

用于拉曼和荧光光谱学的制冷光纤光谱

简介

使用阵列探测器和光纤输入的紧凑型光谱仪正被用于各种光谱应用。从历史上看，这种设计的局限性之一是检测限较差，特别是在低光照度的应用，如荧光和拉曼光谱学。性能下降的主要原因与非制冷探测器自身有较高的噪声有关。然而，热电(TE)制冷光谱仪的技术突破可显著降低噪声指标，并可允许得到更长积分时间的信号，从而降低检测限。在本应用说明中，我们通过将热电(TE)制冷光谱仪与非制冷设备进行比较，来展示热电(TE)制冷光谱仪在荧光和拉曼光谱学中的优势。

探测器噪声

为了更好地理解热电 (TE) 制冷的优势，首先对任意类型的光电探测器的噪声有一个基本的了解是很重要的。理论告诉我们，探测器的总噪声是通过取所有噪声成分之和的平方根来计算的。在阵列探测器中发现的四种主要噪声为：读出噪声、散粒噪声、暗电流噪声和固定模式噪声。

- **读出噪声**是由探测器输出级和相关电路中的电子噪声引起的，它在很大程度上决定了光谱仪的检测限。
- **散粒噪声**与到达探测器光电子数量的统计变化有关，

光电子数量遵循泊松分布，因此，噪声与入射光子通量的平方根成正比。

- 暗噪声与暗环境下产生光电子数量的统计变化有关，并受温度影响。
- 固定模式噪声与相邻像素对光反应的变化有关，这是由探测器在制造过程中的面积和厚度的微小差异造成的。

热电制冷

用内置的热电制冷器（TEC）来冷却阵列探测器是减少暗电流噪声的一个有效方法，因此可以提高动态范围并降低检测限。研究表明，对于硅基 CCD（电荷耦合器件）型阵列探测器，当温度每上升约 5-7°C 时，暗电流会上升 2 倍，而当温度每下降相同数量时，暗电流则会下降 2 倍。例如，在室温下（约 22°C），暗电流噪声对非制冷探测器的总信号的贡献很大。这在图 1 中有所体现，图中显示了室温下非制冷 CCD 光谱仪和热电（TE）制冷 CCD 光谱仪的暗电流噪声，其中热电（TE）制冷光谱仪工作温度设定在 14°C，积分时间设定为 30s。下图显示热电（TE）制冷光谱仪计算出的 RMS（均方根）噪声值比非制冷设备低了约 5 倍。

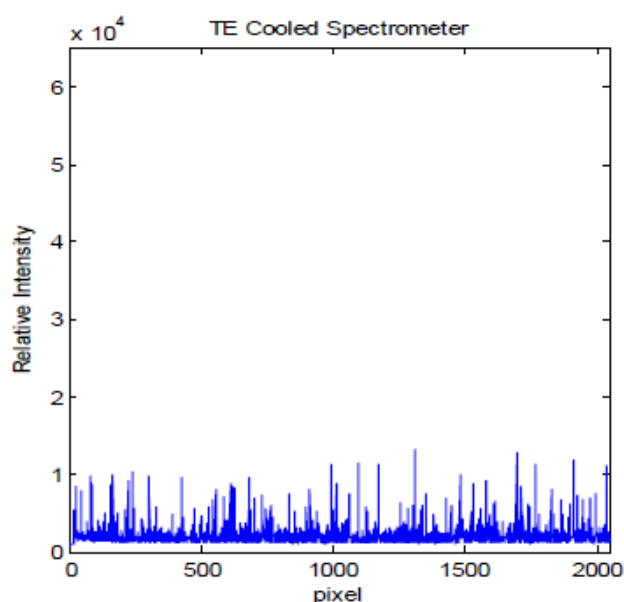
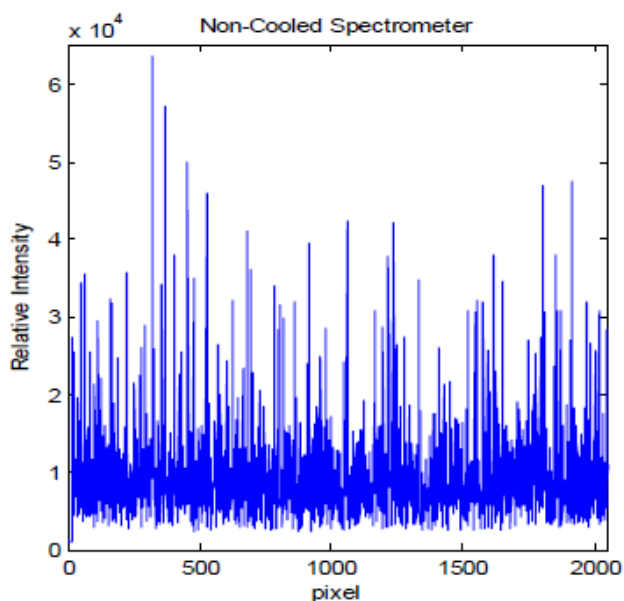


图 1. 设置 30s 积分时间时，室温下的非制冷 CCD 光谱仪（上图）和 14°C 的热电（TE）制冷 CCD 光谱仪（下图）的暗电流噪声。

需要强调的是，当基于 CCD 的光谱仪被用于要求不高的高光照度应用时，如 LED 测量，降低由于热电（TE）制冷产生的暗噪声并不是那么明显。主要原因是当设置在相对较短的积分时间时（约 200ms），噪声的主要成分是读出噪声。因此，尽管内部温度控制有益于基线的长期稳定，但是噪声并没有因为热电制冷而明显的降低。

现在让我们更详细地看一下低光照度应用：荧光和拉曼光谱学。本研究中的所有数据都是使用 B&W Tek 的 Glacier® X，含有热电（TE）制冷的光谱仪产生的。该系统在公开的文献中被描述过，它采用了一个紧凑的高性能热电（TE）制冷 CCD 探测器（2048 个像素），其制冷温度设定为 14°C。光谱仪设计采用了交叉的 Czerny-Turner 光学平台，分辨率 <math>< 0.2\text{nm}</math> (1)。

荧光光谱学

在荧光光谱学中，研究分子的典型方法是用高能光子激发分子，使电子从基态跃迁到高能激发态。当电子回落到基态时，它发射出一个特征波长等于能级差的光子。因此，利用发射光的能量和频率之间的基本关系，可以研究分子的不同电子状态和振动状态。

例如如图 2 所示，它显示的是由硒化镉(CdSe)核心和硫化锌(ZnS)壳层组成的量子点的荧光光谱，该量子点被设计为在 584nm 处发出荧光。这些测量使用的是 UV 激发光源，并使用准直透镜和用于连接到非制冷光谱仪(蓝色)和热电 (TE) 制冷光谱仪(红色)的光纤跳线来采集信号。两台光谱仪配置相同，都是 350 nm-1050 nm 的光谱范围和 4 nm 的光谱分辨率。两台光谱仪设定的积分时间也都为 120s。通过分析原始数据图(上图)，可以清楚地看到，采集的数据中，用非制冷装置比用热电 (TE) 制冷装置含有更高的噪声。由于该噪声信号，使得在非制冷装置上难以区分位于 584nm 处的荧光峰与噪声，但两者的差异在使用热电 (TE) 制冷系统采集的光谱中清晰可见。当其中暗电流噪声已被去除后，差异在(下图)中可得到更清晰的显示。

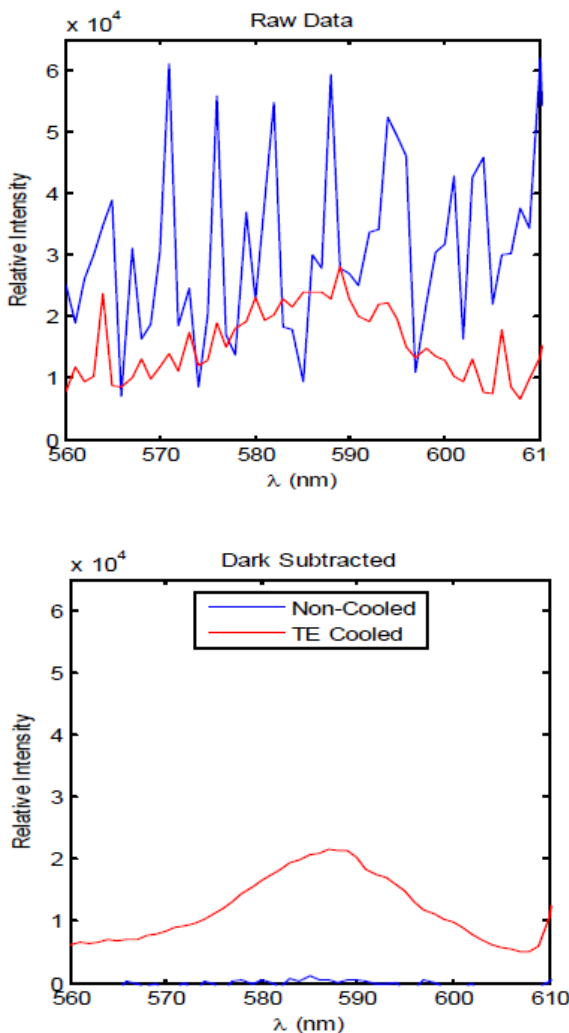


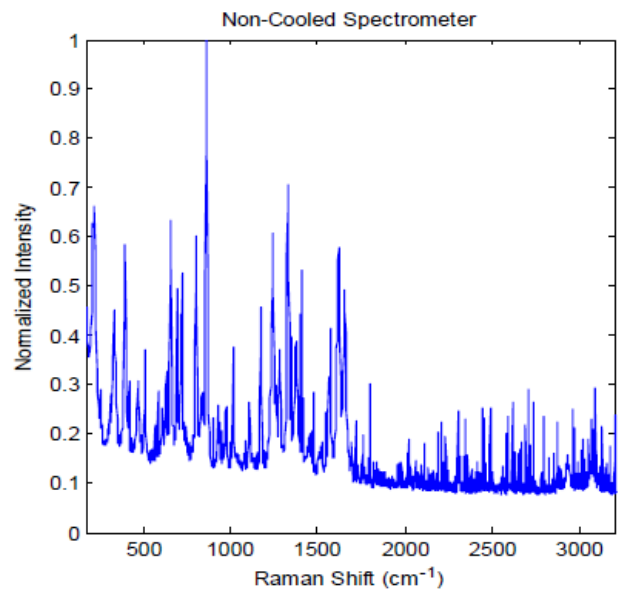
图 2. 非制冷 (蓝色) 和 TE 制冷 (红色) 光谱仪之间的对比，显示了由硒化镉 (CdSe) 核心和硫化锌 (ZnS) 壳层组成的量子点的荧光光谱，设计为在 584nm 处发出荧光。(上图) 显示为原始数据 (包括噪声)，(下图) 显示为去除暗噪声后的光谱。

拉曼光谱学

拉曼光谱学测量的是不同波长的光和相关分子之间的振动、旋转和其他低频相互作用。当入射光子被分子吸收，电子受激发跃迁至与光子能量相等的虚态，就可能发生拉曼效应。虽然绝大部分的电子会回到基态并发释放一个与入射光子能量相等的光子，但有一小部分受激发的电子在回到基态之前会衰变到一个中间能量状态。当这种情况发生时，分子会释放出一个能量较低的光子，其能量差等于共价键的振动能量。拉曼效应的这一过程被称为斯托克斯散射，在每 10^6 个入射光子中就只有一个光子 (百万分之一) 会发生斯托克斯散射。

光子的能量决定了波长；因此通过测量激光激发光源的波长变化，拉曼光谱学可以对分子键振动的状态进行询问和识别。然而，如前所述由于拉曼效应发生的概率非常低，在测量散射光时，需要对信号进行长时间的积分采集。这使得用传统的非制冷光谱仪进行拉曼研究更具挑战性。

图 3 展示了热电 (TE) 制冷光谱仪相比与非制冷光谱仪在评估对乙酰氨基酚的拉曼光谱中具有优势。对于对乙酰氨基酚的测量，两台光谱仪的积分时间都被设定为 7s。但从左边的光谱数据可以看出，非制冷系统的暗电流噪声处于较高的水平，很难区分光谱中的所有拉曼峰。而右边用 TE 制冷系统采集的光谱显示了清晰的拉曼峰，并且其基线噪声也非常低。



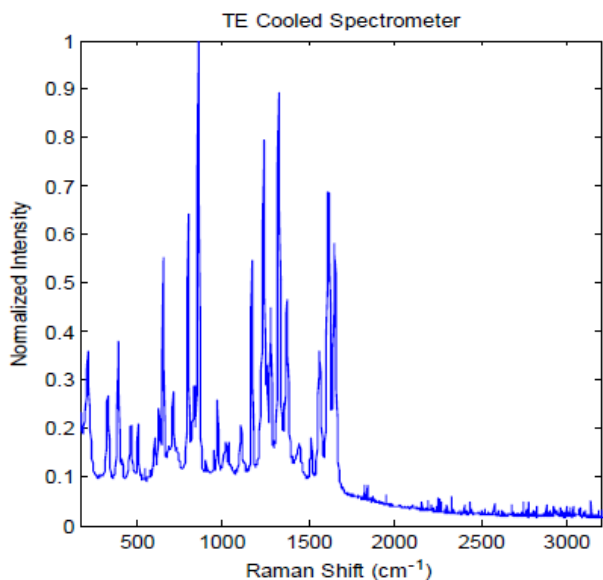


图 3. 使用非制冷光谱仪（上图）和 TE 制冷系统（下图）收集的对乙酰氨基酚的拉曼光谱。

结论

该研究表明，通过使用热电制冷器来降低光谱仪的 CCD 探测器的温度，其暗电流噪声可以得到大幅降低。在低光照度的应用中，当分析物信号难以从背景噪声中区分出来时，如荧光和拉曼光谱学，可允许更长的信号积分时间，这也意味着可得到更低的噪声、更低的检测限、更大的动态范围和更好的长期稳定性。

Method: Raman Spectroscopy

Industry: Chemical
 Food & Beverage
 Pharmaceuticals
 Polymers & Plastics
 R&D (Academic)