

光谱分辨率：拉曼分析的一个关键参数

摘要：

能否选择正确的光谱分辨率来优化拉曼测量是决定实验成败的关键因素之一。在本篇技术报告中，我们考虑并进一步讨论那些决定光谱分辨率的参数以及仪器状态，我们将会讨论：

1. 光谱分辨率对于拉曼光谱的作用。
2. 采用高色散光栅以增进光谱分辨率，在可见和近红外激光激发下使用高色散光栅所受到的限制。我们也将讨论使用高色散光栅怎样减少了光谱仪所收集到的拉曼散射光数量，因而降低了仪器的通光效率。
3. 使用具有较长的共焦长度的光谱仪来增进光谱分辨率而不会损害仪器的通光效率。
4. 提供一些实例说明在拉曼测量中使用较高光谱分辨率对于确保不丢失重要信息的重要性。

拉曼光谱中蕴涵了很多信息，在多数情况下，光谱分辨率是关系到从中提取出有关信息的一个关键参数。光谱分辨率越好，就越容易区分开相似的化合物，区别出相似的分子结构，并且精确测量到材料的应力和压力效应。

1. 光谱分辨率

光谱分辨率 (R) 是指在光谱中分辨细节特征的能力，其定义为 $R = \lambda/\Delta\lambda$ ，其中 $\Delta\lambda$ 在波长为 λ 时能够区分开的波长差的最小值。在拉曼光谱中，研究者感兴趣的信息可能是由小的峰位移动、相近谱带之间的分离或者谱带宽度的微小变化提供的。如图 1 所示，低光谱分辨率可能会导致可能的信息损失，这一点是至关重要的。

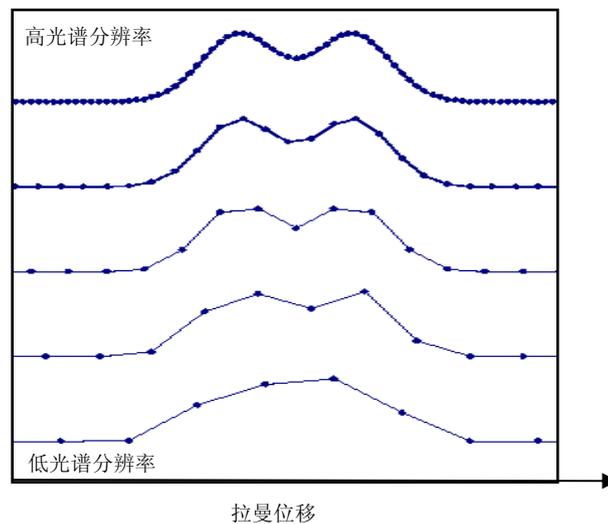


图 1：分辨率对于确定拉曼光谱细节的效果。

此处我们将对现代色散型拉曼光谱仪中影响光谱分辨率的几个参数做出评价，也将列举一些具体实例来说明所讨论的问题。在此，我们将重点讨论单级单色仪的光谱仪。在色散型拉曼光谱仪中，单级单色仪是最常用的配置，可以提供高的通光效率，系统体积紧凑。图 2 给出了基于 *Czerny Turner* 设计的一种单级单色仪结构示意图。入射狭缝宽度、衍射光栅的刻槽密度 (N)、衍射光栅焦长 (F) 以及探测器几何大小等要素共同决定了拉曼光谱所能够达到的最终分辨率。

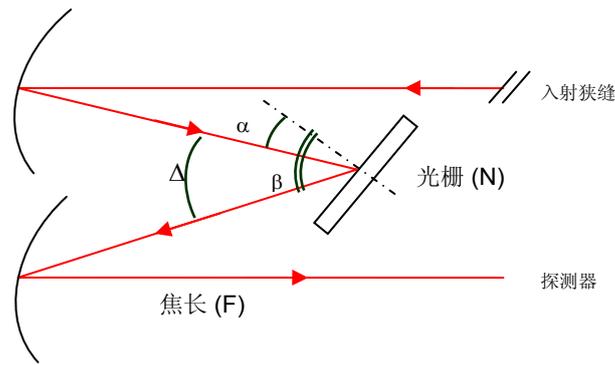


图2：Czerny-Turner 设计的配置结构示意图，图中显示出了决定光谱分辨率的光学组件。

2. 刻痕密度和焦距：决定色散的两个关键特征量

光谱仪的色散度 D 是一个通常用于描述光谱仪分光能力的属性，它是充分理解分辨率的中间变量。对于第 k 级衍射，色散度 D 与衍射角 β 的余弦值成正比，其关系可以表示为：

$$D = d\lambda/dx = \cos\beta/kNF$$

2a. 衍射光栅对色散度的影响

衍射光栅是由在材料表面上刻划出一系列彼此严格平行的、等宽等间距的凹槽制成的。光栅具有色散分光的作用，刻槽密度越大 (N 的单位是 gr/mm ，代表每毫米刻槽条数)，其色散分光本领就越高。光栅的色散度与刻槽密度大小成线性关系（即：1800 gr/mm 光栅色散本领是 600 gr/mm 光栅色散本领的 3 倍），然而，在下文 §2d 中我们将会看到光栅的刻槽密度是不能无限增大的。如图 3a 所示，在焦距相同的情况下，一个 600 gr/mm 的光栅在 CCD 芯片上提供的光谱图像范围是 1200 gr/mm 光栅的 2 倍，但是分辨率则只是后者的一半。要使用 1200 gr/mm 光栅收集和 600 gr/mm 光栅相同的光谱范围，必须在不同的入射角 α 记录两次。

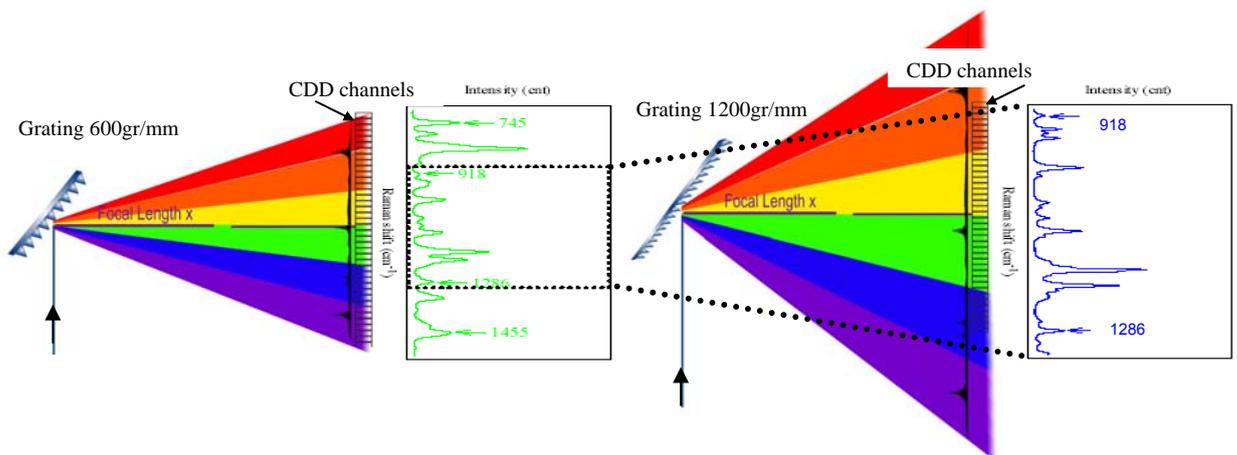


图 3a：两个不同刻槽密度的衍射光栅色散效果示意图，图中分别显示出了相应的 CCD 上收集到的光谱范围。

从图 3b 可以看出，具有较大刻槽密度的光栅具有较高色散度，因而就具有较高的光谱分辨率。高色散度使得谱峰变得尖锐，使之更接近其自然宽度。它能够展现出两个或多个彼此接近的谱峰各自的形状。在图 3b 中，600 gr/mm 光栅给出的异丁苯丙酸 (ibuprofen) 的拉曼光谱比较粗糙，而 1800 gr/mm 光栅给出的拉曼光谱则比较精细，显示出很多细节。这些细节是必不可少的，例如，可以用来确定晶体（多晶型现象）的结构。

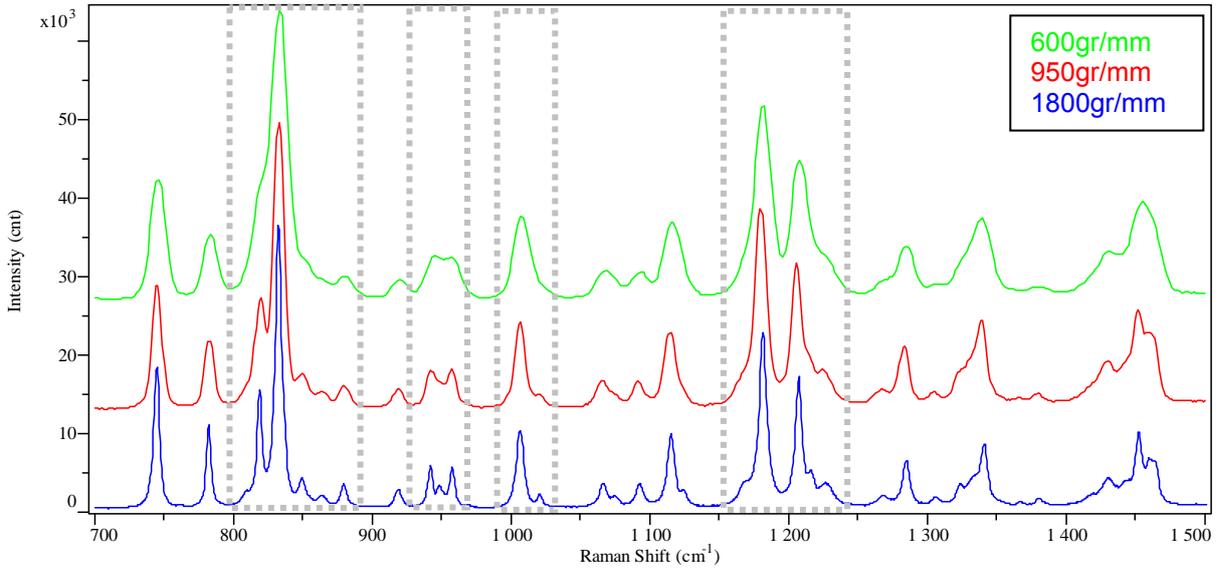


图 3b: 不同光栅收集的异丁苯丙酸 (ibuprofen) 的拉曼光谱, 显示出通过增加光栅刻槽密度所带来的光谱分辨率的提高(N= 600,950,1800 grooves/mm)。数据采用 LabRAM ARAMIS 拉曼光谱系统测量, 该系统能够提供四种可互换的光栅选择。

总之, 光栅的选择是一个重要的参数, 使用者必须同时考虑所需要的光谱分辨率和测量速度, 从而做出最优选择。

2b. 光栅焦距对于色散度的影响

焦距 F 同样影响到色散度, 焦距越长, 相应地色散度越高, 从示意图 4b 中可以看出这一点。图 4a 中给出了在同样实验条件下, 分别采用 LabRAM ($F_1=300\text{ mm}$)和 LabRAM HR ($F_2=800\text{ mm}$)两种不同焦距的光谱仪所测得的光谱的结果对比。

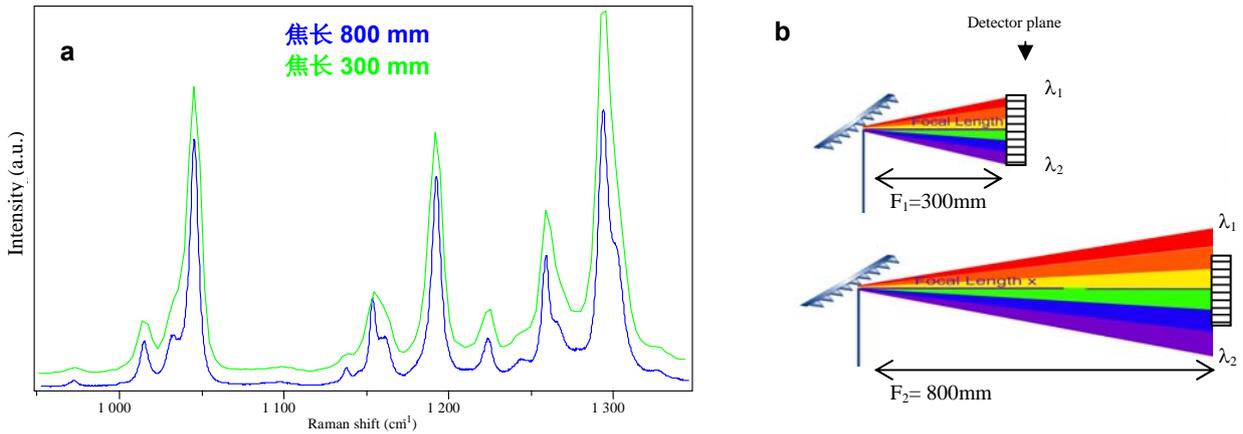


图 4: 焦距 300/800mm 的效果对比, (a) 在严格相同的实验配置条件下, 采用 LabRAM ($F_1=300\text{mm}$) 和 LabRAM HR ($F_2=800\text{mm}$) 测量的阿司匹林的拉曼光谱对比图, (b) 不同焦距导致色散度改变的示意图。

与光栅不同的是, 在光谱仪中, 焦距是固定的, 不可互换。所有其它组件相同情况下, 焦距最终将决定色散度和分辨率的差异。长焦距有利于观察到光谱中精细的细节部分。

如果不需要高色散度, 通常可以采用刻槽密度较小的光栅, 但是反过来则是不正确的, 下一节中将解释这个问题。

2c. 为了最佳光谱分辨率而在焦长和刻槽密度之间作出平衡

在一定程度上，刻槽密度和焦长是可以相互补偿的。然而，使用高密度光栅补偿短焦长带来的分辨率低是存在限制的。事实上，对于一个光栅来说，存在一个所能达到的最大波长 λ_{max} ，其大小可以用基本光栅方程计算得出：

$$\lambda = (\sin\alpha + \sin\beta) / (10^{-6} kN) \quad (\lambda \text{ 单位是 nm, } N \text{ 单位是 gr/mm})$$

对于+1阶衍射光， $k=1$ ，收集的最大波长 λ_{max} 对应于 $\alpha = \pi/2 - \Delta$ 和 $\beta = \pi/2$ ，其中偏移角 Δ 是入射光和衍射光之间夹角，在此情况下， $\sin\beta=1$ 而 $\sin\alpha < 1$ ，从而 $\lambda_{max} < 2 \times 10^6 / N$ 。

例如，采用 1800gr/mm 光栅时，理论上能达到的最大波长 $\lambda_{max} = 1111 \text{ nm}$ ，而采用 3600gr/mm 光栅时，相应的最大波长 $\lambda_{max} = 555 \text{ nm}$ ，这就意味着不能使用 532nm 的绿色激光记录拉曼光谱。

然而，在这些理论算中，我们并没有考虑在 λ_{max} 时候由于光栅的非最佳覆盖而导致的限制，在下面的示意图中，我们对一个长焦长($F=800 \text{ mm}$)的和一个短焦长($F=300 \text{ mm}$)的光谱仪做出了对比。在给定相同的波长和相似的色散度条件之下，使用 1200 gr/mm 刻槽密度长焦长光栅的仪器工作在较小的 α 角(图 5a)，而使用 3600gr/mm 刻槽密度短焦长光栅的仪器工作在较大的 α 角(图 5b)。第二种情况下，光栅仅仅收集到从入射狭缝射入的光的一部分，因此会造成严重的信号损失。

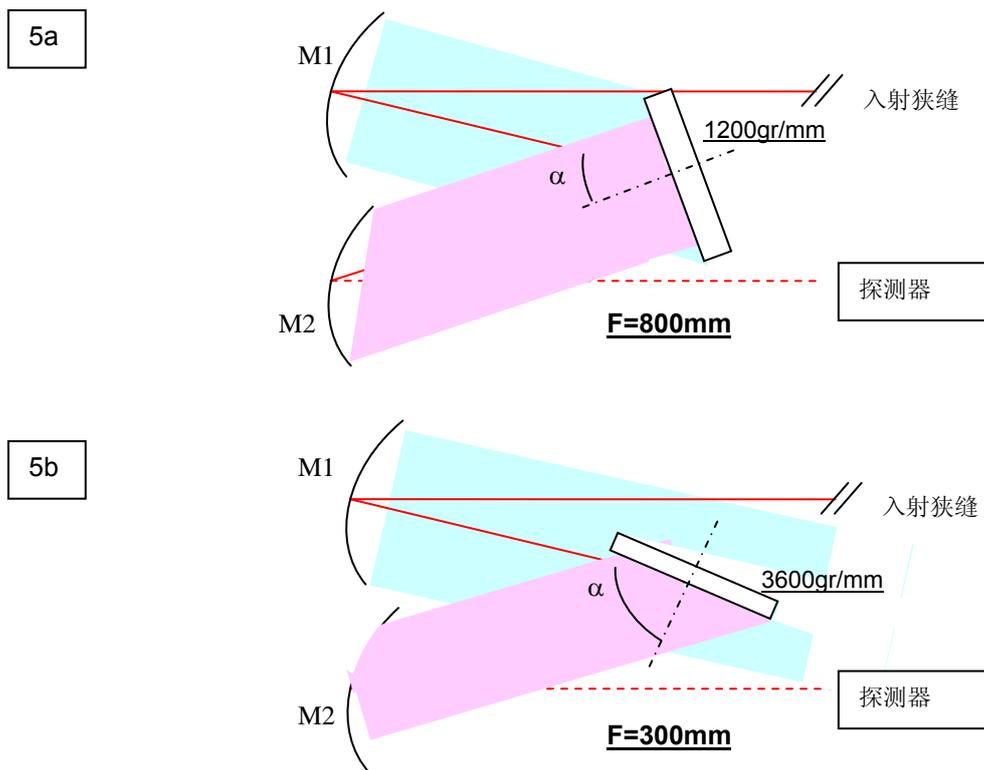


图 5: 配备长焦长($F=800\text{mm}$)低密度(1200gr/mm)光栅的仪器配备与短焦长($F=300\text{mm}$)高密度(3600gr/mm)光栅仪器在同样的给定波长 λ 下提供同样的色散度的比较。蓝色区域对应于入射光而粉色区域代表能到达探测器的波长 λ 的衍射光。

借助于 LabRAM HR 的配置，我们能够把长焦距(F=800mm)与中等刻槽密度联合起来，从而在紫外(200nm)到近红外(1064nm)整个拉曼光谱范围内提供较高的光谱分辨率，而不会导致任何信号损失。LabRAM HR 系统的设计同样可以保证光谱议的配置接近其最佳通光效率。

2d. 如何表示色散度

光栅及其焦距的搭配配置使得在光谱仪的焦平面上，也就是探测器所在平面上，光按照波长 λ 线性展开。因此，色散度 D ，可以表示为每毫米多少纳米 (nm/mm) 的形式。在已知探测器的单个像元的尺寸以后，也可以把通频带表示为每个像元多少纳米 (nm/pixel) 的形式。例如：当色散度 $D=1\text{nm/mm}$ ，单个像元尺寸为 $26\mu\text{m}$ 时，通频带 $\text{BP}=0.026\text{nm/pixel}$ 。

对于拉曼光谱工作者而言，色散度也可以转换成每个像元上的拉曼位移，单位是 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$ 。拉曼位移与波长之间关系是： $\Delta\nu_{\text{peak}}=1/\lambda_{\text{excitation}}-1/\lambda_{\text{peak}}$ ，其中 $\Delta\nu_{\text{peak}}$ 即拉曼峰的拉曼位移， $\lambda_{\text{excitation}}$ 和 λ_{peak} 分别是激发光和拉曼峰的波长。使用这一单位的一个结果是，增大激发波长时，色散度得到了提高（如图 6 所示）。如果色散度采用 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$ 做单位，那么必须说明是在什么波长下计算的。

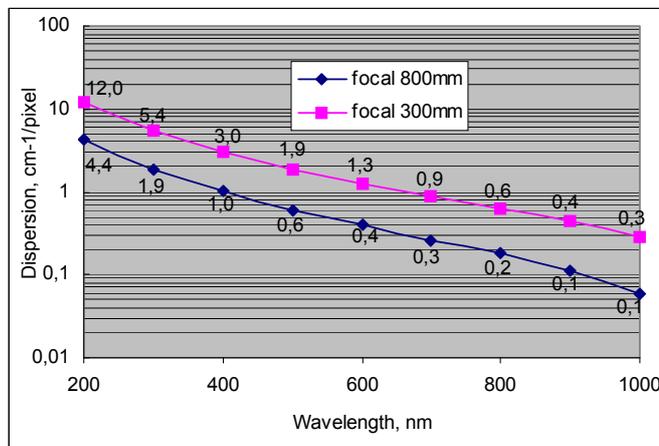


图 6 :用 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$ 表示的色散度与激发波长和焦距之间关系。数值分别对应于 LabRAM HR (F=800mm) 和 LabRAM (F=300mm), 1800gr/mm 光栅, 相元尺寸 $26\mu\text{m}$ 。

3. 入射狭缝：色散和分辨率之间的联系

探测器位于光谱成像系统的焦平面上，入射狭缝的物理宽度成像于探测器之上。狭缝的像在探测器上的宽度 W_s 给出的就是分辨率。用波数表示的话这个关系就是：

$$R (\text{cm}^{-1}) = D(\text{cm}^{-1}/\text{mm}) \times W_s (\text{mm})$$

从图 7 中可以看出狭缝宽度对分辨率的影响。需要注意的是：由于必须综合考虑其它相耦合的参数对信号采集进行优化，所以狭缝宽度 W_s 不能无限度地减小。

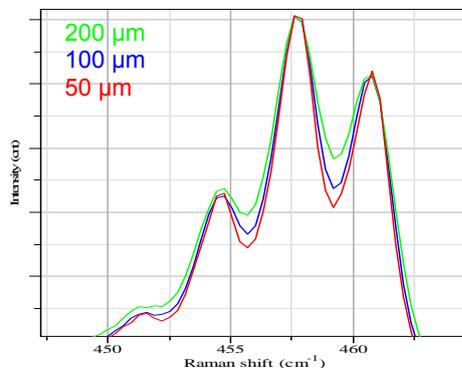


图 7 :狭缝宽度 W_s 对于 CCl_4 光谱分辨率的影响。

4. 应用实例

4a. 硅薄膜结构中的应力

电子工业设备中广泛使用应力硅以实现性能的增强（与无应力硅相比），这种应力硅是在 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 基底之上生长一薄层单晶硅。可以利用 532nm 绿光激发下的拉曼光谱同时探测在 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 层和 Si 层的应力分布情况。监控应力分布的参数是 Si-Si 振动峰的位置，在 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 和 Si 中该峰分别位于 511cm^{-1} 和 518cm^{-1} 。由于这些峰的频率位移非常小，所以这种测量需要很高的光谱分辨率。

图 8a 给出了该种样品的一个特征光谱。从图中可以看到，使用 1800 gr/mm 的较高色散度光栅，能够区分两个 Si-Si 振动模，可以清晰地观察到 518cm^{-1} 外层的 Si-Si 振动峰。而 600 gr/mm 较低色散度光栅的效果就相差很多。

图 8b 中的拉曼成像清楚地证明，为了正确表征这一应力结构，必须正确监控帽层结构中 Si-Si 振动模的很小的频率位移。要满足这一要求，1800gr/mm 光栅给出的分辨率是必不可少的。

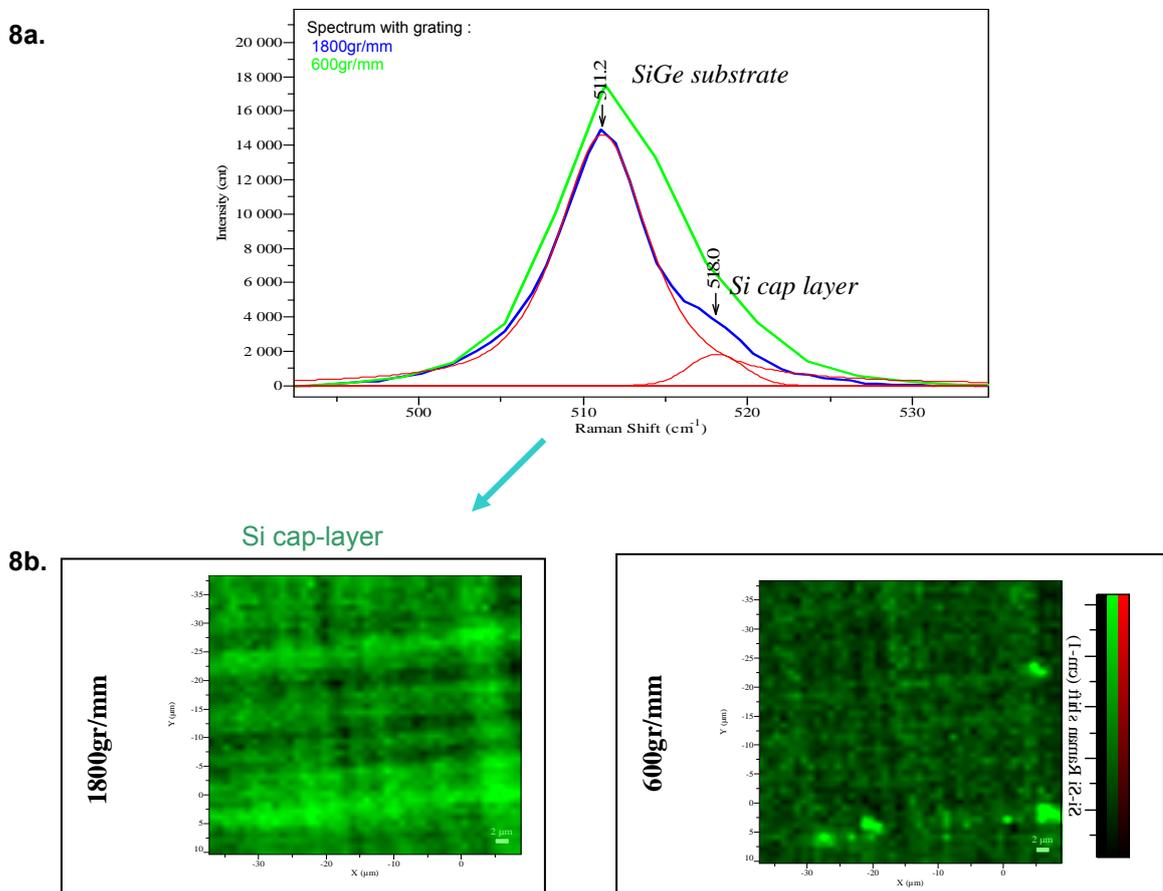


图 8: 8a: 采用 600gr/mm 和 1800gr/mm 光栅记录的光谱显示出感兴趣的两个峰，其中后者给出了更好的分辨率。用于提供峰位移图像的拟合曲线用红色标出。

8b: 带有交叉阴影花样的 SiGe 晶片上硅薄膜 40x40μm 区域的峰频率位移图像。同一区域分别采用 1800gr/mm 和 600gr/mm 光栅进行拉曼成像。图中显示了帽层中 Si-Si 振动峰的位置，强调了使用高分辨光栅(1800gr/mm) 得到的图像更清晰。

4b. 突出表征天然金刚石的弱拉曼峰

拉曼系统配置的灵活性，不但能够测量金刚石样品的拉曼振动峰，同时可以测量其荧光辐射。荧光光谱能够提供有关金刚石质量的重要信息（参见应用技术报告参考文献：Carbon 04）。图 9 显示的实例中，LabRAM HR 系统配备 2400gr/mm 光栅，其光谱分辨率足以观察到位于 575.7nm 附近的一个很弱但是很重要的峰（虚线框内）。

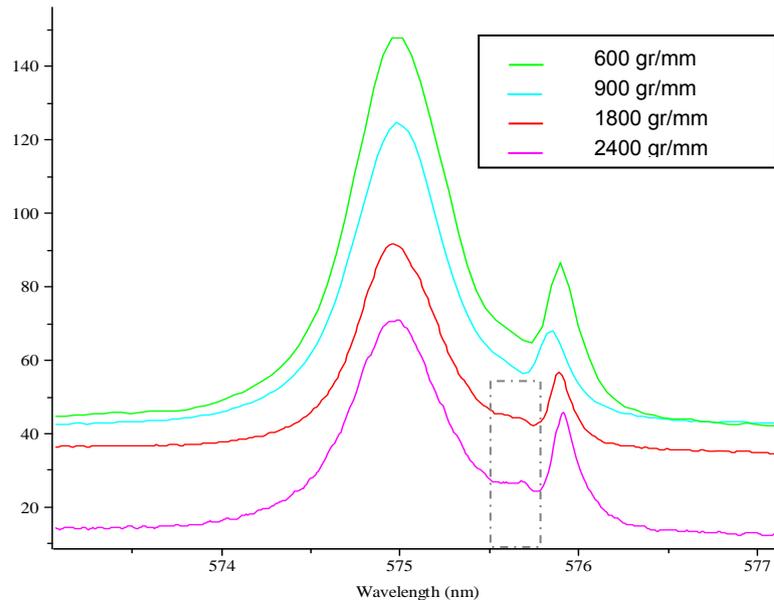


图 9: 在-190°C 温度下采用 514.5nm 激光激发得到的拉曼光谱。4 条光谱是使用 LabRAM HR 系统 (800mm 焦长) 在样品上同一点采用从 600gr/mm 低分辨到 2400gr/mm 高分辨 4 种光栅记录的。

结论

在诸多应用领域，不同的光谱分辨率在反映样品细微变化时显示出不同能力，由此得到的单个光谱或者图像也形成了鲜明的对比。一台光谱仪的焦长、色散光栅和狭缝宽度等主要参数的作用至关重要，它们决定了该光谱仪提供样品准确信息的能力。使用低分辨率拉曼系统时，在很多情况下，光谱工作者会错过一些信息，而这些对于全面了解样品性质则是非常有价值的。一台灵活适应的拉曼光谱仪，可以根据应用所需，既能提供高光谱分辨率，又能提供低光谱分辨率，同时保持仪器的通光效率，从而不损害到拉曼测量的结果。只有长焦长的拉曼系统才能在光谱分辨率方面提供这种灵活性。

HORIBA
Scientific



上海办公室

地址：上海市南京西路1468号
中欣大厦1701室
邮编：200040
电话：(021) 6289 6060
传真：(021) 6289 5553

北京办公室

地址：北京市朝阳区建国门外大街
甲6号SK大厦1801室
邮编：100022
电话：(010) 8567 9966
传真：(010) 8567 9066

广州办公室

广州市天河区体育东路138号
金利来数码网络大厦1810室
(邮编：510600)
电话：(020) 3878 1883
传真：(020) 3878 1810