

## Time Correlated Single Photon Counting 장치의 개발 및 응용

이 민 영 김 동 호

한국 표준 연구소 분광 색채 연구실

## 1. 서론

반도체나 신소재 또는 본자들의 laser-induced 형광 스멸시공간을 측정하는 방법에는 streak camera나 frequency conversion, 또는 Time-correlated single photon counting(TCSPC) 등이 있다. 이 중에서 TCSPC는 앞의 두 방법에 비해 시간 분해능이 떨어지는 단점이 있으나 가격이 저렴하며 sensitivity가 크고 dynamics range가 넓기때문에 널리 쓰이고 있다[1].

본 연구에서는 모드록킹된 Nd:YAG 레이저로 dual-jet dye 레이저를 동시 광펌핑하여 발생하는 subpicosecond 펄스를 cavity dumping 시킨 후, 시료를 여기상태로 만들어서 발생하는 형광을 time-to-amplitude converter(TAC)와 펄스 판별기 등의 고속 전자장치를 사용하여 탐지하는 TCSPC를 개발하였다. 이 장치는 현재 100ps-10 $\mu$ s의 형광스멸시공간을 측정할 수 있는데 본 연구는 먼저 TCSPC의 작동 원리를 알아본 후 실험 data를 수집하고 분석하는데 초점을 맞추었다. 시료로는 dye laser에서 saturable absorber로 많이 쓰이는 DODCI와 metal-porphyrin을 취하였는데, 이들의 여기 상태 스멸 시간은 실험 소멸 곡선으로부터 Instrument response function을 deconvolute함으로써 얻어졌다. 이 때 fitting 곡선과 함께 fitting의 좋은 정도(quality of the fit)를 나타내는  $\chi^2$  및 weighted residual을 함께 제시하여 deconvolution 과정의 신뢰도를 파악할 수 있게하였다.

## 11. TCSPC 장치

TCSPC의 실험 장치 구성은 크게 레이저 system과 전자장치 및 data 처리의 두 부분으로 나뉜다. 그림 1은 200-900 nm 영역에서 레이저 펄스의 발전이 가능한 장치의 구성도이다. Rhodamine 6G dye 레이저의 광펌핑 source로는 미국 Coherent 사의 Antares Nd:YAG 레이저가 사용되었다. 이 레이저가 76 MHz에서 모드록킹되었을때 average power는 1064 nm에서 10W 정도이며 펄스폭은 100ps로 측정되었다. 이 파장을 KTP 결정으로 doubling시켜 얻어지는 532 nm, 70 ps pulse가 dye 레이저를 동시 광펌핑하였다. 또한 dye 레이저에 같은 coherent 사의 cavity dumper를 부착시켜서 반복률(repetition rate)을 3kHz-19MHz로 조절할 수 있게 하였다.

그림 2는 시료에서 방출되는 형광을 수집하고 분석하는 장치부분을 도시하였다. dye 펄스는  $\lambda/2$  mica retardation plate를 써서 수직으로 편광되게 하였으며 이 beam은 beam splitter에 의해 95/5의 비

로 나뉘어지게 된다. 95%는 시료를 여기상태로 올리는 데 사용되며 5%는 photodiode를 통해 trigger source로 사용된다. filter, analyzer, depolarizer 및 monochromator 등을 통해 선택된 beam은 PMT (Hamamatsu R928)를 통해 전기적 신호로 바뀌어지고 증폭되어 constant fraction discriminator(CFD)로 보내진다. 또한 photodiode 신호는 delay line을 거쳐 leading edge discriminator(LED)로 보내진다. TAC은 EG&G사의 biased time-to-amplitude converter(model 457)를 사용하였는데 이 TAC 내의 capacitor의 전압 charging은 photodiode 신호가 START하게 되며 형광 신호가 charging을 STOP하게 된다. 펄스 판별기와 TAC이 TCSPC 장치의 중심 기능을 수행하므로 여기서는 이들의 작동 원리를 자세히 알아보려고 한다.

펄스 판별기가 필요한 이유는 그림 3(A)에 나타난 바와 같이 광검출기에서 나오는 신호(펄스)의 높이 분포가 넓어 퍼져 있기 때문이다. 그림에서 보는 바와 같이 판별 레벨을  $V_1$ 에 맞추었을 때는  $t_1-t_1'$ 의 time jitter가  $V_2$ 에 맞추었을 때는  $t_2-t_2'$ 의 time jitter가 생기게 된다. 이와 같은 time jitter가 IRF의 폭을 실제보다 넓게 만드는 요인이 된다. photodiode를 거쳐 나오는 신호는 레이저가 안정할 경우 거의 일정하기 때문에 dark current에 기인하는 펄스만 제거해 주는 leading edge discriminator를 사용할 수가 있다. 그러나 photomultiplier tube의 경우에는 time jitter를 극소화시켜주는 constant fraction discriminator의 사용이 필수적이다. CFD의 원리는 그림 3(B)에 나타 내었다. 즉 Input 펄스를 둘로 나누어서 하나는  $\delta$ 만큼 지연시킨 후 invert시킨다. 또 다른 하나는 시간 지연 없이 높지만  $fV_1$ 만큼 감쇠시킨다. 여기서  $f$ 는 고정된 값이다. 이 둘을 합한 펄스가 output이 되는데 이 때 시간 영점은 문턱값만 넘는 펄스에 대해서는 항상 일정하다.

TAC은 글자 그대로 시간 간격에 비례하는 양을 펄스로 바꾸어 주는 장치이다. 그림 4(A)에 도시한 바와 같이 TAC이 START 펄스를 받아 들이면 고정된 시간 후에 capacitor 내의 전압이 선형으로 charging되기 시작한다. TAC이 STOP 펄스를 받아 들일 때까지 charging은 계속 되는데 capacitor의 전압이 10V가 되도록 STOP 펄스가 들어오지 않으면 charging은 자동적으로 STOP된다. 또한 capacitor는 RESET되어 START 펄스를 받아들일 준비를 하게된다. EG&G TAC의 영역은 50ns-80 $\mu$ s로 dial을 통해서 바꾸어 줄 수 있으나 gain과 bias를 변화시키면 3.3ns 까지도 조절이 가능하다(그림 4(B)).

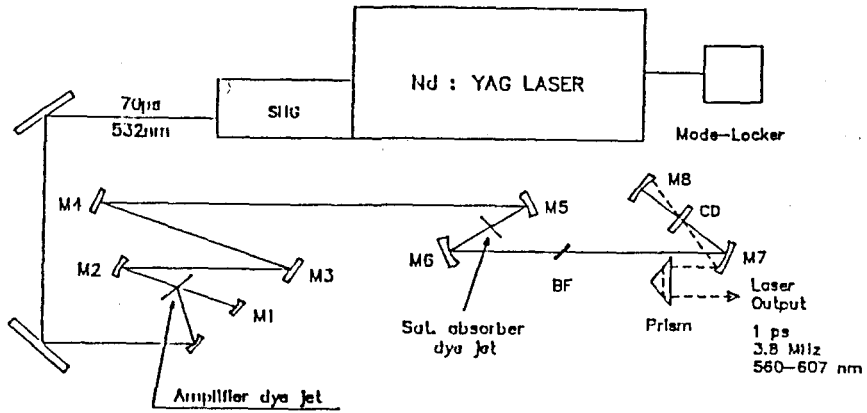


Fig. 1 Schematic diagram for the laser system. CD is the cavity dumper.

TAC의 output은 Multichannel Analyzer(MCA)(EG&G model 916A)에서 digitize되어 각 channel에 수록되는데 이 때 TAC의 0-10V가 MCA의 1-2048 channel에 대응하게 된다. 따라서 일정 시간 수집이 끝났을 때 각 channel의 count는 PMT를 통해 들어온 빛의 세기를, 그리고 channel number는 시간 축을 나타낸다.

III. 측정 및 논의

1. Instrument Response Function

레이저 펄스가 물질의 여기상태의 소멸시간보다 충분히 짧아서  $\delta$ -function 으로 간주된다 하더라도 관찰된 붕괴 곡선은 detection system의 response에 의존하게 된다. 즉 실험적으로 얻어진 fluorescence decay law는 Instrument response function(IRF)과 실제 decay law와의 convolution이다.

$$I(t) = \int_0^t g(t')i(t-t')dt' \quad (1)$$

여기서  $I(t)$ 는 측정된 붕괴곡선이며  $g(t)$ 는 IRF 그리고 실제 붕괴 곡선인  $i(t)$ 는 일반적으로 지수함수의 선형 합으로 주어진다. 즉

$$i(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_{f,i}) \quad (2)$$

(2) 식에서  $A_i$  및  $\tau_{f,i}$ 는 각각  $i$  성분의 진폭과 소멸시간이다. (1),(2) 식으로부터 소멸시간을 구하기 위해서는  $I(t)$  와 함께 IRF  $g(t)$ 도 알려져야만 한다. IRF의 모양은 레이저 펄스, PMT의 transit time spread(TTS) 및 전자장치에서의 time jitter 등에 의해 영향을 받게 되는데 IRF의 time width를 결정하는 가장 큰 요인은 바로 TTS이다. IRF는 보통 quartz diffuser나 형광이 없는 물질의 산란 등에 의해 구해진다.

그림 5 는 590 nm에서 quartz diffuser로부터 구한 본 TCSPC system의 IRF이다. 19 개의 channel이 IRF의 FWHM에 해당되며 여기에 channel 당 시간 52.8 ps 을 곱해주면 IRF의 time width가 1.0 ns 임을 알 수 있다.

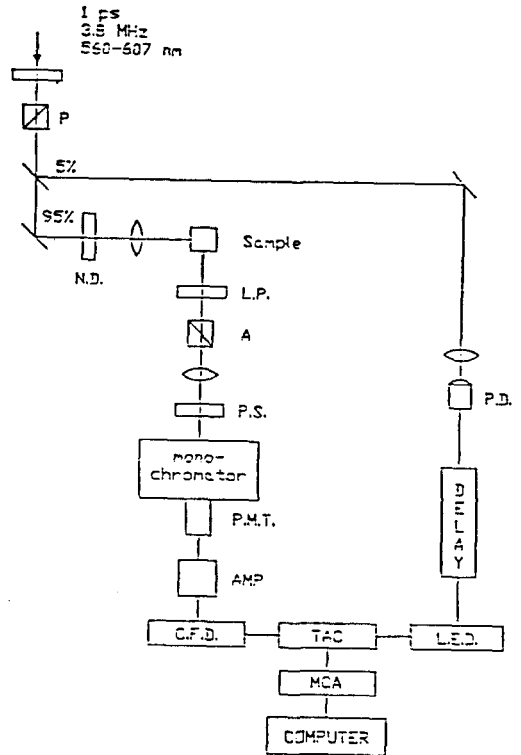


Fig. 2 Diagram for the data collection apparatus. P.D. denotes the photodiode; P polarizer; A analyzer; P.S. polarization scrambler; N.D. and L.P. filters; PMT photomultiplier tube.

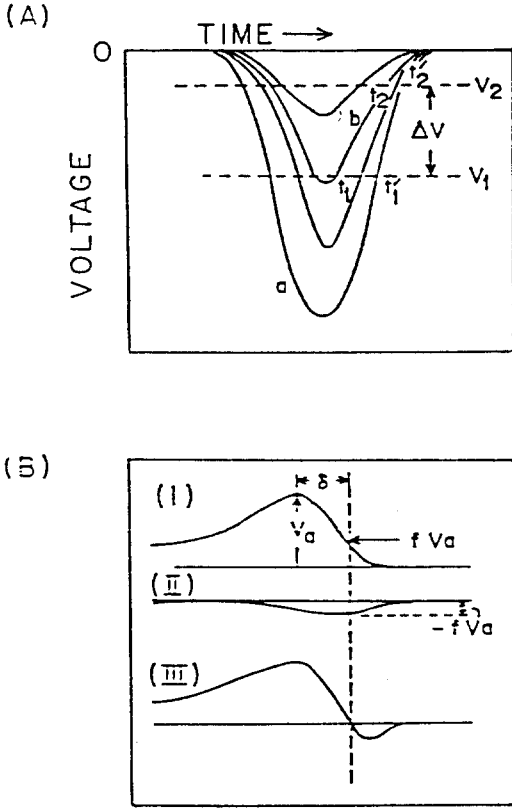


Fig. 3 Schematic representation of the leading edge discrimination(A) and constant fraction discrimination(B).

2. Deconvolution

실험적으로 얻어진  $I(t)$ 와  $g(t)$ 로부터  $I(t)$ 를 얻는 deconvolution 방법 중 대표적인 것으로는 Simplex, Vector, Fourier 또는 Laplace transform 및 method of moments 등이 있다. 간단한 single exponential인 경우 어떠한 algorithm을 사용해도 큰 차이가 없으나 multiple exponential decay나 anisotropy data에는 deconvolution 속도가 빠르고 convergence 문제가 없는 algorithm의 사용이 필수적이다. deconvolution은 (1) 식을 통해 계산된 소멸곡선과 실험 data가 가장 잘 일치할 때 까지 반복 된다. 이때 fit의 좋은 정도를 판단하는 기준이 되는 것이 바로 weighted residual과  $\chi^2$  이다[2].

1 channel 에서의 weighted residual은

$$W_i = \frac{[I(t_i) - Y(t_i)]^2}{I(t_i)} \quad (3)$$

여기서  $Y(t)$ 는 IRF 와 trial  $I(t)$ 와의 convolution 이다. 한편  $\chi^2$  는

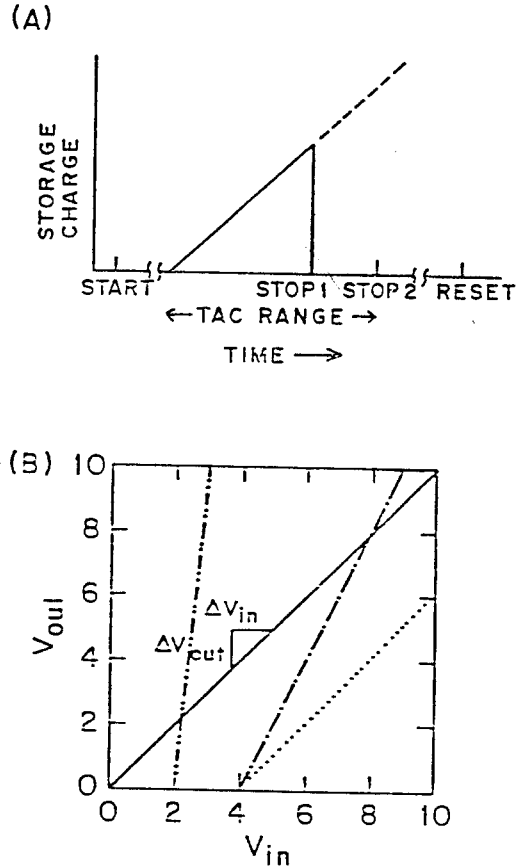


Fig. 4 Principle of TAC operation(B) and biased amplification(B). Legend for (B) is the following. — bias level zero, gain  $\times 1$ ; ..... bias level 4V, gain  $\times 1$ ; ——— bias level 4V, gain  $\times 2$ ; ——— bias level 2V, gain  $\times 10$ .

$$\chi^2 = \frac{\sum W_i}{n_2 - n_1 + p} \quad (4)$$

여기서  $p$  는 변수의 총 수이다.

$\chi^2$  의 값은 perfect fit일 경우 1에 접근하게 되나 보통 이 값이 1± 0.3 이고 weighted residual이 무작위하게 분포되어 있으면 curve fitting이 만족스럽다고 이야기할 수 있다.  $\chi^2$ 에 영향을 미치는 인자로는 TAC의 non-linearity, IRF의 distortion, 형광 소멸 곡선과 IRF 간의 time shift 등이 있다.

3. 소멸시간 측정

원자나 분자가 초단 레이저 펄스의 광자를 흡수 하면 여기상태로 존재하게 되는데 이때의 소멸 시간은 다음과 같이 주어진다.

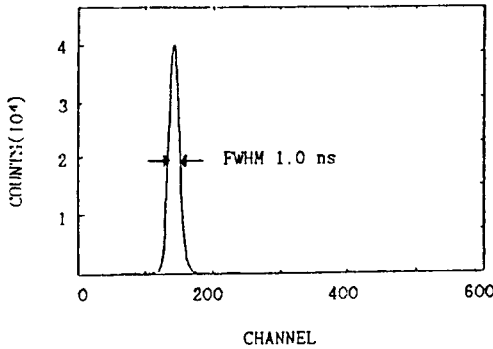


Fig. 5 Instrument response function of TCSPC system.

$$\tau_F = \frac{1}{k_r + \sum k_{nr,i}} \quad (5)$$

여기서  $k_r$ 은 radiative decay rate (natural lifetime의 역수) 이며  $k_{nr,i}$ 는  $i$ 에너지 준위로의 non-radiative decay rate 이다.  $k_r$ 은 단원자 분자의 경우 Einstein formula를 수정한 Strikler-Berg 식으로부터 구할수 있으므로  $\tau_F$ 를 실험적으로 측정하면 (5) 식으로부터 non-radiative decay process 들에 관한 정보를 얻을 수 있다[3].

그림 6에는 DODCI의 측정된 형광 소멸 곡선과 IRF를 log scale로 함께 도시하였다. 형광 소멸 곡선은 분자의 회전 운동에 의한 영향을 제거하기 위하여 analyzer를 magic angle(54.7°)에 놓고 측정하였다. IRF의 maximum으로부터 약 4.5 ns 후에 나타나는 두 번째 peak는 형광 세기가 1% 미만으로서 이것은 PMT의 response에 기인하는 것이며 13 ns 후에 생기는 작은 peak는 76MHz로 동시 모드복킹된 dye 레이저 펄

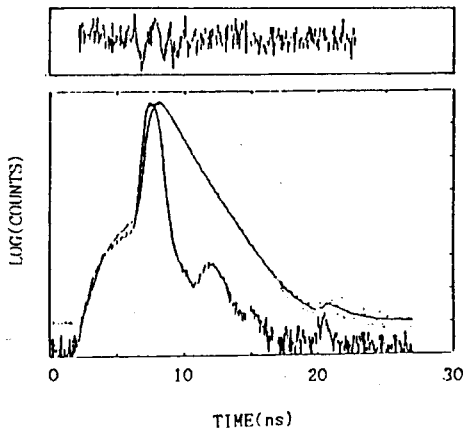


Fig. 6 IRF and DODCI emission decay profile in ethylene glycol.

스의 흔적이다. 이와같은 사실은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 deconvolution을 통하여 계산된 형광 곡선이 실험 data와 잘 일치하는 사실로부터 알 수가 있다. 또한  $\chi^2$ 도 비교적 만족스러운 값인 0.78이 얻어졌으며 weighted residual도 peak 부분을 제외하고는 무작위하게 분포되어 있다. deconvolution을 통해 얻어진  $\tau_F$ 는 1.22 ns 이다.

Strikler-Berg 식으로부터 구한 ethylene glycol에 녹아 있는 DODCI의  $k_r$ 은  $0.43 \text{ ns}^{-1}$  이며 따라서 non-radiative decay rate  $\sum k_{nr,i}$ 는  $0.41 \text{ ns}^{-1}$ 임을 알 수가 있다. 여기 상태에 있는 분자들의 non-radiative decay channel로서는 기저 상태로의 internal conversion, 삼중 상태로의 intersystem crossing 등이 존재하는데 DODCI의 경우 isomerization process가 주 붕괴 channel로 알려져 있다. 다시 말해서 DODCI의 trans 구조에서 cis 구조로 바뀌는 time scale은 여기 상태에서 2.5 ns 정도된다. DODCI나 유사한 분자 들인 stilbene, diphenylbutadiene 등의 여기 상태에서의 동력학적인 process를 연구하는 분야는 지난 십여 년간 아주 활발하며 본 연구실에서도 현재 추진 중에 있다[4,5].

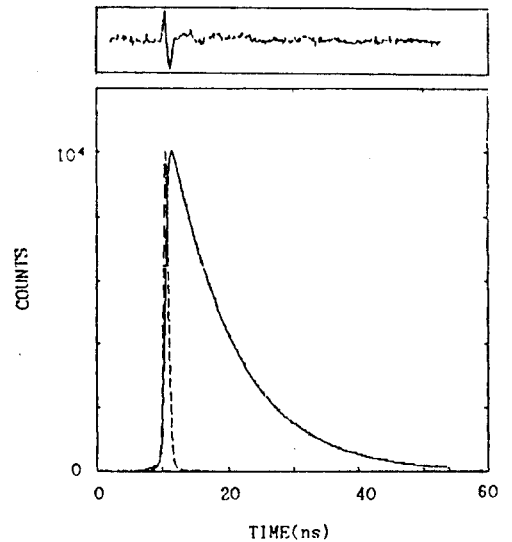


Fig. 7 IRF(broken line), measured decay(dot) and calculated curve(solid line).

그림 7은 toluene 용매에 녹아 있는 TPP(tetraphenyl porphyrin) 분자의 형광 소멸 곡선을 IRF와 함께 도시한 것이다. convolution 곡선은 실험 data와 잘 맞았으며  $\chi^2$ 도 1.19로서 만족스러운 값이 얻어졌다. 같은 방법으로 Zn-TPP와 Mg-TPP의 소멸 시간을 측정하여 그림 8에 도시하였다. TPP, Mg-TPP 및 Zn-TPP의 소멸 시간은 각각 9.4 ns, 7 ns, 1.7 ns로 얻어졌다. TPP보다 Metal Porphyrin의 소멸 시간이 감소하는 이유는 spin-orbit coupling에 의한 intersystem crossing rate이 증가하기 때문이며 Zn-TPP의 소멸 시간이 Mg-TPP의 그것보다 네 배나 감소하는 것은 heavy atom effect로 설명될 수가 있다[6].

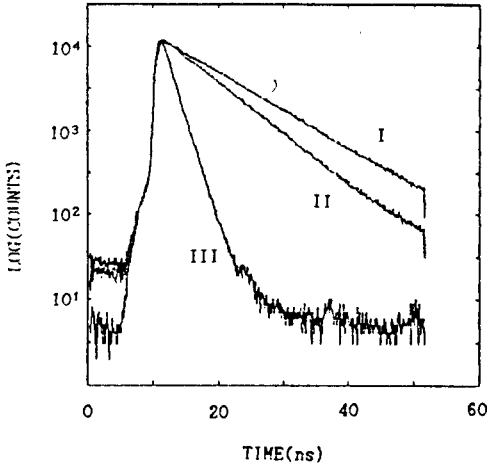


Fig. 8 Measured fluorescence decay curve of TPP(I), Mg-TPP(II), Zn-TPP(III) in toluene.

5. M. Lee, A. J. Bain, P. S. McCarthy, C. H. Han, J. N. Haseltine, A. B. Smith III, and R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **85**, 4341(1986).
6. M. Gouterman, In "The Porphyrins", edited by D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978, Vol. 1, Chapter 1.
7. I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya, and K. Oba, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1187(1985).

#### IV. 결론

피코초 레이저에 고속 전자장치를 연결하여 200-900 nm 파장 영역에서 형광 및 인광 소멸시간을 측정할 수 있는 TCSPC를 개발하였다. dye 레이저는 펄스의 peak power를 높이고 반복율을 줄이기 위하여 cavity dumping 시켰다. side-on 형태의 photomultiplier를 사용하였을 때 이 system의 IRF는 1.0 ns으로 측정되었으며 deconvolution을 통하여 100ps-10 $\mu$ s 까지 소멸 시간을 측정할 수 있음이 밝혀졌다. 이 장치를 사용하여 laser dye로 많이 쓰이는 DODCI의 여기 상태에 있어서의 소멸시간 및 dynamics에 대해서 알아 보았다. 또한 metal-porphyrin의 life-time 측정을 통해서 spin orbit coupling 등에 관해서도 연구 하였다. 이와 같은 방법은 다른 분자들의 광물리학적 연구는 물론이고 반도체에서의 carrier relaxation dynamics 연구에도 그대로 적용될 수 있다. 현재 cavity dumping된 레이저의 펄스폭이 1 ps 정도이므로 transit time이 짧은 microchannel plate tube 형태의 photomultiplier를 쓸 경우 이 system의 시간 분해능이 10 ps이하로 좁아질 것이 기대된다[7].

#### 참고 문헌

1. See, for example, D. V. O'Connor and D. Phillips, "Time Correlated Single Photon Counting", Academic Press, New York, 1984.
2. P.R.Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York, 1979.
3. S. J. Strikler and R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **37**, 814(1962).
4. S. P. Velsko and G.R. Fleming, *Chem. Phys.* **65**, 59(1982).