

피코초 분해능의 시간 상관 단광자 계수 장치 구성 및 동작 특성

이 민 영

이화여자대학교 화학과

김 동 호

한국표준과학연구원 분광연구실

(1994년 2월 14일 받음)

모드록킹된 피코초 레이저, 고속전자장치, 전자관형 광증배관 등을 사용하여, 피코초 분해능을 갖는 시간상관 단광자 계수 장치 및 시분해 발광 스펙트럼 측정 장치를 제작하였다. 기기감응함수는 레이저의 펄스모양, 고속전자장치의 timing jitter 및 walk, 광증배관과 증폭기의 특성에 민감함을 보여주었다. 광학계의 분산들을 보정하여 25 ps의 반치폭을 갖는 기기감응함수를 얻었으며, 이와 같은 결과는 이 장치를 사용할 경우 deconvolution을 통하여 10 ps 이하의 분해능으로 피코초에서 마이크로초의 넓은 범위에 걸쳐서 여기상태 소멸시간의 측정이 가능함을 보여준다.

I. 서 론

시간상관 단광자 계수(Time-correlated Single Photon Counting; TCSPC) 장치의 기본적인 idea는 지금부터 약 30여년 전에 제안되어 그동안 광원이나 검출기, 전자장치의 발달로 성능이 많이 향상되어 근래에는 반도체나 고분자, 형광재료 등의 발광물질의 소멸시간이나 비등방성을 측정하여 그 여기상태 특성을 연구하는데 필수 불가결한 기기로서 널리 사용되어 왔다.^[1,2] 레이저와 고속전자장치가 일반화되기 이전에는 flash lamp를 사용하였기 때문에 측정영역이 마이크로초와 나노초에 한정되어 있었으나 최근 높은 반복율을 갖는 피코초 펄스레이저가 개발 사용되면서 이 장치의 시간 분해능도 피코초에 이르게 되었다. 발광시간을 측정하는 데는 다른 방법, 이를테면 streak camera, frequency up-conversion, fast sampling 등도 사용된다.^[3] 이 들에 비해 TCSPC는 높은 정확도, 넓은 dynamic range(ps~ms), 짧은 데이터 수집시간 등의 장점이 있다. 이외에도 TCSPC에서는 펄스 중에서 단 한 개의 광자만 사용하므로 시료를 여기하는데 있어서 세기가 아주 낮은 광원으로도 가능하다. 단 TCSPC에 있어서 광원의 반복율은 수십 kHz 이상 빨라야 한다. TCSPC의 기본원리는 참고문헌 1에 소개한 바 있다. 기본적으로 레이저 시스템, 전자장치 및 광

검출계, 데이터 수집 및 분석의 세 부분으로 구성되는데, 본 연구에서는 전자장치 및 광검출계를 피코초 분해능에 맞도록 시스템을 구성하고 그 성능을 평가하고 동작특성을 연구하는데 목표를 두었다. 즉 현재 여러회사에서 시판되는 TCSPC용 전자장치 중 Time-to-Amplitude Converter (TAC), Constant Fraction Discriminator(CFD), Amplifier의 성능을 비교하며, 광검출기는 광증배관으로서 Microchannel plate tube(MCP-PMT) 형태를 채택하였으며, trigger용 광다이오우드도 피코초의 상승시간을 갖는 것을 사용하였다.^[4] 이들 각 부분과 광학계의 시간분산이 기기감응함수(instrument response function; IRF)에 미치는 영향을 조사하고 한가지 응용으로서 시분해 발광스펙트럼의 측정 및 실험결과에 관해 논의하고자 한다.

II. 장치 구성

피코초 분해능을 가지는 단광자 계수 장치가 갖추어야 할 중요한 요건 중의 하나는 반복율이 높은 레이저가 있어야 하는 외에도 레이저의 펄스폭이 짧아야 한다. 본 실험에서는 광원으로서 76 MHz에서 mode-locking된 Ar⁺ 레이저를 사용하였으며 100 ps의 펄스폭을 갖는다. 이 레이저로 dye 레이저를 펌핑한 후 cavity dumping된

빔을 실험실에서 제작한 자체 상관기로 측정된 결과 600 nm에서 1 ps의 펄스폭을 얻었다.^[5] 그림 1은 TCSPC 장치의 도해를 보여 주며 표 1에는 본 연구에서 최종적으로 사용한 각 component들의 회사 및 모델명을 수록하였다. 자세한 설명은 참고문헌^[1]에 설명되어 있는데 여기서는 피코초 분해능을 얻기 위해서 사용한 component들의 기본작동원리를 설명하고 성능을 비교평가하는데 중점을 두기로 한다. TCSPC 장치 구성에 언급되지 않는 것으로 광계수기가 있는데 광계수기는 TCSPC에 있어서 필수 불가결한 파트는 아니지만 있으면 여러모로 편리하다. 광증배관 쪽에 연결된 광계수기는 발광세기를 모니터하는데, trigger에 연결된 광계수기는 여기 빔의 반복율을 확인하는데 사용된다.

1. TAC

Time-to-Amplitude Converter(TAC)는 시간상관 단광자 계수장치 중에서 핵이 되는 전자 장치로서 TAC은 시간에 비례하는 양을 전압차로 바꾸어주는 장치로서 trigger (주로 광다이오드)로부터 START 신호를 받아 들이면 일정시간 지연 후에 TAC 내에 있는 capacitor가 선형적으로 충전되기 시작한다. 이 충전은 광전자 증배관으로부터 STOP 펄스를 받아들이게 되면 중단되는데 이에 대응하는 전압이 출력펄스로서 방출된다. 따라서 OUTPUT 펄스의 높이는 START 펄스와 STOP 펄스 사이의 시간차에 비례하게 된다. TAC 영역 내에서 START 펄스를 받아 들이지 않으면 capacitor의 작동은 멈추고 RESET 되어 다음 START 펄스를 받아들일 준비를 하게 된다. 이는 정상모우드 작동에 해당되는데 이때는 분포가 무작위한 형광 신호가 STOP하게 되므로

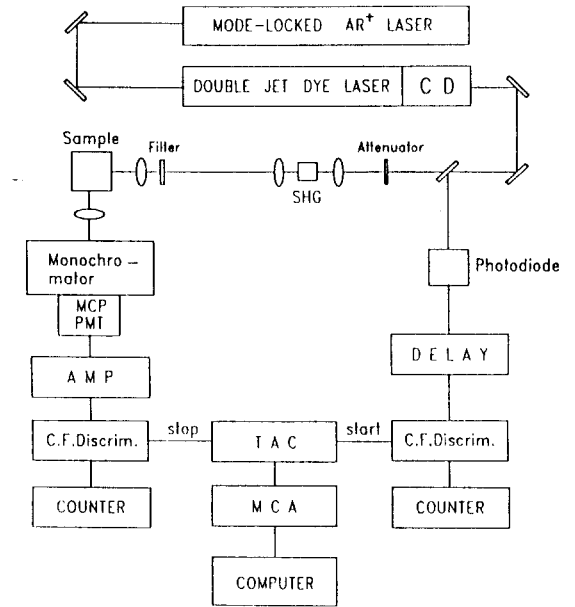


그림 1. Schematic diagram for picosecond TCSPC system constructed in this work.

많은 dead time이 발생한다. 그러므로 대개의 실험에서는 START 펄스가 PMT 신호가 되고 광다이오드 신호가 STOP 펄스가 되는 반전모우드 작동법이 많이 쓰이고 있다. 반전모우드 작동에서는 데이터 수집시간이 정상 모우드에서보다 10배 이상 빨라짐이 확인되었다.

본 실험에서는 EG&G(model 457)와 Tennelec(model 864)의 TAC을 비교하였다. 시간영역은 EG&G TAC이 50 ns~80 μs, Tennelec TAC이 50 ns~2 ms.으로서 Tenne-

표 1. Components for TCSPC electronics used in this work.

Component	Company	Model #
Bin Power Supply	EG & G Ortec	4002D
TAC	Tennelec	TC 864
Quad CFD	Tennelec	TC 453
Counter	Tennelec	TC 534
Delay	EG&G Ortec	425A
Gate & Delay Generator	EG&G Ortec	416A
MCP-PMT	Hamamatsu	R2809-07U
PMT Amplifier	Phillips Scientific	6954
SCA	Tennelec	TC 450
MCA	Tennelec	PCA-8000AT
Photodiode	Antel	AR-S1
Monochromator	Jobin-Yvon	HR320
Inverter	Picosecond Pulse Lab	5100
Gated Photon Counter	SRS	SR400

lec TAC을 사용하면 더 긴 시간의 소멸 시간의 측정이 가능하다. EG&G TAC은 정상모우드의 작동 방식에서는 별 문제가 없었으나, 반대의 경우 즉 reverse mode에서는 PMT에 입력되는 광의 세기에 따라 기기감응함수가 변하는 것이 관찰되었다. 이것은 나노초 기기감응함수^[1]로는 분간이 어려웠으나 피코초의 기기감응함수에서는 구분이 가능하였다. 이 문제는 TAC의 작동 원리를 조사함으로써 해결하였다. 즉 EG&G TAC은 reset time이 milisecond으로서 상당히 늦다. 그렇기 때문에 한 cycle이 끝나기 전에 새로운 START가 시작되므로 IRF가 빔의 세기에 의존할 수 밖에 없다. 다른 회사들의 TAC을 검토한 결과 Tennelec사의 TAC의 reset time이 마이크로초로서 상당히 빠르다. 본 실험에서 Tennelec사의 TAC을 구입하여 성능을 평가한 결과 이러한 문제가 없음이 확인되었다.

다음은 TAC의 nonlinearity 문제이다. Nonlinearity란 TAC안의 capacitor가 선형적으로 충전되어야 하는데 특히 초기상태에서 시간에 따라 비선형성이 때때로 관찰된다. 이러한 비선형성을 확인하기 위해서는 레이저 펄스를 START 신호로 사용하고 백열전구에서 나오는 빛처럼 서로 상관 관계가 없는 광자들을 STOP 펄스로 사용하여 MCA에 저장한다. START pulse 발생 장치로서는 쉽게 구할 수 있는 function generator를 사용해도 무방하다. TAC에서 비선형성을 보여주지 않는다면 전체 MCA 채널에서 저장된 count들은 평균값을 중심으로 무작위하게 분포되어야 한다. 비선형성은 TAC의 시간 영역 및 바이어스 레벨을 바꾸어주면서 측정해야 하는데 EG&G TAC은 그림 2(a)에 보여주는 바와 같이 전체 영역에서 강한 비선형성을 보여 주었다. Tennelec사의 TAC은 그림 2(b)에서와 같이 비선형성이 관찰되지 않았으나 실제 실험에서는 Tennelec TAC을 사용할 때도 MCA에서 앞의 채널은 되도록 사용하지 않았다. 즉 MCA에서 채널 수는 512개면 충분하므로 TAC의 시간 영역을 1024 채널에 채우고 뒤 부분의 512개의 채널만을 사용하는 것이 한가지 방법이다. 이 때 512 채널의 time window는 TAC 영역의 약 반이 되는데 여기서 대략의 값을 제시한 것은 TAC 영역의 시간 상수가 정확하지 않기 때문인데 이에 관해서는 뒤에서 자세히 설명하기로 한다. 여기서 언급해야 할 것은 그림에서 보여주는 비선형성은 우리가 사용한 특정모델에 대한 것이며 제품마다 다른 특성을 보여줄 수 있기 때문에 사용하는 TAC의 비선형성 여부를 꼭 확인해야 한다.

2. CFD

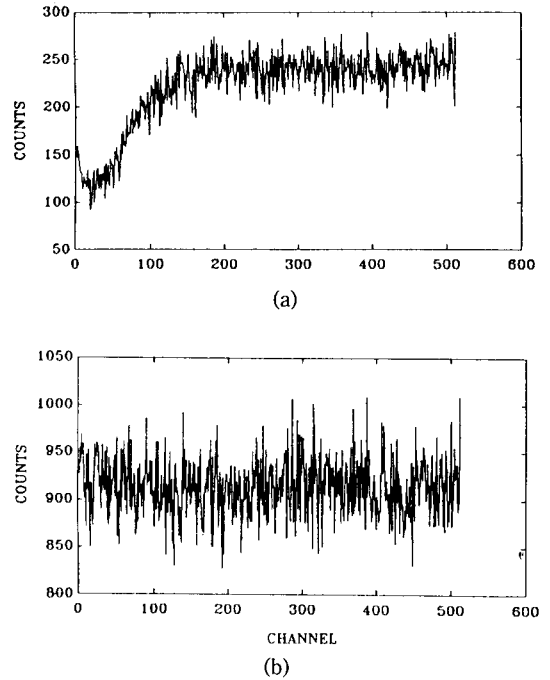


그림 2. Nonlinearity test for TAC. (a) shows the nonlinearity region in 0-150 channels and (b) shows linearity in the entire range.

Discriminator에는 펄스 진폭의 높이가 약한 펄스만 골라내는 leading edge discriminator, 중간만 골라 쓰는 type 및 이의 개량된 형태인 constant fraction discriminator(CFD)가 있다. Photodiode에서 방출되는 펄스의 경우 펄스 높이의 분포가 비교적 좁기 때문에 leading edge discriminator도 사용이 가능하나 광증배관의 경우 펄스 높이의 분포가 넓기 때문에 constant fraction discriminator가 많이 사용된다. CFD의 원리는 그림 3에 보여주는 바와 같이 진폭이 V_0 인 입력펄스가 discriminator내에서 두 경로로 나뉘어지게 되며 한 펄스는 최대 진폭을 분율 f 만큼 줄여주고 다른 펄스는 일정시간 만큼 지연시키고 뒤집는다. 두 펄스를 합치게 되면 그림의 III에서 보는 바와 같이 진폭이 0이 되는 점(zero crossing point)이 형성된다. 이 점은 진폭은 다르지만 형태가 유사한 펄스에 대해 항상 일정하다. Zero crossing point는 CFD 밖에서 조절하도록 되어 있다.

본 실험에서의 CFD는 동등한 discriminator 네 개가 하나의 NIM 모듈로 되어 있는 Tennelec의 Quad CFD (model 455)를 사용하였다. Quad CFD는 입력 및 출력 단자가 BNC가 아닌 LEMO type으로 되어 있다.

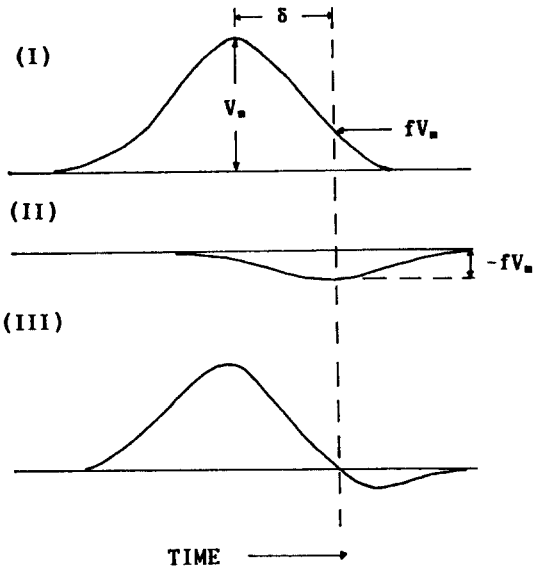


그림 3. The operational principle of constant fraction discrimination.

이 model은 fraction parameter가 0.2이며 내부 시간은 0.3 ns으로 고정되어 있다. 따라서 cable로서 조정할 수 있는 외부 시간 지연(t_{EXT})은 다음식으로 주어진다.^[6]

$$t_{EXT} = [t_s(1-f) - 0.3]nsec \quad (1)$$

여기서 t_s 는 입력 펄스의 10~90% 상승시간이다. 이 식을 피코초 시스템에 적용하는데는 문제가 있다. 그 예로 R2809U-07의 경우 상승시간이 150 ps이므로 t_{EXT} 는 -180 ps이 된다. 즉 대략 3.4 cm 정도의 시간 지연을 주어야하는 것이 아니라 오히려 그만큼 제거해야 한다. 이와 같은 기현상은 대부분 상용화되어 사용되는 전자 장치나 광검출기 등이 나노초 이상에 적합하도록 CFD가 제작되었기 때문이다. 이를 해결하기 위해서 CFD의 내부 delay를 조절하여 시간지연을 맞추어야 하는데 이때 impedance matching 문제도 함께 고려해야 한다.^[7]

CFD에서 암전류를 제거하기 위해 문턱값을 조절하는 것은 어느정도 임의적이기는 하다. trigger photodiode의 경우에는 출력 펄스의 세기 분포가 고르기 때문에 비교적 간단하다. PMT의 경우는 세기분포가 광범위하므로 어려운데, 일단 문턱값이 낮으면 dark count가 많아져서 실험데이터의 모양이 좋지않다. 암전류를 너무 많이 발생시키는 PMT의 경우에는 문턱값을 가능한 높게 해야 하는데 이때 형광에 기인하는 펄스도 차단하므로 손실이 생긴다. 문턱값을 너무 높이면 기기감응함수는 일반적으로 좋아지나 다광자 펄스에 기인하는 펄스를 많이

허용하는 결과를 초래하므로 데이터의 fitting시에 문제가 된다. R2809U-07의 경우 이러한 조건을 만족시키는 범위내에서 허용되는 dark count는 200 정도였으며 전 실험에 걸쳐서 이 값을 유지하도록 문턱값을 조절하였다.

3. MCA

MCA는 Tennelec/Nucleus의 PCA II를 사용하였는데 channel 수는 8192개이다. MCA는 개인용 컴퓨터가 널리쓰이기 이전에는 NIM module로 된 형태가 많이 쓰였는데 최근 컴퓨터가 많이 쓰이고 처리할 수 있는 메모리용량도 많아짐에 따라 PCAII처럼 채널수도 많고 직접 컴퓨터에 내장시켜서 쓸 수 있는 MCA가 많이 개발되어 있다. PCA 입력단자는 BNC connector로 되어 있으며, TAC의 positive signal을 0~8.2 V까지 받도록 되어있다. 메모리 용량은 최대 16,777,215까지 가능하며 메모리 그룹은 256에서 8192 channel까지 나누어서 사용할 수 있다. PCA II는 기본적으로 데이터를 수집하며 간단한 분석을 할 수 있는 software가 제공되는데, 본 실험에서는 data 분석은 별도로 개발된 software를 사용하였는데 이 프로그램은 네개의 소멸함수의 deconvolution fitting이 가능하며 그외에도 anisotropy 분석, global fitting 등을 수행할 수 있다.^[11]

4. MCP-PMT 및 trigger photodiode

Microchannel plate는 이차전자 증폭기로서 직경이 6~20 μm 의 유리모세관을 수 백만개 묶어 놓은 array로 구성된다.^[8] 이 array는 disk 형태로 되어 있는데 두께는 1 mm 정도로서, 각 모세관이 한 channel을 형성하며 안쪽은 이차전자를 방출할 수 있는 물질로 발라져 있다. 모세관으로 들어온 전자가 입구벽을 치면, 이로부터 방출되는 이차 전자는 전기장에 의해 가속되며 초기속력에 의해 결정되는 포물선 궤도를 따라 움직인다. 이들이 반대쪽 벽을 치게 되면 더 많은 전자들이 방출된다. 이와 같은 과정이 반복되면 출구에서의 전류는 지수함수적으로 증가하게 된다. MCP-PMT는 MCP와 음극의 배향 위치에 따라 비근접형(non-proximity)과 근접형(proximity)의 두가지가 있으며 근접형이 광계수용으로 더 적합하다. 이와 같은 MCP의 구조와 증폭 메카니즘 때문에 종래의 광 증배관과 비교하여 여러 장점들이 있으나 가장 특기할만한 것은 전자가 모세관을 따라서 궤적을 그리기 때문에 transit time이 피코초로 짧아 진다는 점이다.^[9] MCP-PMT의 대부분은 일본의 Hamamatsu사에 의해 공급되고 있는데 이 MCP의 시간 감응은 channel의 직경이 작아질수록 좋아진다. 현재 이 회사에서 6 μm 의

MCP-PMT가 시판되고 있고 현재 3 μm 의 MCP-PMT는 개발 중에 있다. 본 실험에서 사용한 6 μm 의 MCP(R2809-07U)는 천만원 정도의 고가인데 proximity 형태로서 rise time은 150 ps, FWHM은 420 ps 정도이다. MCP-PMT의 power supply는 5 kV까지 출력이 가능한 Hamamatsu의 모델 C3360을 사용하였다. 이 제품의 파장 감도는 300~600 nm 정도에서 최대 효율을 가지며 사용할 수 있는 파장범위는 200~850이다. 이 MCP의 수명은 3 kV에서 8,000~10,000 시간, 이득은 3 kV에서 10^5 정도로서 보통의 PMT보다 10~100배 정도 작다. 따라서 MCP-PMT를 사용할 때에는 이득이 큰 증폭기를 사용해야 한다.^[10] Trigger로 쓰이는 광다이오드는 출력 신호의 진폭 변화가 광증배관에 비하여 크지 않기 때문에 상승시간이 기기감응함수에 미치는 영향이 적은 편이다. 본 실험에서는 Antel fast photodiode(model AR-S1)을 사용하였다. 이 광다이오드는 active area가 0.25 mm²으로 상당히 작기 때문에 앞에 selfoc 렌즈가 부착된 것을 사용하였으며 상승시간은 100 ps 정도이다.

TCSPC 장치 구성 중에 trigger 펄스가 광 다이오드로 입력되기 전에 광섬유를 사용하여 시간 지연을 두는 경우가 있다. 이는 Quad CFD내에서 두개의 다른 CFD에서 신호처리가 되더라도 CFD들이 한 NIM 모듈안에 있기 때문에 cross talk가 발생할 가능성이 있기 때문이다. 따라서 시료를 먼저 여기시키고, 다음 여기 펄스에 의해 광다이오드를 trigger시키면 이와같은 문제점을 없앨 수가 있다.

5. Amplifier

PMT용 증폭기는 PMT의 상승시간에 맞도록 frequency response가 빠른 것을 사용해야 하는데 펄스 상승시간과 amplifier의 band width(-3 dB) 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$T_r(10-90\%) \times BW(-3 \text{ dB}) = 0.35 \quad (2)$$

여기서 T_r 은 PMT의 펄스 상승시간을 말하는데 R2809-07은 150 ps의 상승시간을 갖는다. 따라서 증폭기는 이론적으로 2.3 GHz 이상의 것을 사용해야 한다. 증폭기는 기기감응함수에 영향을 크게 미치므로 주의해서 선택해야 하는데 본 실험에서 시험한 증폭기들로서는 EG&G Ortec사의 VT-120C, Hewlett-Packard사의 8447, Minicircuit사의 2HL-1042J, 마지막으로 Phillips Scientific사의 model 6954였다. VT120C 및 HP8447은 1 GHz의 반치폭을 가지기 때문에 기기감응함수가 만족스럽지 않았고, 2HL-1042J는 반치폭이 2.0 GHz로서 우수하며 이

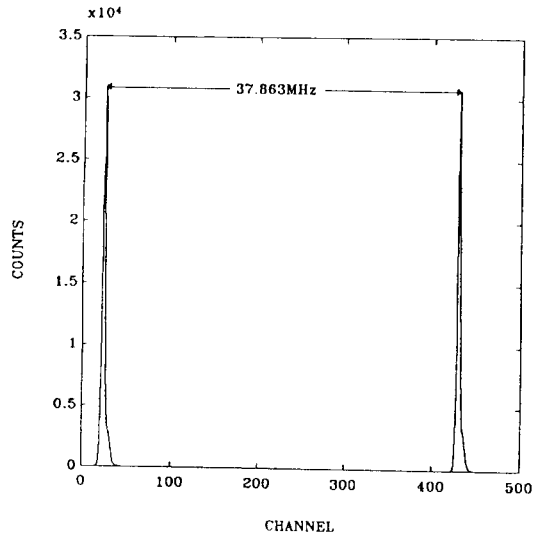


그림 4. Calibration of time per channel using the mode-locking frequency.

증폭기를 사용하여 20 ps의 기기감응함수를 얻었다는 보고도 있는데 이 증폭기는 입력 펄스로서 진폭이 매우 큰 펄스가 입력되거나 부주의로 증폭기가 켜진상태에서 connector를 뺄 때 쉽게 damage가 가는 단점이 있었다. Phillips Scientific의 model 6954는 gain이 50이며 frequency response가 1.8 GHz로서 MCP-PMT (R2809U-07)의 상승시간에는 약간 못미치지만 damage가 없기 때문에 이를 계속해서 사용하였다. 참고로 고주파증폭기는 model에 따라서 출력신호가 invert되는 경우가 많은데, 위에서 언급한 model 중에서 VT-120C 및 6954는 출력 펄스의 극성이 바뀌지 않으나 2HL-1042J 및 HP 8447은 신호가 invert되므로 CFD에 입력되기 전에 inverter를 사용하여 다시 신호의 극성을 바꾸어 주어야 하는데 그 이유는 CFD는 항상 negative pulse만을 받아들이기 때문이다. 피코초 시스템에서는 inverter도 microwave용 GHz inverter를 사용해야만 한다.

III. 성능평가

1. Time calibration

MCA에서 보여주는 x축은 단순히 channel number를 나타내므로 이를 시간으로 바꾸어 주어야한다. 물론 TAC range가 근사적인 값을 주기는 하지만 정확하지가 않다. 나노초 영역에서는 보통 cavity dumping rate의 역수를 취하여 얻은 시간 보다 TAC range를 길게하여 두개의

기기감응함수가 MCA에 동시에 나타나게 한다. 이를 보여주는 것이 그림 4이다. 여기서 repetition rate은 photon counter나 mode locker/cavity dumper로부터 정확히 알 수 있으므로 repetition rate의 역수를 해당하는 채널 수로 나누어주면 time per channel이 얻어진다. MCA의 전체 time window는 time per channel에 MCA의 전체 채널 수를 곱하면 얻어진다. 즉 37.863 MHz를 시간으로 환산하고 이를 peak-to-peak 채널수 406으로 나누어 주면 채널 당 시간이 65 ps임을 알 수가 있다.

TCSPC가 사용되던 초기에는 512 channel의 MCA도 큰 불편 없이 사용하였으나 피코초 분해능이 요구되면서 더 많은 MCA가 상품화 되었다. 본 연구에서 사용한 MCA의 총 채널 수는 8192인데 TAC에서 취할 수 있는 가장 짧은 영역이 3.3 ns이므로 이를 8192 채널에 채우고 이 중에서 512 채널만 취하면 실제로 MCA 시간영역은 200 ps 정도가 된다. 이는 time per channel이 0.5 ps가 됨을 의미한다. 앞에서도 언급하였듯이 TAC의 시간영역으로부터 구한 time per channel은 어디까지나 근사적인 값이며 이에 대한 보정이 필요한데 피코초에서는 빛의 광로차를 이용하여 이를 얻는다. 피코초에서는 기기감응함수도 peak가 날카롭지 않기 때문에 최대계수에 해당하는 채널이 모호한 경우가 있다. 이를 위해서는 동등한 두개의 광다이오드를 사용하여 먼저 autocorrelation을 얻는다. 광다이오드는 PMT와 달리 transit time spread가 없기 때문에 두개의 광다이오드를 사용하여 얻어지는 것은 나누어진 두 펄스의 autocorrelation function(ACF)과 유사하다. 그림 5는 CFD의 timing walk의 미세 조정을 통하여 두 pulse의 자체상관을 기록한 후 빔의 한쪽 팔에 2.0 cm의 광로차를 두었을 때 얻어진 결과이다. 이로부터 time per channel은 66.67(ps)/132(channel), 즉 0.51 ps임을 알 수가 있다.

2. 광학계 및 시간 분산

TCSPC에서 광학계는 그림 1에서 보여주는 바와 같이 렌즈, 필터, 거울, 샘플 파트, 단색화 장치 등을 통칭하는데, 가장 중요한 부분은 샘플 파트와 단색화 장치이다. 샘플파트는 시료에 빔을 집광시키는 렌즈, 시료 cell 및 holder, 시료에서 방출된 형광을 모아 단색화 장치로 보내는 렌즈 등으로 구성되는데, 비등방성 측정에는 한 개의 편광기 및 분석기, depolarizer가 추가된다. 여기 빔의 강도는 optical density를 0에서 4까지 연속적으로 변화시킬 수 있는 석영 neutral density filter를 사용하였다. 시료 holder는 시료가 용액인 경우 외부 빔을 차

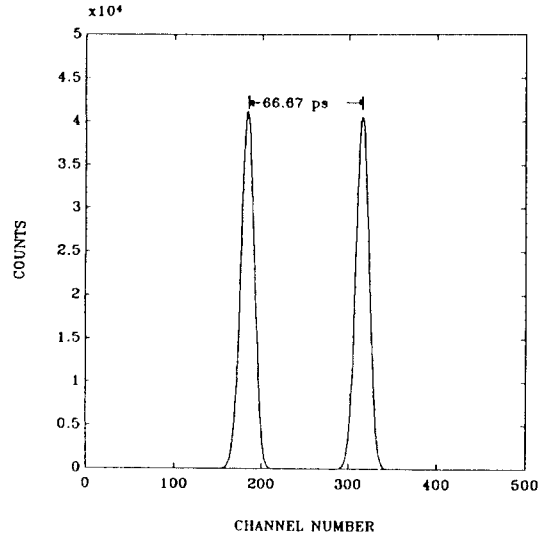


그림 5. Calibration of time per channel using the path difference between two laser beams.

단하고 온도를 0~80°C 변화시킬 수 있도록 자체 제작하여 사용하였다. 고체 시료의 경우는 closed cycle He cryostat를 사용하여 온도를 10-300K까지 조절이 가능하도록 하였다. 용액의 경우는 여기빔과 형광 수집이 90도를 이루도록 하여 산란빔의 영향을 최소화하였으며 고체시료의 경우는 시료의 앞면에서 여기 시키도록 하였다. 이때는 여기빔과 형광을 집광시키는 광학계의 축과는 대략 45도가 된다. 비등방성실험에서는 편광기는 시료앞에, 분석기는 형광 집광 렌즈 바로 앞에 두었다. Depolarizer는 단색화 장치 바로 앞에 직접 부착하였다. 편광기와 분석기는 모두 Oriels사의 sheet polarizer를 사용하였다.

광학계에서의 시간분산은 다른 경로를 향해 움직이는 광자들에 의한 시간차가 기기감응함수에 미치는 영향을 의미한다. 간단한 예로 1 cm의 형광셀을 사용할 때 바로 cell 벽면에서의 형광과 cell 중앙에서의 형광은 집광렌즈를 사용할때 광검출기까지는 상당한 경로차가 수반된다. 이외에도 여기빔과 형광 빔의 파장이 다를 때 광학매질 내에서의 분산에 기인하는 시간 지연도 있다.

기기감응함수를 측정할 때와 발광소멸시간을 측정할 때 광학계가 달라질 때 발생하는 경우는 시간 분산이라기보다는 기기감응함수와 소멸곡선(decay curve) 사이의 시간이동으로 볼 수 있는데, 이는 fitting에서 time shift라는 파라미터로 처리될 수 있으나 이러한 time shift도 여러 채널 이상이 되면 측정된 데이터에 큰 영

향을 미치게 된다.

단색화 장치는 Jovin-Yvon사의 H-20(f/4.2)과 HR 320 (f/4.2) 및 American Holographic사의 subtractive monochromator(DB-10)를 사용하였다. DB-10은 f/2.5이며 focal length가 10 cm로서 비교적 짧다. 이 모델은 단색화 장치 내의 시간분산을 보정하기 위해 특별히 제작된 것이다. 단색화 장치에서 grating에 의한 파장 분산은 시간분산을 수반하며 이는 기기감응함수를 퍼지게 만드는 요인으로 작용하는데 subtractive monochromator는 grating 두개를 사용하여 시간분산이 없도록 한 것인데 파장분해능을 증가시키기 위한 double monochromator와 비교하여 grating 배향이 반대로 되어 있다.^[11] DB-10은 기기감응함수의 반치폭을 감소시켰으나 효율이 10% 정도로 너무 낮아서 약한 형광의 실험에는 어려움이 따랐다. H-20은 초점거리가 20 cm로서 많이 사용되는 단색화장치인데 기기감응함수가 입력빔의 위치에 따라 심하게 찌그러지는 현상을 보여 주었다. 최종적으로 사용한 것이 HR-320이었는데, 초점거리는 32 cm로서 TCSPC용으로는 약간 긴편이나 이 단색화 장치는 효율이나 기기감응함수에 있어서 만족한 결과를 보여 주었다.

3. 기기감응함수

시분해 분광학에서 시간분해능을 결정하는 가장 중요한 인자는 사용되는 펄스 광원의 펄스폭이다. 시스템 구성에 있어서 마이켈슨 간섭계 형태를 사용하는 pump-probe 방식에서는 시간분해능이 주로 펄스폭과 광학계의 분산에 의해 결정된다. 시간 상관 단광자 계수법에서는 이외에도, 광증배관의 상승시간, transit time spread (TTS), 전자장치의 timing jitter 등에 의존한다. 보통 많이 사용되는 PMT, 이를테면 Hamamatsu의 R928 같은 PMT는 photocathode에 빔을 집적시키지 않는 경우는 TTS가 1 ns, 빔을 집적시키는 경우는 500 ps 정도 얻어

진다. 그러나 TTS가 PMT내에서 전자들이 photocathode로부터 여러 dynode를 거쳐 anode에 도달하는 평균 값이라는 점을 고려하여 phodocathode의 특정한 부분만을 조사하거나, 첫번째 dynode의 전압을 증가시키거나 하는 등의 방법을 사용하여 150~300 ps의 기기감응함수를 얻는데 성공하였다.^[11-14] 결국 값이 싼 보통의 PMT로 얻을 수 있는 IRF의 한계는 100 ps 이상으로 볼 수가 있다.

MCP-PMT를 사용하게 되면 100 ps 이하의 기기감응함수를 쉽게 얻을 수 있는데 이때는 광원의 펄스폭이 충분히 짧아서 델타함수로 가정을 할 수 있을 때 광학계의 분산과 전자계의 timing jitter에 의존한다. 이외에도 TCSPC에 한정된 것이기는 하나 CFD의 walk에 아주 민감하다. 여기서 walk는 기계적인 jitter와 구별된다. 즉 jitter는 기계적인 noise로서 무작위한 변동을 지칭하는 반면에 walk는 CFD에서 독특하게 발생하는 것으로서 입력펄스의 진폭을 일정한 분율로 취할 때의 시간적 오차이다. 결과적으로 walk는 CFD의 zero-crossing level을 정하는데 큰 영향을 미친다. 그림 6은 walk가 IRF에 미치는 영향을 보여준다. (c)가 최적의 walk인 경우를 보여주는데 CFD 단자의 Z/C MON을 통해 오실로스코프로 관찰하거나 시행오차방법으로 가장 좋은 형태의 IRF를 얻을 때까지 계속해서 반복하는 방법도 있다.

그림 7은 이러한 모든 조건들의 최적화를 통해 얻은 TCSPC 시스템의 기기감응함수로서 25 ps의 FWHM을 보여준다. 이 기기감응함수는 색소 레이저를 SHG한 빔, 즉 300 nm에서 얻었으며 가시광선 파장을 사용하면 10%의 broadening이 관찰되었다. 기기감응함수를 얻을 때 산란원으로는 quartz diffuser를 사용하였다. 가시광선을 사용하면 광학계 주위에서 반사된 빛이 광증배관으로 들어가서 기기감응함수를 나쁘게 만들 수 있으므로 빛의

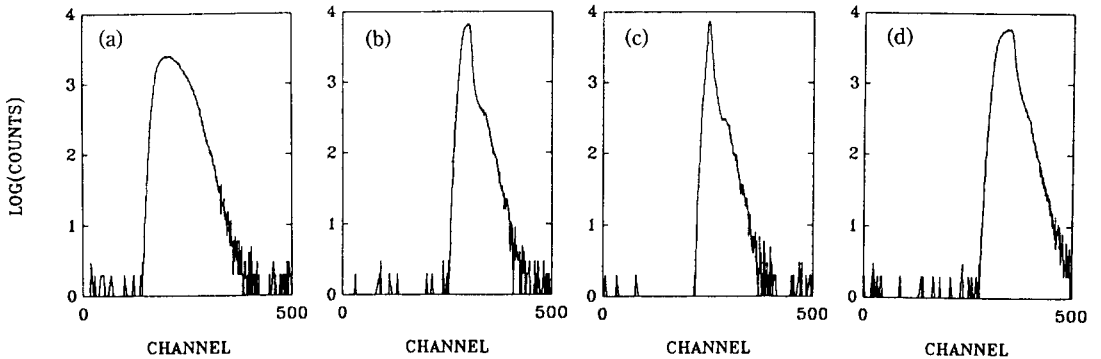


그림 6. Variation of instrument response function in the process of optimizing the timing walk in CFD.

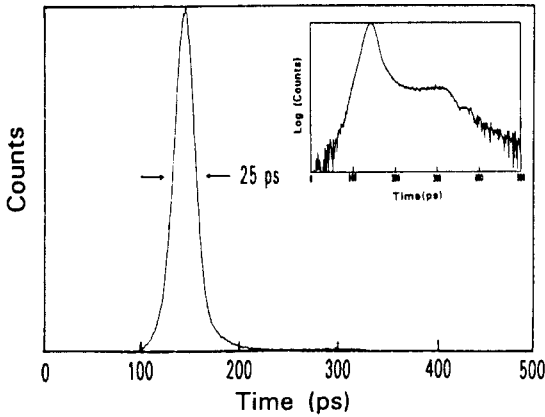


그림 7. The best instrument response Function obtained in this work. Inset shows the logarithm scale of IRF.

차단에 특별히 유의해야 한다. 기기감응함수는 선형스케일에서는 잘 나타나지 않으나 그림의 inset에서 보여주는 바와 같이 logarithm 스케일에서는 긴 꼬리를 가지고 있어 Gaussian function과 상당히 다르다. 이는 모든 MCP-PMT에서 공통적으로 나타나는 것으로서 ion feedback에 기인하는 것으로 추정되고 있다.^[10]

MCP-PMT는 Hamamatsu 외에도 미국의 ITT나 러시아의 ELDY Co.로부터도 구입할 수 있는데 ITT는 Hamamatsu사 제품에 비해 시간 분해능이 떨어진다. Eldy Co.의 제품은 27 ps의 펄스를 사용하여 48 ps의 기기감응함수를 얻었다는 보고가 있으므로 dark count 만 충분히 낮다면 가격면에서 Hamamatsu MCP-PMT의 대용으로 고려해 볼만하다.

기기감응함수는 여기레이저의 펄스모양에 매우 민감한데 특히 공진기 길이가 최적화되지 않아서 이차펄스가 생성되는 경우^[5] 기기감응함수의 시간폭이 커지는 것은 물론이고 전체 모양도 심하게 일그러지는 것이 관찰되었다.

본 실험에서 얻은 기기감응함수로 사용하여 형광소멸시간이 잘 알려진 trans-stilbene을 측정한 결과 n-hexane 용액에서 Hochstrasser의 측정값(60 ps)과 일치하였으며,^[15] 이 때의 χ^2 는 1.1이었다. 이 장치를 사용하여 반도체나 분자들이 피코초 동력학의 연구가 진행되고 있으며 만족할만한 결과들이 얻어지고 있다.^[16]

IV. 시분해 발광스펙트럼 측정

지금까지는 레이저에 의해 여기된 분자의 소멸시간을

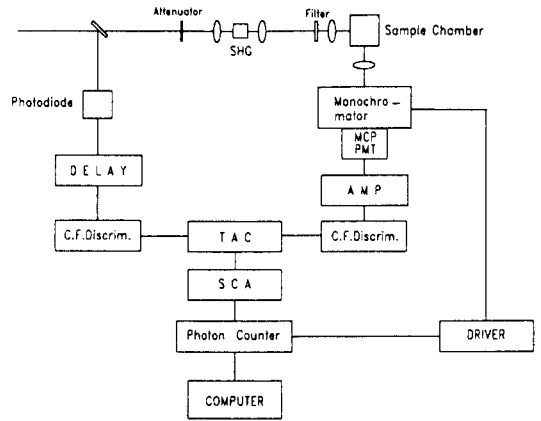


그림 8. Schematics for time-resolved luminescence spectrometer assembled in this work.

측정하는데 있어 특정한 형광과광을 선택하는 방법을 취하였다. 이 경우 decay kinetics에 대하여는 많은 정보를 제공하나 전이상태의 스펙트럼의 변화에 대해서는 알기가 곤란하다. 만약 시료를 여기시킨 후 일정시간 지연 후에 스펙트럼을 기록하면 물질의 전이 상태나 생성물의 형성과정을 이해하는데 많은 도움을 줄 것이다. 이를 위한 실험장치는 TCSPC 장치 구성을 일부 재구성하면 얻을 수 있다. 그림 8은 이를 위한 장치의 구성도이다. 여기에는 MCA를 Single Channel Analyzer (SCA)로 바꾸었으며 SRS의 photon counter를 사용하였다. Photon counter와 monochromator는 driver로 동기화되어 있다. SCA는 Tennelec model을 사용하였는데 low level과 high level을 조절하는 두개의 단자가 있다. SCA가 입력 펄스를 받을 때 low level과 high level 사이에 들어오는 펄스만 카운트되며 이는 +5V의 unipolar pulse 형태로 output port로 보내진다. 이들 펄스는 photon counter에 의해 계수된다. 시간지연을 알기 위해서는 먼저 MCA를 통해 decay 곡선을 관찰하고 전체 TAC 영역을 알아둔다. 시간지연 0점은 IRF의 최대 채널로 정의된다. 각 시간 지연에 대응하도록 SCA low level과 high level을 조절한 후 단색화장치를 구동시키며 각 파장에 대응하는 형광 세기를 광계수기에 연결된 computer를 통하여 기록한다. 이 때 low level과 high level 사이의 전압차는 time/channel값에 의해 환산하면 각 시간 지연점에서의 time window가 된다.

그림 9는 bis(9-fluorenyl)methane (BFM) 분자의 시분해 발광스펙트럼이다. 이 분자는 여기상태에서 분자간 엑시머를 형성한다.^[17] 이 분자를 여기시키기 위해 Rh6G 레이저의 빔을 55×5(mm) BBO 결정을 통하여 얻은

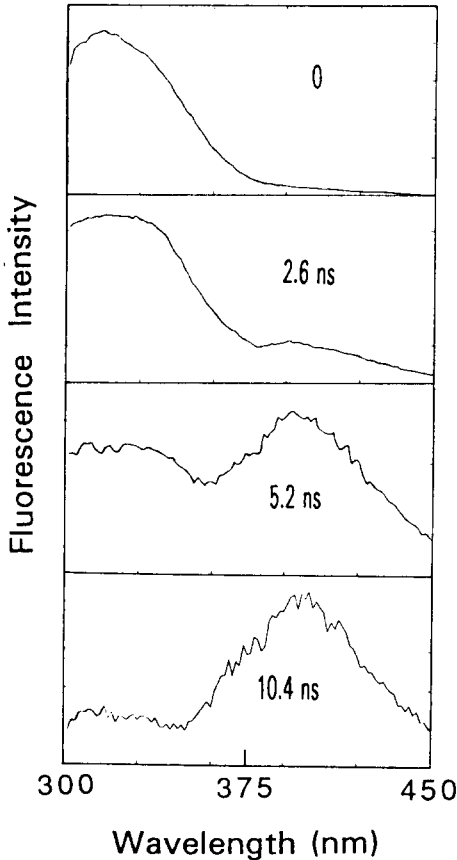


그림 9. Time-resolved emission spectrum of BFM in cyclohexane as a function of time delay.

이차초화파(300 nm)를 사용하였으며 시간지연 영역은 0~10.4 ns, 파장영역은 300~450 nm, 각 시간 지연에서 time window는 400 ps이었다. 그림에서 보는 바와 같이 310 nm 근처의 emission band는 monomer에 기인하는 것이며, 395 nm 근처의 band는 monomer로부터 형성된 excimer emission band를 보여준다. 즉 시간이 지남에 따라 monomer에 기인하는 형광세기는 감소하고 excimer에 기인하는 형광세기가 증가한다. 이와같이 시분해 발광스펙트럼의 측정은 분자의 동력학에 기인하는 spectral evolution을 보여준다.

V. 토의 및 결론

이 연구에서는 광원으로서 피코초 레이저를 사용하고, 검출기로서는 전이상태 피집이 작은 작은 MCP-PMT를 사용하여 25 ps의 기기감응함수를 얻었다. 기기감응함수에 미치는 인자로서는 광학계의 분산, 전자장치의 jitter 및

timing walk, 증폭기 등이 있음이 관찰되었다. 시간보정은 두개의 광다이오드를 사용하여 마이켈슨 간섭계의 자체 상관 방법을 사용하여 얻었다. 25 ps IRF는 monochromator를 사용하지 않고 얻은 것이며 monochromator를 사용할 경우에는 32 ps IRF를 얻었다. TCSPC에서 실험소멸곡선은 기기감응함수와 시료의 실제소멸곡선과의 convolution이다.^[18] 실험소멸곡선에서 실제소멸곡선을 얻는 과정이 deconvolution인데 TCSPC 데이터는 Poisson statistics를 따르고 정밀도가 높기 때문에 기기감응함수보다 훨씬 빠른 시간 상수를 얻을 수 있다. 일반적으로 TCSPC에서 실제 얻을 수 있는 시료의 소멸시간은 기기감응함수의 1/5~1/10까지 가능하다고 알려져 있다.^[2,3,18] 따라서 이 실험에서 구성한 TCSPC는 그 시간 분해능이 5 ps까지도 가능하다고 볼 수 있다.

TCSPC 방법과 같이 상승시간이 빠른 광검출기를 사용하되 전혀 다른 원리에 의해 소멸시간을 측정하는 방법으로서 진동수 변조 방식이 있다.^[19,20] TCSPC가 시료를 여기시키는데 있어서 펄스를 사용하고 기준 펄스와 형광 신호의 시간 차를 이용하여 측정하는 방법인 반면에 진동수 변조 방법은 TAC을 사용하지 않고 여기빔을 광변조기를 사용하여 변조시키고 여기빔과 형광 사이의 위상차이를 이용하여 간접적으로 형광소멸시간을 측정한다. 이 방법은 아주 쉽게 발광소멸시간을 측정할 수 있는 이점이 있기 때문에 많은 사람의 관심을 끌어들였는데 여러 성분의 소멸시간을 분석하는 것이 어렵다는 점이 단점으로 지적되어 왔다. 그러나 최근들어 변조방법 기술에 상당한 진보를 가져와서 10 피코초 이하의 소멸시간 측정이 가능하게 되었으며 여러 성분의 소멸시간 측정이 가능하게 되었다. 이 방법은 사용자의 신호도에 따라 TCSPC와 함께 소멸시간 측정에 계속 사용될 것으로 여겨진다.

현재 피코초 TCSPC를 통하여 얻은 가장 짧은 기기감응함수는 20~23 ps 정도로 보고되어 있다. 그러나 이 IRF를 사용하여 얻은 실험결과가 거의 발표되지 않은 것으로 보아 이러한 분해능의 IRF를 항상 유지하기가 어려움을 보여주고 있다. 본 연구에서는 통상 얻을 수 있는 기기감응함수는 전 파장에서 40~50 ps 정도이다. 최근들어 MCP-PMT를 쓰지 않고 single photon avalanche diode(SPAD)를 사용하여 피코초 기기감응함수를 얻는 방법들이 보고되고 있다.^[21,22] 10~100배의 이득을 갖는 SPAD가 PMT보다 작고 견고하다는 장점은 있으나 TCSPC용의 광검출기로 사용되는데 있어서의 문제점은 상승시간은 ps 정도로서 충분히 빠르지만 recovery time이 마이크로초로 아주 늦다는데 있다. 이를 해결하기

위하여 특별히 고안된 active quenching circuit(AQC)을 사용한다. AQC를 사용하여 초기에는 수백 피코초의 기기감응함수를 얻었으나 최근 기능이 점차 향상되어 20 ps IRF를 얻었다는 연구결과가 발표되었다.^[23] 기기감응함수가 MCP-PMT와 비교하여 큰 차이가 없고 가격이 MCP-PMT에 비교가 안될 정도로 저렴하므로 SPAD의 사용이 점차 증가할 것으로 기대되는데, 이득면에서는 아직 MCP-PMT가 훨씬 크므로 약한 형광의 검출에서는 MCP-PMT가 우선적으로 선택될 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

[1] 이민영, 김동호, 한국광학회지, 1, 52(1990).
 [2] W. R. Ware, *Creation and Detection of the Excited State*, edited by A. A. Lamola(Marcel Dekker, New York, 1971).
 [3] D. V. O'Connor and D. Phillips, *Time Correlated Single Photon Counting*, (Academic Press, New York, 1984).
 [4] I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya, and K. Oba, Rev. Sci. Instrum. 56, 1187(1985).
 [5] 서정철, 정영봉, 이민영, 김동호, 응용물리(한국물리학회지), 3, 507(1990).
 [6] Tennelec Quad CFD TC 455 manual.
 [7] Hamamatsu Technical Manual (RES-0795), Characteristics and Applications of Microchannel Plates.
 [8] K. Koyama, H. Kume, D. Fatlowitz, Application of MCP-PMTs to Time Correlated Single Photon Counting and Related Procedures, Hamamatsu Technical Information (No. ET-03, 1988).

[9] H. Kume, K. Koyama, K. Nakatsugawa, D. Fatlowitz, Jap. J. of Appl. Phys., Appl. Phys., 27, 1170 (1988).
 [10] P. Anfinrud and W. S. Struve, Rev. Sci. Instrum., 60, 800(1989).
 [11] D. Bebelaar, Rev. Sci. Instrum. 57, 1686(1986).
 [12] S. Kinoshita, H. Ohta, T. Kushida, Rev. Sci. Instrum., 52, 572(1981).
 [13] S. Kinoshita, T. Kushida, Rev. Sci. Instrum. 53, 469(1982).
 [14] S. Canonica, J. Forrer, and U. P. Wild, Rev. Sci. Instrum. 56, 1754(1985).
 [15] G. Rothenberger, D. K. Nigus, R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 79, 5360(1983).
 [16] See, for example, M. Jeong, I. J. Lee, J. C. Seo, M. Lee, D. Kim, S. J. Park, S. H. Park and U. Kim, Solid State Commun. 85, 111(1993).
 [17] Y. B. Chung, D. J. Jang, D. Kim, M. Lee, H. S. Kim, B. H. Boo, Chem. Phys. Letters, 176, 453 (1991).
 [18] C. Lewis and W. R. Ware, Rev. Sci. Instrum. 44, 107(1973).
 [19] J. R. Lakowicz, G. Laczko, I. Gryczynski, Rev. Sci. Instrum. 57, 2499(1986).
 [20] G. Laczko, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, W. Wiczek, H. Malak, J. R. Lakowicz, Rev. Sci. Instrum. 61, 2331(1990).
 [21] S. Cova, A. Longoni, A. Andreoni, Rev. Sci. Instrum. 52, 408(1981).
 [22] S. Cova, A. Lacaita, M. Ghioni, G. Ripamonti, Rev. Sci. Instrum. 60, 1104(1989).
 [23] T. A. Louis, Rev. Sci. Instrum. 61, 11(1990).

Construction and Performance Characterization of Time-correlated Single Photon Counting System having Picosecond Resolution

Minyung Lee

Department of Chemistry, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

Dongho Kim

Spectroscopy Lab., Korea Research Institute for Standards and Science, Taejon 305-606, Korea

(Received: February 14, 1994)

Picosecond time-correlated single photon counting system and time-resolved luminescence spectrometer were constructed, employing a mode-locked picosecond laser, fast electronics, and microchannel plate tube. It has been shown that the instrument response function critically depends on laser pulse shape, timing jitter and walk of the electronics, and characteristics of detector and amplifier. Correcting time dispersion in the optical system, the best instrument response function obtained appears to be 25 ps, which made it possible to measure the luminescence lifetime with less than 10 ps resolution in the picosecond to microsecond range.