

光谱测量中的相敏检测

冯 稷 陈佳圭

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

本文介绍了相敏检测概念在荧光光谱及拉曼光谱测量中的新应用。相敏检测引入光谱测量中,可以对被测样品的荧光进行选择接收或抑制。就已实现的这种相敏光学测量系统而言,对荧光寿命的时间分辨率已达 $6\text{ps} \pm 1\text{ps}$ 。这对拉曼光谱和荧光光谱的测量将十分有利。此外,它在其他许多重要的领域,诸如机器人、航天器、建筑及大气动力学等,都有其重要应用的价值。

提取被测样品的光谱信号是获得样品物理、化学信息的重要手段之一。如拉曼光谱测量在物理、化学、生物学中,以及荧光光谱或荧光图象测量在生物物理、生物化学、细胞生物学中,都有其极为重要的意义。

但是,在这些光谱信息的提取中有两个问题值得注意:一是在拉曼谱测量中,除拉曼信号本身极弱外,样品还常常发出很强的荧光,使信号湮没于其中。当连续激发样品,以期获得较强的拉曼信号积累时,荧光就很难被抑制掉;二是在荧光光谱或图象测量中,一个样品往往同时含有两种以上的具有不同寿命的荧光体,区分它们以及探讨它们之间的关系极为重要,而目前的检测手段很难做到这一点。

本文介绍的相敏检测方法,可以有效地、选择性地抑制具有某一寿命的荧光辐射。结合后续数据处理系统,可以很好地解决上述两方面的问题。同时,该原理还可以引伸到对光信号的空间分辨测量上^[1],这对诸如机器人、航天器及大气动力学等领域也有着十分重要的意义。

一、相敏检测的一种基本实现方法

在微弱信号检测(WSD)领域中,锁相放大器(LIA)是利用相敏检测(PSD)技术的范例。就目前水平而言,LIA的检测灵敏度达到 0.1nV ,相应的放大器输入端信噪比为 10^{-4} 。由此可以看出,相敏技术对噪声的抑制能力是极强

物理

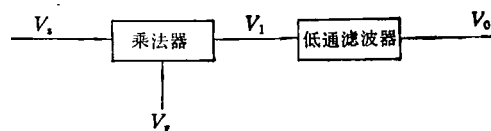


图1 LIA中相敏检测器的结构框图

的。

LIA中相敏检测器由乘法器及低通滤波器两部分组成,如图1所示。如果将图1中的被测信号 V_i 和参考信号 V_r 分别表为

$$V_i = V_{i0} \sin \omega t, \quad (1)$$

$$V_r = V_{r0} \sin(\omega t + \theta), \quad (2)$$

则经过乘法器后给出 V_1 为

$$V_1 = V_i \cdot V_r = \frac{1}{2} V_{i0} V_{r0} [\cos \theta + \cos(2\omega t + \theta)]. \quad (3)$$

再经过后续低通滤波器,得到 PSD 输出为

$$V_0 = \frac{1}{2} V_{i0} V_{r0} \cos \theta \propto \cos \theta. \quad (4)$$

从(4)式可以看出,只有与参考信号 V_r 频率相同且相位差恒定的输入信号 V_i 才能得到稳定的输出,而所有其他不同时具备这两个特征的输入信号都将被 PSD 抑制。因此 PSD 对被测信号有极强的选择性。

如从另一个角度来看 PSD 中乘法器的作用将会是有益的。即乘法器相当于一个增益(或者说传递函数)被 V_r 调制的放大器,被测信号注入后被这一变增益放大器放大为 V_1 。这是相敏检测的一个重要特征。下面就从这一

特征出发将 PSD 引入光谱测量中。

二、在光谱测量中实现相敏检测

假设被测样品发射荧光的寿命为 τ , 且满足强度的单指数衰减形式, 即 $F(t) = F_0 e^{-t/\tau}$. 当入射到样品上的激发光强度为

$$I(t) = I_0(1 + m_{ex} \sin \omega t) \quad (5)$$

时, 相应的荧光辐射强度为^[2]

$$F(t) = F_0[1 + m_f \sin(\omega t + \theta_f)], \quad (6)$$

其中 m_{ex} , m_f , θ_f 分别为激发光和荧光的调制度及荧光相对于激发光的相位延迟. 由前述假设条件, 我们可以容易地得到如下关系:

$$\tan \theta_f = \omega \tau, \quad (7a)$$

$$m_f = m_{ex} [1 + (\omega \tau)^2]^{-1/2}, \quad (7b)$$

(7) 式表出的 θ_f 与 τ 及 m_f , m_{ex} 与 τ 之间关系为在光谱测量中实现相敏检测提供了基本的依据.

现考虑如图 2 所示的探测器工作方式. 如

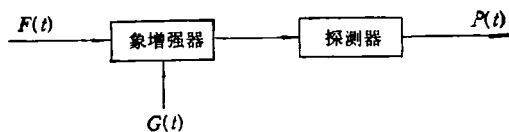


图 2 探测器上实现相敏检测的示意图

果探头(诸如光电倍增管、雪崩二极管、二极管或 CCD 阵列等)的增益受到下式表示的函数的调制, 即

$$G(t) = G_0[1 + m_d \sin(\omega t + \theta_d)], \quad (8)$$

则入射荧光 $F(t)$ 在探头上引起的响应为

$$P(t) = F(t) \cdot G(t). \quad (9)$$

考虑到调制频率足够大(在这种系统中, 一般为 $10^1 - 10^3$ MHz 量级), 而探头中荧光体的响应时常数为毫秒量级, 故可认为该荧光体相当于一个低通滤波器^[3]. 于是将(6)式和(8)式代入(9)式可得

$$P(t) = \eta F_0 G_0 \left[1 + \frac{1}{2} m_f m_d \cos(\theta_f - \theta_d) \right], \quad (10)$$

其中 η 为探测器的量子效率. 我们可将(10)式

表出的 $P(t)$ 分为两部分: 第一项是与 $\theta_f - \theta_d$ 无关的常数项, 它所载信息极少, 可以用后续处理手段将其扣除; 第二项是我们真正感兴趣的东西, 将其重新表达为

$$P(t) = \frac{1}{2} \eta F_0 G_0 m_f m_d \cos(\theta_f - \theta_d) \propto \cos(\theta_f - \theta_d). \quad (11)$$

可以看出该式与(4)式形式是相同的. 考虑到(7)式中 θ_f 与 τ 的关系, 如果我们对被测样品中寿命为 τ 的荧光辐射不感兴趣, 可置 $\theta_f - \theta_d = \frac{\pi}{2}$, 则(11)式给出零结果, 该种荧光即被充分地抑制了.

现举例说明, 如果被测样品的拉曼光被淹没在寿命为 τ 的荧光当中, 因拉曼散射光与激发光是同时发生的, 两者之间不存在延时, 故有 $\theta_r = 0$ 及 $m_r = m_{ex}$, 即 $R(t) = R_0(1 + m_{ex} \sin \omega t)$; 而荧光的延时可由式(7a)表示为 $\theta_f = \tan^{-1}(\omega \tau)$. 于是人为地将探测器的增益调制函数的初相角 θ_d 调整为

$$\theta_d = \theta_f - \frac{\pi}{2} = \tan^{-1}(\omega \tau) - \frac{\pi}{2},$$

则

$$P_f(t) = 0,$$

而

$$P_r(t) = \frac{1}{2} \eta R_0 G_0 m_{ex} m_d \sin[\tan^{-1}(\omega \tau)].$$

显然, 相敏检测使我们完全抑制了荧光, 突出了拉曼光信号. 再如, 被测样品中有两种寿命分别为 τ_1 和 τ_2 的荧光体, 我们可以通过调节 θ_d , 任意地抑制其中的一个而突出另一个, 以不使两者混淆. 总之, 对式(11)的不同处理方式, 可相当灵活地得到我们所希望的信息.

现在的问题是: 调制频率 ω 是这种检测系统中一个可调节的参量, 它对系统的分辨率影响如何? 这里所说的“分辨率”是指在给定 ω 时, 能区分的两种荧光寿命之差 $\Delta\tau$. 由(7a)式及(11)式可以得出

$$\Delta P |_{\Delta\tau} = P_0 m_f m_d \omega [1 + (\omega \tau)^2]^{-1} \Delta\tau, \quad (12)$$

其中 P_0 为一常数系数. 再引入式(7b), 可以

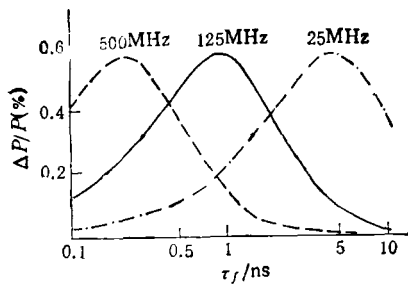


图3 荧光寿命分辨率与调制频率的关系

得出寿命的相对变化所引起的输出强度相对变化为

$$\Delta P/P = m_a m_{ex} \omega \tau [1 + (\omega \tau)^2]^{-1/2} \Delta \tau / \tau \quad (13)$$

现假设 $m_a = 10\%$, $m_{ex} = 100\%$, $\Delta \tau / \tau = 15\%$, 于是当调制频率 ω 表示为

$$\omega_{opt} = (\sqrt{2} \tau)^{-1} \quad (14)$$

时,可容易地求得, $\Delta P/P$ 为最大. 这就是在探测器灵敏度满足要求的情况下, 为区分寿命在 τ 附近的两种荧光所需的最佳调制频率. 图3是依据(13)式作出的曲线. 由该图可以看出: 欲达到 ps 量级的分辨率, 调制频率最好大于 1GHz. 按目前探测器的水平, 调制频率可大于 4GHz, 故 10ps 以下的分辨已经实现.

三、已实现的相敏检测系统及其结果

图4是 K.W.Berndt 和 J.R.Lakowicz 于 1990 年实现的一个相敏检测系统^[5]. 该系统尚未真正用于光谱学测量. 作为一个单道测量装

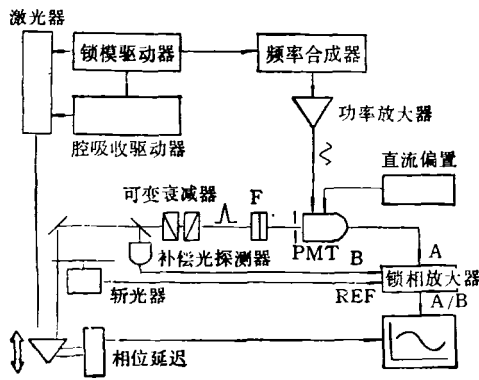


图4 实现相敏检测的单道光学系统配置图

置, 其所用探头是可门控的象增强器加光电倍增管, 即 MCP-PMT(Hamamatsu R2024U). 探测器的增益调制是由频率合成器及其后的功放驱动象增强器完成的. 该系统使用了 LIA, 以实现(10)式中常数项的抑制. 此外, 它还采用了光学延迟器及电子学的延迟线, 从而可对 θ_i 和 θ_d 进行连续调节.

J.R.Lakowicz 和 K. W.Berndt 用这套装置考查了相敏检测系统对荧光寿命的分辨率. 他们用不同厚度的标准具玻璃板代替实际样品, 以期精确测定系统的时间分辨率. 其结果示于图5. 由图可以看出, 系统的调制频率已达到 4.5GHz; 当探头工作频率大于 1GHz 时, 实现了 $6\text{ps} \pm 1\text{ps}$ 的时间分辨率.

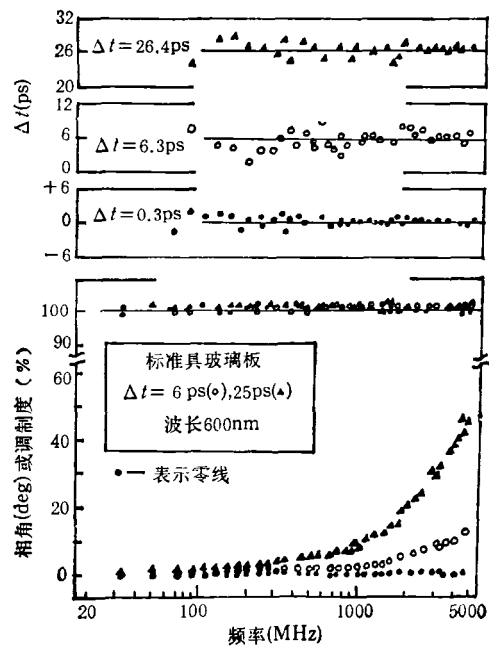


图5 图4所示系统的时间分辨率测试结果

目前, 人们在光谱学领域中所用的单道或多道光学系统尚不具备“相敏检测”功能. 而本文从原理及实验两个方面介绍的相敏工作方式却具有明显的信号提取优势, 如将其引入现有的光谱测量系统中, 无疑将从实验方面对光谱学产生重大的影响.

- [1] J. R. Lakowicz and K. W. Berndt *Rev. Sci. Instrum.*, 62(1991), 1727.
[2] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectro-*

copy, Plenum Press, New York, (1983), 51.

- [3] K. W. Berndt and J. R. Lakowicz *Rev. Sci. Instrum.*, 61(1990), 2557.

准分子激光蒸发

——一种新型的镀膜技术

李贻杰

(北京大学物理系, 北京 100871)

准分子激光蒸发是一种新型的镀膜技术。它是近几年来在高温超导薄膜的研制过程中发展起来的。本文简要介绍了准分子激光蒸发镀膜技术的基本原理、工艺特点及其生长动力学过程。

自从1960年世界上第一台红宝石晶体激光器问世以来^[1], 激光物理已经发展成为一门系统、完整的学科, 激光技术的应用几乎渗透到了科学研究和生产实践的每一个领域。激光技术发展的早期, 在工业生产和医学上获得应用的激光器件以YAG, CO₂激光器和各种小型气体激光器为主。准分子激光器作为一种新型的可调谐激光器件, 具有辐射波长短(波长在170—560nm之间)、高增益、高效率和高功率等优点, 并且还能在长脉冲和高重复率下工作, 所以越来越受到人们的青睐。目前世界各国正在大力开发和研究准分子激光在科学技术中的应用, 特别是在材料科学中的应用。由于准分子激光器的辐射频率处于紫外波段, 不仅容易被金属、氧化物、陶瓷、玻璃、高分子材料和塑料等许多材料所吸收, 而且还可将其束斑尺寸控制到微米甚至亚微米量级, 这对各种材料的精细加工及光子束制版自然是十分有利的。

近几年来, 国内外广泛开展了准分子激光在材料表面改性^[2,3]、辅助沉积^[4]和镀膜^[5-7]等方面的研究工作。尤其在高温超导薄膜的制备方面, 脉冲准分子激光蒸发(pulsed excimer laser evaporation)已成为一种最有效的制膜手段。本文将结合作者在准分子激光蒸发外延生长YBa₂Cu₃O_{7-x}超导薄膜方面的研究工作, 对准分子激光蒸发镀膜技术的基本原理、工艺特点、

生长动力学过程、成膜机理以及国内外的研究进展作一简要介绍。

一、准分子激光蒸发镀膜技术的工艺特点

1986年4月, 贝德诺尔茨(J.G. Bednorz)和缪勒(K. A. Müller)在Ba-La-Cu-O系化合物中观察到了超导现象^[8], 这一发现拉开了高温超导研究的序幕。因为高温超导薄膜在微电子领域具有很大的应用潜力, 所以从一开始世界上许多第一流的实验室都投入了大量的人力、物力开展这方面的研究工作。研究面也很广, 包括制膜工艺、外延生长机理、结构、输运特性和高温超导电子器件等内容。就薄膜制备而言, 几乎所有的镀膜方法都被用来制备高温超导薄膜。对于Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O和Tl-Ba-Ca-Cu-O这样的多元氧化物体系, 利用电子束蒸发、分子束外延、离子束溅射和金属有机化合物化学汽相沉积(MOCVD)等方法生长薄膜时, 很难对其组分进行严格的控制。而高温氧化物超导体的超导性能对组分又非常敏感, 不同化学配比的相具有不同的超导转变温度。要想生长出高质量的外延超导薄膜, 首先必须保证薄膜具有正确的化学配比。

尽管20年前就已经有人使用脉冲激光来淀