

FLS1000 荧光光谱仪之门控检测器的独有技术优势

光电倍增管

光电倍增管(PMT) 由于其优异的光灵敏度和可用于稳态和时间分辨光谱的能力, 成为高性能荧光光谱仪(如 Edinburgh Instruments FLS1000)的首选探测器。PMT 是一种真空管, 它包含光阴极、二次电子倍增系统 (打拿极)和阳极; 通过高压将电子从光阴极驱动至阳极(如图 1 所示)。

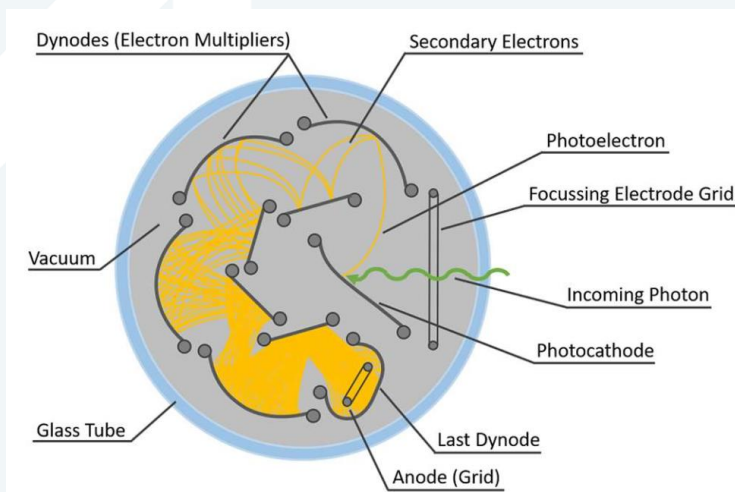


图 1 环形排列的 9 倍增极侧窗 PMT 俯视图^[1]

当光子撞击光电阴极时, 光电子被发射到真空中, 并被施加的电压加速到第一个打拿极上, 在那里它被乘上二次电子发射。电子倍增的过程在每个相邻的打拿极重复进行, 而倍增的二次电子随后被阳极收集。因此电子倍增增益超过 1×10^7 是很容易实现的, 这意味着单个光子会产生一个大的电流脉冲, 可以很容易地检测到; 从而实现高灵敏度荧光检测。

高电子倍增增益需要注意的是 PMT 必须避免强光信号的照射, 产生过多电流使 PMT 饱和并可能损坏 PMT。特别是当两种发射过程发生在完全不同的时间尺度(如荧光和磷光), PMT 很可能因为过强荧光信号而饱和。解决这个问题最好的方法是对 PMT 进行定时控制, 以保护它不被过度曝光。在本应用说明中, 会介绍在 FLS1000 中门控 PMT 的独特优势。



图 2. FLS1000 稳态瞬态荧光光谱仪

重叠的荧光和磷光衰减测试

在时间分辨光致发光光谱中，由短脉冲光激发样品，通常光源为脉冲激光器和脉冲灯，由此来获得光致发光衰减曲线。用来测量和记录光子达到检测器时间的方法取决于光致发光寿命的大小。对于寿命在 ps 或 ns 级的荧光样品，由于其优良的时间分辨率，选择时间相关单光子计数(TCSPC)方法。对于寿命在 μs 到 ms 时间尺度的磷光样品，由于需要在脉冲光源低重复率下进行快速采集，采用单光子计数多通道扫描(MCS)技术。本节描述的 PMT 饱和条件和时间门控技术适用于 MCS 磷光测试。

事实上，许多实际样品同时显示出荧光和磷光发射，这使得磷光寿命的测试具有挑战性。例如，假设在激光激发波长处具有相同吸收系数和等效光致发光量子产率两种组分以 1:1 混合，其中一种组分的寿命为 100 ns，另一种组分的寿命为 100 μs 。在它们全部的光致发光衰变过程中，两种组分将发出相同数量的光子；然而，具有短寿命的组分必然会在更短的时间间隔内发射出荧光光子。这两种组分的光子发射之比可由它们的寿命之比得到；因此，对于寿命为 100 ns 的组分其每秒发射的光子比寿命为 100 μs 的组分高出 1000 倍。

图 3 为具有荧光介质中的 Tb^{3+} 离子的光致发光衰减图。最前面的尖峰来自于荧光发射，而后面的长尾则来自于 Tb^{3+} 离子的磷光。可以看到，在荧光期间记录的光子数是磷光发射期间的约 100 倍，这反过来意味着在荧光发射期间，每秒钟撞击探测器的光子数约 100 倍。

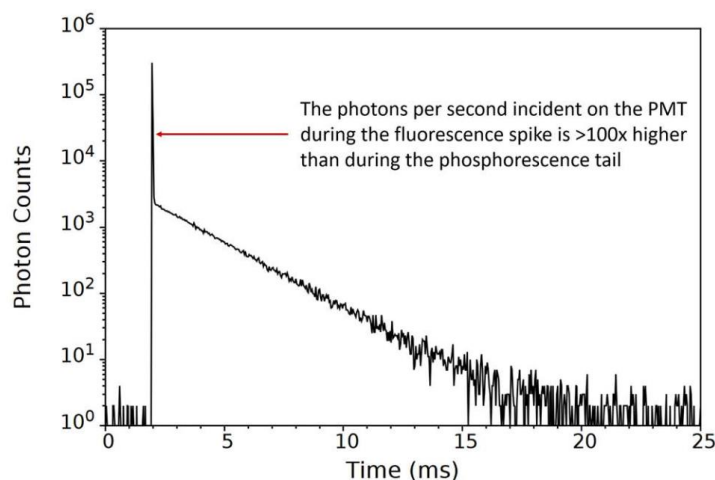


图 3.没有 PMT 门控的情况下，测试具有荧光介质的 Tb^{3+} 离子的光致发光衰减图

当试图测量磷光衰减时，荧光和磷光组分之间峰值光子比值的差异具有重大的影响。当 PMT 检测的信号超过 2 百万次/秒时，PMT 将开始饱和，光子计数则变得非线性。当采集的信号进一步增加到达 10-100 万次/秒时，PMT 中的高电流将会导致电压下降和增益降低，从而造成磷光衰减曲线失真以及对 PMT 的损害。

在典型的磷光测试中，当样品用高功率激光或闪光灯激发时，荧光峰信号率可以很容易地超过 1 亿次/秒。为避免检测器饱和，最简单的方式就是减弱到达 PMT 的光子数（通过降低激发能量或减小发射侧狭缝），从而将荧光峰的信号采集率而降低到一个安全水平。然而，这对于磷光测试来说是极为低效的方法，因为在设置条件时，信号采集强度会受到短寿命荧光组分的限制，这会大大增加测量磷光所需的时间。

FLS1000 的门控 PMT 检测器

解决这个问题的高效解决方案是对 PMT 进行时间门控，这样在荧光发射期间就可以防止过度曝光(图 4)。时间门控检测器是通过在 PMT 插口增加一个门控电路来实现的，它可以切断打拿极中前三个电子倍增器的电压；从而大大降低了 PMT 的电子倍增增益。FLS1000 的 Fluoracle 软件可以设置门延迟(激光或闪光灯脉冲到门启动的时间)和门宽，从而可以实现仅在感兴趣的时间区域内检测，滤除高强度荧光。门控电路可作为附加组件用于 FLS1000 中配置的 PMT-900 和 PMT-980 可见探测器的选项，打拿极关闭数量是有效的荧光抑制和门控电路的时间响应之间的权衡。三个打拿极的切换提供了高荧光抑制($> 1 \times 10^6$ 抑制比)和 15 μs 短上升时间之间的良好平衡，这适合于大多数磷光发射体。如果您的应用测试需要更短的上升时间，可以将具体需求提供给我们。

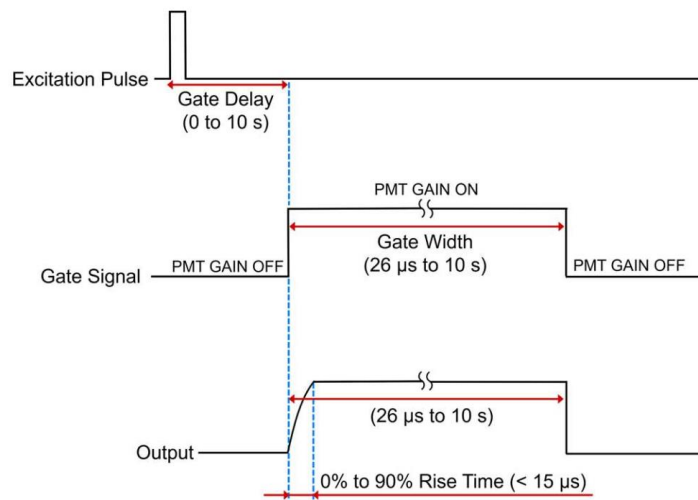


图 4. FLS1000 中门控检测器原理

将具有荧光介质的 Tb^{3+} 离子样品使用门控检测器再次进行寿命测试，其结果如图 5 所示。门控延迟的时间设置为 0.5ms，门宽为 30 ms。图中可以看到去除荧光后的 b^{3+} 离子的磷光寿命衰减曲线。通过使用时间门控检测器，获得磷光衰减曲线的效率更高，因为可以使用更高的磷光计数率，而不会有探测器荧光过强而使得检测器饱和的风险。

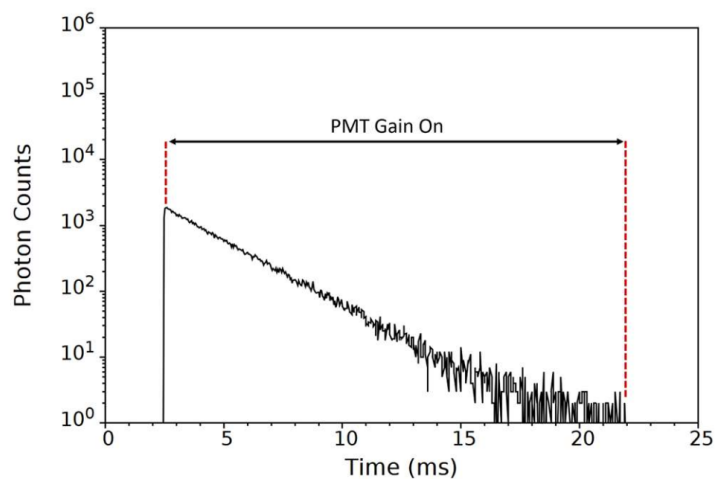


图 5. 使用 PMT 门控检测器，测试具有荧光介质的 Tb^{3+} 离子的光致发光衰减图

去除稀土荧光粉中的荧光背景

PMT 门控也是分离光谱中重叠荧光和磷光的一种功能强大且易于使用的方法。在门控光谱测试中，样品被脉冲光源激发，在设定的具体门宽的光子数被记录为发射光谱。图 6 显示了上面讨论过的 Tb^{3+} 样品的光谱。当进行光谱测量时，如果使用没有门控 PMT，则光谱图中则会出现一个宽的荧光背景，使光谱失真。而通过启用 PMT 检测器的门控并只记录图 5 中所示的 30 ms 门宽内的光子，则可以获得滤除荧光组分后真正的磷光光谱。

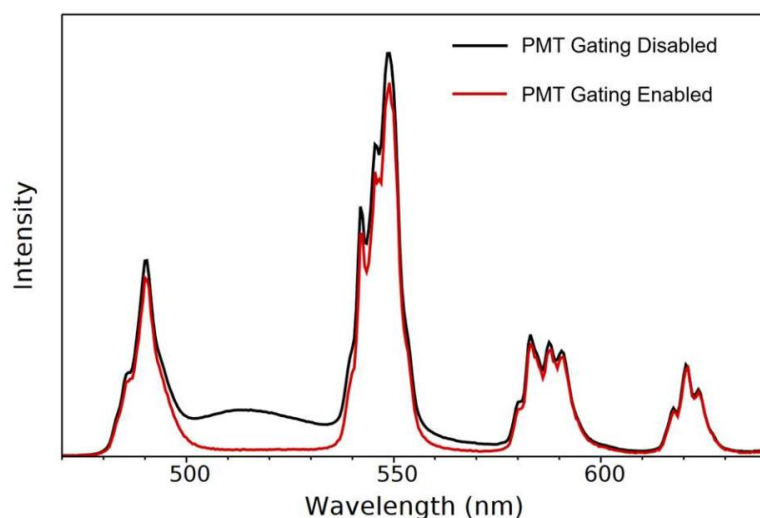


图 6. 使用 PMT 门控检测器去除具有荧光介质的 Tb^{3+} 样品中的荧光背景信号

测试 OLED 中荧光和磷光光谱

荧光和磷光也可以来自同一物质如有机分子。例如，对 OLED 发射体的研究，需要精确的荧光和磷光光谱来计算能级分裂。当将样品冷却至 80 K 时，这些发射体发射出主要的荧光，并有少量重叠的磷光贡献。门控 PMT 可以用来分离荧光和磷光来获取荧光和磷光光谱，如图 7 所示。

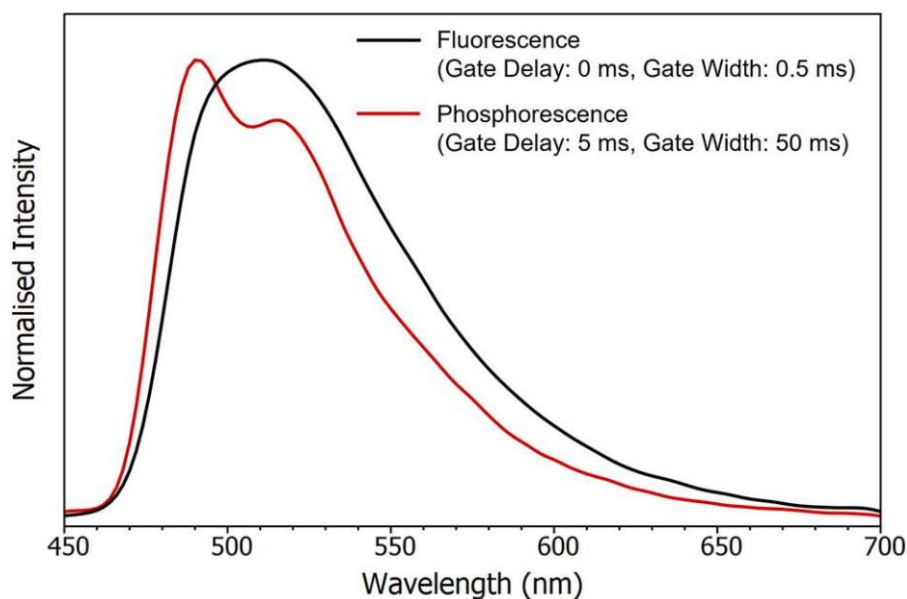


图 7. 在 80K 温度下，使用 PMT 门控检测器分离 OLED 发射体的荧光和磷光光谱

此处，样品使用脉宽可调的激光器 VPL-375 并将脉宽设置为 500 μs ，在不同的门控设置条件下测试荧光和磷光光谱。荧光光谱设置的门宽与激光器脉宽一致；磷光光谱通过延时门控 5 ms 后测试。

结论

门控 PMT 电路用于测量样品中包含发生在不同的时间尺度的发射是非常好的选择和解决方案。通过时间门控，FLS1000 的 PMT-900 或 PMT-980 探测器可以去除荧光发射，从而快速高效地获得磷光衰减。此外，门控可以用来从光谱中去除不需要的背景荧光，并分离重叠荧光和磷光贡献，以获得不同的光谱。

参考文献

[1] 1.Photomultiplier Tubes: Basics and Applications 3rd Ed. Hamamatsu Photonics