

2 펨토초 순간 흡광법의 원리와 응용

글_ 나상희 선임연구원 | 한국기초과학지원연구원

1. 서론

펨토초 순간 흡광법은 빛을 흡수한 물질 안에서 발생하는 물리적 현상을 펨토초(1,000조 분의 1초) 시간 단위에서 관찰할 수 있는 기술이다. 이 연구 방법은 1999년 아메드 하산 즈웨일(Ahmed Hassan Zewail) 박사가 극초단에서 발생하는 화학 반응을 관찰한 공로로 노벨 화학상을 수상하면서 더욱 주목받기 시작하였다. 최근에는 펨토초 순간 흡광 이미징 방법이 개발되어 다양한 소재의 광학적 특성을 입체적 공간에서 연구할 수 있게 되었다. 예를 들어, 펨토초 순간 흡광 이미징은 광전소자의 재료로 각광받고 있는 페로브스카이트, 이차원 물질 등 다양한 신소재의 광학적 특성을 이해하여 안정적인 고효율의 광전소자를 개발하기 위한 방법으로 주목받고 있다.

본 Special Theme에서는 펨토초 순간 흡광법의 원리와 대표적인 응용 사례를 살펴보겠다.

2. 펨토초 순간 흡광법 개요

2.1 펨토초 순간 흡광법의 원리

물질의 흡광도는 흔히 자외선에서 가시광선에 이르는 광원을 물질에 가하고 물질을 투과한 광원의 세기 변화로부터 도출한다. 즉, 물질 안에서 ground state에 있는 전자가 광에너지를 흡수하여 excited state로 들뜨게 되면 물질을 투과하는 광원의 세기가 변화하게 되어 물질 고유의 흡광도가 나타나는 것이다. 이와 같은 물질의 흡광도를 펨토초 순간에서 관찰하는 방법이 펨토초 순간 흡광법이다.

펨토초 순간 흡광법에서는 펨토초 시간 동안 일정 주기로 방출되는 펄스형 펨토초 레이저 두 개를 사용하여 물질의 흡광도 변화를 관찰한다. 펨토초 레이저 하나는 펌프빔(pump-beam)으로 표현되며 보통 물질 안의 전자(혹은 정공)를 excited state로 여기시키는 역할을 한다. 다른 펨토초 레이저는 프로브빔(probe-beam)으로 표현되고 물질의 투과도(혹은 흡광도) 변화를 관찰하기 위해 사용된다. 이러한 구성으로 인하여 펨토초 순간 흡광법이 펌프-프로브 분광법으로도 표현된다.

보통 펌프빔 에너지는 물질의 ground state 에너지 준위와 excited state 에너지 준위 차보다 큰 수치로 설정하기 때문에, 물질이 펌프빔을 흡수하였을 때 낮은 상태의 전자가 높은 에너지 준위로 여기하게 된다. 펌프빔 흡수 이후 excited state 에너지 준위에 생성된 전하(charge carriers)는 시간이 경과함에 따라 더 낮은 에너지 준위 혹은 더 높은 에너지 준위로 이동하게 된다. 극초단에서 발생하는 이러한 일련의 전하 이동으로 인하여 물질을 투과하는 프로브빔의 세기가 변화하게 된다. 그림 1(a)와 같이 물질이 펌프빔을 흡수한 이후 펨토초 시간 단위로 프로브빔 스펙트럼 세기 변화를 관찰하여 물질에서 발생하는 전자의 거동을 분석하는 것이 펨토초 순간 흡광법이다.

2.2 펨토초 순간 흡광법의 측정 방법

펨토초 순간 흡광법에서는 펨토초 레이저 증폭 시스템에서 출력되는 펨토초 펄스 폭의

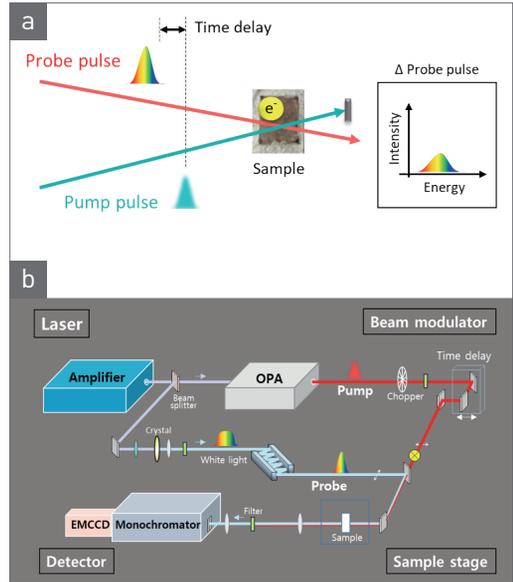


그림 1 ▶ (a) Overview of transient absorption measurements: pump-generated charge carriers in the sample change the probe transmission spectrum. (b) Schematic of the femtosecond transient absorption spectroscopy setup including pump-probe lasers, beam modulators, a microscope, and a detector.

레이저를 두 개로 나누어 펌프빔과 프로브빔으로 사용한다. 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 펌프빔은 증폭 시스템에서 출력되는 레이저의 일부를 광파라메트릭 증폭기로 보내 특정 파장의 레이저를 출력하여 만들 수 있다. 펌프빔의 출력 주기는 광학용 차퍼(chopper) 혹은 광변조기를 이용하여 프로브빔의 절반 주기로 설정한다. 펌프빔을 흡수한 물질의 특성을 넓은 에너지 영역에 걸쳐 관찰하기 위해 프로브빔은 증폭 시스템 레이저를 사파이어 혹은 야그 결정에 집속시켜 백색광을 만들어 사용한다. 펌프빔 흡수에 의한 프로브빔의 변화를 관찰하기 위해 설정하는 펌프-프로브 펄스 간 시간 차(t)는 펌프빔 혹은 프로브빔 광 경로

에 재귀반사체가 결합된 선형 스테이지를 설치하여 조절한다. 펌프빔과 프로브빔은 시료 위치에서 시간 및 공간적으로 겹치도록 조절되고, 시료를 투과한 프로브빔은 단색화 장치를 거쳐 광검출기로 보내져 스펙트럼 형태로 측정된다. 물질이 펌프빔을 흡수한 후 특정 시간(t)에서의 프로브빔 세기($T_t = T + \Delta T$)와 펌프빔을 흡수하지 않았을 때 프로브빔 세기(T)를 측정하고 다음과 같은 상관관계를 이용하여 순간 흡광 스펙트럼(ΔA)을 산출해낼 수 있다.

$$\Delta A = -\log\left(\frac{T_t}{T}\right) = -\log\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)$$

2.3 펨토초 순간 흡광 이미징 방법

펨토초 순간 흡광 이미징은 물질의 공간적 위치에 따른 펨토초 순간 흡광도를 측정하는 방법으로서 나노미터 공간 및 펨토초 시간 단위로 전하 동역학을 연구할 수 있는 시공간 이미징 연구 기술이다. 이 방법은 물질의 불균일한 조성, 결합 구조, 불순물, 응력 등이 전하 거동에 어떤 영향을 미치는지를 입체적인 시공간 분해 영상을 통해 보여줄 수 있는 독보적인 연구 기술이다. 펨토초 순간 흡광 이미징 기술은 순간 흡광 분광계와 공초점 현미경이 결합된 형태로서, 현미경에 위치한 물질의 공간 좌표에 따른 펨토초 순간 흡광도를 측정하여 입체적인 데이터를 얻는 방법이다.

2.4 대표적인 순간 흡광 신호

펨토초 순간 흡광 스펙트럼은 그림 2(a)와 같이 특정 에너지에서의 프로브빔 세기의 증

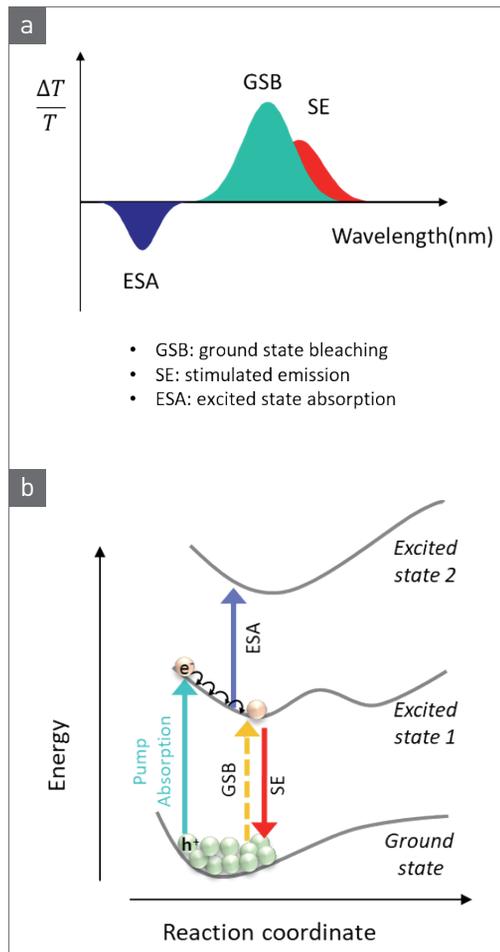


그림 2 ▶ (a) Representative transient absorption features including ground state bleaching, stimulated emission, and excited state absorption. (b) Electron transition mechanisms monitored by transient absorption spectroscopy.

가와 감소로 나타난다. 보통 물질이 광에너지를 흡수하면 excited state로 전자가 여기되는데, 높은 에너지를 가진 여기 전자는 서로 상호 작용을 하며 측정 가능한 범위보다 더 빠른 시간 내에 에너지를 잃기 시작한다. 이후 여기 전자와 물질의 진동 입자인 phonon과의 상호 작용, phonon-phonon 상호 작용 등 여러 가지 기작을 통해 에너지가 분산된다.

이러한 에너지 분산 과정이 순간 흡광 분광법으로 관찰될 수 있으며, 이는 그림 2(b)에 나타난 바와 같이 ground state bleaching(GSB), stimulated emission(SE), 그리고 excited state absorption(ESA) 등으로 나타난다.

Ground state bleaching(GSB) 신호($-\Delta A$)는 물질이 ground state와 excited state 에너지 차이인 bandgap 보다 높은 에너지의 펌프빔을 흡수하여 ground state의 전자가 여기됨으로써 프로브빔을 흡수할 수 있는 ground state 전자의 수가 줄어들어 프로브빔의 흡광도가 낮아지는(혹은 투과도가 증가하는) 현상이다. 이 신호는 이미 여기된 전자가 excited state 에너지 준위의 공간을 채움으로써 ground state 전자가 여기되는 확률이 감소하는 에너지 준위 채움 현상으로도 설명할 수 있다.

Stimulated emission(SE) 신호($-\Delta A$)는 excited state에 여기된 전자가 광에너지를 방출하며 에너지를 분산하는 과정에서 검출되는 신호로서 프로브빔 흡광도 세기가 감소하는 형태로 관찰된다. 많은 경우 GSB과 SE 신호 모두 물질이 펌프빔을 흡수한 직후 비슷한 에너지 영역에서 나타나기 때문에 두 신호를 뚜렷하게 구분하기는 어렵다.

Excited state absorption(ESA) 신호($+\Delta A$)는 여기된 전자가 더 높은 에너지 준위로 이동하거나 인접한 물질의 excited state 에너지 준위로 이동함을 나타낸다. 이는 photoinduced absorption(PIA)으로도 표현될 수 있으며 물질의 bandgap 에너지보다 더 높은 스펙트럼 영역에서 흔히 관찰된다. 펌프빔 흡수 결과 새

롭게 생성된 물질에서 전자 여기가 발생하는 경우 물질의 bandgap 보다 낮은 에너지 영역에서 ESA 신호가 관찰될 수 있다.

이 밖에도 펌프빔 흡수에 의해 생성된 여기 전자로 인해 electric-field 발생, 물질의 refractive index 변화, 에너지 밴드 구조 변화, 자유 전자-exciton 상호 작용에 의한 물질의 bandgap 변화 등으로 특징적인 순간 흡광 신호가 관찰될 수 있다.

3. 펨토초 순간 흡광 이미징을 이용한 대표적 연구 사례

3.1 페로브스카이트(perovskites)

새로운 태양전지 개발을 위해 주목받고 있는 소재 중 하나로 유·무기 하이브리드 페로브스카이트가 있다. 태양전지의 광전변환 효율 및 안정성을 증가시키기 위한 소재로 이용되기 위해서는 페로브스카이트에서 발생하는 전자의 거동을 극초단에서 이해하는 것이 매우 중요하다. 최근 페로브스카이트의 특성을 펨토초 순간 흡광법으로 연구한 다양한 결과가 보고 되고 있다 [1-10].

페로브스카이트가 빛을 흡수하면 여기된 자유 전자 혹은 exciton이 형성될 수 있다. Exciton의 경우 상온에서의 결합 에너지가 낮기 때문에 대부분 자유 전자 형태를 띄게 될 것이라는 가설에 대해 두 가지 형태 모두 함께 존재할 수 있다는 사실이 펨토초 순간 흡광 이

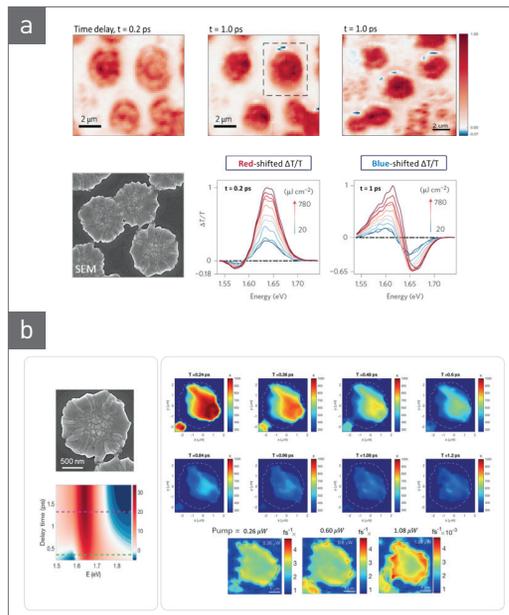


그림 3 ▶ (a) Observation of spatially separated free electron- and exciton-dominant transient absorption responses in individual perovskites at $t = 0$ ps and $t = 1$ ps (top). Scanning electron microscope image of perovskites (bottom left). Representative spectrally-resolved transient absorption features from the $+\Delta A$ and $-\Delta A$ areas (bottom right). (b) Domain size-dependent heterogeneous charge cooling dynamics within a single perovskite grain.

미정으로 증명되었다 [11]. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 페로브스카이트 각각의 결정에서 시간에 따른 순간 흡광 이미징 결과를 보면, 펄스 흡수 후 1피코초가 지난 경우 페로브스카이트 결정에서 exciton의 기여도가 큰 $+\Delta A$ (PIA, 파란색) 신호와 자유 전자가 우세하게 작용한 $-\Delta A$ (GSB, 붉은색) 신호가 모두 관찰된다. 이 결과에서 주목해야하는 점은 자유 전자에 의한 GSB 영역과 자유 전자의 exciton screening에 의한 PIA 영역이 공간적으로 분리되어 있다는 점이다. 이 결과로부터 광에너

지를 흡수한 페로브스카이트 결정에서는 자유 전자와 exciton이 국소적으로 함께 분포하며 상호 작용한다는 것이 밝혀졌다.

펨토초 순간 흡광 이미징은 페로브스카이트 결정의 크기가 여기 전자의 거동에 결정적인 역할을 할 수 있다는 연구 결과를 도출하는 데에 활용되기도 하였다 [12]. 그림 3(b)에서는 페로브스카이트 입자 하나에서 시간 및 공간에 따른 순간 흡광 스펙트럼을 측정 후, 전자의 거동을 Fermi-Dirac 분산 관계를 이용하여 전자 온도 분포로 환산한 이미징 결과를 보여준다. 이 결과는 페로브스카이트에서 여기된 자유 전자의 쿨링 속도를 입체적으로 이미징한 것이다. 흥미로운 점은 전자 현미경 이미지에 보이는 바와 같이 페로브스카이트 결정의 가장자리에는 비교적 큰 결정이 형성되어 있는데 이 부분에서 전자의 에너지 전환 속도가 빠르게 관찰된다는 것이다. 이와 같이 펨토초 순간 흡광 이미징 연구 방법은 기존 양상률 측정으로는 관찰할 수 없었던 새로운 전자 거동의 특성을 보여주고 있다.

3.2 이차원 물질

(transition metal dichalcogenides)

이차원 물질은 전이 금속과 dichalcogenide 계열이 결합하여 van der Waals 결정을 이루는 형태로서 원자 수준 높이의 얇은 필름 구조를 형성하면서 반도체 성격을 보인다. 이차원 물질이 광에너지를 흡수하는 경우 비교적 강한 결합에너지를 지닌 exciton 형태가 우세하게 형성되는데, 효율적인 광전소자의 재료로

구성하는 핵심 소재가 발현하는 기능과 특성을 이해하는 것이 무엇보다 중요하다. 펨토초 순간 흡광법의 광범위한 활용과 심도 있는 기술 개발로 새롭게 개발되는 소재의 물리적 특성 연구와 획기적인 소자의 지속적인 개발을 기대해본다. 🌐

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] Z. Guo, Y. Wan, M. J. Yang, J. Snaider, K. Zhu, and L. B. Huang, *Science*, 356, 59, (2017).
- [2] M. H. Trinh, X. Wu, D. Niesner, and X. Y. Zhu, 3, 9285, (2015).
- [3] J. Y. Sung, C. Schnedermann, L. Ni, A. Sadhanala, R. Y. S. Chen, C. Cho, L. Priest, J. M. Lim, H. Kim, B. Monserrat, P. Kukura, and A. Rao, *Nat. Phys.*, 16, 171, (2020).
- [4] J. S. Manser and P. V. Kamat, *Nature Photonics*, 8, 737, (2014).
- [5] L. J. Dai, Z. Y. Deng, F. Auras, H. Goodwin, Z. L. Zhang, J. C. Walmsley, P. D. Bristowe, F. Deschler, and N. C. Greenham, *Nature Photonics*, 15, 696, (2021).
- [6] M. B. Price, J. Butkus, T. C. Jellicoe, A. Sadhanala, A. Briane, J. E. Halpert, K. Broch, J. M. Hodgkiss, R. H. Friend, and F. Deschler, *Nat. Commun.*, 6, 8420, (2015).
- [7] X. X. Wu, M. T. Trinh, D. Niesner, H. M. Zhu, Z. Norman, J. S. Owen, O. Yaffe, B. J. Kudisch, and X. Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 2089, (2015).
- [8] Y. Yang, D. P. Ostrowski, R. M. France, K. Zhu, J. van de Lagemaat, J. M. Luther, and M. C. Beard, *Nature Photonics*, 10, 53, (2016).
- [9] W. J. Tao, Q. H. Zhou, and H. M. Zhu, *Science Advances*, 6, 7132, (2020).
- [10] Z. Guo, J. S. Manser, Y. Wan, P. V. Kamat, and L. B. Huang, *Nat. Commun.*, 6, 7471, (2015).
- [11] S. Nah, B. Spokoyny, C. Stoumpos, C. M. M. Soe, M. Kanatzidis, and E. Harel, *Nature Photonics*, 11, 285, (2017).
- [12] S. Nah, B. M. Spokoyny, C. M. M. Soe, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, and E. Harel, *Nano Letters*, 18, 1044, (2018).
- [13] H. Liu, C. Wang, Z. G. Zuo, D. M. Liu, and J. B. Luo, *Advanced Materials*, 32, 1906540, (2020).
- [14] Y. H. Chen, R. R. Tamming, K. Chen, Z. P. Zhang, F. J. Liu, Y. F. Zhang, J. M. Hodgkiss, R. J. Blaikie, B. Y. Ding, and M. Qiu, *Nat. Commun.*, 12, 4332, (2021).
- [15] T. Zhu, L. Yuan, Y. Zhao, M. W. Zhou, Y. Wan, J. G. Mei, and L. B. Huang, *Science Advances*, 4, eaao3104, (2018).
- [16] S. Bae, S. Nah, D. Lee, M. Sajjad, N. Singh, K. M. Kang, S. Kim, G. J. Kim, J. Kim, H. Baik, K. Lee, and S. Sim, *Small*, 17, 2103400, (2021).
- [17] J. Wang, J. Ardelean, Y. S. Bai, A. Steinhoff, M. Florian, F. Jahnke, X. D. Xu, M. Kira, J. Hone, and X. Y. Zhu, *Science Advances*, 5, eaax0145, (2019).
- [18] L. Yuan, B. Y. Zheng, J. Kunstmann, T. Brumme, A. B. Kuc, C. Ma, S. B. Deng, D. Blach, A. L. Pan, and L. B. Huang, *Nature Materials*, 19, 617, (2020).
- [19] K. Wei, Y. Z. Sui, Z. J. Xu, Y. Kang, J. You, Y. X. Tang, H. Li, Y. T. Ma, H. Ouyang, X. Zheng, X. G. Cheng, and T. Jiang, *Nat. Commun.*, 11, 3876, (2020).
- [20] T. Zheng, P. Valencia-Acuna, P. Zereszki, K. M. Beech, L. E. Deng, Z. H. Ni, and H. Zhao, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 13, 6489, (2021).
- [21] H. L. Chen, X. W. Wen, J. Zhang, T. M. Wu, Y. J. Gong, X. Zhang, J. T. Yuan, C. Y. Yi, J. Lou, P. M. Ajayan, W. Zhuang, G. Y. Zhang, and J. R. Zheng, *Nat. Commun.*, 7, 12512, (2016).

저/자/약/력



성명	나 상 희	
학력	2004년	한양대학교 화학과 학사
	2007년	한양대학교 화학과 석사
	2012년	University of Maryland 화학과 박사
경력	2014년	Stanford University 재료공학과 박사후연구원
	2017년	Northwestern University 화학과 박사후연구원
	2017년 ~ 현재	한국기초과학지원연구원 선임연구원
