

## 紫外增强薄膜发射光谱测量中的倍波现象分析

刘 猛, 倪争技, 张大伟, 黄元申, 庄松林

上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093

**摘 要** 紫外探测技术是继激光和红外探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术, 在普通探测器件光敏面镀上将紫外波段的光转化为可见波段的光的变频薄膜是增强光电探测器紫外响应的主要技术。文章用“旋涂法”制备成像器件紫外增强薄膜, 在对紫外增强薄膜的量子转化效率进行测量分析的实验过程中用 SP1702 紫外可见光栅光谱仪对薄膜的紫外变频效率进行分析, 在激发光源为 260 和 280 nm 时变频薄膜的发射光谱在 520 和 560 nm 附近有较明显的波峰。结合光栅光谱仪的工作原理, 对该现象进行了理论分析, 得出 520 和 560 nm 附近的波峰并非变频薄膜受激发出的光波, 而是光谱测量中产生的倍波现象。从分离重级光谱的角度设计了光谱分级器, 以消除光谱测量中倍波现象的影响。

**关键词** 紫外; 发射光谱; 倍波; 光谱分级器

**中图分类号**: TH744; O433

**文献标识码**: A

**DOI**: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2009)09-2543-04

### 引 言

紫外探测技术是继激光探测技术和红外探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术<sup>[1]</sup>。近几十年来, 紫外探测技术已广泛应用于现代科学实验、生物医学、物理化学、空间天文、环境监测、工农业生产、国防等领域<sup>[2]</sup>。一般的成像器件如 CCD, CMOS 等都在紫外波段响应很弱。为了提高探测器对紫外波段的响应灵敏度, 一种可行的办法是在探测器件上镀上一层能将紫外光转化为可见光的变频薄膜。变频薄膜受紫外光激发的发射光谱反映了紫外变频薄膜的变频效果, 发射光谱也就是变频薄膜受光激发后发出的光在各波长的能量的定量描述<sup>[3]</sup>。

本文利用“旋涂法”, 在普通 CCD 光敏面上镀上一层变频薄膜, 该薄膜将紫外光转化为可见光, 以使 CCD 探测器能响应紫外光波。紫外探测器件研制的关键技术在于探求能将紫外光变为可见光的变频材料。该变频材料应转化效率高、激发光谱范围广、发射光谱与所用探测器响应光谱相匹配<sup>[4,5]</sup>。在寻求紫外变频材料的实验过程中测量变频薄膜发射光谱时由于所用光谱仪器的设计等缺陷, 使测量结果存在一定的缺陷, 给工程应用带来误判甚至错误结论。本文在广泛调研国内外常用的光谱仪的设计原理的基础上, 提出光谱曲线测量中的倍波现象。并从光学设计的角度提出了一种全新的解决方案。

### 1 实 验

**实验药品和仪器**, 硝化棉 ( $[C_6H_7O_2(NON_2)_a(OH)_{3-a}]_n$ )-国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 丁酯 ( $(CH_2)_3CH_3PO_4$ )-国药集团化学试剂有限公司, 分析纯;  $Zn_2SiO_4$  Mn 荧光粉-英国 Phosphor Technology Ltd, 平均粒子直径为 7.7  $\mu m$ , 呈白色粉末状, CIE 色度坐标 (0.208, 0.704), 余辉时间为中等级 (1 ms-0.1 s)<sup>[6,7]</sup>。SP1702 紫外可见光谱反射仪-上海光谱公司。

采用“旋涂法”制备变频薄膜: 量取一定摩尔浓度的硝化棉 ( $[C_6H_7O_2(ONO_2)_a(OH)_{3-a}]_n$ ), 称取适量  $Zn_2SiO_4$  Mn 荧光粉加入充分搅拌成胶体, 滴 2~3 滴胶体于洁净 CCD 光敏面基片上旋转镀膜。再滴上丁酯 ( $(CH_2)_3CH_3PO_4$ ) 旋转提取掉硝化棉, 即在石英基片上旋涂上了紫外变频薄膜。用 SP1702 光谱仪测量分析薄膜样品受激发的发射光谱。结果如下,

- (1) 激发波长为 260 nm 时的发射光谱图(见图 1)。
- (2) 激发波长为 280 nm 的发射光谱图(见图 2)。
- (3) 空白石英基片在 280 nm 的透射光谱图(见图 3)。

对以上测试结果进行对比分析: 图 1 是所镀薄膜样品在激发光源为 260 nm 时的“Wavelength-Energy”发射光谱图, 图 2 是所镀薄膜样品在激发光源为 280 nm 时的“Wavelength-Energy”发射光谱图。由图可知, 图 1 在 520 nm 附近

收稿日期: 2008-06-26, 修订日期: 2008-09-29

基金项目: 国家科技部支撑计划项目(2006BA K03A03); 上海市科委课题(06DZ22016, 07DZ22026)资助

作者简介: 刘 猛, 1983 年生, 上海理工大学光学与电子信息工程学院研究生 e-mail: liumeng573 @126.com

产生了高达 55 % 的波峰，图 2 在 560 nm 附近也产生了高达 45 % 的波峰，会误认为 520 和 560 nm 分别为样品受激发而发射的光波，为此用空白石英基片在相同条件下进行测量来对比，在 280 nm 激发光源的激发下，560 nm 处也产生高达 40 % 左右的波峰，如图 3 所示。对比分析可以确定，520 和 560 nm 处的峰值并非变频薄膜产生的发射波峰，而是所用光谱仪器固有的测量干扰。光谱仪器本身所存在的这个缺陷——产生“倍波现象”，给正确分析和认识物质的发光性能等科学实验带来很大的干扰和误判。所谓倍波现象就是在实验获得的发射光谱图中，在激发波波长的整数倍的波长位置会产生波峰，这一峰值并非变频薄膜受激发而产生的。

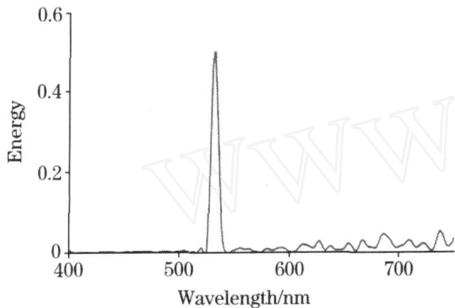


Fig. 1 The emission spectrum of sample at 260 nm

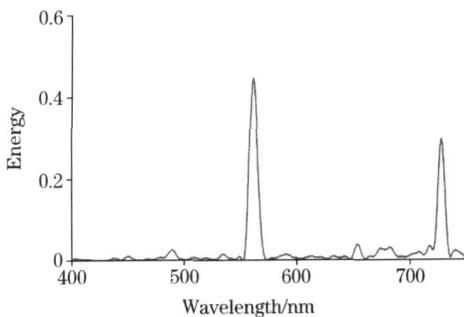


Fig. 2 The emission spectrum of sample at 280 nm

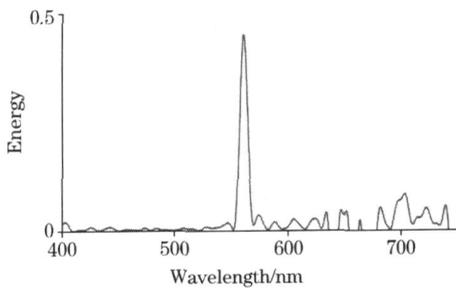


Fig. 3 The spectrum of quartz at 280nm

## 2 试验中倍波产生原理分析

实验中产生的“倍波”是由于光谱仪的设计缺陷产生的，在此对光谱仪的光谱测量原理进行分析后也就知道了“倍波”的产生机理。

### 2.1 光谱仪的分类以及测量原理

根据不同的分类标准，光谱仪器分类方法很多。根据光谱仪器的色散元件的分光原理，光谱仪器可分为棱镜光谱仪、衍射光栅光谱仪和干涉光谱仪<sup>[8]</sup>。光谱仪器虽然种类不同，但其工作原理大致一致，如图 4 所示，光谱仪器的配用光源发出的光经分光器件后，不同波长的光波被彼此分离开，探测器探测到各波长的光波的光能量，将探测值进行一系列分析处理，送入 PC 计算机，显示出相应的光谱图。

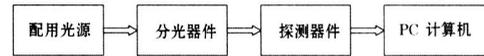


Fig. 4 The measure block diagram of spectrograph

### 2.2 光栅光谱仪的测量原理

光栅光谱仪的配用激光光束入射到闪耀光栅上发生多光束干涉和衍射，在空间形成明暗相间条纹。通过测量不同频率的光在空间的衍射条纹位置不同来测量激光的波长。保持入射光的方向不变，入射光经闪耀光栅产生衍射，激光光谱被展开。衍射光谱由一狭缝来选择，转动闪耀光栅，不同波长的衍射光依次在狭缝中出现。从狭缝出射的光由光电探测器接收，探测器输出电压高低反映光强变化。

根据光栅衍射方程

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda \tag{1}$$

式中， $d$  为光栅栅距常数， $\alpha$  为入射角， $\beta$  为衍射角， $m$  为衍射级次， $\lambda$  为光波长<sup>[9]</sup>。因为光栅光谱仪通常只考虑一级衍射光谱，所以在光栅衍射方程中取  $m = 1$ ，由光栅光谱仪中光栅分光原理示意图图 5 知， $\alpha = \beta + \theta$ ，则光栅方程为

$$d[\sin \alpha + \sin(\alpha - \theta)] = \lambda \tag{2}$$

式中， $\theta$  是入射光与衍射光的夹角，光谱仪器的结构确定后即  $\theta$  即为定值。测出  $\alpha$  即可求出光波长  $\lambda$ ，同时光电探测器探测出对应  $\lambda$  的光能量强度，就可以得出光谱曲线图。

在光栅光谱仪器中，角度测量采用带绝对零位的编码器，编码器的绝对零位是一个固定值，以这一固定值为基准，测出光栅法线与编码器绝对零位位置的夹角  $\alpha$  后，入射角  $\alpha$  与衍射角  $\beta$  均能精确测出。由图 5 知，入射角  $\alpha = \beta + \theta$ ，衍射角  $\beta = \alpha - \theta$ 。光栅方程化为

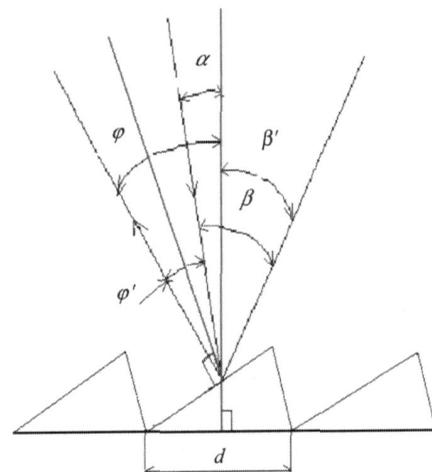


Fig. 5 The principle of separate

$$d[\sin(\theta - \alpha) + \sin(\theta + \alpha)] = m\lambda \quad (3)$$

式中,  $\theta$  为编码器绝对零位与入射光线的夹角,  $\alpha$  为编码器绝对零位与光栅法线的夹角。在进行仪器标定时, 用已知波长的激光, 又已知光栅常数  $d$ 、入射光与衍射光夹角  $\theta$ , 即可标定光谱仪器的  $\alpha$ 。测量时,  $d$ ,  $\theta$  对具体光谱仪为已知常数, 测出  $\alpha$  即可求出光波长  $\lambda$ 。同时光电探测器探测记录对应光波长的光能量, 即可知光谱曲线图。

### 2.3 倍波现象的产生原理

从以上对光谱仪器的工作原理分析结合实际实验光谱曲线图, 可以推断出光栅光谱仪在进行光谱测量时会产生“倍波”现象。如图 1 所示 SP1702 光谱仪器在激发光源波长为 260 nm, 变频薄膜的“Wavelength Energy”发射光谱曲线, 在 520 nm 附近有高达 55% 的波峰。图中在 260 nm 处的波峰值由于设置的显示范围是 400 ~ 700 nm, 所以图中没有显示出来。图 2 是在 280 nm 时的光谱, 在 560 nm 处也产生了 45% 左右的波峰。同样的由于显示设置是 400 ~ 700 nm, 所以 280 nm 处的波峰没有显示出来。这些峰值并不是变频薄膜受激发产生的, 而是由于光栅光谱仪的核心器件-分光光栅的重极现象所引起的。

回到狭义光栅方程

$$d(\sin \theta + \sin \theta') = m\lambda \quad (4)$$

从光栅方程可知, 光谱仪是靠测量出光栅旋转的角度来对应光波波长, 在设计中只考虑了光的初级衍射, 即只考虑  $m=1$ , 但是在实际光路中, 只要满足光栅方程的光就能透过狭缝被光电探测器探测到, 这就人为的将非目标光能量叠加到了目标光能量上。即在  $k = k'$  时, 波长为  $\lambda$  的谱线将与波长为  $\lambda'$  的谱线相互重叠, 在

$$k = (k+1)(\lambda - \lambda') = k - k' + \lambda - \lambda' \quad (5)$$

亦即在

$$\lambda - \lambda' = \lambda / (k+1) \quad (6)$$

时, 相邻级的不同波长的谱线就要重叠<sup>[11]</sup>。如探测 520 nm 的光波光能时, 260 nm 的光波次极 ( $m=2$ ) 衍射光能量也叠加到了探测器上, 即在探测 260 和 520 nm 的光能量时, 他们彼此之间都回产生重叠。虽然衍射极次越高光能量越低, 但是光源是连续光谱, 只要满足光栅方程的光都通过样品被叠加上了, 所以在倍波波长的地方光能量也是不容忽视的。

### 3 倍波的消除

对以上光谱仪测量原理的分析可知, 光栅光谱仪是以光栅做为分光元件的, 只要在一定范围内分开光栅分光光谱的重叠光谱, 就能消除光谱测量中的倍波现象。光谱重叠需要遵循光栅方程, 在光谱仪器中一般应用第一级光谱, 在 200 ~ 400 nm 区域工作时, 由于空气对短波辐射的吸收, 不会出现较高级次的光谱重叠。在可见光谱区域工作时, 只要利用光学玻璃元件或滤光片, 容易消除紫外光的重叠, 因为普通

光学玻璃对比 380 nm 短的光波是不透明的<sup>[11]</sup>。但这必须注意到滤光片对于消除杂散光的高级次谱线并非总是可靠的。如在  $\phi$ -13 型光谱仪中, 在拍摄一级铁光谱的可见区域光谱时, 第二级的 310 nm 强谱线在探测器上也被探测到。

为了消除谱级重叠, 常用到以下几种方法<sup>[12]</sup>。

(1) 利用滤光片滤除不需要的光波。

(2) 利用前置单色仪, 选择一定波长宽度的光线进入光谱仪。

(3) 利用前置光谱分级器造成与光谱仪交叉的色散, 把各级光谱沿光谱仪狭缝高度方向展开。

国外某些光栅光谱仪配备有专用的光谱分级器, 以防止光栅谱级重叠。但这并不通用, 需要根据实际需要临时搭建。如图 6 是安装在光栅光谱仪的平面光栅前的光谱分级器示意图。其中 3、9、10 均是聚光镜、4 是低色散直视棱镜、6 是垂直孔径光栏、7 是狭缝楔片、8 是狭缝。

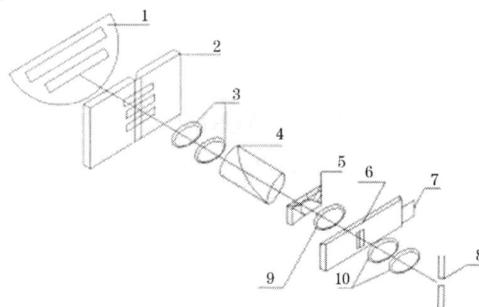


Fig 6 The diagrammatic sketch of separator for overlap

分析试样被激发发射出光波后, 通过光谱分级器, 由于低色散直视棱镜的作用, 含连续光谱的光波在垂直方向上被分解开, 通过垂直孔径光栏进入狭缝。这些光在进入光栅光谱仪的狭缝之前先在垂直方向上被分开, 经光谱仪的光栅衍射后, 虽然它们仍具有相同的衍射角和出射方向, 但在高度方向被彼此分离, 最终实现光谱重叠谱线的分离。

### 4 小结

紫外成像器件的研制中, 借助于光谱仪器分析变频薄膜的发射光谱效率可以给变频薄膜材料的选择带来极大的便利。选用可靠的光谱仪器能得出可靠的测试数据, 这是工程分析的基础。光栅光谱仪波长分辨率高, 但是光谱重叠给光谱分析工作带来了极大麻烦。国内外针对这一现象已经开发出不同的分级器件, 但是都没有开发出一种通用的光谱分级器。开发设计通用光谱分级器必将成为广大光谱分析工作者和光谱仪器设计者的研究热点和关键技术所在。本文提出的通用光谱分级器件可以有效的分开重叠光谱, 在 190 ~ 1 100 nm 范围内满足光谱分析要求, 解决传统光栅光谱仪设计上的缺陷。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Guedj C, Moussy N, Rabaud W. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 338-340: 749.
- [ 2 ] Franks W A R, Kik MJ, Nathan A. *IEEE Transactions on Electron Device*, 2003, 50(2): 352.
- [ 3 ] ZHOU Qingchun. *Commun. Theor. Phys.*, 2006, 45(4): 727.
- [ 4 ] Min Sun Kim, Chong Sook Paik Sung. *Fibers and Polymers*, 2005, 6: 127.
- [ 5 ] Rao R P. *Journal of Luminescence*, 2005, 113: 271.
- [ 6 ] Photo technology. Ltd. <http://www.phosphor-technology.com/products/iruv.htm>
- [ 7 ] Kandarakis D, Cavouras P, Prassopoulos, E. et al. *Appl. Phys. A*, 1998, 67: 521.
- [ 8 ] Tanasufu(苏) KN 塔拉索夫. *Spectrograph(光谱仪器)*. Translated by BAO Xue-cheng, SANG Sheng-quan, ZHU Shao-qi(包学诚, 桑胜泉, 祝绍箕, 译). Beijing: China Machine Press(北京: 机械工业出版社), 1985. 91.
- [ 9 ] YU Dao-ying, TAN Heng-ying(郁道银, 谈恒英). *Engineer Optics(工程光学)*. Beijing: China Machine Press(北京: 机械工业出版社), 2005. 362.
- [ 10 ] Hutey M C. *Diffraction Gratings*. Great Britain at the Alden Press: Academic Press, 1982. 57.
- [ 11 ] LIN Zhong, FAN Shi-fu(林中, 范世福). *Instrumental Spectroscopy(光谱仪器学)*. Beijing: China Machine Press(北京: 机械工业出版社), 1988. 72.
- [ 12 ] WU Guo-an(吴国安). *The Design of Spectrograph(光谱仪器设计)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1973. 8, 41.

## Investigation of Multi-Wavelength Effect During the Measurement of UV-Enhanced Film's Emission Spectrum

LIU Meng, NI Zheng-ji, ZHANG Da-wei, HUANG Yuan-shen, ZHUANG Song-lin

College of Optical and Electronic Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** The UV-responsive detector is a dual-use device for civilian and military after the laser and IR-responsive sensors. Typical image sensor coated with a layer of down-convert frequency thin film on its photosurface to enhance UV response is the key technology of enhancing UV-response. The UV-enhanced thin film was made in the experimental laboratory using the  $Zn_2SiO_4$  Mn phosphor by spin coating method. Two peaks at 520 and 560 nm respectively in the emission spectrum of the UV-enhanced film were found by SP1702 spectrograph when the excitation wavelength was 260 and 280 nm. The peaks were found in the process of experiment of measuring and counting the quantum efficiency of UV-enhanced thin film. But the light peaks at 520 and 560 nm are not the emission light peaks by the exciting light of 260 and 280 nm. The reason why the light at 520 and 560 nm is not the emission light was analyzed based on the measurement principle of grating spectrograph. The reasons for the multi-wavelength of light overlaps during the measurement of emission spectrum were also discussed. And the equipment used to separate the overlapped different wavelengths was designed, which will be used to resolve the problem of the overlap of multi-wavelength.

**Keywords** Ultraviolet; Emission spectrum; Multi-wavelength; Separator for overlaps

(Received Jun. 26, 2008; accepted Sep. 29, 2008)