

半导体科学与技术丛书

半导体光谱分析 与拟合计算

陆卫 傅英 著



科学出版社

www.sciencep.com

半导体科学与技术丛书

半导体光谱分析 与拟合计算

陆卫 傅英 著

科学出版社

北京

0472
ep

01030200

内 容 简 介

本书在简要介绍半导体光谱测量基本手段后,比较系统地阐述了几种常用的半导体光谱分析方法,同时对光谱的拟合方法作了理论探讨和具体介绍。本书还介绍了一些作者自行编写的光谱拟合程序,用这些程序可以方便地在计算机上进行光谱拟合与分析,从而定量地得到材料或器件的物理参数。除了文字及图表论述外,本书还特别提供一张包含所有程序以及运行范例的光盘。书本与光盘的有机结合将极大地方便读者对光谱知识的掌控以及在自己工作中的运用。

本书适合从事半导体光谱研究的科研工作者阅读,对该领域的研究生也会有所裨益。

图书在版编目(CIP)数据

半导体光谱分析与拟合计算/陆卫,傅英著. —北京:科学出版社,2014

(半导体科学与技术丛书)

ISBN 978-7-03-039566-5

I. ①半… * II. ①陆… ②傅… III. ①半导体-光谱分析②半导体-光谱-计算 IV. ①O472

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第007458号

责任编辑:刘凤娟/责任校对:郑金红
责任印制:钱玉芬/封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年3月第一次印刷 印张:14 3/4

字数:276 000

定价:79.00元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《半导体科学与技术丛书》编委会

名誉顾问: 王守武 汤定元 王守觉

顾问: (按姓氏拼音排序)

陈良惠 陈星弼 雷啸霖 李志坚 梁骏吾 沈学础
王 圩 王启明 王阳元 王占国 吴德馨 郑厚植
郑有灶

主 编: 夏建白

副主 编: 陈弘达 褚君浩 罗 毅 张 兴

编 委: (按姓氏拼音排序)

陈弘毅 陈诺夫 陈治明 杜国同 方祖捷 封松林
黄庆安 黄永箴 江风益 李国华 李晋闽 李树深
刘忠立 鲁华祥 马骁宇 钱 鹤 任晓敏 邵志标
申德振 沈光地 石 寅 王国宏 王建农 吴晓光
杨 辉 杨富华 余金中 俞育德 曾一平 张 荣
张国义 赵元富 祝宁华

《半导体科学与技术丛书》出版说明

半导体科学与技术在 20 世纪科学技术的突破性发展中起着关键的作用,它带动了新材料、新器件、新技术和新的交叉学科的发展创新,并在许多技术领域引起了革命性变革和进步,从而产生了现代的计算机产业、通信产业和 IT 技术。而目前发展迅速的半导体微/纳电子器件、光电子器件和量子信息又将推动 21 世纪的技术发展和产业革命。半导体科学技术已成为与国家经济发展、社会进步以及国防安全密切相关的重要的科学技术。

新中国成立以后,在国际上对中国禁运封锁的条件下,我国的科技工作者在老一辈科学家的带领下,自力更生,艰苦奋斗,从无到有,在我国半导体的发展历史上取得了许多“第一个”的成果,为我国半导体科学技术事业的发展,为国防建设和国民经济的发展做出过有重要历史影响的贡献。目前,在改革开放的大好形势下,我国新一代的半导体科技工作者继承老一辈科学家的优良传统,正在为发展我国的半导体事业、加快提高我国科技自主创新能力、推动我们国家在微电子和光电子产业中自主知识产权的发展而顽强拼搏。出版这套《半导体科学与技术丛书》的目的是总结我们自己的工作成果,发展我国的半导体事业,使我国成为世界上半导体科学技术的强国。

出版《半导体科学与技术丛书》是想请从事探索性和应用性研究的半导体工作者总结和介绍国际和中国科学家在半导体前沿领域,包括半导体物理、材料、器件、电路等方面的进展和所开展的工作,总结自己的研究经验,吸引更多的年轻人投入和献身到半导体研究的事业中来,为他们提供一套有用的参考书或教材,使他们尽快地进入这一领域中进行创新性的学习和研究,为发展我国的半导体事业做出自己的贡献。

《半导体科学与技术丛书》将致力于反映半导体学科各个领域的基本内容和最新进展,力求覆盖较广阔的前沿领域,展望该专题的发展前景。丛书中的每一册将尽可能讲清一个专题,而不求面面俱到。在写作风格上,希望作者们能做到以大学高年级学生的水平为出发点,深入浅出,图文并茂,文献丰富,突出物理内容,避免冗长公式推导。我们欢迎广大从事半导体科学技术研究的工作者加入到丛书的编写中来。

愿这套丛书的出版既能为国内半导体领域的学者提供一个机会,将他们的累累硕果奉献给广大读者,又能对半导体科学和技术的教学和研究起到促进和推动作用。

夏建白

2005 年 3 月 16 日

序

多年来,光谱技术和半导体材料科学迅猛发展,相互促进,相互辉映。光谱方法一直是检测材料包括半导体材料物理性质的重要手段。材料科学的发展对光谱方法不断提出了新的要求,而新光谱方法的发展又为探知材料物性提供了更明亮的眼睛。近二三十年来,半导体材料的光谱测量研究更进入了“量子阶段”,即根据被测量材料的光谱数据,探知材料,尤其是半导体材料的量子态(包括电子态、声子态、激子态等多种量子态和微观激发),量子态间的相互作用、耦合、杂化以及各种量子过程,包括动态过程,为当代各类量子器件提供了科学依据和基本参数。光谱学研究光或任何电磁辐射与物质的相互作用,其优点在于高分辨率(光谱分辨率与空间分辨率)以及高灵敏度,所需样品的量很少,在测量过程中又不会受到破坏,还能获取所测样品详细的空间和时间信息。因此,光谱分析能更全面地了解具有细微电子结构、量子结构,发生超快过程样品的特性。对一位优秀的半导体光谱研究人员来说,除了掌握娴熟的实验技巧,以及进行必要的实验设备改进、创新外,分析光谱实在是一项必须修炼到炉火纯青的基本功。而夯实半导体量子力学基础、掌握光谱分析的相关理论以及计算机拟合技能就是他们的必经之路。该书的两位作者在半导体领域内分别从事光谱的实验与理论工作,他们有着长达二十多年的合作经历。该书是他们继 2004 年合作出版《半导体量子器件物理》一书后的又一次成功合作,是他们近年来在自身科研以及研究生教学过程中积累的学识结晶。该书在阐述理论的同时,尤其注重于一些实验光谱的解读、分析。相信随该书一起发行的程序以及程序研究的范例,将对有志于半导体光谱研究的学生以及科研工作者提供具体、有益的帮助。

沈学础

2012 年 12 月

前 言

蓝天白云、青山绿水，色彩斑斓的大自然把光奉献给了人类，而人类又以其智慧揭示了光和颜色的内涵。与光的发射、反射、吸收和透射等一系列现象相联系，古老的光学总是与时俱进，散发着无穷的新鲜活力。除了在信息传递方面的巨大应用外，光学的活力在很大程度上得益于光和形形色色新材料的相互作用。半导体光学性质的研究不仅开拓了光电子功能材料及相关器件的广泛应用，也在探索光和物质相互作用领域占有极其重要的地位。这里，“光”的概念绝不只限于波长在 $400 \sim 700\text{nm}$ 的可见光。当然，光的颜色也绝不只指赤橙黄绿青蓝紫。

半导体和光的关系表现在或半导体自身发光，或在外来光的诱导下表现不同特性。在光和物质相互作用的过程中，光和物质的微观组元双方都发生了变化，在光谱中就会留下反映这些变化的踪迹。具有三百多年悠久历史的光谱方法是研究半导体和光相互作用的根本方法。光谱中蕴含的丰富信息，如峰位、峰高、峰宽和峰的不对称性等反映了物质的微观特性，如元激发种类、能态间跃迁过程以及能态间的耦合等。因此，光谱当仁不让地成为材料的光学“指纹”。光谱方法的灵敏度高，对材料性能的检测有速度快、无损伤和非接触等特点，能反映材料深层次的信息。随着光源、光探测器、数据采集系统等的不断改进和数据分析能力的不断提高，从光和物质的相互作用中了解物质的本性已经达到了空前的高度。如果说提高样品制备水平，改进实验设备功能和使用技巧，捕捉“青萍之末”的光谱细微信息，是了解光和材料相互作用的第一步，那么透过材料的光谱，发掘这些光谱特征对应于什么样的微观机制，就成了探索物质性质的关键。因此，科学家除了要有扎实的实验功底外，理论分析、合理推测并认真证实的能力也是不可或缺的。只有理论和实验的紧密结合、相互反复印证，才能在材料、器件的创新上到达成功的彼岸。

光谱学是通过研究物质与电磁波相互作用来了解该物质性质尤其是微观特性的一门学科。在拉丁文中光谱的英文字头 *spectron* 代表着灵魂，从光谱中确实可以读取研究对象的灵魂。虽然由好的样品、最佳的实验条件得到尽可能详细的光谱是光谱分析的根本保证，然而面对复杂的光谱，如何最大限度捕捉其中或明显、或隐蔽，或确定、或待定的信息才是光谱实验的根本目的所在。要做到这一点，研究人员首先要有熟悉常用材料光谱特征的知识背景，明确哪些物理过程会对应什么样的峰，比如所研究物质的剩余吸收带光谱波段、带间跃迁吸收波段、杂质峰位、多声子吸收频率范围等。再者，研究者必须要有敏锐的洞察力，能够识别出光谱中的细微特征，不放过任何“蛛丝马迹”。最后，从介电常数角度进行必要的理论计

算,从而最终确认光谱细节的来由,达到考察物质微观结构的目的。在很多场合下,还要根据初步分析和计算再次改变实验条件,如温度、磁场、偏振、入射角、测量范围和精度等,来进一步确认光谱的归属。常常几经反复才能真正得到一些有用的信息。

在光谱峰位、峰强以及峰宽三个要素中,峰位显得最为重要,在实验中也最容易获得比较准确的值,确定峰宽值的误差往往比确定峰位值的误差要大些,但峰宽还是一个很有参考价值的参数。而峰的强度则常因仪器的不同而难以保证有很高的精度,这也是为什么在谱图的纵坐标上往往只标明相对强度或任意单位。但有一点要注意,一张谱图上不同峰强度的强弱次序应该有比较确定的意义。在不同的仪器测量中,这个强弱次序不应该发生变化。

光谱分析中的去伪存真也是十分重要的。测试样品的处理方法、测量仪器零部件的材质、光学窗口以及测量仪器光路中的气体成分等都会带来一些特定波长位置的峰,如 H_2O 、 CO_2 等的特征峰。在红外光谱仪中,这些峰往往会干扰待测样品的光谱特性。因此,在考察光谱的微弱谱峰时一定要格外小心。另外,由于晶体取向、杂质、干涉、多晶等原因,会出现一些事先不知道位置的峰。这些“额外”的峰混杂在光谱中,增加了读谱的难度。因此,如果在实验中发现了以往未曾见过的新峰,就要特别注意,不要妄下发现新结果的断语。此外,注意光谱的本底,善于发现隐匿在本底之中的微弱信号,也是一个光谱研究人员所必须具备的素质。

正因为光谱包含的信息是丰富多彩的,光谱分析必然也是极其复杂的。目前,在半导体光谱及光学性质方面已有了很好的教科书与专业书,例如,由科学出版社出版,沈学础著的《半导体光学性质》以及《半导体光谱和光学性质》;由 Springer-Verlag 出版社出版, Peter Y. Yu 和 Manuel Cardona 合著的 *Fundamentals of Semiconductors* 等。它们展示了半导体光学性质的丰富物理内涵和最新实验结果。然而,为了从实验光谱中捕获半导体光学性质的基本要素,或反过来,要使物理特性形象地展现在光谱上,还需用一些物理模型和数学工具进行分析和计算。换句话说,只有从提取光学指纹特征入手,发掘材料的微观结构和过程,才能使半导体光谱最大限度地发挥对材料的认知作用。本书就是这样一本应用物理基本模型对光谱作拟合分析的工具书。写作的目的是提供理解与分析光谱的物理模型以及拟合计算程序,希望读者通过本书的阅读和实践能更好地应用物理思想,探索光谱所提供的信息。

计算机技术和半导体物理的飞速发展,使实验分析从低层次的数据处理,上升到了对物理本质的探求。在长期的半导体光学实验工作中,本书把物理模型、数学方法以及计算机程序三者有机地交融在一起,取得了一些结果。本书将记录这些成功的范例。考虑到半导体材料、器件的发展现状,本书不但涉及了 III - V 及 II - VI 族体材料的分析,而且还将重点放在薄膜、量子阱、量子线和量子点等新材料以及

相应的器件上。在大多数的专题论述中,除了描述基本概念与机理、讨论物理模型外,与其他书籍不同的是,还给出了光谱计算的例子以及可执行的计算机程序。读者可以通过对程序的直接运行,加深对相关物理概念、机理及模型的直观认识。由于本书提供的程序已经过作者多年的应用和考证,有相当的准确性和普适性,读者完全可以用它们来解决自身面临的半导体光谱分析问题。因此,本书不仅能满足科研和工程技术人员在光谱分析工作中的需要,同时也适用于研究生和大学生在学习半导体光学性质时对光谱特性的图谱演示。作者期望本书能给广大科技人员、大学教师及学生带来裨益,成为一本工作与学习参考的工具书。

本书涉及的范围为半导体线性光学性质范畴内最常用的几种光谱分析:透射光谱与反射光谱、光荧光光谱、调制光谱等。为了让读者对半导体光谱模型与应用有一个比较完整的了解,本书的第1章介绍了光谱测量中的一些基本问题,第2章简要地给出了建立光谱模型所依赖的半导体物理以及电磁场理论基础。第3章~第5章全面描述了几种光谱分析的基本模型和应用。为了使读者能更好地理解物理模型与计算机程序应用,这些章节还给出了实用范例,并将这些范例与半导体材料、器件的最新研究进展相结合,以便读者了解相关领域的一些新进展。第6章介绍了综合利用不同光谱对量子阱红外探测器的性能进行表征。第7章介绍了本书计算机程序中的拟合计算方法所采用的新计算途径以及本书涉及的光谱拟合计算机程序的使用方法及要点。附录给出了与光谱性质有关的物理常量和常用半导体物理性质。本书附有包含所有应用程序的光盘。

本书的作者分别为实验和理论物理工作者,在长期的科研生涯中,有着行之有效的合作。本书力求体现这样的合作成果,为理论和实验紧密结合的科研方式作出较好的诠释。

本书中提供的所有程序都经过反复检验,并可在通常的微型计算机上进行验算。对于书中出现的错误,欢迎读者批评指正。但是作者不能以任何形式担保所有的程序可与任意一种计算机及软件兼容,更不能担保这些程序能满足读者所有的特殊需要。对于读者在具体应用时可能产生的错误,作者和出版社将不负任何法律责任。

本书的写作得到了徐文兰与李志锋两位研究员的鼎力相助,沈学础院士欣然为本书作序,作者在此对他们表示诚挚的感谢。

目 录

第 1 章 光谱的测量	1
1.1 棱镜分光	2
1.2 光栅分光	5
1.3 傅里叶变换分光	9
1.4 基于傅里叶变换光谱的调制光谱	13
1.5 光谱测量技巧拾零	14
参考文献	17
第 2 章 半导体物理基础和光学特性	18
2.1 半导体及其纳米结构	18
2.2 包络函数及有效质量近似	27
2.3 晶格振动和声子谱	33
2.4 光电相互作用和半导体光谱	39
2.5 有效介电常数和光谱分析	47
参考文献	56
第 3 章 透射光谱与反射光谱	58
3.1 基本概念与原理	59
3.2 薄膜样品的透射光谱与反射光谱	64
3.3 晶格振动红外反射光谱 I——赝谐振子模型	69
3.4 晶格振动红外反射光谱 II——Kramers-Kronig 关系	73
3.5 赝谐振子模型与 Kramers-Kronig 关系综合应用	78
3.6 薄膜材料的晶格振动与载流子特性表征	81
参考文献	86
第 4 章 光荧光光谱	88
4.1 基本概念与原理	89
4.2 带间荧光光谱	95
4.3 低维材料的电子态和光跃迁	99
4.4 量子线材料的荧光光谱	108
4.5 量子点的荧光光谱	117
参考文献	120

第 5 章 调制光谱	122
5.1 光调制光谱	125
5.2 热调制光谱	133
5.3 压电调制光谱	137
参考文献	142
第 6 章 量子阱红外探测器的光谱表征	144
6.1 荧光光谱	148
6.2 光调制反射谱	151
6.3 量子阱结构厚度无损检测法	152
6.4 光电导谱	155
6.5 自由电子激光激发下的光电流	160
参考文献	168
第 7 章 数值方法与计算程序	171
7.1 光谱分析中的全域最小值求解	171
7.2 一维薛定谔方程的传输矩阵求解	175
7.3 由实验远红外反射、透射光强求远红外反射率、透射率: IRRT	177
7.4 赝谐振子模型拟合红外反射光谱: IRREFL	178
7.5 Kramers-Kronig 光谱分析: KK	183
7.6 光谱高斯-洛伦兹线形拟合: GLN	183
7.7 调制反射光谱洛伦兹线形拟合: PRLOREN	186
7.8 调制光谱高斯线形拟合: PRGAUSS	190
7.9 荧光光谱拟合: PL	192
7.10 考虑带尾态的荧光光谱拟合: TAILPL	196
7.11 转移矩阵方法: WORK	199
参考文献	203
附录 A 常用物理常量及换算公式	205
A.1 幂次前缀符号	205
A.2 能量表达变换	206
A.3 原子单位、自然单位和量纲	206
附录 B 常见半导体性质	208
汉英对照索引	210

第1章 光谱的测量

本章将简单介绍光谱测量实验中的一些共同问题。光谱既然反映了物质与电磁波的相互作用,因此进行尽可能精细、准确的光谱测量是利用光谱分析提取研究对象信息中最为关键的部分。光谱测量的目的就在于从混有多种波长的光中提取出每种波长的光强度,得到光强与波长的对应函数关系。光谱的测量系统由光源、分光、测量以及电信号记录等部分构成。一般而言,为了对由 N 种波长混合的光按波长进行分解,人们必须进行 N 次独立的测量。这里的独立指的是某个测量结果完全不可能从其余的 $N-1$ 次测量结果中经过任何组合方式得到。如果对一个物理对象连续测量两次,在理想状态下,两次的测量结果应该完全相同,那么这两次测量就是不独立的。如果测量了波长分别为 λ_1 、 λ_2 的光强 $I(\lambda_1)$ 与 $I(\lambda_2)$,那么这两次测量是独立的。若再测量两者之和 $I(\lambda_1) + I(\lambda_2)$,那么在这三次测量中,只有任意取两次才是相互独立的,余下的一次可以由已取两次的数学计算获得。所以说这三次测量不是完全独立的。

人们感知光的最有效方法之一就是光电转换,即将光信号转换成电信号,在此转换中,光电探测器件直接接收总光强 I ,总光强 I 与光谱光强 $I(\lambda)$ 关系为

$$I = \int I(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

作为一种近似,可以将总光强 I 表示为由 N 个不同波长 λ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) 的光混合的总和

$$I = \sum_{i=1}^N I(\lambda_i) \quad (1.2)$$

人们可以用对不同波长 λ_i 光有着不同作用效应的物理过程与被测量的混合光 I 发生作用,以获取一组被作用后的混合光光强 I_i ,这一组被作用后的混合光就包含了光谱的基本测量信息。只要确认这 N 个 I_i 是独立的,同时又能确认对不同波长有不同效应的物理过程是确定的,那么就可以用一个算符 $\tilde{Q}$ 来表达这样的测量过程。 $I_i = \tilde{Q}I(\lambda_i)$ 。也就是有

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{pmatrix} = \tilde{Q} \begin{pmatrix} I(\lambda_1) \\ I(\lambda_2) \\ \vdots \\ I(\lambda_N) \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

$\tilde{Q}$ 就是光谱测量过程作用算符, 它可以表示下面将描述的棱镜分光过程、光栅分光过程以及傅里叶变换分光过程。而光谱测量所需要得到的光谱 $I(\lambda_i)$ 就是

$$\begin{pmatrix} I(\lambda_1) \\ I(\lambda_2) \\ \vdots \\ I(\lambda_N) \end{pmatrix} = \tilde{P} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

式中, $\tilde{P} = \tilde{Q}^{-1}$ 。也就是

$$I(\lambda_i) = \tilde{P} I_i \quad (1.5)$$

简而言之, 从实验获取的光谱强度 I_i , 通过作用算符 $\tilde{P}$, 就可以得到我们需要的光谱 $I(\lambda_i)$ 。不同光谱技术其实就在于应用不同的作用算符 $\tilde{P}$ 。

要在实验上实现作用算符 $\tilde{P}$ 的功能, 人们需要用一种色散元件。所谓色散就是将含有多色也即多波长的复合光按波长大小次序沿某个物理维度离散。在本章介绍的色散方法中, 有在空间维度上通过棱镜与光栅将光色散, 有在时间维度上通过迈克耳孙 (Michelson) 干涉仪将不同波长光按其随时间调制变化的模式进行离散。光谱仪就是能将由不同波长光混合的光经色散按不同波长在空间或时间维度上分开的光学仪器。光谱分辨率是光谱仪的最重要特性之一, 它表示光谱仪可分辨的最小波长差异。光谱仪的其他重要特性还有光谱测量范围等。一个完整的可以实际应用的光谱仪除色散部分外, 还需要包括光源和探测器。光谱测量范围不仅由色散部分决定, 还要受到来自光源的光谱辐射范围和探测器的光谱探测范围的限制。由色散、光源和探测器三者适用范围的光谱交集所形成的范围才是一个光谱仪的光谱测量范围。

下面分别介绍利用光色散现象的棱镜分光、利用衍射现象分光的光栅分光以及利用迈克耳孙干涉仪与傅里叶变换的傅里叶分光。

1.1 棱 镜 分 光

式 (1.5) 中的 $\tilde{P}$ 最简单的形式为单位 N 阶矩阵, 即

$$\tilde{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

这就是棱镜分光的作用算符 $\tilde{P}$ 。棱镜材料对于这 N 种波长的光必须是透明, 吸收可以忽略不计的。材料的折射率 n 对不同波长的光是不一样的。当波长从长波波

段向短波波段变化,逐步向材料的带间跃迁波长逼近时,由电子带间跃迁过程影响材料表现出的极化性能会不断增强,因此材料的折射率会略微变大。因此在材料的光透明波段中,波长越短,材料折射率就越大。

含 N 种波长的光 $I(\lambda_i)$ 沿同一方向入射到棱镜表面,经棱镜折射后,出射光因折射率不同而按原来各自的波长向 N 个不同方向散开,波长越短,因其折射率越大而偏离入射方向越大。在这些不同方向上进行 N 次测量,就可以得到 N 个 I_i 。这些 I_i 其实就是 $I(\lambda_i)$, 因此 $\tilde{P}$ 当然应该是单位矩阵。

用于棱镜光谱仪的色散元件就是三角棱镜,如图 1.1 所示,是一个截面为等腰三角形的三棱柱,称为等腰三角棱镜,也称为考纽 (Cornu) 棱镜。另外一种常用的三角棱镜取了考纽棱镜的一半,即直角三角棱镜,也称为利特罗 (Littrow) 棱镜。

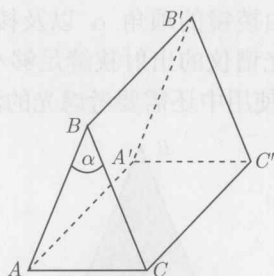


图 1.1 考纽棱镜示意图

本节以等腰三角棱镜为例来理解其色散的基本过程。这种棱镜的一个几何参数是顶角 α , 棱镜材料的折射率是波长 λ 的函数, 即 $n(\lambda)$ 。对于如图 1.1 所示的棱镜, 设一束波长为 λ 的光从真空或者空气中入射到斜面 $ABB'A'$, 以入射角 θ_i 入射, 经过两次折射后从面 $CBB'C'$ 出射。在实际测量过程中, 入射光线是一束平行于平面 ABC 的平行光, 而入射面与出射面都被近似为一种几何面, 也就是说这些面的粗糙度要小于被分光光波波长的十分之一。所以我们可以用一根光线来代表光束中的所有光线。如图 1.2 所示, 光线通过棱镜的特性完全可以用几何光学来描述。光在介质界面处发生的折射满足折射定律, 即斯涅耳 (Snell) 定律。

棱镜界面两侧的折射率分别为空气折射率 1 以及棱镜折射率 $n(\lambda)$, 因此, 图 1.2 所示的光传输角度满足

$$\begin{aligned}\sin \theta_i &= n(\lambda) \sin \beta_i \\ \sin \theta_o &= n(\lambda) \sin \beta_o\end{aligned}\quad (1.7)$$

描述光经过棱镜传输行为的一个重要参数是光线的偏向角, 即光线经过棱镜后被偏转了多少度, 这就是图 1.2 中的角 δ_λ 。由于棱镜材料的折射率 $n(\lambda)$ 是随光的波长 λ 而变化的, 所以偏向角 δ_λ 也是随光波长而变化的, 它表征了棱镜的色散能力。

棱镜在实际应用中往往都是应用在最小偏向角位置的, 即 $\theta_1 = \theta_0$, $\beta_1 = \beta_0$, 在常用的棱镜光谱仪中, 光线在棱镜中的传输行为就是在此特殊条件下进行分析的。很容易得到 $\theta_1 = (\alpha + \delta_\lambda)/2$, $\beta_1 = \alpha/2$ 。因此将式 (1.7) 的第一式对波长微分后, 就有

$$\cos\left(\frac{\alpha + \delta_\lambda}{2}\right) \frac{d\delta_\lambda}{d\lambda} = 2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (1.8)$$

由此便可得到棱镜的角色散本领

$$\frac{d\delta_\lambda}{d\lambda} = \frac{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\sqrt{1 - n^2(\lambda) \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)}} \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (1.9)$$

可见, 棱镜的色散本领完全由棱镜的顶角 α 以及棱镜材料对波长敏感的色散率 $dn(\lambda)/d\lambda$ 所决定。只要棱镜光谱仪的出射狭缝足够小, 就能够把相距非常近的两个波长给分开。当然在实际的使用中还需要考虑光的波动性导致的衍射极限问题。

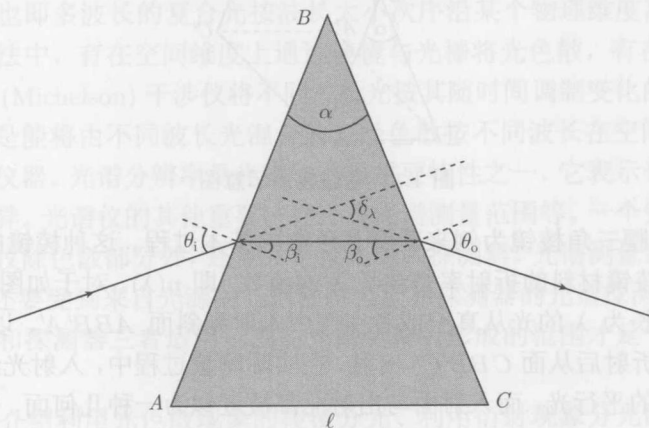


图 1.2 光线在棱镜中折射的示意图

由于光的衍射效应, 波长为 λ 的一束光在通过一个宽度为 d 的狭缝后, 并不会像几何光学预测的那样形成一条几何直线, 而是会形成强弱相间隔的条纹, 其中最大光强两侧极小之间的角距离为 $\delta\theta = \lambda/d$ 。由瑞利判据可知, 要分辨两个强度相近的峰, 必须要求一个峰的极大值与另一个峰的极小值不能重叠。因此只有两个波长各自形成的光强在空间分布的峰能够被分辨时, 这两个波长才可能被分辨开。对于如图 1.2 所示的棱镜而言, 入射光束被限制在棱镜边 AB 上, 等效的限制入射光的狭缝宽度 d 就是 $AB \cos \theta_1$ 。棱镜的底边 AC 长度 ℓ 为 $2AB \sin(\alpha/2)$, 这样我们可以将式 (1.9) 改写为

$$\frac{d\delta_\lambda}{d\lambda} = \frac{\ell}{d} \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (1.10)$$

根据衍射效应及瑞利判据, 两个可分辨的波长的色散角差异必须满足 $d\delta_\lambda \geq \delta\theta$, 由式 (1.9) 和式 (1.10) 就有

$$d\delta_\lambda = d\lambda \frac{\ell}{d} \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \geq \delta\theta = \frac{\lambda}{d} \quad (1.11)$$

由此可得

$$\frac{\lambda}{d\lambda} \leq \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (1.12)$$

式 (1.12) 给出了棱镜可实现的最大 $\lambda/d\lambda$ 值。将此值定义为棱镜的色分辨本领 R , 所以棱镜的色分辨本领 R 为

$$R = \ell \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (1.13)$$

因此, 棱镜的底边 ℓ 越宽, 色散率就越大, 色分辨本领越大。此外, 由式 (1.13) 和式 (1.10) 可知, 不同波长光经过棱镜后分开的程度与棱镜材料的折射率 $n(\lambda)$ 随波长不同的差异成正比。遗憾的是, 常用棱镜材料折射率随波长变化都不大, 这就影响了棱镜分光的能力。

以上分析的光谱分辨率能力仅基于物理基本原理, 即在技术制备上达到了完全理想条件下的极限分辨能力。但是实际棱镜是不可能这么理想的, 如棱镜材料的不均匀性会导致折射率的空间不均匀分布, 又如棱镜入射面与出射面存在着局部粗糙或表面不平整等。这些因素都会使光线在经过棱镜的过程中传输方向偏离理想状态, 使得相邻不同波长的光有可能在出射狭缝的不同位置具有相同的偏向角, 而同一波长的光在出射狭缝处也会成为曲线。这样一来, 在一条直的出射狭缝射出的光中就会有相邻不同波长光的混合, 从而降低了光谱仪的分辨率。

棱镜分光的优越性在于宽波段分光。因为在可以忽略棱镜吸收的波长范围内, 棱镜材料折射率是随波长变化的单调函数, 所以只要入射光波长不同, 出射角度就会不同, 哪怕这种角度的变化不大, 理论上互相之间是不会混淆的。

1.2 光栅分光

光栅也称衍射光栅, 是一种通过衍射波的相干效应将入射光分散到不同方向传输的光学元件。与棱镜的分光原理可以用几何光学来描述不同, 光栅分光原理是基于物理光学的。从 1.1 节可见, 棱镜的分光是将一种波长的光定向到某个特定的方向上传输, 而光栅分光能将一种波长的光定向到几个方向上传输。这样一来, 就有可能发生不同波长的光经过光栅后却在同一个方向上传播的情形, 达不到完全区分不同波长的目的。稍后就可以看到波长为 λ 的光与波长为 λ/m ($m = 2, 3, \dots$) 的光会在一个方向上传输。因此在光栅的情况下, 式 (1.3) 中的混合光 I 经过光栅作用后得到的不同传输方向的光 I_i 与我们需要的 $I(\lambda_i)$ 不能一一对应。式 (1.5) 中

的矩阵 $\tilde{P}$ 就不会是棱镜分光中的简单单位矩阵。我们需要在光栅之后再加一个物理作用过程,使得传输方向不同的光 I_i “纯化”,从而得到所需要的 $I(\lambda_i)$ 。一种简单直观的方法就是最大程度地提取 I_i 中所含某个确定的 λ_i 光分量,同时最大程度地去除其余波长为 λ_i/m 的分量。这样就可以得到波长确定为 λ_i 的光 $I(\lambda_i)$, 获取测量光谱。这样的物理过程可以靠截止滤光片来完成。强度为 I_i 的光经过可以透过长波长,而不能透过短波长的截止滤光片后,波长为 λ_i/m ($m = 2, 3, \dots$) 的光都被吸收或者反射掉了,能通过的仅仅是波长为 λ_i 的光。

如果把待测光中人们期待测量的所有波长标记为 λ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$), 按从大到小排列起来有

$$\lambda_1 = \lambda_{\max} > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_m > \dots > \lambda_N = \lambda_{\min}$$

与这些波长光混合在一起的还有很多波长更短的光,特别是那些 λ_i/m ($m = 2, 3, \dots$) 的光将与 λ_i 具有完全相同的衍射极大对应的衍射角,所以对于光栅光谱仪,可测的具有可单值确定的波段是 $\lambda_{\min} > \lambda_{\max}/2$ 。用于过滤 λ_i/m ($m = 2, 3, \dots$) 光波的理想滤光片应该 100% 透过波长为 λ_i 的光,完全滤去波长为 λ_i/m ($m = 2, 3, \dots$) 的光。所以被光栅定向后的光经过理想滤光片作用可以用下面的公式表达:

$$\begin{pmatrix} I(\lambda_{\max}) \\ I(\lambda_2) \\ \vdots \\ I(\lambda_{\min}) \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{\max} \\ I_2 \\ \vdots \\ I_{\min} \\ I_{\min+1} \\ I_{\min+2} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

在式 (1.14) 中,将所有不同波长的光强度按波长由长到短排列成一列,其中, $I_{\max}$ 对应的是混合光中波长最长光的光强, $I_{\min}$ 则是混合光中光谱仪可测波长最短的光强,而 $I_{\min+1}$ 、 $I_{\min+2}$ 等是波长小于 $\lambda_{\min}$ 的光按波长减小次序所对应的光强。作用矩阵表示了理想情况下滤光片的作用,即仅在 $\lambda_{\max}/2 < \lambda \leq \lambda_{\max}$ 波段完全透过,并且过滤掉了其余所有的波段,然而实际没有这样的滤光片。好在实际用于测量的光源是有限波段的,同时实验所用探测器的敏感波段也是有限的。因此,在光源不发光的波段以及探测器不响应的波段中就无需考虑滤光元件的性能。换言之,只要在光源发光而且探测器也有响应的波段中做到仅有符合 $\lambda_{\max}/2 < \lambda \leq \lambda_{\max}$ 的光通过,其余波长截止就可以了。

用于光栅棱镜光谱仪的色散元件就是光栅,光栅有透射光栅和反射光栅两种,在分光用的光栅中人们往往选用反射光栅,因为透射光栅中没有被色散的零级光