개형을 나타내고 있다.

두 결과를 종합하여, 우리는 온도가 40K에서 100K 구간의 데이터만을 취하여, 이것만이 온도 및 실험 세팅이 잘 된 구간이며, 데이터를 신뢰할 수 있는 구간이라고 가정하였고, 이를 토대로 분석하였다. 이 구간은 Fig. 7 에서 회색 선으로 표시하였다. 본 섹션에서 언급한 오류의 원인은 discussion에서 분석할 것이다.

3. peak position

peak position을 계산하고, 이 중 40K에서 100K까지의 데이터를 피팅한 후, fitting된 parameter를 토대로 plot한 결과는 다음과 같이 나타났다. Fitting시 T_D 는 일반적으로 알려진 Ruby의 Debye 온도인 760 K로 고정하였다.

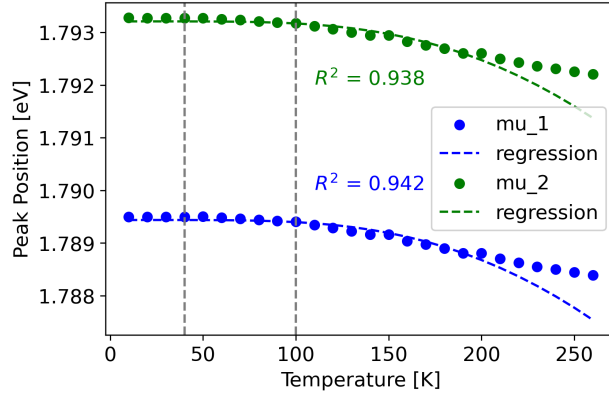


Fig. 8 Peak position of Ruby PL spectrum for several temperatures.

Fitting된 결과는 다음과 같다.

물리량	n=1	n=2
T_D [K]	760.0 (fixed)	760.0 (fixed)
α_n [eV]	-0.0829 ± 0.0058	-0.0801 ± 0.0056
$\varepsilon_n(0)$ [eV]	1.789 ± 0.000	1.793 ± 0.000

4. FWHM

FWHM 또한 40K에서 100K 구간을 피팅하여, 계산된 fitting parameter로 전체 구간을 plot하면 다음과 같이 나타난다.

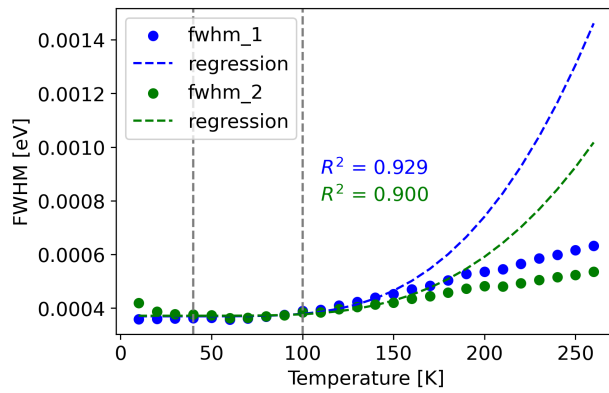


Fig. 9 FWHM and fitted line of Ruby PL spectrum for several temperatures.

앞에서는 40K 이하에서의 anomaly만을 확인하였으나, 본 피팅을 통해 100K 이상에서도 피팅한 결과와 실제 experimental data가 잘 일치하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 구한 fitting parameter들은 다음과 같다. 이때 마찬가지로 T_D 는 760 K로 고정하였다.

물리량	n=1	n=2
T_D [K]	760.0 (fixed)	760.0 (fixed)
$\bar{\alpha}_n$ [eV]	0.109 ± 0.015	0.065 ± 0.008
$\Gamma_n(0)$ [eV]	0.370 ± 0.001	0.371 ± 0.001

[2] 에서 각 $\bar{\alpha}_n$ 은 2.1%의 루비에 대하여 $1440, 640 \text{ nm}^{-1}$ ($0.178, 0.079 \text{ eV}$)로 계산된 바 있다. 이를 보면, 본 실험의 값은 10배의 scale 내에서 일치함을 알 수 있다. 이는 처음에 가정한 40K에서 100K 까지의 데이터만 신뢰하고 사용한 것에 대한 타당함을 보여준다.

5. intensity ratio

40K에서 100K 까지 데이터가 신뢰할 수 있다는 것을 확인하였기 때문에, 앞에서 구한 파라미터들을 이용해서 구한 peak position과 FWHM 값을 이용하여 intensity ratio $\frac{\text{FWHM}_1 \times A_1}{\text{FWHM}_2 \times A_2}$ 를 새롭게 계산할 수 있다. 마찬가지로 이를 40K에서 100K까지를 피팅하여 나타내면 다음과 같다.

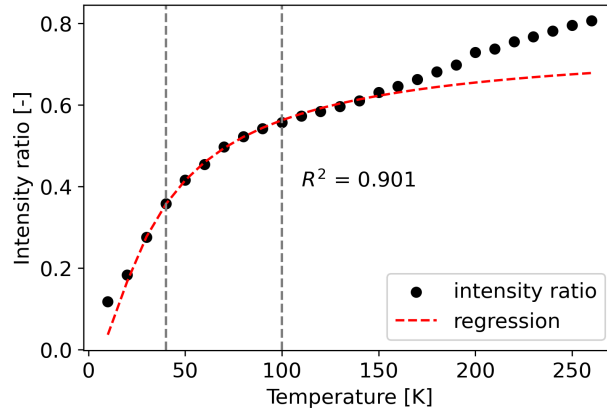


Fig. 10 Intensity and fitted line of ratio of Ruby PL spectrum for several temperatures.

Fig. 7 와 비교하였을 때, 더 이상 온도가 증가함에 따라 ratio가 감소하지 않고, 증가하는 모습을 보이는 것을 확인할 수 있기 때문에 다시한번 더 본 보고서에서 제시한 가정과 방법에 대한 신뢰성을 높인다.

B. Rhodamine 590 Experiment

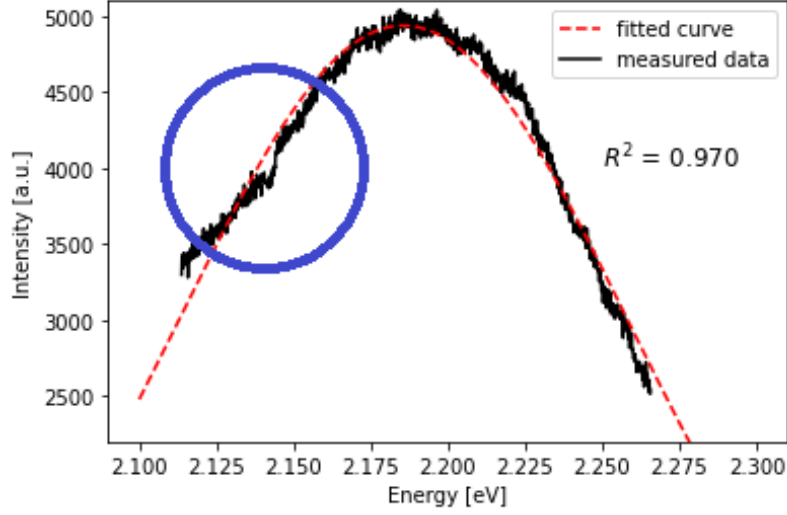


Fig. 11 Rhodamine 590 PL spectrum and fitted line.

로다민 590의 스펙트럼은 Fig. 11 처럼 나타났다. 이때 가로축의 에너지는 각 파장대에 따른 에너지를 나타낸다. 이를 gaussian function $Ae^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ 으로 fitting하면, $R^2 = 0.970$ 으로 다음과 같이 피팅이 된다.

Table 4 Fitted parameters of Rhodamine 590 PL spectrum.

A [a.u.]	μ [eV]	σ [eV]
$4938. \pm 6.$	2.186 ± 0.000	0.073 ± 0.002

그러나 Fig. 11 의 파란색 원 내부에서, 측정된 데이터가 꺾이는 것은 gaussian function의 특징상 따라가지 못하는 것을 확인할 수 있다.

C. Background Noise Analysis

레이저를 끈 상태와, 레이저를 켜 상태에서 스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 12 에 나타내었다.

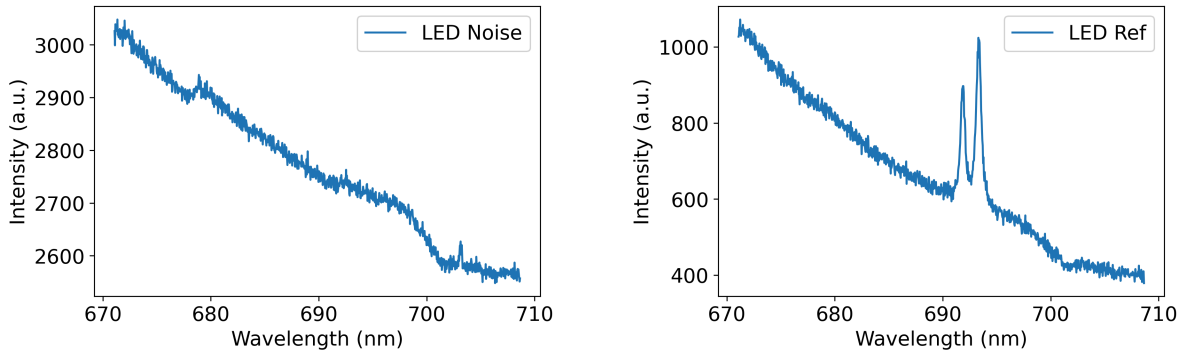


Fig. 12 Background noise analysis. Left: background noise, Right: reference signal.

형광등 이외의 기타 광원에 의한, 혹은 기기 자체의 원인을 무시한다면, Fig. 12 의 왼쪽의 그래프는 형광등 자체의 스펙트럼이라고 생각할 수 있다. 그래프는 전체적으로 파장이 짧아질수록 더 intensity가 커지는 모양을 보여준다. 한편, 형광등의 스펙트럼은 일반적으로 Fig. 13 과 같이 형태를 띈다. 그림에서 볼 수 있듯, 일반적인 형광등의 방출 스펙트럼은 수은 증기 방전에서 발생하는 254 nm, 436

nm, 546 nm, 그리고 611 nm 에서 강한 피크가 나타난다. 우리가 측정한 679~710 nm의 파장대역 611 nm 보다 큰 파장대역 (오른쪽)에 위치하기 때문에, 작은 파장대역(왼쪽)으로 갈 수록 점점 올라가는 형태를 띠는 것으로 예상 가능하다.

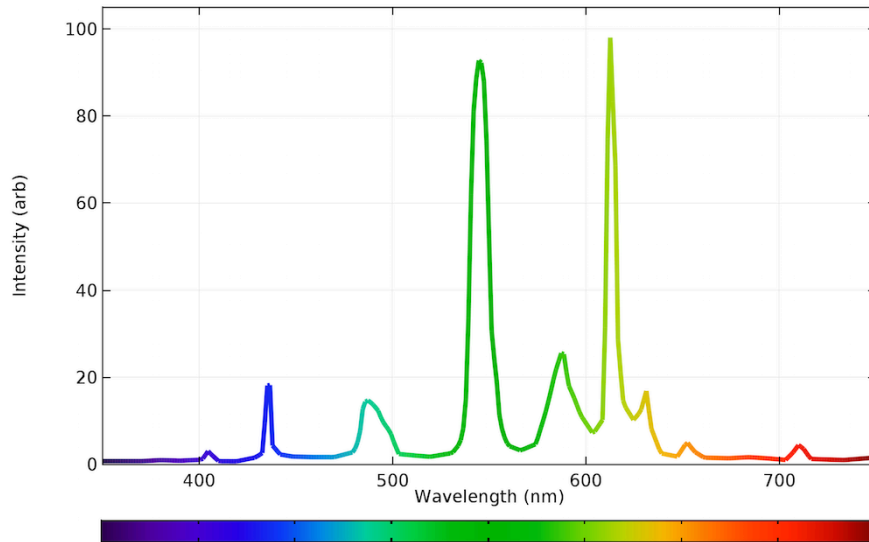


Fig. 13 Typical LED spectrum. Adopted from [4]

Fig. 12 의 오른쪽 그림은 형광등을 켜 상태에서 루비쪽을 가리지 않은 상태에서 측정한 스펙트럼이다. 이 전의 그림과 큰 차이점은, 레이저로 실험할 때와 비슷한 피크가 나타났다는 것이다. 따라서 피크는 형광등에 의한 루비의 photoluminescence에서 나타난 것이라고 생각할 수 있다.

noise를 뺀 reference signal 인데도 왼쪽으로 갈수록 (파장이 작아질수록) 세기가 커지는 이유는, 크게 두가지를 생각할 수 있다. 먼저 레이저가 루비가 있는 챔버로 들어가는 유리 부분에서 형광등이 반사되는 현상과, 루비로 입사한 형광등과 같은 에너지가 똑같이 방출되는 점이다. 이렇게 되면 처음에 입사하는 형광등과 같은 추세를 보이는 빛이 들어오게 되어, 왼쪽으로 갈수록 더 높아지는 형태를 보이게 된다. 둘 중 무엇이 더 dominant한지를 알아보기 위해서는 챔버 앞에 같은 유리 및 렌즈를 두어서 얼마나 기울기가 변하는지를 측정하거나, 챔버는 그대로 두고 루비를 제거해서 실험을 하여 차이를 측정해야 한다.

IV. Discussion

A. Error of Ruby experiment

앞서 Ruby 실험에서 언급한 바와 같이, 실험에서의 error는 처음에 두가지를 확인하였다. FWHM 이 40K 이하에서 온도가 감소함에 따라 증가하는 것과, intensity ratio가 100K 이상에서 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인 것이다. 그리고 이후에 40K에서 100K 까지를 신뢰하는 구간으로 상정하고 fitting을 시행한 결과, 100K 이상에서 FWHM 또한 정해진 구간의 fitting과 잘 일치하지 않는 것을 볼 수 있었다.

이러한 error의 원인은 일차적으로 온도 센서 및 heater 장치의 결함으로 생각 할 수 있다.

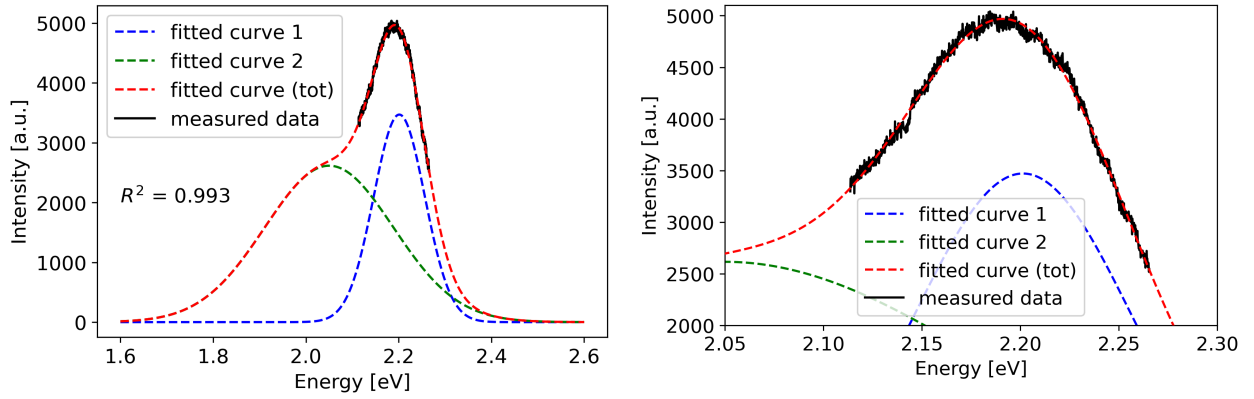
그러나 온도센서만이 원인이었다면, intensity ratio의 경향을 통해 100K 이상에서는 온도가 높게 세팅할수록 오히려 온도가 줄어드는 것으로 생각해야 하나, 이 구간에서 FWHM은 경향성은 계속 증가하는 것이 변하지 않으므로, 모순된다. Intensity ratio을 결정하는 요소는 온도 T 와 에너지 gap E_{12} 이므로, energy gap E_{12} 또한 모종의 이유로 이상적으로 유지되지 않고, 감소했다고 생각할 수 있다.

정리하자면, 온도가 감소한 것은 아니지만 energy gap이 감소하는 것에 비해 온도가 증가하는 비율이 작은 것이, major하게 작용하여 이러한 결과가 나타난 것으로 생각할 수 있다.

B. 로다민 590의 수정된 피팅

Fig. 11 에서 보았듯, 단일 gaussian function은 실험 결과를 정확하게 fitting하지 못한다. 이는 로다민 590은 한 분자로 존재하는 Monomer 상태와, 두 분자가 결합한 Dimer 상태로 존재하기 때문이다. 이때 Dimer는 H-type와 J-type로 분류되지만, 이는 Monomer와 Dimer의 gap의 차이가 2.10 eV 인 것에 반해, 두 type의 energy gap은 0.064 eV의 차이를 보이므로, 거의 구별되지 않으며, 스펙트럼에 영향을 주지 않는다. 따라서 로다민 590의 스펙트럼은 Monomer와 Dimer 두가지의 gaussian spectrum이 합쳐진 것으로 생각할 수 있다. [5]

이러한 모델을 도입하여, 새롭게 피팅을 하면, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.



(a) Rhodamine 590 PL spectrum and fitted line.

(b) Zoomed in version of (a).

Fig. 14 Rhodamine 590 PL spectrum and Modified fitted line.

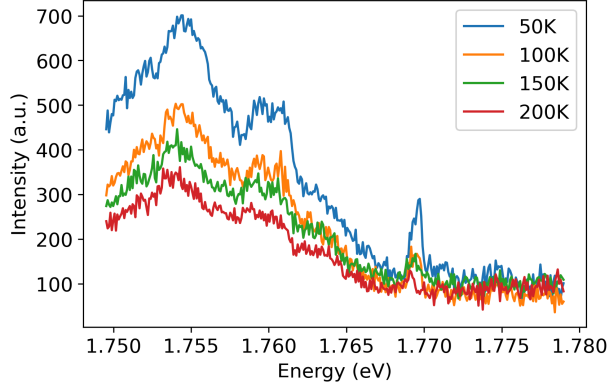
peak #	A_n [a.u.]	E_n [eV]	σ_n [eV]	$\frac{I_2}{I_1}$ [-]
peak 1	$3471. \pm 448$	2.201 ± 0.001	0.055 ± 0.003	1.897 ± 0.452
peak 2	$2626. \pm 285$	2.050 ± 0.075	0.138 ± 0.022	

Fig. 14 (b) 에서 볼 수 있듯, gaussian 두 개를 더한 fitting function을 도입함으로써 앞에서 fitting이 되지 않은 데이터의 꺾인 부분까지 잘 fitting이 되는 것을 볼 수 있다. 본 fitting을 통해, $\frac{I_2}{I_1}$ 값, 즉 Dimer와 Monomer의 비율이 1.897 임을 알 수 있었다. Rhodamine의 농도가 높아질수록, Rhodamine은 Dimer로 많이 존재하는 성질을 갖고 있다. [5] 따라서, 이를 통하여 Rhodamine 590의 농도를 추정할 수 있을 것이다. 본 실험에서는 Rhodamine의 농도를 조작하지 못하기 때문에, 이에 대한 방법만 제시한다.

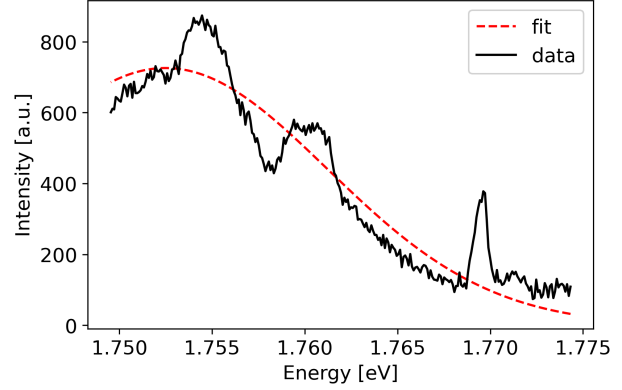
C. Stokes Sideband and N2 Line

1. N2 Line

Ruby의 PL spectrum에서 1.77eV 위치에는 작은 N2 Line이 나타났다. Fig. 15 (a)에서, 50K에 두드러지게 보이는 1.770 eV 부근의 피크가 그것이다. N2 Line은 인접한 Cr^{3+} 이온들 사이의 상호작용으로 생기는 것이기 때문에, 본 N2 Line이 관찰이 된다는 것은 Cr^{3+} 이 충분히 doping 되어있다는 것을 시사한다.



(a) N2 line for several temperatures



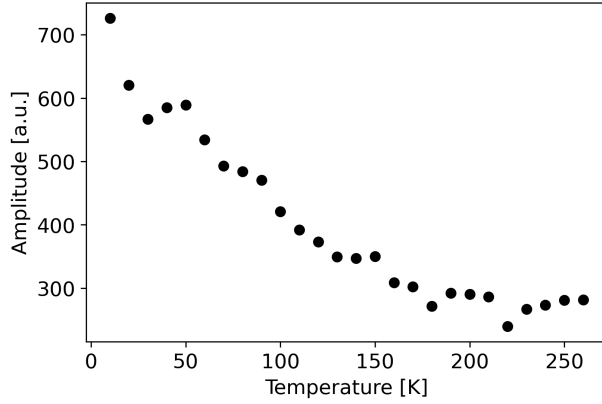
(b) Fitted line of Stokes band at T=10K.

Fig. 15 Stokes Sideband and N2 Line.

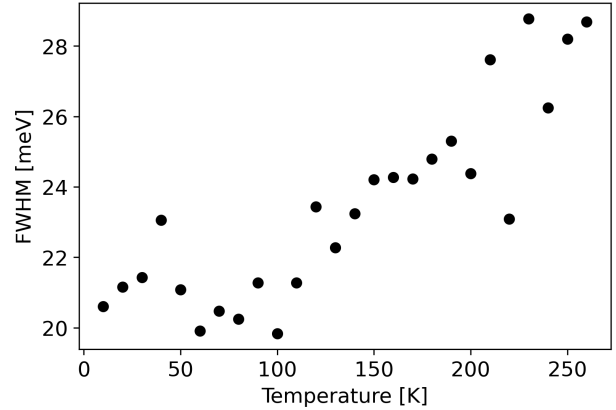
2. Stokes Sideband

Ruby의 1.75 ~ 1.77eV 부근에서는 Stokes Sideband가 나타난다. 이는 다양한 Vibronic modes에 의해 발생하는 것으로, 실제로는 다양한 vibronic peaks의 합이지만, 전체적으로는 연속적인 큰 band로 보이게 된다. [6]

이를 정성적으로 분석하기 위해, 앞에서 Rhodamine 590을 처음 fitting한 방식처럼, Stokes Sideband를 하나의 gaussian function으로 Fig. 15 (b)와 같이 피팅하고서, amplitude와 FWHM을 측정하였다. 다음 figure은 이를 나타낸 것이다.



(a) Amplitude of Stokes Sideband for several temperatures.



(b) FWHM of Stokes Sideband for several temperatures.

먼저 amplitude의 경우, 온도가 증가함에 따라 감소하는 추세를 보인다. 그리고 이는 온도가 올라가면 excited phonon vibronic mode의 수가 증가하므로, radiative relaxation에 비해 thermal relaxation이 dominant해지게 되기 때문이다.

다음으로, FWHM의 경우 온도가 증가함에 따라 증가하는 추세를 보였다. 이는 온도가 증가하면 excited phonon state가 증가하여, lattice vibration에 의해 dissipation되는 energy의 dissipation이 커지므로, FWHM 또한 증가하는 것이라고 해석 가능하다.

V. Conclusion

본 실험에서는 Ruby와 Rhodamine 590의 PL spectrum을 측정하였다. Ruby의 PL spectrum은 40K에서 100K까지의 데이터만을 신뢰할 수 있었으며, 이를 토대로 peak position과 FWHM을 측정하였다. Rhodamine 590의 PL spectrum은 Monomer와 Dimer의 두 gaussian function으로 fitting하여, Monomer와 Dimer의 비율을 구하였다. 이를 통해 Rhodamine 590의 농도를 추정할 수 있을 것이다. 또한 Ruby의 Stokes Sideband와 N2 Line을 측정하여, 이를 통해 lattice vibration에 의한 energy dissipation으로 해석하였다. 또한 실험에서 나타나는 background noise와 reference signal을 분석하여, 형광등에 의한 효과를 확인하였다.

앞서 설명하였듯 Ruby의 PL spectrum의 개형이 이론과 매우 다르게 나왔기 때문에, 온도 히터 등의 장비에 문제가 있을 수 있다. 따라서, 이러한 장비 문제를 해결하고, 다시 실험을 진행하여, 이론과 비교하여 실험 결과를 더욱 신뢰할 수 있도록 해야 한다.

References

- [1] Giuliani, G., Groat, L., Fallick, A., Pignatelli, I., and Pardieu, V., “Ruby Deposits: A Review and Geological Classification,” *Minerals*, Vol. 10, No. 7, 2020, p. 597–598.. <https://doi.org/10.3390/min10070597>
- [2] McCumber, D. E., and Sturge, M. D., “Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 34, No. 6, 1963, pp. 1682–1684.. <https://doi.org/10.1063/1.1702657>
- [3] Cryopride, “He Compressor Specs,” 2024.. <https://www.724pridecryogenics.com/en/prodetail.asp?id=732>
- [4] Smith, D., “Calculating the Emission Spectra from Common Light Sources,” 2016.
- [5] Sugiarto, I., Putri, K., and others, “Analysis of Dual Peak Emission from Rhodamine 6g Organic Dyes Using Photoluminescence,” Vol. 817, 2017, pp. 12047–12048.
- [6] Rothamel, U., Heber, J., and Grill, W., “Vibronic Sidebands in Ruby,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Vol. 50, 1983, pp. 297–304.