

Ćwiczenie 3

wersja w opracowaniu:

zgłaszanie błędów, niejasności i inne

konstruktywne uwagi mile widziane

**Pomiary widm zaniku emisji (PL(t)) oraz widm emisji i
wzbudzania emisji rozdzielonych w czasie
(TRPL(t) oraz TRPLE(t)) nanokryształów nieorganicznych
domieszkowanych jonami ziem rzadkich**

$$\frac{dn}{dt} \approx PL$$

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodyką oraz problematyką pomiarów zaniku intensywności emisji oraz analizą otrzymanych w takim pomiarze danych eksperymentalnych. Celem ćwiczenia jest także zapoznanie się z metodyką pomiarów spektroskopowych rozdzielonych w czasie.

Niezbędna wiedza:

- Procesy rekombinacji
- Podstawy metodologiczne pomiaru emisji, wzbudzania emisji oraz zaniku emisji
- Równania różniczkowe
- Analiza danych eksperymentalnych, w tym dopasowywanie danych funkcjami matematycznymi

1. Wstęp teoretyczny

Celem pomiaru zaniku intensywności emisji jest poznanie kinetycznych właściwości badanego materiału. Pozwala nam to otrzymać informację jak szybko układ reaguje emisją na bodziec pobudzający. Inne charakterystyki kinetyczne będą oczekiwane od materiałów do wykorzystania, jako aktywne modulatory, lasery o ultraszybkich impulsach, a inne od materiałów przeznaczonych na lampy fosforescencyjne czy barwniki wykorzystywane w biologii czy medycynie. Dodatkowo, pomiar kinetyki emisji pozwala dostać informację na temat procesów relaksacji nośników w układzie, co w szczególności może zostać wykorzystane do identyfikacji kanałów rekombinacji niepromienistej, których istnienie znacznie obniża wydajność emisji.

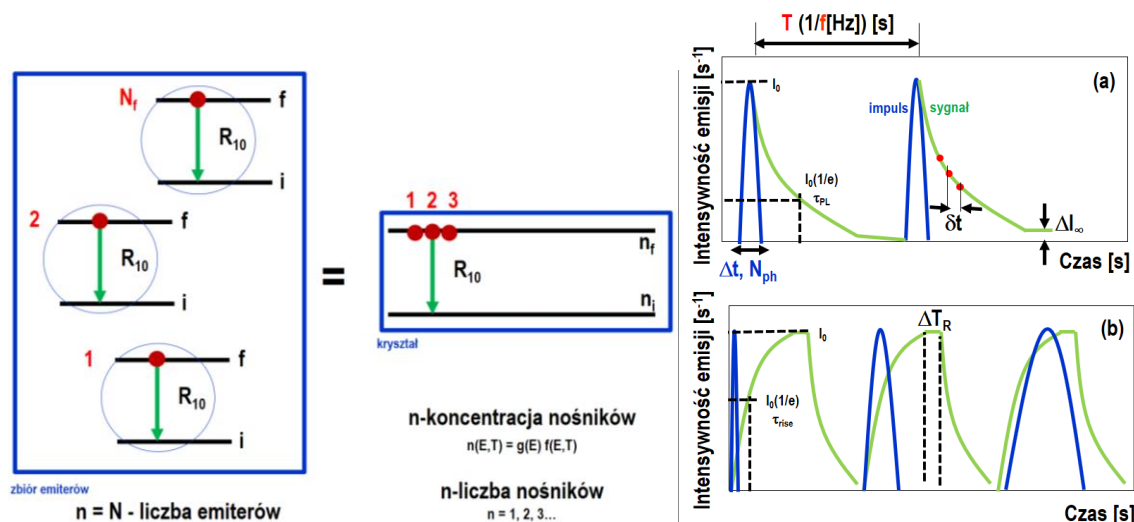
Pomiar zaniku intensywności emisji, można zrealizować na kilka sposobów. Najbardziej podstawowym sposobem pomiaru, jest pobudzanie materiału laserem impulsowym (lub modulowaną wiązką lasera pracy ciągłej), o częstotliwości f [Hz], energii E (eV) oraz szerokości impulsu Δt [s] oraz w czasie **OFF** analizowanie spadku intensywności emisji na detektorze. Analizowany sygnał, może być rejestrowany:

- w całym zakresie czasu pomiaru, przy jednej energii emisji (pomiar oscyloskopowy, pomiar ASOK)
- punkt po punkcie, przy jednej energii emisji (pomiar bramkowany, zliczanie pojedynczych fotonów)

Aby zrozumieć podstawowe cechy zjawiska zaniku intensywności emisji, należy rozpatrzyć idealny, 2-poziomowy układ energetyczny. Zakładamy, że populacja nośników na stanie podstawowym $|i\rangle$ wynosi n_i . Jeżeli energia przychodzącego w impulsie fotonu jest równa różnicy energii $E_f - E_i$ (w przypadku ogólnym powinna być równa lub większa) mamy wówczas absorpcję fotonu i elektron przechodzi ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego $|f\rangle$. Zmienia to populację nośników w stanie wzbudzonym n_f . W pierwszych chwilach wzbudzania mamy do czynienia z procesem nierównowagowym. Po zakończeniu trwania impulsu (Δt) proces absorpcji ustaje i rozpoczyna się rekombinacja nośników – ich powrót ze stanu wzbudzonego $|f\rangle$ do stanu podstawowego $|i\rangle$. Zmianie ulega populacja nośników w stanie wzbudzonym n_f . Zmianę tej koncentracji możemy opisać równaniem różniczkowym postaci:

$$-\frac{dn_f(t)}{dt} = k \cdot n_f(t) \quad (1)$$

Warto tutaj wspomnieć, że liczba $n_{f,i}$ może również oznaczać liczbę emiterów w próbce (liczba centrów, jonów w kryształ, liczba kropek kwantowych w roztworze), przy założeniu, że każdy emiter posiada jeden elektron w stanie podstawowym/wzbudzonym. Zazwyczaj, w tym przypadku używamy adnotacji $N_{f,i}$. Schematycznie taką sytuację przedstawia poniższy rysunek:



Rysunek 1. Schemat pokazujący dwie koncepcje wykorzystywane do ilościowego opisu zaniku intensywności emisji. Przykład zarejestrowanego widma zaniku intensywności emisji (a) szerokość impulsu szeroka lub czas narostu bardzo krótki, (b) różne przypadki względnej relacji krzywej narostu intensywności emisji względem szerokości impulsu.

Rozwiązując równanie (1) otrzymujemy funkcję opisującą jak zmienia się nam liczba nośników w stanie wzbudzonym w czasie:

$$n_f(t) = n_0 \cdot e^{-kt} [\#] \quad (2)$$

zachodzi również

$$n_0(t = 0) = n_\infty(t = \infty) [\#] \quad (3)$$

Tak zdefiniowana funkcja opisująca koncentrację elektronów w stanie wzbudzonym, w teorii relaksacji nosi nazwę **funkcji relaksacji** układu (ang. Relaxation Function $n(t) = \Phi(t)$).

Możemy teraz zdefiniować intensywność emisji, jako ujemną pochodną czasową (ubytek w czasie) liczby nośników w stanie wzbudzonym. Funkcja ta opisuje liczbę wyemitowanych fotonów poprzez wyznaczenie jak szybko zachodzi depopulacja nośników ze stanu wzbudzonego:

$$g(t) = \frac{dn_f(t)}{dt} = k \cdot n_0 \cdot e^{-kt} \quad [s^{-1}] \quad (4)$$

Funkcja $g(t)$ opisuje nam zmianę intensywność emisji w czasie i w teorii relaksacji nosi nazwę **funkcji odpowiedzi** ośrodka (ang. Response Function). Możemy wprowadzić również pojęcie czasu życia emisji jako $\tau_{PL} = 1/k$, które opisuje czas po którym początkowa intensywność emisji I_0 zmalała e-razy. Pozwala nam to przepisać równanie (2) do najczęściej występującej postaci:

$$g(t) = k \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{PL}}} \quad [s^{-1}] \quad (5)$$

W ogólności, proces rekombinacji promienistej, jest poprzedzony procesem relaksacji nośników do stanu podstawowego ($\tau_{rx(e)}$, $\tau_{rx(h)}$). Dobierając odpowiednio krótki impuls lasera (Rys. 1), jesteśmy w stanie zmierzyć sumaryczny czas relaksacji nośników do stanów, z których zachodzi rekombinacja (emisja):

$$\tau_{rise} = \tau_{rx(e)} + \tau_{rx(h)} \quad (6)$$

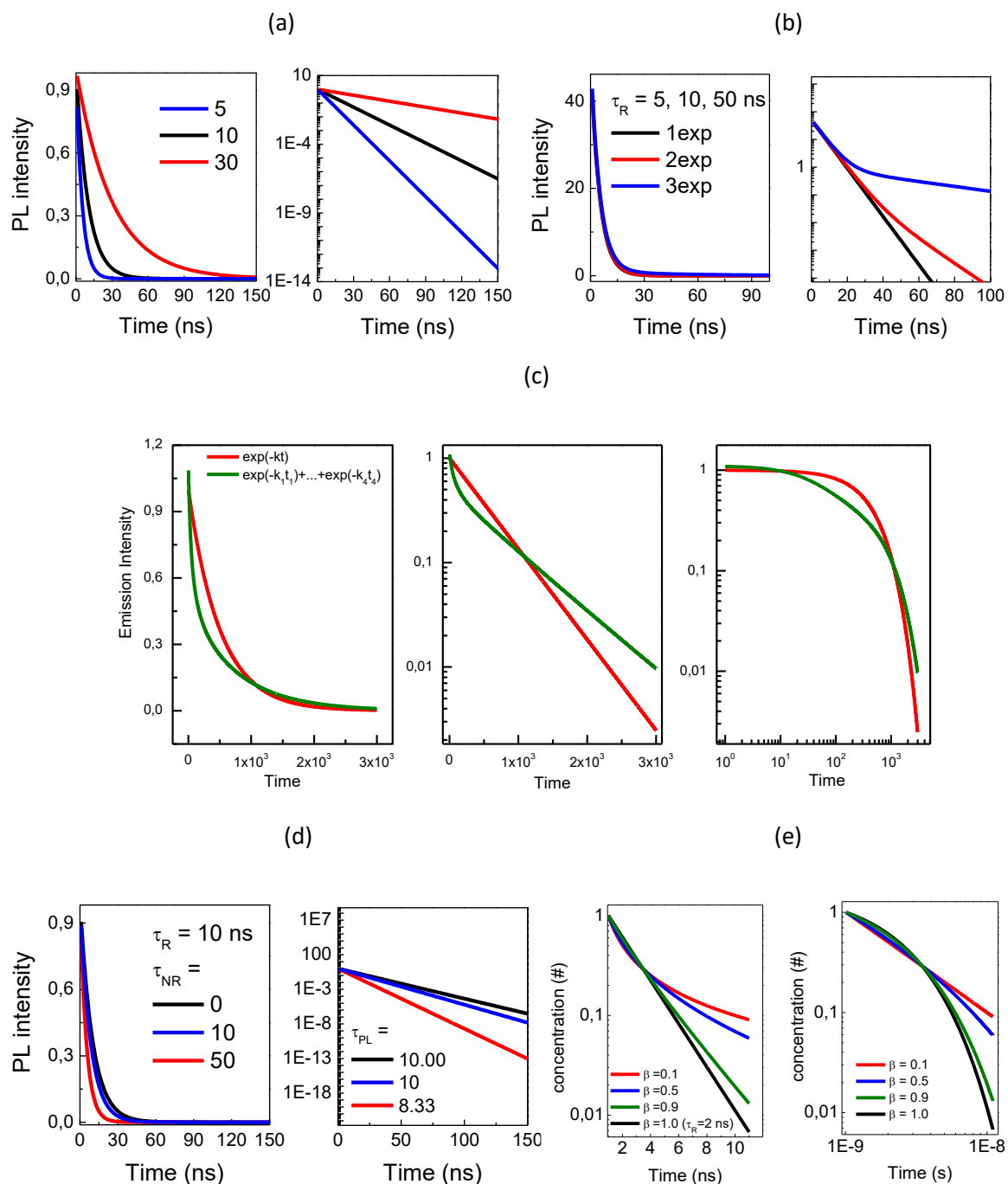
Wartość tego czasu, zależęć będzie od bardzo wielu czynników, związanych z bezpośrednim otoczeniem emitera, jak i od jego kwantowo-mechanicznych cech indywidualnych.

Nasze założenia (idealny układ 2-poziomowy) nie uwzględniają również istnienia procesów niepromienistej rekombinacji wzbudzonych nośników. W rzeczywistości, podczas eksperymentu mierzymy wielkość znacznie bardziej złożoną:

$$k = \frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_R} + \sum_i \frac{1}{\tau_{NR_i}} \quad [s^{-1}] \quad (7)$$

W wyrażeniu tym, τ_R **jest promienistym czasem rekombinacji**, który jest określony przez kwantowo-mechaniczne cechy emitera, τ_{NR} **są czasami rekombinacji niepromienistej**, o różnym pochodzeniu, które zazwyczaj silnie zależą od otoczenia emitera oraz temperatury, w jakiej się znajduje.

W relanych przypadkach, mamy czasami do czynienia z istnieniem kilku centrów emisyjnych, o podobnej energii emisji, lecz różnych kinetykach. W takim przypadku, równanie (5) ma postać:



Rysunek 2. (a) Krzywe zaniku intensywności emisji dla układu 2-poziomowego, brak kanałów rekombinacji niepromienistej, różne czasy rekombinacji promienistej. (b) Krzywe zaniku intensywności emisji dla układu 2-poziomowego, brak kanałów rekombinacji niepromienistej, kilka centrów o różnych czasach rekombinacji promienistej. (c) Przykład krzywych podobnych jak na (b) przedstawionych w różnych skalach. Różnice pomiędzy krzywymi (lub pomiędzy danymi a dopasowaniem matematycznym) najbardziej są widoczne w skali log lub log-log. (d) Krzywe zaniku intensywności emisji dla układu 2-poziomowego z uwzględnieniem kanałów rekombinacji niepromienistej o różnych

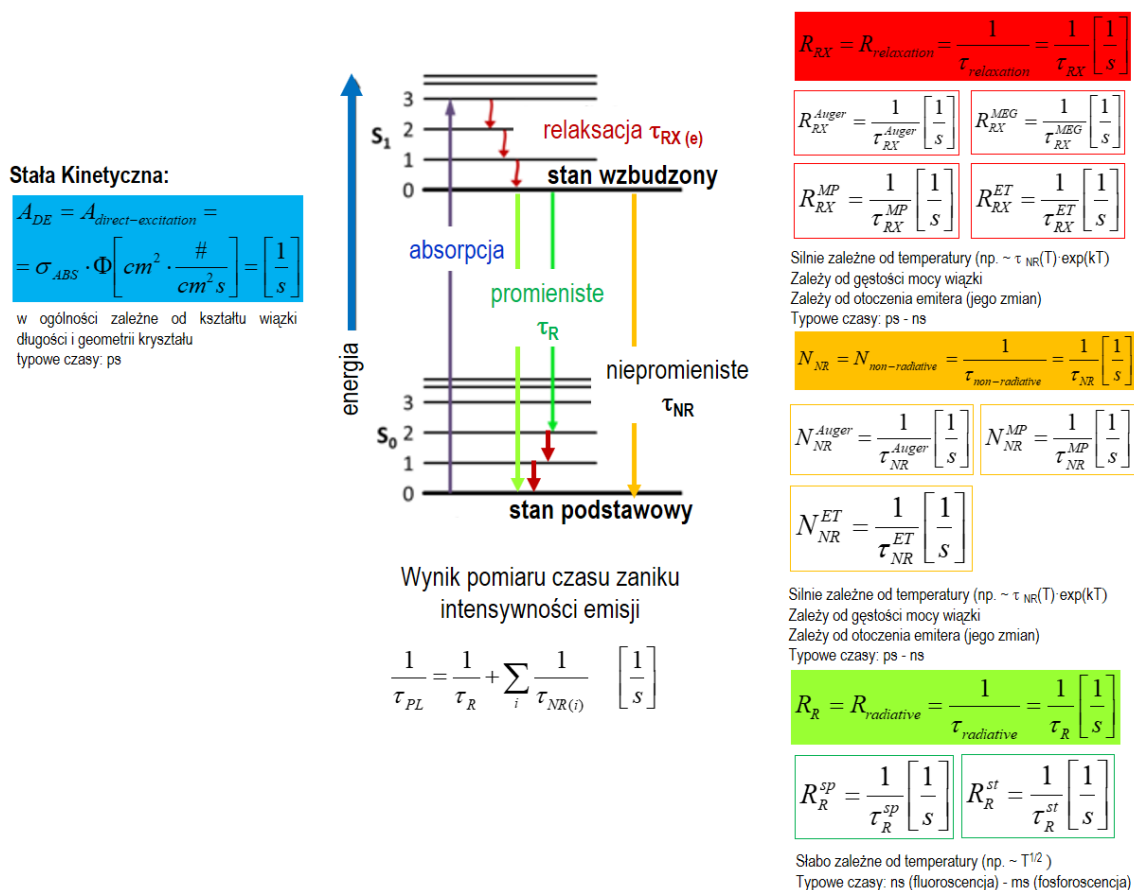
czasach zaniku, jednakowy czas rekombinacji promienistej. (e) Przykład zaników nie-wykładniczych o różnym stopniu złożoności procesu (różne $\beta = (0 - 1)$).

$$g(t) = \sum_i I_{0i} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{PL(i)}}} \quad [s^{-1}] \quad (8)$$

$$\frac{1}{\tau_{PL(i)}} = \sum_i \frac{1}{\tau_{Ri}} + \sum_j \sum_i \frac{1}{\tau_{NRi,j}} \quad [s^{-1}] \quad (9)$$

gdzie sumowanie po i - dotyczy różnych centrów, z których każde może posiadać j – procesów niepromienistych do niego sprzężonych. W takiej sytuacji, krzywa zaniku intensywności emisji nie ma charakteru wykładniczego. Na Rys.2 przedstawiono kilka przykładów krzywych zaniku dla omawianych powyżej sytuacji.

W realnych systemach, liczba procesów towarzysząca zanikowi oraz narostowi emisji może być znacznie większa niż dla przykładu układu 2-poziomowego z rekombinacją promienistą i jednym kanałem rekombinacji niepromienistej. Wielość procesów przedstawia poniższy Rysunek 3:



Rysunek 3. Różne procesy towarzyszące procesom zaniku emisji.

Na koniec warto wspomnieć, że czas narostu emisji wyznaczyć można również z pomiarów wykorzystujących pobudzanie wiązką ciągłą. W tym przypadku, do naszego modelu musimy dołączyć człon opisujący ciągłe doładowywanie stanu wzbudzonego. Dla najprostszego przypadku układu 2-poziomowego, układ równań różniczkowych ma wówczas postać:

$$\begin{aligned}\frac{dn_f(t)}{dt} &= A_{fi} \cdot n_i(t) - R_{fi} \cdot n_f(t) - N_{fi} \cdot n_f(t) \\ \frac{dn_i(t)}{dt} &= R_{fi} \cdot n_f(t) + N_{fi} \cdot n_f(t) - A_{fi} \cdot n_i(t) \\ N &= n_i(t) + n_f(t)\end{aligned}\tag{10}$$

Rozwiązanie takiego układu równań ma postać:

$$n_f(t) = \frac{A_{if} \cdot N}{A_{if} + R_{fi} + N_{fi}} \left(1 - e^{-(A_{if} + R_{fi} + N_{fi})t}\right)\tag{11}$$

$$n_i(t) = N - \frac{A_{if} \cdot N}{A_{if} + R_{fi} + N_{fi}} \left(1 - e^{-(A_{if} + R_{fi} + N_{fi})t}\right)\tag{12}$$

gdzie graniczne przypadki powyższych rozwiązań mają postać:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} n_i(t) = N - \frac{A_{if} \cdot N}{A_{if} + R_{fi} + N_{fi}}\tag{13}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} n_f(t) = \frac{A_{if} \cdot N}{A_{if} + R_{fi} + N_{fi}}\tag{14}$$

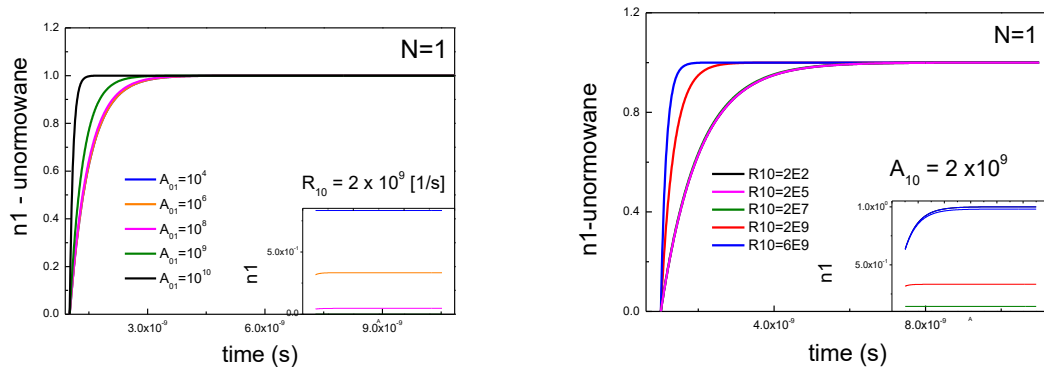
$$n_f(t) = \frac{A_{if} \cdot N}{A_{if} + R_{fi} + N_{fi}} = \frac{\sigma_{if} \cdot \Phi \cdot N}{\sigma_{if} \cdot \Phi + \frac{1}{\tau_{PL}}}\tag{15}$$

Powyższe rozwiązania pozwalają także na pokazanie, że **dla układu 2-poziomowego nie może zajść inwersja obsadzeń**, ponieważ $A_{if} = R_{fi}$, więc $n_f/n_i < 1$ i zatem:

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{A_{if}}{R_{fi} + N_{fi}} < 1\tag{16}$$

Równanie (11) można zapisać w prostszej formie ułatwiającej dalszą analizę i zapisać, jako:

$$n_1(t) = \frac{A_{01} \cdot N}{A_{01} + R_{10}} \left(1 - e^{-(A_{01} + R_{10})t}\right)\tag{17}$$

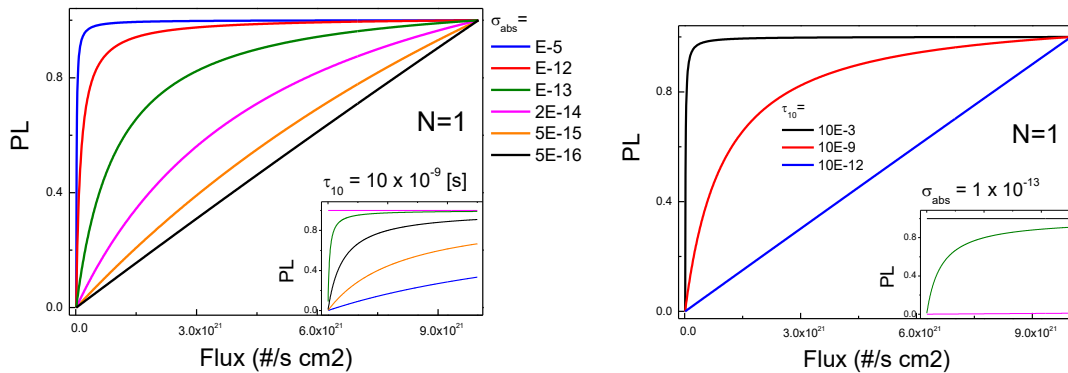


Rysunek 4. Krzywe teoretyczne pokazujące zależności narostu emisji w zależności od różnych parametrów pomiaru oraz parametrów samego układu.

Rysunek 4 pokazuje jak narastanie intensywności emisji zależy od różnych parametrów pomiaru. Z wykresów widać, że im wartość iloczynu gęstości mocy i przekroju na absorpcję $\Phi\sigma_{abs}$ mają większą wartość tym narost intensywności emisji jest szybszy.

Powyższy wzór, w wersji granicznej $t \rightarrow \infty$, możemy również wyrazić równanie (15) w bardziej jawnej postaci i przeanalizować zależność intensywności emisji w funkcji gęstości mocy:

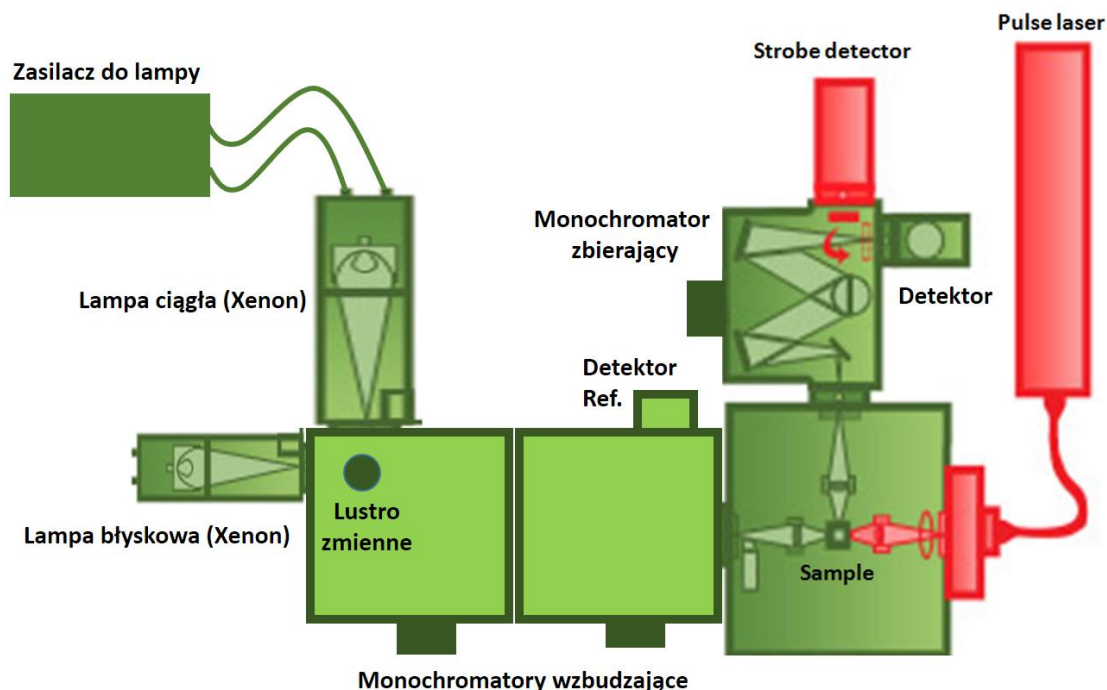
$$n_f(\Phi) = \frac{N \cdot \Phi \cdot \sigma_{ABS}}{\Phi \cdot \sigma_{ABS} + \frac{1}{\tau_{10}}} \quad (18)$$



Rysunek 5. Krzywe teoretyczne pokazujące zależności narostu emisji w zależności od różnych parametrów pomiaru oraz samego układu.

2. Układ pomiarowy

Układ wykorzystany w ćwiczeniu składa się z impulsowej lampy ksenonowej (czas trwania impulsu wynoszący około $2\ \mu\text{s}$) – wykorzystywanej, jako źródło światła, komory próbki, sprzężonej z podwójnym monochromatorem pobudzającym oraz monochromatorem zbierającym oraz fotopowielacza bramkowanego jako detektora. Schematycznie układ pokazano na Rys. 6



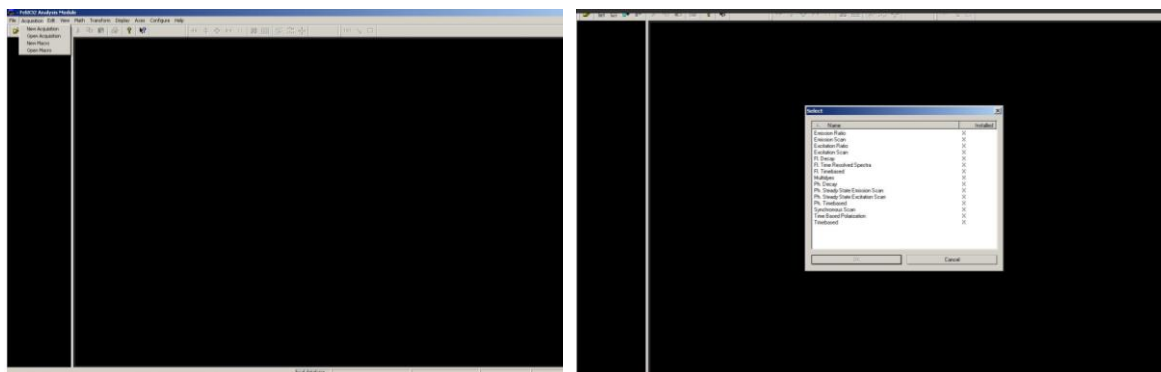
Rysunek 6. Układ pomiarowy.

3. Przygotowanie do pomiarów (wersja angielska)

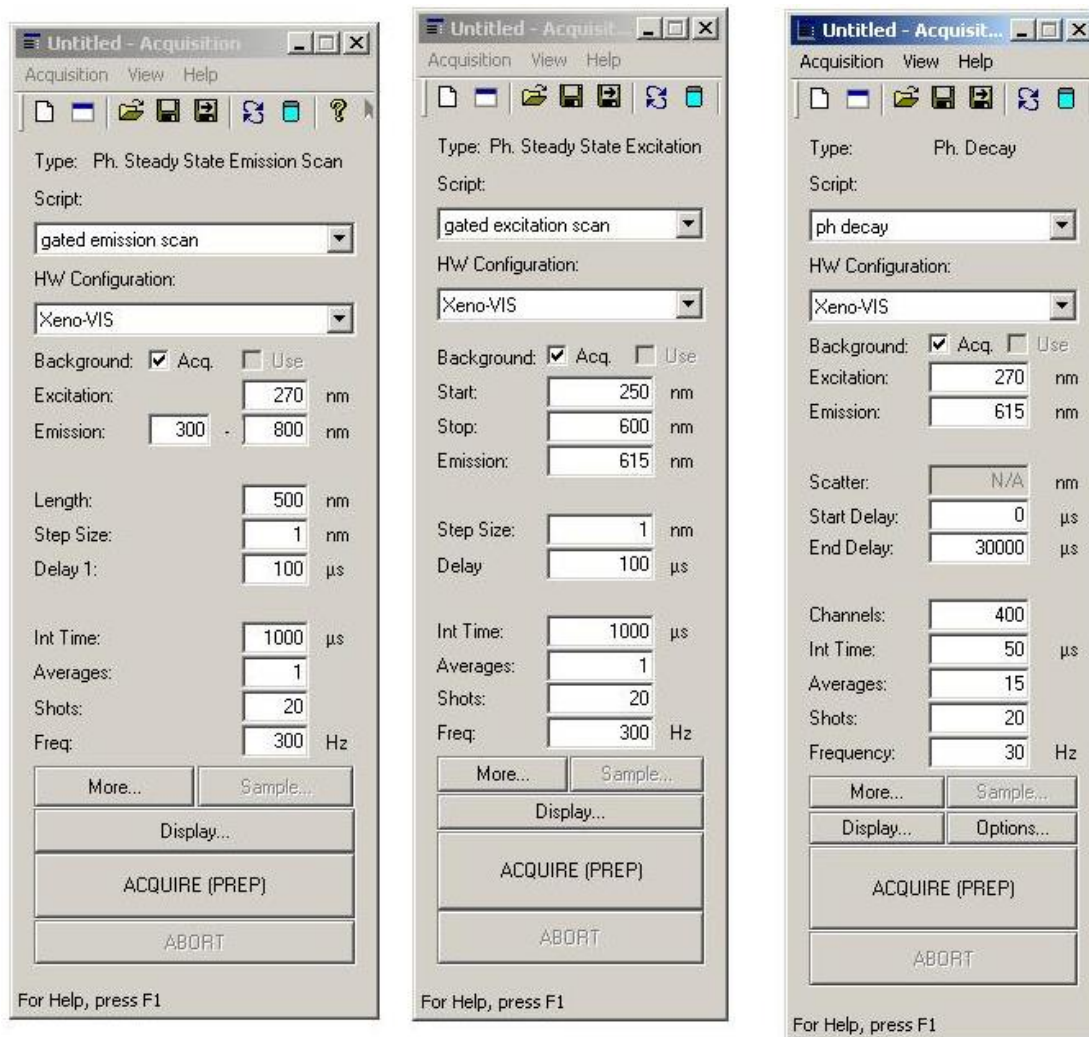
To start the measurement You have to select from menu: *Acquisition* and next: *New Acquisition*. In next step please select type of experiment which You are going to proceed with:

1. *Ph. Decay*
2. *Ph. Steady State Emission Scan*
3. *Ph. Steady State Excitation Scan*

Next, please fill the panels with appropriate parameters and start the experiment one by another. Below you can find print screens from the main panel.



Examples of experimental panels (Acquisitions) filled with starting parameters.



Description of setup parameters:

Excitation: 100 nm – this parameter must be set-up depending on which excitation wavelength we are going to use.

Emission: 100 nm – this parameter must be set-up depending on at which wavelength we are going to measure the decay spectrum.

Start delay: 0 μ s – this parameter must be set-up depending from which point in time we are going to measure our decay. *Usually, this should be longer then the excitation pulse and system response (90 μ s for xenon lamp and 60 ns for LEDs).*

End delay: 1000 μ s – this parameter must be set-up depending at which point in time we are going to stop our measurement. *The time scale of experiment should be set as approximately 3-5 times expected decay time.*

Channels: 400 – this parameter must be set-up depending which resolution we are going to get in our experiment. 400 is maximum value.

Integration Time: 50 – this parameter must be set-up depending which time resolution we are going to get in our decay time experiment. *This should be much shorter than expected decay time τ of our process.* The rule is the shorter integration time the better resolution. For PL and PLE this time can be set as long as emission decay time takes i.e. 1000 μ s and longer.

Averages: 1 – this parameter must be set-up depending which signal to noise ratio we are going to get. For decay time measurements is recommended to set this value as 15 and when the data S/N will be satisfying we can stop the experiment.

Shots: 5 – this parameter must be set-up depending which signal to noise ratio we are going to get. The shots gives us averaging in one point.

Frequency: 10 Hz – this parameter must be set-up depending which signal to noise ratio we are going to get. This time given by this parameter should be longer then integration time or time of

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

experiment: 10 Hz = 100 000 μ s, 20 Hz = 50 000 μ s, 30 Hz = 33 000 μ s, 50 Hz = 20 000 μ s, 100 Hz = 10 000 μ s, 300 Hz = 3333 μ s.

When we setup all parameters the **Acquire** button should be used twice. First time- for collecting the background (before check box Background) and second time - to start collecting the signal.

View of system connections



2. Zadania do wykonania

a. Pomiar widma emisji – minimalna rozdzielczość:

Szczelina na monochromatorze **detektującym** 5 mm. Monochromatory wzbudzające wartość szczeliny ok. 0.5 mm. Czas integracji minimalny, wyjściowo: Integration time ok. 100 μ s. Czas opóźnienia (Delay time) ustawić jako 100 μ s.

b. Pomiar widm wzbudzenia emisji rozdzielonego w czasie (TRPLE) – minimalna rozdzielczość:

Szczelina na monochromatorze **wzbudzającym** 5 mm. Monochromatory detektujące wartość ok. 0.5 mm. Czas integracji minimalny wyjściowo: Integration time ok. 100 μ s. Czas opóźnienia (Delay time) ustawić jako 100 μ s.

c. Pomiar widma zaniku dla głównego pasma emisji.

Wszystkie szczeliny ustawione na 5 mm. Zakres pomiaru 0-30 000 ms. Czas integracji poniżej 100 μ s (im mniejszy tym lepiej). Czas repetycji: *Frequency* ustawić na 20 Hz.

d. Pomiar widma emisji – maksymalna rozdzielczość:

Szczelina na monochromatorze **detektującym** 0.5 mm lub mniejsza. Monochromatory wzbudzające wartość szczeliny ok. 5 mm. Czas integracji: Integration time ok. 5000 μ s. Czas opóźnienia (Delay time) ustawić jako 100 μ s.

e. Pomiar widm wzbudzenia emisji rozdzielonego w czasie (TRPLE) – maksymalna rozdzielczość:

Szczelina na monochromatorze **wzbudzającym** 0.5 mm lub mniejsza. Monochromatory detekujące wartość 5 mm. Czas integracji: *Integration time* 5000 μ s. Czas opóźnienia (*Delay time*) ustawić jako 100 μ s.

f. Pomiar widm TRPL

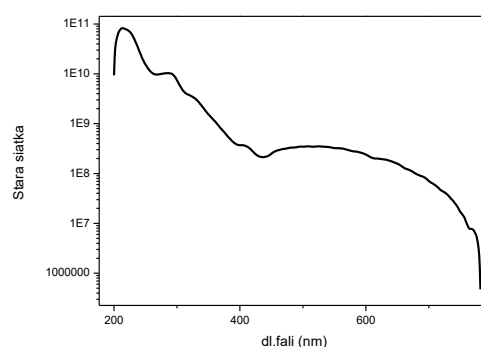
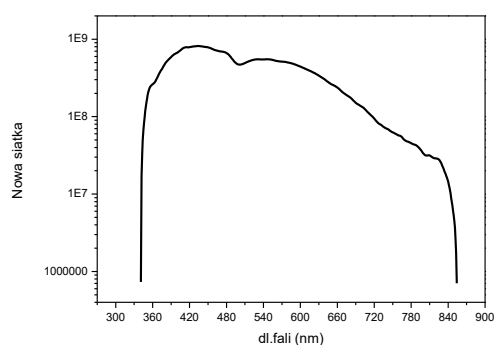
Szczelina na monochromatorze **detekującym** 5 mm. Monochromatory wzbudzające wartość szczeliny 5 mm. Czas integracji minimalny, wyjściowo: *Integration time* 50 μ s. Jeżeli sygnał jest wystarczający przy *Delay time* = 100 μ s, można obniżyć wartość czasu integracji do możliwie niskiej wartości. Pomiary wykonywać przy różnych czasach *Delay time*: 80, 85, 90, 95, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 10 000, 20 000 μ s

g. Analiza MEM krzywej zaniku

Aby wykonać dopasowanie metodą MEM należy wybrać z menu zakładkę *Analysis*, następnie opcję *MEM*. W kolejnym kroku ustawić parametry fitu i rozpocząć dopasowywanie danych. Dopasowywanie wykonujemy bez założenia narostów oraz bez uwzględnienia korekcji IRF.

h. Korekcja widma emisji

Poniżej zamieszczono kalibracje wykonane dla siatek nowej i starej.



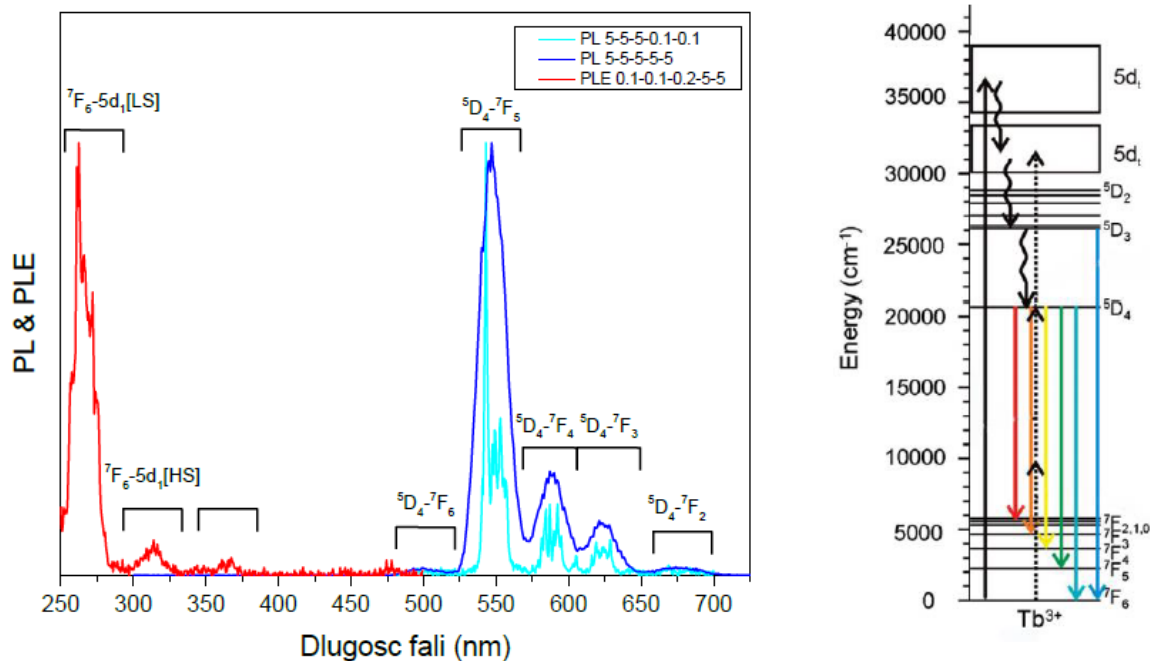
Wynik pomiaru emisji, zebrany fotopowielaczem, należy podzielić przez załączoną krzywą kalibracyjną, aby dostać krzywą skalibrowaną wyrażoną w W/nm.

Uwagi do kalibracji:

1. Kalibracja była robiona z wykorzystaniem lampy halogenowej 50 W przy prądzie 4.55 A.
2. Do widma lampy dofitowano widmo ciała doskonale czarnego zmodyfikowanego na emisyjność wolframu z danych doświadczalnych. Temperatura ciała d.c. to 3400 K.
3. Dane doświadczalne emisyjności zostały zmierzone od 340 nm w górę i dla 3300 K. Dla długości fal 200-340 przyjęto wartość emisyjności dla dł. 340 nm. Mimo, że temperatura żarnika była dla niższych długości fali ok. 3400 K, dane do emisyjności wzięto dla temp. 3300 K.
4. Widma emisji uzyskane na układzie PTL mają część ujemną. Co znaczy, że poziom zero zliczeń jest źle ustawiony. Krzywa kalibracyjna naprawia ten błąd t.j. też ma części ujemne.

3. Analiza wyników

- a. Wykonanie rysunku jak poniżej oraz opisanie i wyjaśnienie zaobserwowanych przejść optycznych



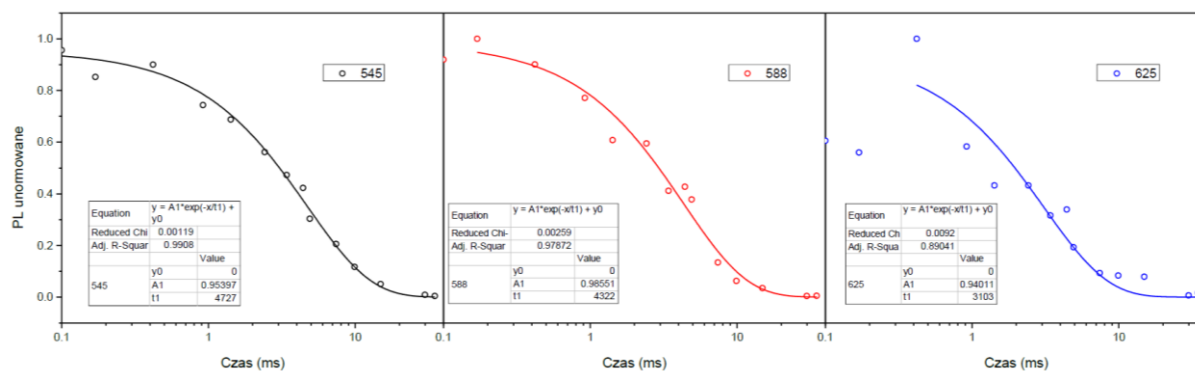
Rysunek 2.2. Widmo wzbudzenia emisji (TRPLE) oraz widmo emisji rozdzielone w czasie (TRPL). Schemat poziomów energetycznych dla jonu Tb^{3+} .

Rysunek 1 do raportu

- b. Dopasowanie krzywej zaniku 4 modelami (pojedyncza funkcja wykładnicza, podwójna funkcja wykładnicza, funkcja typu stretch-exponential, dopasowanie metodą minimalnej entropii) oraz wyrysowanie otrzymanych wyników

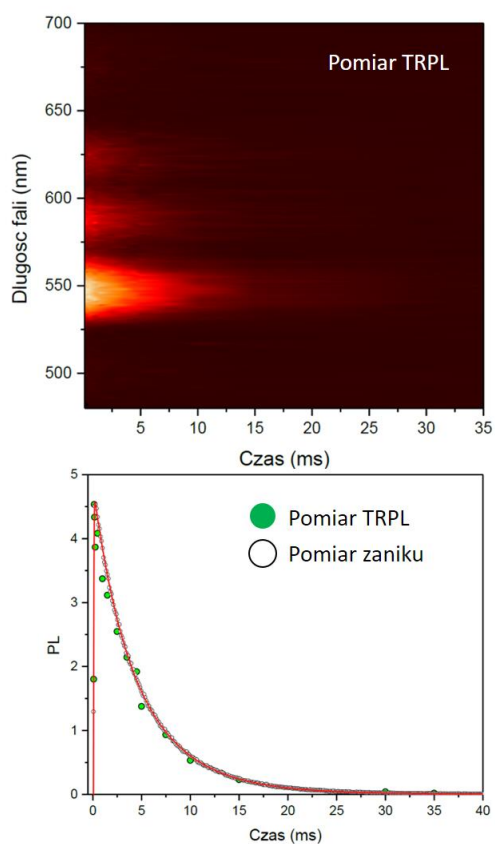
Rysunek 2 do raportu

- c. Dopasowanie głównego pasma emisji funkcją n-Gauss i wyrysowanie parametrów fitu w funkcji czasu opóźnienia: *Delay time* oraz dopasowanie otrzymanych wyników funkcją wykładniczą, jak na poniższym rysunku.



Rysunek 3 do raportu

d. Analiza danych TRPL oraz ich prezentacja razem z wynikami zaniku emisji jak na rysunku poniżej



Rysunek 4 do raportu

4. Materiały dodatkowe

MEM

In the analysis of kinetic experiments involving the relaxation of complex materials, such as rare-earth doped glasses, it is often very difficult to choose appropriate models to fit the data. In particular, it is difficult to distinguish between non-exponential models (such as the “stretched-exponential”) and models that consist of a few discrete exponentials. Thus, many authors use stretched exponential functions to fit the Er^{3+} related emission decay which in many cases is not justifiable. To prove the well-grounded use of two exponential functions to fit our data instead of one exponential or a stretched exponential function we calculated the inverse Laplace transform of the decays curves obtained by us. This solution allows us to seek a representation for the relaxation process in a space of decay rates, thus obviating the necessity of forcing a particular functional form to fit the data. In this case the PL decay can be written as

$$I_{PL}(t) = \int_0^{\infty} g(k) \exp(-kt) dk \quad \text{Eq. (3)}$$

where $g(k)$ is a distribution of decay rate constants for the process $I(t)$. Given an experimental $I(t)$, we would like to obtain the appropriate distribution $g(k)$ that obeys eq. 3, without any assumption about the analytical form of $g(k)$. This essentially involves performing a numerical inverse Laplace transform of the measured decay $I(t)$ which can be written as

$$g(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{Br} \exp(-kt) I(t) dt \quad \text{Eq. (4)}$$

where the integration is carried out over the appropriate Bromwich contour. The calculation of an inverse Laplace transform on a noisy data function is known from information theory to be an ill-conditioned problem and a large number of distributions can fit the data equally well. Nevertheless, it

is possible to find the distribution $g(k)$ using the maximum entropy method (MEM). The MEM is based on maximizing a function called the Skilling-Jaynes entropy function

$$S = \int_0^{\infty} \alpha(\tau) - m(\tau) \log \frac{\alpha(\tau)}{m(\tau)} d\tau \quad \text{Eq. (5)}$$

where $\alpha(\tau)$ is the recovered distribution and $m(\tau)$ is the assumed starting distribution. In this equation $\tau=1/k$, and the relation between $g(k)$ and $\alpha(\tau)$ is $\alpha(\tau)=\tau^{-2}g(1/\tau)$. MEM allows to find $\alpha(\tau)$ without any previous knowledge that we may have about the rate distribution. This method has been successfully applied in many situations where the inverse problem is highly degenerate, owing to the presence of noise in the data or the large parameter space one is working with.

The Stroboscopic Technique (Strobe)

The most important feature of the Strobe technique is that during measurement the detector (which is a specially-configured photomultiplier tube - PMT) is active only for a very short period of time after the excitation pulse is released. The detector records the intensity of the photoluminescence at the moment it is active. The time window during which the PMT is active is controlled by a delay gate generator. The standard delay gate generator may step the delay in constant time increments. In this way, the delay consequently increases with each excitation pulse (in other words, it sweeps the delay). As a result, a decay curve is produced.

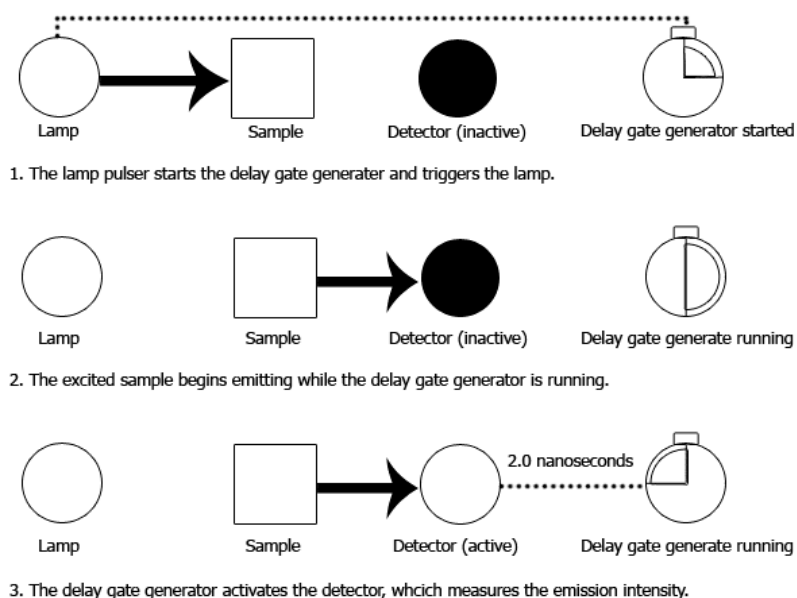


Figure 2. The Strobe technique principles (after Photon Technology International).

Above you can find a graphic representation of the Strobe technique principles. In the first step, the excitation source release a short light pulse. Simultaneously, delay gate generator is activated. In the second step, sample is excited by the light pulse and starts emitting. Delay gate generator is still running however the detector is inactive. In the last step, the delay gate generator activates the detector to measure the emission intensity. The detector remains active only for a very short period of time (so called *integration time*). In general, the shorter detector activity period the better time-resolution of the measurement. However, decreasing integration time leads to the signal intensity drop and this should be always taken into account while choosing experimental conditions. The three steps described above are then repeated. With each cycle, the delay gate generator increases the delay by a multiple of some constant time interval and the data is collected again. After many cycles the decay curve is built as shown in Fig. 3.

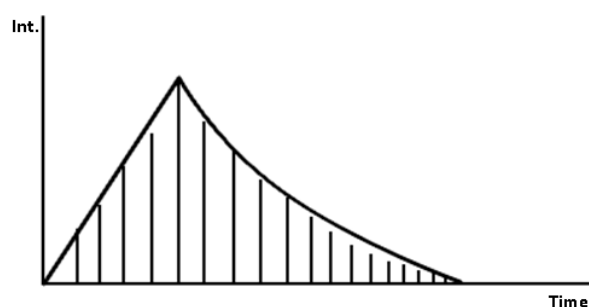


Figure 3. The photoluminescence decay curve after 18 cycles. The constant time interval between each experimental point is controlled by delay gate generator.

To increase experiment accuracy, the entire sweep can be repeated, and the individual intensities averaged. This is helpful when the overall signal is low and noisy. However, as you can see, a full decay curve is attainable after just one sweep which makes this technique very fast. This is because it measures fluorescence intensity directly and, unlike photon counting techniques, is not limited by photon counting statistic and can therefore take advantage of high intensity fluorescence.

A block diagram of led-based stroboscopic system is shown in Fig. 11. A master clock (oscillator) generates pulses at a fixed 25 kHz frequency. The pulses are routed simultaneously to the LED pulser and a digital delay gate generator (DGG) unit. The pulser triggers the LED; the LED flashes and excites the sample, which subsequently emits fluorescence. At the same time the pulse synchronized with the LED pulse triggers the DGG, which outputs a delayed TTL pulse.

The DDG is under computer control and the value of the TTL pulse delay is determined in the acquisition software. The delayed pulse triggers an avalanche circuit, which provides a high voltage pulse (ca. 500 V) for the detection circuitry. This pulse creates the gain and the temporal discrimination gate for the photomultiplier.

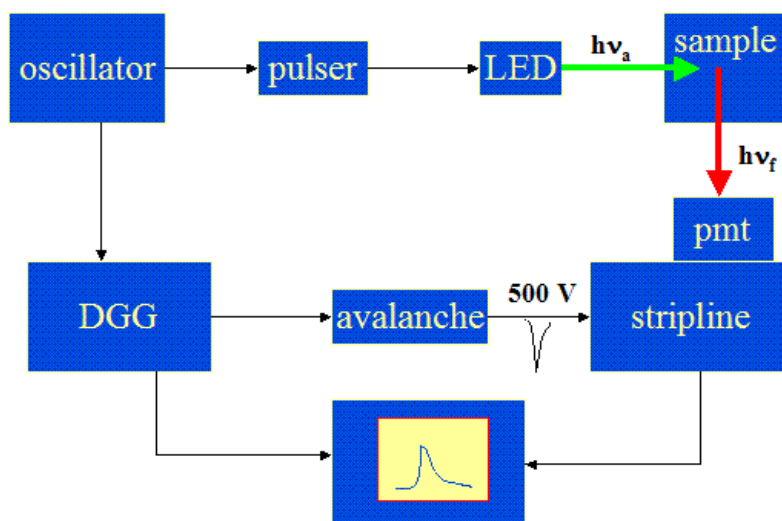


Figure 4. Block diagram of LED-based stroboscopic setup (after Photon Technology International).

An important feature of the strobe technique, is not using a conventional voltage divider network for providing inter-dynode voltages in the photomultiplier (PMT). Instead, the PMT dynodes are interconnected by a stripline circuit. The pulse from the avalanche is injected in the stripline at the time delay specified by the DGG. The pulse travels along the dynode chain amplifying the primary photoelectrons generated at the specific time delay. In this way high amplification and time gating are simultaneously achieved in the PMT strobe circuit.

Gated Photon Counting

In real measurements the technique described above is often modified. A logic gate between the discriminator and the counter is added and single-photon pulses can be counted within narrow time intervals. The principle is presented in Fig. 6.

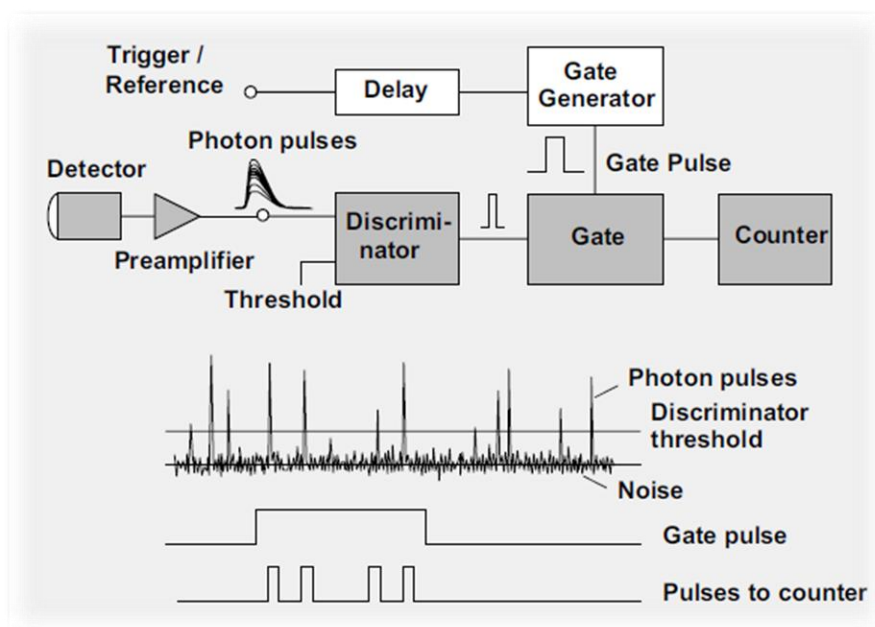


Figure 6. The gated photon counting block diagram [8].

The discriminator role is to separate the single-photon pulses from the background noise. The discriminator output pulses are sent through the logic gate, and only pulses within the gate pulse are counted. The gate pulses are triggered externally, e.g. by a photodiode receiving the pulses of the excitation laser. Often a gate pulse generator and a delay generator are used to control the gate pulse duration and delay. By controlling the time-delay of the gate pulse a decay curves are constructed. A large number of measurement cycles is run, and the waveform of the input signal is sampled by scanning the delay of the gate pulse. The PL decay is obtained in form of histogram.

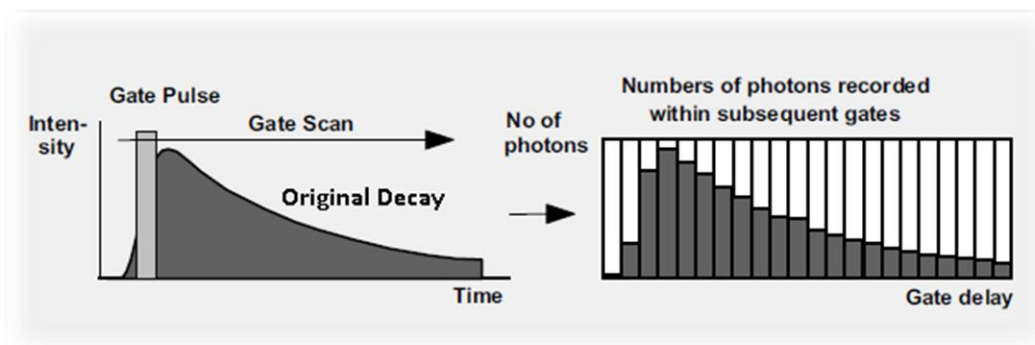


Figure 7. Recording the PL decay by gated photon counting method. The PL decay curve is obtained in form of histogram of photon events in particular delay gate moment.

In practice, the counter counts only detector pulses that leading edges are within the gate pulse as shown in Fig. 8. This presents a remarkable feature of gated photon counting: The time resolution can be better than the width of the single-photon response of the detector. This feature is inherent to all photon counting techniques and is found in extreme form in time-correlated single photon counting. Some typical timing situations are shown in Fig. 8, right.

Temporal Relation	Count	Temporal Relation	Count
gate  photon 	yes	gate  photon 	no
gate  photon 	yes	gate  photon 	no
gate  photon 	yes	gate  photon 	no

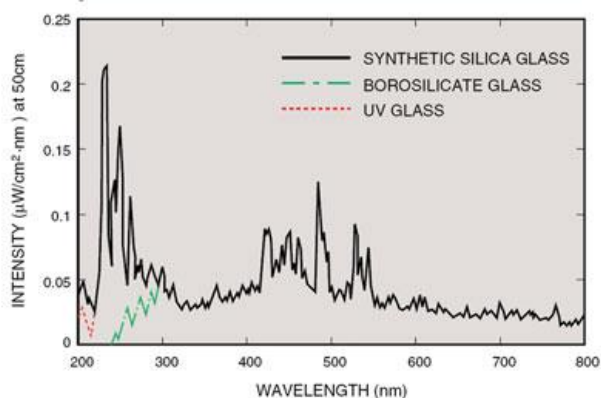
Figure 8. Possible photon events and counter reaction. The counter counts only detector pulses whose leading edges are within the gate pulse. This allows to obtain a better time-resolution than the width of the single-photon response of the detector.

The gate scan technique is the photon-counting equivalent to the stroboscopic technique. The major difference is that the stroboscopic technique is used to record analog signals. Also, compared to the strobe technique, gated photon counting (in principle) yields a better time resolution and a better signal-to-noise ratio. However, since scanning a narrow gate over the signal rejects the majority of the detected photons, the gate scan technique has a very poor efficiency. This can be improved using multiscaler techniques. The photon pulses directly are counted using several parallel gated counters. The gates are controlled via separate gate delays and by separate gate pulse generators. If the measured decay curve is completely covered by consecutive gate intervals, all detected photons are

Opracował: A. Podhorodecki (lipiec 2018)

counted. The counting efficiency thus approaches one. The counters can be made very fast and, in principle, the count rates are only limited by the detector. With the commonly used PMTs, peak count rates around 100 MHz and average count rates of several tens of MHz can be achieved.

Excitation source characteristic [Pulsed Xenon Lamp]



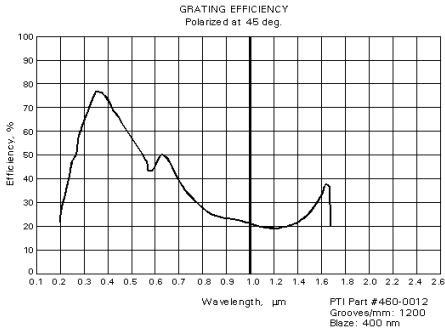
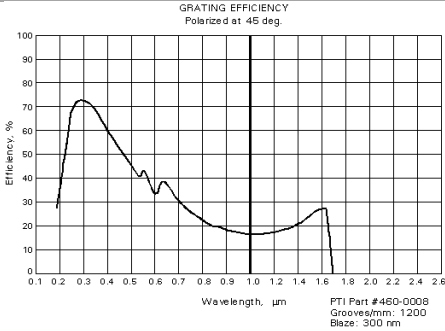
Type	Pulsed xenon flash
Wavelength range	200 to 2,000 nanometers
Pulse repetition rate	1 to 300 pulses per second variable
Pulse width	Approximately 2 microseconds
Window material	Borosilicate Glass 1
Reflector type	Converging
Arc size	1.5 mm
Jitter	200 ns
Output fluctuation	5.0%
Guaranteed life	5×10^8 flashes
Cooling	Not required
Notes	Super quiet, continuous spectrum flashes, ideal for photometry

Monochromator characteristic:

Greatings [Excitation]:

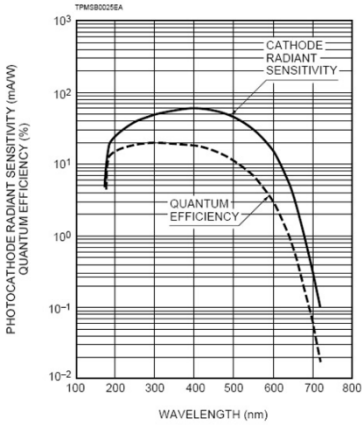
Using standard 1200 line/mm ruled grating

Focal length	200 mm
Aperture ratio	f/4 (calculated using grating width)
Wavelength range	180 nm to 24 microns
Bandpass	continuously adjustable from 0 to 25 nm
Reciprocal linear dispersion	4 nm/mm
Resolution	0.5 nm
Throughput	60% at 300 nm
Scattered light	0.02% two bandwidths from 365 nm Hg line
Accuracy	+/- 0.25 nm
Reproducibility	+/- 0.25 nm
Optical path height	76 mm
Grating size	50 x 50 mm
Step size	can vary, to a minimum of 0.03 nm, micro stepping

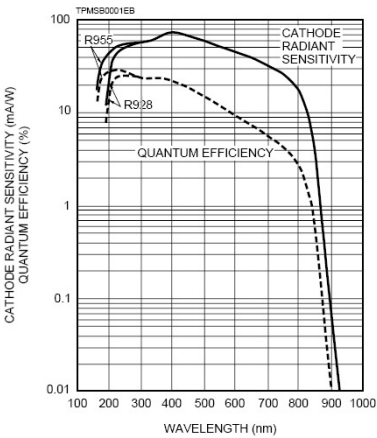


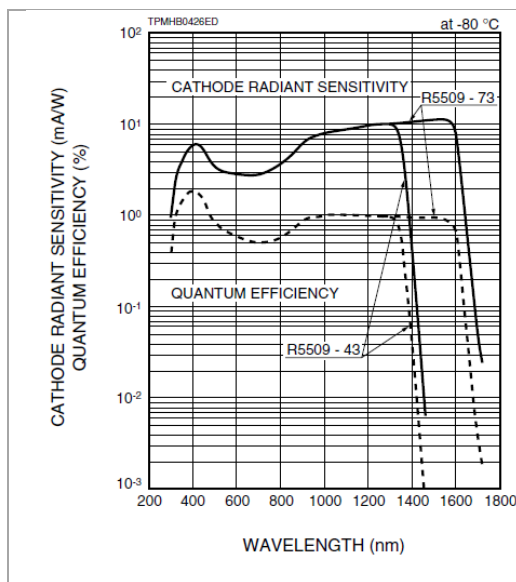
Detector characteristics:

R1527 PMT



R928 PMT





NIR-PMT Module H10330-75 Hamamatsu

●GENERAL

Parameter	R5509-43	R5509-73	Unit
Spectral Response	300 to 1400	300 to 1700	nm
Photocathode	Material	InP / InGaAsP	—
Window	Material	3 × 8 Borosilicate glass	mm
Dynode	Material	Cu-BeO	—
Socket	Structure	Line focused	—
Operating Temperature	Number of Stage	10	—
Recommended Operating Temperature	C9940-01, -02	—	—
Storage Temperature	-90 to -70	-80	°C
	-90 to +50	—	°C

●MAXIMUM RATING (Absolute maximum values)

Parameter	Value	Unit
Supply Voltage	-1750	V
Average Anode Current	2	μA

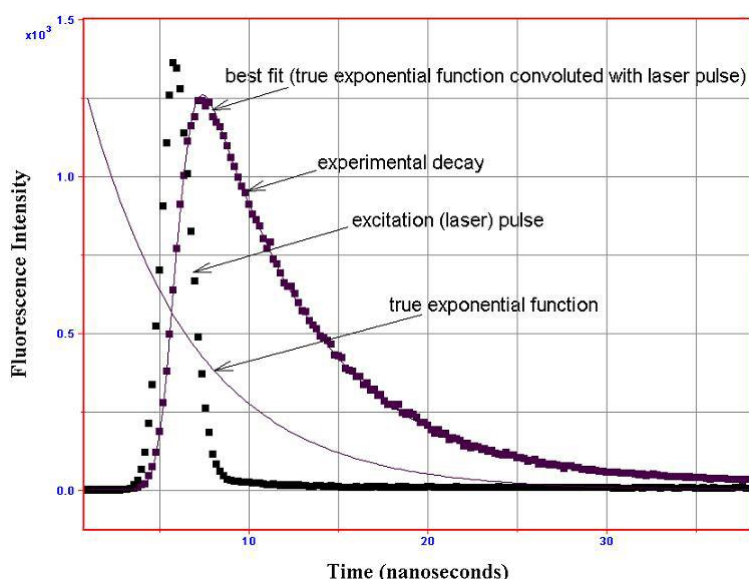
●CHARACTERISTICS (at -80 °C, supply voltage: -1500 V)

Parameter	Min.	Typ.	Max.	Min.	Typ.	Max.	Unit
Cathode Sensitivity	0.48	—	—	0.29	—	—	%
Quantum Efficiency ^(a)	5	—	—	3.5	—	—	mAW
Anode Sensitivity	1000	—	—	700	—	—	A/W
Gain	2 × 10 ⁵	1 × 10 ⁶	—	2 × 10 ⁵	1 × 10 ⁶	—	—
Anode Dark Current ^(b)	—	4	10	—	40	100	nA
Anode Dark Counts ^(b)	—	1.6 × 10 ⁴	—	—	1.6 × 10 ⁵	—	s ⁻¹
Time Response	—	3	—	—	3	—	ns
Anode Pulse Rise Time	—	23	—	—	23	—	ns
Electron Transit Time	—	1.5	—	—	1.5	—	ns
Transit Time Spread	—	—	—	—	—	—	ns

NOTE: ^(a)at 1300 nm (R5509-43), at 1500 nm (R5509-73) ^(b)After 30 minutes storage in darkness
The dedicated coolers C9940-01 and C9940-02 are shipped after adjusting the voltage divider circuit to provide the optimum voltage distribution ratio that best matches the PMT.

IRF correction

In case when lifetime of photoluminescence decay is comparable to excitation pulse duration the measured decay curve PL(t) is in fact convolution of two functions: instrument response function IRF and photoluminescence response of the sample g(t). This means that the excitation pulse distorts the intrinsic luminescence response from the sample. This is a common problem for all the time-domain measurements techniques.



Rysunek 6. Example of experimental data: the measured decay and excitation pulse are shown. After deconvolution procedure it was found that sample response is an exponential function.

To calculate the real sample response $g(t)$ that have physical meaning a deconvolution procedure should be applied. This can be done, for instance, using the convolution integral [¹]:

$$PL(t) = A_0 \int_0^t IRF(\tau)g(t-\tau)d\tau$$

IRF function may be measured in a standard experiment. This can be done using a scattered solution and measuring the scattered excitation light decay (detection wavelength should be set equal to excitation wavelength). Analysis is then performed according to the above equation: the IRF is taken from experiment and a model function is applied for $g(t)$ (e.g. a single exponential decay or a double exponential decay or some other function). In the next step the calculated $PL(t)$ is compared with the experimental decay (the parameters used in the $g(t)$ model can be modified in this point). This may be done by an iterative numerical procedure until the best agreement with the experimental decay curve is achieved. Resulting from the best fit $g(t)$ is the real sample response function. It should be however noted here, that choice of the $g(t)$ function is often a very difficult task and fit quality does not prove that the model is unique. Therefore very careful analysis should be performed to find proper function.

In Fig. 5 the sample response function $g(t)=I_0\exp(-t/\tau)$ was chosen to model measured $PL(t)$ decay. All the $g(t)$ parameters (amplitude I_0 , lifetime τ) were then calculated by means of least squares fit to the experimental data. Obtained in this way function have now physical meaning (described at the beginning of this chapter) and is not distorted by IRF excitation pulse.

It is interesting to see how convolution integral behaves when the $g(t)$ function has very fast decay time that is much faster than time-resolution of the used setup. In this case the delta function may be used to model $g(t)$ and convolution integral take the form:

$$\int_0^t IRF(\tau)\delta(t-\tau)d\tau = IRF(t)$$

This result means that it is very difficult to distinguish between different scattering processes (that are very fast and can be described by delta-like function) and fast photoluminescence processes with lifetime beyond setup resolution. Both processes are however visible in the experiment and have the form of IRF function.

¹ D. F. Eaton Pure and Appl. Chem. "Recommended methods for fluorescence decay analysis" 62, 1631 (1990). Some more technical information about analysis of luminescence decays may be found in the above publication.