

基于 LED 的透射型傅里叶变换光谱仪的研究^{*}

朱 健, 李俊韬, 李 鸣, 王自鑫, 周建英
(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用发光二极管 (LED) 作为光源, 借助时间分辨精度为亚飞秒的迈克耳逊干涉仪对 Nd_2O_3 硝酸溶液的吸收干涉图进行测量, 并通过傅里叶变化得到其吸收谱, 从而证实了用 LED 作为透射型傅里叶变换光谱仪光源的可行性。

关键词: 发光二极管 (LED); 傅里叶变换; 光谱仪; 干涉

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 05-0028-04

傅里叶光谱仪不同于传统的光谱仪, 它是利用相干的原理, 首先把光源发出的光经迈克尔逊干涉仪变成干涉光, 再让干涉光照射样品, 检测器仅获得干涉图而得不到吸收光谱。实际吸收光谱是由计算机把干涉图进行傅里叶数字变换得到的。由于它具有高精度、多通道、高通量、宽光谱范围等众多优点, 在原子与分子物理学、分析化学、光谱学等各个学科领域都起着十分重要的作用^[1,2]。

然而, 在紫外可见光谱区, 已经有比较成熟的光谱仪, 而且傅里叶变换的应用受到理论和技术上的某些因素的限制^[3], 进展较为缓慢。并且, 在透射和反射测量中, 傅里叶变换光谱仪需要一个光谱较宽的光源, 而平常使用的硅碳棒、高压水银弧灯、钨卤灯等光源存在着功耗大、发热量大、需要水冷、造价昂贵、使用寿命短等缺点。

半导体发光二极管 (LED) 是一种注入式电致发光器件。它具有高效率、使用寿命长、抗振动和冲击、低放热、高亮度等优点^[4]。近年来, 随着半导体技术的发展, LED 可以以高的转换效率辐射出 200~1 550 nm 范围的包括紫外、红外和可见光谱^[5]。

如果用 LED 作为透射型傅里叶变换光谱仪的光源, 不但可以弥补现有傅里叶变换光谱仪光源的不足, 而且将大大降低光谱仪的制造成本。本文采用超亮度黄绿色 LED 作为光源, 对硝酸溶液进行干涉图的测量, 并对其进行傅里叶变换得到它的吸收谱, 通过与用岛津 (日) 生产的 UV 3101pc 紫外—可见—近红外扫描分光光度计测量的结果进行比较分析, 证明了该方案的可行性。

1 实验方法

测量 LED 以及 Nd_2O_3 的硝酸溶液吸收干涉图的实验装置如图 1。使用的恒流源驱动广州雄业电子厂生产的型号为 204VGC 的 LED; 先用透镜将 LED 点光源发出的光聚焦成平行光进入迈克尔逊干涉系统; 探测器使用 S1320 型光电倍增管; He—Ne 激光器用于确定零点, 实际测量时关掉激光器, 移去 M_4 , 使 LED 光束进入干涉仪; LED 发出的光经准直透镜后变成平行光束, 以角入射到分束器 BS 上, 其中一部分光经分束器 BS 反射以后射向固定反射镜 M_1 , 反射后重新射向 BS, 其中一部分经 BS 反射后回到光源方向, 另一部分则透过 BS 射向探测器, 从光源来的另一部分光透过 BS 以后射向可移动的发射镜 M_2 , 反射后重新射向 BS, 其中一部分透过 BS 回到光源方向另一部分则经 BS 反射, 同由 M_1 反射回来的光会合发生干涉; 延时器采用 WSM 200 迈克尔逊干涉仪, 测量时使用我们自行设计的步进马达控制程序控制延时器的移动^[6,7], 其精度为, 对应的时间分辨率为 0.1 fs, 延时器控制动镜 M_2 移动时, 其光程差可连续变化, 因此, 探测器上就能探测到连续变化的相干条纹; 在测量 Nd_2O_3 的硝酸溶液吸收干涉图时, 只要将装有该溶液的样品池放到斩波器和探测器之间的光路即可; 另外由于 LED 的光强较弱, 为了得到光强较大的干涉条纹, 应尽量减少光传播过程中光强的损失。

光源的发光面积对干涉图以及傅里叶变换后的光谱图的好坏以及分辨率会有很大影响^[2]。LED 的

^{*} 收稿日期: 2004—02—10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90201027); 广东省自然科学基金资助项目; 广东省千百十人才工程资助项目

作者简介: 朱健 (1982 年生), 男, 研究生; 通讯联系人: 周建英, E-mail: stszy@zsu.edu.cn

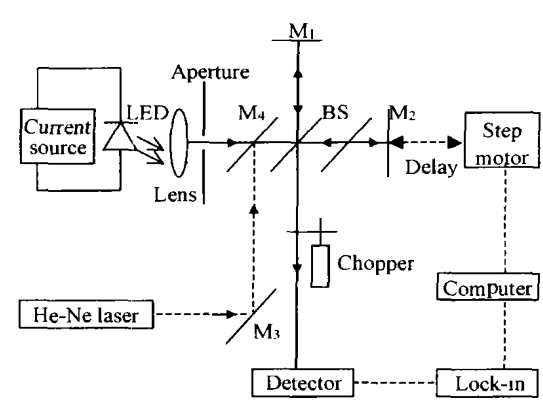


图 1 LED 干涉图测量实验装置图
Fig 1 Schematic experimental setup for the measurement of the LED's interferogram

自发辐射机理使得它的输出光束的空间相干性较差，即表现为光束具有较大的发散角。为了提高聚光效率，常见的 LED 均采用图 2 (a) 所示的折射式聚光形式。由于加工过程很难使 LED 的折射聚光面为严格的球形，造成发射出来的光在法向分布的不对称，这时得到的光束平行度很差，而且发光面积较大。实验中，将 LED 的透明环氧树脂层磨成一平面，待 LED 芯片即将露出表面时再进行抛光，这样可使 LED 光源更接近点光源。研磨后的 LED 以及 LED 光源在迈克尔逊干涉仪中的放置示意图如图 2(b) 和图 2(c)，其中 O 点为 LED 经过透镜聚焦后形成的近平行光反向延长线的交点。

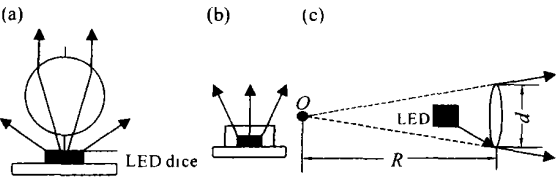


图 2 折射聚光式 LED 结构及研磨后 LED 光源在迈克尔逊干涉仪中旋转示意图

Fig 2 Structure of refractive condensing LED and sketch map of LED after grinding and polishing in michelson interferometer
(a) 折射聚光式 LED 结构; (b) 研究磨后 LED 示意图; (c) 研究后 LED 的放置示意图

2 实验结果及讨论

每隔 0.02 步长以光电倍增管记录一次干涉条纹光强的变化来同步记录延时器移动的距离 h 和光电倍增管记录的光强 I 的相对读数。光程差为 $2h$ ，将 $2h$ 转换为时间得到光强与延时时间的关系图如图 3 (a) 所示。其中我们认为干涉强度最大点为延时时间的零点，图 3 (a) 中的小图为零点附近干涉图的放大，一个周期的平均采样点为 13

个点，测量结果的时间分辨达亚飞秒。
同时，根据傅里叶光谱学原理，可通过将图 3 (a) 中的干涉信号强度代入傅里叶变换公式^[3]：
$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 2\pi \nu x dx \quad (1)$$

实际操作中，我们使用软件 Origin 6.1，选择 Blackman Harris 窗函数作为切趾函数进行傅里叶变换得到 LED 的发射光谱如图 4 中的虚线。
将装有 Nd_2O_3 的硝酸溶液的样品池放到图 1 斩波器和探测器之间的光路中，按照测量 LED 的发射光谱的操作，得到该溶液的吸收干涉图如图 3 (b)，做傅里叶变换得到吸收光谱如图 4 中的实线。

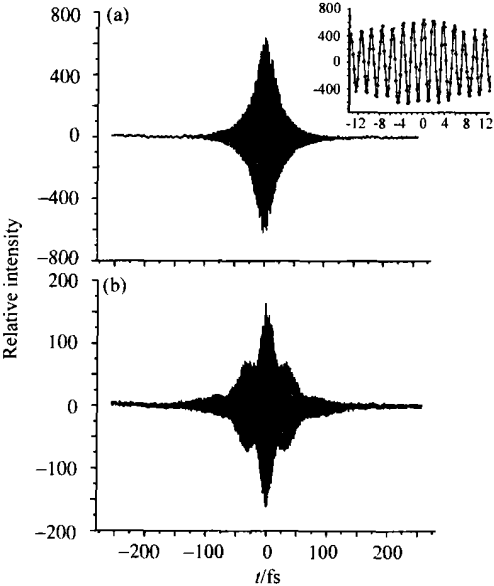


图 3 Nd_2O_3 硝酸溶液的干涉图
Fig 3 Interferograms of $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$

(a) LED 干涉图; (b) 吸收后 LED 干涉图

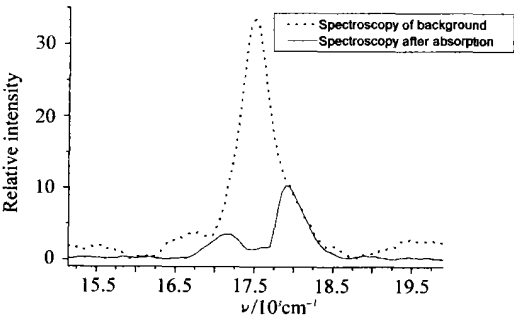


图 4 傅里叶变换得到的光谱图
Fig 4 Spectrogram from FFT

设背景光光谱即图 4 虚线为 $B_0(\nu)$ ，吸收后光谱即图 4 实线为 $B(\nu)$ ，则由 $\frac{B_0(\nu)}{B(\nu)}$ ，归一化可以得到 Nd_2O_3 的硝酸溶液的吸收谱如图 5 实线所示。图 5 虚线为用分辨率为的岛津 UV 3101pc 光度分光计

测量 Nd_2O_3 的硝酸溶液的吸收谱, 通过对比可知, 在半高宽以上两者还是吻合的很好的, 但在半高宽以下部分因为光强较弱, 差异较明显。差异的来源主要还是这种 LED 的光谱较窄, 所以改用一种光谱很宽的白色 LED 进行实验, 结果另文叙述。

影响傅里叶变换光谱仪分辨率的主要因素^[2]有扫描长度、光源面积以及噪声, 其中扫描长度的影响最大。在本实验中, 总共扫描长度约为 0.15 mm, 根据分辨率极限的计算公式^[3]:

$$\delta\nu = 1/2L \tag{2}$$

式中, L 为扫描长度, 可以得到该傅氏光谱仪的分辨率极限约为 30 cm^{-1} 。实际上, 由于 LED 光源面积以及噪声的影响, 得到分辨率约为 40 cm^{-1} 。

对该 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 来说, 由于谱线中不存在精细结构, 且从图 4 可以看出光谱的半宽约为 40 cm^{-1} , 本实验所具有的 40 cm^{-1} 的分辨率可以完全分辨。

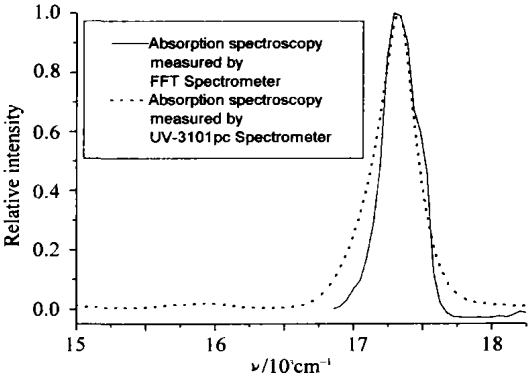


图 5 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 的吸收光谱图

Fig. 5 Absorption spectrogram of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$

所得光谱的分辨率既与包络无关, 也和细条纹的间隔无关, 在满足采样定理的前提下, 它只与采样的周期数, 也就是扫描长度有关。为了得到较好的干涉谱图, 取样间隔约为 50 nm, 然而根据采样定理^[3], 在该实验条件下, 取样间隔可以选取到 500 nm, 在相同的扫描时间下, 采样的周期数就可以提高 10 倍, 从而分辨率也可以提高 10 倍。

LED 光源的带宽较宽, 其相干长度较短, 约为 10 μm 。因此, 干涉图只有在零光程差附近才有显著的相干信号。随着光程差的增大, 相干信号迅速下降。当相干信号下降到小于系统的噪声时, 增加扫描长度只会使分辨率下降。因此, 在增加扫描长度的同时, 应该有效地抑制噪声。本实验中, 由于用步进马达带动延时器, 马达的震动对干涉谱图的信噪比有很大的影响, 因此改造步进马达的驱动电路以减少震动将会大大地降低噪声, 从而可以更大范围地增加扫描长度, 提高分辨率。另外, 由于整

个实验装置没有进行封装, 外界光源也会产生比较大的噪声, 对分辨率的提高也有一定的限制。

实验中, 虽然对 LED 光源进行了改造, 但还不是理想的点光源, 具有一定的面积, 约为 0.5 mm。这样, 从面光源发出的光线, 有一部分偏离光轴, 使干涉图产生畸变, 对分辨率有一定影响。根据公式^[3]:

$$\delta\nu = \frac{\nu_0 h^2}{8F^2} \tag{3}$$

可以计算出面光源对分辨率的影响, 分辨率极限约为 0.02 cm^{-1} 。(3) 式中, ν_0 为中心波数, 约为 570 nm , h 为光源面积, 约为 0.5 mm, F 为聚焦透镜焦距, 约为 16 cm。即可忽略光源面积对分辨率的影响, 但根据 (3) 式可知在可见紫外光范围内, 因其中心波数较大, 对光源的改造是很有必要的。

3 结 语

使用黄绿色 LED 作为傅里叶变换光谱仪的光源, 测量了 Nd_2O_3 的 HNO_3 溶液进行吸收谱, 与岛津 UV-3101PC 分光光度计测量的结果比较, 分析了用 LED 作为傅里叶变换光谱仪光源的可行性。

虽然目前 LED 光谱已经能覆盖整个可见光范围, 但单个 LED 光谱宽度有限, 在实际应用中就需要选择不同波段的 LED 作为光源进行扫描, 这无疑增加了扫描的次数和测量时间。可喜的是, 目前已经有高亮度白色 LED, 其光谱可覆盖从蓝至红的整个可见光区^[8]。用白色 LED 作为光源进行傅里叶变换光谱仪的研究将另文叙述。

参考文献:

[1] BELL R J. Introductory fourier transform spectroscopy[M]. New York: Academic Press, 1972.
[2] 张光昭. 傅里叶变换光谱学原理[M]. 广州: 中山大学出版社, 1988.
[3] 何锡文, 陈鼎, 杨万龙, 等. 傅里叶变换技术在紫外可见光谱区的应用[J]. 分析化学, 1994, 22(1): 94-100.
[4] 方志烈. 半导体发光材料和器件[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1992.
[5] 陈大华, 朱同茂. LED 光源的研制和市场动态[J]. 中国照明电器, 2001, 2: 1-4.
[6] LUO Q, YU X Y, QIU Z R, et al. Time-resolved phase spectroscopy from femtosecond free induction decay[J]. Appl Phys(B), 2000, 70: 53-56.
[7] YU X Y, LUO Q, LI W L, et al. Ultrafast phase dynamics of coherent carriers in GaAs[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 3321.
[8] 李忠辉, 丁晓民, 杨志坚, 等. 高亮度 InGaN 基白光 LED 特性研究[J]. 红外与毫米波学报, 2002, 21(5): 390-392.

(下转第 34 页)

斯塔克效应更加明显，也易于观测。

3 结 语

从氢原子 $n=5$ 的一级斯塔克效应能级计算可以看出，氢原子 $n=5$ 能级的久期方程是 25 阶行列式，共有 25^2 个微扰矩阵元。现应用氢原子一级斯塔克效应中久期方程的简化普遍公式，最多只需计算 4 个不大于 5 阶行列式和 10 个微扰矩阵元。其特点是不用考虑分块行列式以外的其它微扰矩阵元，只需计算每个分块行列式中非对角线上的 $\frac{1}{2}n$ ($n-1$) 个微扰矩阵元即可，再求对应的 n 个不大

于 n 阶分块行列式的解，即可得出各能量修正值和能级分裂个数。在计算高激发态的斯塔克能级分裂值时，这种方法显得十分简单。

参考文献:

[1] 曾谨言. 量子力学卷 I [M] . 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2000.
[2] 钱伯初, 曾谨言. 量子力学习题精选与剖析[M] . 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1999.
[3] 黄时中, 张昌莘. 用有效哈密顿方法计算氢原子的斯塔克效应[J] . 大学物理, 1995, 14(2): 12.
[4] 郑立贤. 氢原子斯塔克效应中微扰矩阵元的普遍公式 [J] . 大学物理, 2003, 22(1): 40- 42.

Simplified Formula of Secular Equation for Hydrogen Atom in Stark Effect

ZHANG Chang xin, SU Yan fei, XI Wei

(Department of Technical Physics, Maoming College, Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: According to the perturbation theory, a distribution law of matrix element in secular equation is discovered in degenerate state and wave function property of the hydrogen atom. A simplified formula of secular equation for hydrogen atom in Stark effect is derived. In accordance with this simplified formula, the hydrogen atom's energy levels of first order Stark effect in $n=5$ state is calculated.

Key words: hydrogen atom; Stark effect; perturbation theory; secular equation; energy level

(上接第 30 页)

Fourier Transform Spectroscopy Using Light Emitting Diode as the Optical Source

ZHU Jian, LI Jun tao, LI Ming, WANG Zi xin, ZHOU Jian ying

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,
Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The interferogram of light transmission through Nd_2O_3 solution in HNO_3 was measured by Michelson interferometer with sub femtosecond time resolution. Light emitting diode (LED) was applied as a light source and the absorption spectrum of Nd_2O_3 solution was obtained by Fourier transforming the recorded interferogram. The feasibility of using LED for Fourier transform spectroscopy was demonstrated.

Key words: light emitting diode (LED); fourier transform; spectrometer; interference