

# Časově korelované čítání jednotlivých fotonů: Nová metoda pro studium doznívání katodoluminiscence

Článek se zabývá detekcí slabé časově rozlišené katodoluminiscence (CL). Je zde představena metoda časově korelovaného čítání jednotlivých fotonů (TCSPC), která, na rozdíl od běžně používané metody měření časové závislosti analogového signálu, vyniká v detekci slabé CL především rychlých scintilátorů. V článku je rovněž obsaženo srovnávací měření časově rozlišené intenzity CL s využitím obou metod.

**Klíčová slova:** katodoluminiscence, časově korelované čítání jednotlivých fotonů, TCSPC, doznívání, scintilátor, kinetika katodoluminiscence

## 1. ÚVOD

Přístroje pracující s optickým nebo elektronovým svazkem vyžadují silnou detekční jednotku pro zpracování signálu z vyšetřovaného vzorku. Pro detekci ionizujícího záření jsou v současnosti nejvíce využívány scintilační detektory, jejichž základním prvkem je scintilátor [1]. Ionizující záření je pohlcováno scintilátorem, v němž dochází k luminiscenci. V případě excitace rychlými elektrony se tento jev nazývá katodoluminiscence (CL) a vzniklé fotony se nacházejí ve viditelné nebo blízké ultrafialové oblasti. Trendem současnosti je zrychlování funkce daného zařízení využívajícího ionizující záření. To vytváří potřebu stále rychlejší odezvy scintilačního detektoru, přitom se scintilátor ukazuje jako nejvíce limitující prvek detektoru svou nadměrně dlouhou dobou doznívání CL (desítky až stovky ns) [2]. Pro tyto účely je žádoucí využívat scintilátor s co nejkratší dobou doznívání (jednotky ns), dokonce i na úkor jiných CL charakteristik, např. světelného výtěžku.

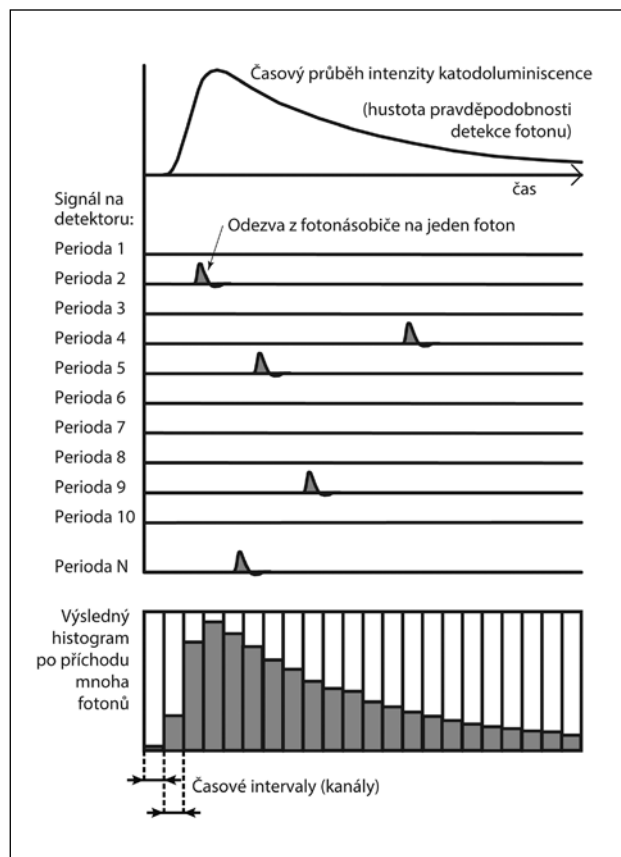
Pro studium doznívání CL scintilátorů se v naší laboratoři doposud používala pouze metoda měření analogového signálu v závislosti na čase [3], kdy je světlo vzniklé v důsledku CL se sbíráno světlovodem na fotonásobič a vzniklý elektrický signál je odtud odveden na osciloskop s předzesilovačem (dále jen analogová metoda). Výhodami této metody je, že nevyžaduje žádnou speciální elektroniku a že výslednou křivku doznívání CL lze získat již během několika sekund až jednotek minut. Navíc při dostatečně vysokém světelném výtěžku scintilátoru (nad 10000 fotonů na MeV dopadajících elektronů) může mít tato metoda dynamický rozsah 3–4 řády. Výhoda této metody je zároveň i její největší nevýhodou, protože doznívání CL scintilátorů s velmi nízkým světelným výtěžkem (pod 500 fotonů na MeV) je prakticky neměřitelné. V důsledku toho přestává být analogová metoda pro studium těchto scintilátorů vhodná. Je tedy potřeba hledat alternativu, která si zachovává relativně vysoký dynamický rozsah i při studiu scintilátorů s nízkým světelným výtěžkem.

Metoda časově korelovaného čítání jednotlivých fotonů (Time-Correlated Single Photon Counting – TCSPC), nově využívaná v naší laboratoři, je založena na detekci jednotlivých fotonů periodického světelného signálu [4]. Konkrétněji na měření času detekce jednotlivých fotonů v dílčích periodách a na následné rekonstrukci doznívání z průběhů jednotlivých měření času. Metoda využívá skutečnosti, že pro signály s nízkou úrovní opakované rychlosti je intenzita světla obvykle tak nízká, že pravděpodobnost detekce jednoho fotonu v jedné signální periodě je mnohem menší než jedna. TCSPC metoda je vhodná především pro měření doznívání velmi slabých a extrémně rychlých signálů.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ METODY

### 2.1. Princip metody TCSPC

Pro studium kinetiky CL se jako alternativa k analogové metodě nabízí metoda TCSPC. Princip této metody je zachycen na obr. 1. Metoda je založena na detekci jednotlivých fotonů periodického světelného signálu, přičemž časy jejich detekce v rámci jedné periody jsou také zaznamenávány [4]. Vynese-li se pak četnost výskytu jednotlivých fotonů v různých časových okamžicích (či v krátkých časových intervalech) periody, získá se tak hledaný časový průběh nábehu i doznívání CL.



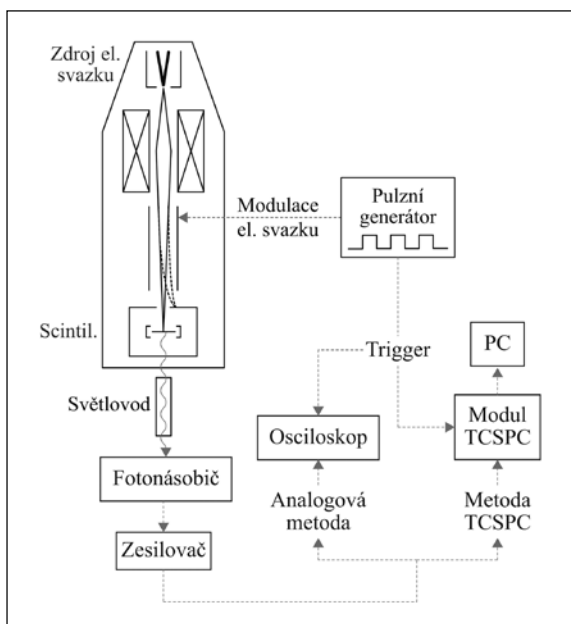
Obr. 1 Schematické znázornění principu metody časově korelovaného čítání jednotlivých fotonů (TCSPC)

Avšak tato metoda umožňuje detekovat pouze jeden foton za jednu periodu. Pouze první foton je tedy zaznamenán, nikoliv případně ostatní fotony ve stejné periodě. Intenzita CL proto musí být velmi nízká, aby se minimalizovala pravděpodobnost přiletu více fotonů ve stejné periodě. Uvádí se, že intenzita CL by měla být tak nízká, aby byl registrován maximálně jeden foton za každých 100 period [5]. V drtivé většině period tak není detekován žádný foton, čímž se pravděpodobnost detekce více fotonů ve stejné periodě minimalizuje. S rostoucí intenzitou CL se zvyšuje pravděpodobnost přiletu fotonu ve stejné periodě, z nichž se ale zaznamená jen ten první přichodící, takže vynecháním pozdějších fotonů dojde k jistému statistickému zkreslení [5]. S rostoucí intenzitou CL se tedy tímto snižuje přesnost metody. Metoda TCSPC proto vyniká při studiu scintilátorů s malým světelným výtěžkem.

Protože metoda TCSPC má statistický charakter, je potřeba nashromáždit dostatečně velký soubor dat, což může být velmi zdoluhavé. Pro detekci statisíců fotonů je potřeba čekat desítky milionů period, takže hledanou křivku časového průběhu intenzity CL lze získat až po minutách či hodinách měření. Takové dlouhé doby měření zvyšují nároky na dlouhodobou stabilitu celého měřicího systému a při jejím nezachování mohou vést k systematickým chybám měření [6]. Řešením může být zkrácení periody opakování budících pulzů, čímž se celková doba měření zkrátí. Tím se ale může stát, že intenzita CL scintilátoru s pomalým dozníváním nestihne v rámci jedné periody poklesnout na hladinu šumu, čímž zasáhne do periody následující. Takovýto zásah je nežádoucí, vytvoří intenzivní pozadí a sníží celkový poměr signál/šum výsledné křivky. Pro scintilátor s dostatečně rychlým dozníváním k zásahu do následující periody dojít nemusí, takže celkovou dobu měření lze zkrátit bez vedlejších parazitních jevů. Metoda TCSPC je tedy nejvhodnější pro studium velmi slabé intenzity CL rychlých scintilátorů.

## 2.2. Experimentální uspořádání s metodou TCSPC

Metoda TCSPC byla implementována do CL aparatury na našem pracovišti, jak je schematicky ukázáno na obr. 2. Excitační jednotku CL aparatury tvoří přebudovaný elektronový mikroskop Tesla BS-242G. Jako zdroj elektronů slouží wolframové vlákno, které je žhaveno na vysokou teplotu. Emitované elektrony mohou být urychleny na energii v rozmezí 0,6 keV až 20 keV a pomocí magnetických cívek formovány do svazku, který vytváří na povrchu vzorku kruhovou stopu o průměru 2 mm. Svazek může být mimo



Obr. 2 Schéma experimentálního uspořádání CL aparatury. Vzorek je excitován elektronovým svazkem a vzniklá CL emise může být studována analogovou metodou, nebo metodou TCSPC

vzorek periodicky vychylován pomocí vychylovacích desek, na které se přivádí napětí pulzním generátorem EMG TR-0331. Vzorek tak může být periodicky excitován krátkými elektronovými pulzy, jejichž délku lze zvolit v rozmezí 50 ns až 50 ms. Ze vzorku se sbírá světelný CL signál světlovodem z křemenného skla, jehož začátek je umístěn na opačné straně vzorku, než na kterou dopadá elektronový svazek. Světlovodem lze světlo vyvést na spektrometr Horiba JY iHR320 pro výběr specifické oblasti z detekovaného světla nebo spektrálně nerozlišené přímo na detektor.

V případě metody TCSPC, na rozdíl od analogové metody, pokračuje světlo po vyvedení světlovodem od vzorku na fotonásobič Hamamatsu R943-02 a zesilovač PicoQuant PAM 102-T se zabudovaným invertorem. Nakonec je tento signál odveden do počítače se zásuvným modulem PicoQuant TimeHarp 200, určeným pro měření metodou TCSPC. Tento modul umožňuje rozdělit histogram hledaného časového průběhu náběhu a doznívání CL (obr. 1) až do 4096 časových intervalů s rozlišením už od 40 ps. V závislosti na rozlišení se pak celkový rozsah časové osy histogramu může pohybovat od 120 ns do 4,5  $\mu$ s. Celý modul je samozřejmě také časově sladován synchronizačními pulzy z pulzního generátoru.

## 2.3. Princip a experimentální uspořádání analogové metody

Princip analogové metody spočívá ve vykreslení analogového průběhu časové závislosti intenzity světelného signálu na osciloskopu. Není důležité, zda použijeme paměťový či vzorkovací osciloskop, důležité je, že na jeho vstup přivedeme reálný analogový signál náběhu a doznívání. V případě analogové metody je vzorek excitován a světelný signál posbírán stejně jako v případě metody TCSPC, jak je popsáno v prvním odstavci kap. 2.2 (obr. 2). Ovšem světlo je v tomto případě svedeno na fotonásobič ET Enterprises 9113B, odkud je anodový proud zesílen paralelně zapojeným zatěžovacím odporem o velikosti 100 k $\Omega$ . Nakonec je tento již elektrický signál odveden na osciloskop Tektronix DPO7254 (obr. 2), který je také časově sladován synchronizačními pulzy z pulzního generátoru.

## 3. UKÁZKA APLIKACE METODY TCSPC A DISKUZE

### 3.1. Testovací vzorek

Metoda TCSPC, implementovaná do CL aparatury, byla demonstrována na monokrystalu yttrio-hliníkového perovskitu, aktivovaném trojmocným praseodymem (YAP:Pr). Tento scintilátor byl ve firmě Crytur, s.r.o., vypěstován Czochralského metodou. Dále byl upraven na disk o průměru 10 mm a tloušťce 0,5 mm. Disk byl z obou stran opticky vyleštěn a ze strany dopadu elektronů pokoven vrstvou hliníku o tloušťce 50 nm. Hliníková vrstva slouží nejen k zamezení elektrického nabití povrchu vzorku, ale také jako zrcadlo ke zvýšení účinnosti sběru fotonů vzniklých v důsledku CL.

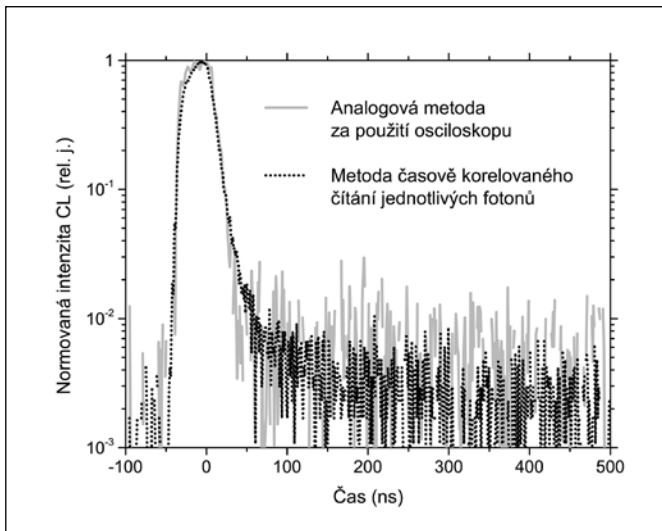
### 3.2. Výsledky a diskuze

Pro demonstraci aplikace metody TCSPC a srovnání jejich výsledků s výsledky získanými analogovou metodou bylo studováno doznívání pulzně buzené CL vzorku YAP:Pr. Vzorek byl opakovaně excitován svazkem o energii 10 keV po dobu 50 ns a proudem 100 nA. Opakovací frekvence byla zvolena 70 kHz, aby intenzita CL na konci periody poklesla pod práh detekce. Spektrometrem byla z detekovaného světla vybrána spektrální oblast přibližně  $(240 \pm 2)$  nm, což by mělo spektrálně odpovídat rychlé emisi  $5d \rightarrow 4f$  na centru  $Pr^{3+}$  s dobou doznívání pod 10 ns [7]. Taková CL emise byla detekována jak analogovou metodou, tak metodou TCSPC. Celková doba měření analogovou metodou byla jednotky minut, zatímco metodou TCSPC byl výsledek získán až po 30 minutách měření. Výsledky měření náběhu a doznívání CL intenzity jsou ukázány na obr. 3.

Z obr. 3 je patrný náběh CL, který na časové ose odpovídá intervalu od -50 ns do 0 ns, a doznívání CL, kterému odpovídají kladné časy. Obě křivky jsou si svým průběhem velmi podobné, avšak drobné rozdíly jsou patrné. Zejména náběh CL je pro analogovou metodu poněkud zvlněný, zatímco výsledek pro metodu TCSPC

takové zvlnění postrádá. Tento nežádoucí artefakt je pravděpodobně způsoben jistým časově korelovaným šumem osciloskopu, který se projevuje při velmi slabých intenzitách CL.

Dalším výrazným faktorem, kterým se metody u tohoto měření liší, je dynamický rozsah detekce. Ten lze odhadnout z intenzity CL před počátkem excitace (pod  $-50$  ns) relativně vůči maximu. Lze pozorovat, že analogová metoda zde dosahuje 2 řádů dynamického rozsahu, zatímco metoda TCSPC téměř 3 řádů oproti maximální intenzitě CL v čase 0 ns. Intenzita CL je tedy už velmi nízká, proto je v tomto případě použití metody TCSPC pro studium kinetiky CL mnohem vhodnější než použití analogové metody.



Obr. 3 Náběh a doznívání CL scintilátoru YAP:Pr analogovou metodou a metodou TCSPC. Scintilátor byl excitován elektronovým svazkem po dobu 50 ns s opakovací frekvencí 70 kHz. Z CL emise byl vybrán signál ve spektrální oblasti  $(240 \pm 2)$  nm. Čas 0 ns odpovídá okamžiku ukončení excitace svazkem

Nakonec je důležité zmínit, že zásuvné PC moduly často bývají méně spolehlivé než samostatné měřicí jednotky. Spolehlivost modulů může být výrazně snížena okolním elektromagnetickým rušením, zatímco v samostatných jednotkách může být tento problém vyřešen např. ochranným zapouzdřením. Moduly mohou také trpět nízkým výkonem PC. Ten pak může chybným čítáním zkreslit náběh a doznívání CL. V neposlední řadě mohou zemní smyčky způsobovat nechtěné artefakty nebo šum snižující dynamický rozsah metody. Zejména synchronizační pulzy se mohou takto negativně promítnout do měření, neboť pracují na stejné frekvenci jako měřicí karta. Jednou z největších výhod zásuvných modulů je jejich cena, díky které byl modul PicoQuant TimeHarp 200 upřednostněn před na trhu dostupnými, dražšími, ale výkonnějšími variantami samostatných jednotek, u nichž mohly být výše zmíněné problémy lépe potlačeny a dynamický rozsah detekce doznívání tak mohl být vyšší o další řád.

#### 4. ZÁVĚR

V článku je stručně představena metoda TCSPC a její implementace do CL aparatury na našem pracovišti. Ze srovnávacích měření, jejichž výsledky byly ukázány, plyne, že aparatura při využití této metody dovoluje studovat kinetiku CL rychlých scintilátorů zejména s malým světelným výtěžkem, kde analogová metoda na více místech selhává. Oproti analogové metodě zde metoda TCSPC ukazuje své kvality ať už o řád vyšším dynamickým rozsahem detekce, či svými výsledky nezatíženými parazitními jevy. Přitom byl pro experiment použit poměrně levný PC modul PicoQuant TimeHarp 200, který nedokáže naplno využít výhody metody TCSPC. Lze předpokládat, že při použití dražších přístrojů pro měření metodou TCSPC by vzrostl dynamický rozsah detekce doznívání o další řád.

Metoda TCSPC tak zcela jistě přispěje k detailnějšímu materiálovému výzkumu nových scintilátorů využitelných do detektorů ionizujícího záření.

#### Poděkování

Práce na tomto projektu byla finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt LO1212).

#### Literatura

- [1] G. F. Knoll, "Radiation detection and measurement", John Wiley (2010).
- [2] T. Satake, N. Noji, T. Murakami et al., "Electron beam inspection system for semiconductor wafer based on projection electron microscopy – II," Proc. SPIE 5752, 1219–1226 (2005)
- [3] J. Bok, and P. Schauer, "Apparatus for temperature-dependent cathodoluminescence characterization of materials," Measurement Science & Technology, 25(7), 7–13 (2014).
- [4] D. V. O'Connor, and D. Phillips, "Time-correlated single photon counting", Academic Press (1984).
- [5] T. Salthammer, "Numerical simulation of pile-up distorted time-correlated single photon counting (TCSPC) data," Journal of Fluorescence, 2(1), 23–27 (1992).
- [6] N. Boens, A. Malliaris, M. Vanderauweraer et al., "SIMULTANEOUS ANALYSIS OF SINGLE-PHOTON TIMING DATA WITH A REFERENCE METHOD – APPLICATION TO A POISSON-DISTRIBUTION OF DECAY-RATES", Chemical Physics, 121(2), 199–209 (1988).
- [7] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto et al., "Growth and scintillation properties of Pr doped YAP with different Pr concentrations," Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a – Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 6 23(3), 1020–1023 (2010).

Mgr. Ondřej Lalinský, RNDr. Petr Schauer, CSc., Ústav přístrojové techniky AV ČR, v. v. i., Královopolská 147, 612 64 Brno; tel.: +420 541 514 324; e-mail: xodr@isibrno.cz

*Jedná se o vědecký článek.*