

激光与光电子学进展

钙钛矿滤光片阵列计算重构型光谱探测器设计

谭琦川, 曾鹏*, 杨喆淇

电子科技大学材料与能源学院, 四川 成都 611731

摘要 光谱探测器是用来分析光线各个波长组分强度的仪器,在基础科研、工业生产和日常生活中应用广泛。常用的基于色散元件的光谱探测器通常有难以进一步优化的尺寸和质量,并且色散元件精密,不能满足微型化、低成本的发展趋势。利用旋涂法制备一系列具备不同可见光吸收特性的 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbX}_3$ (X 为 Cl, Br, I) 钙钛矿薄膜,将其组合成滤光片阵列,结合互补金属氧化物半导体传感器构造计算重构型光谱探测器;针对光谱探测器滤光片阵列响应特点,利用非负 Tikhonov 正则化约束法对光谱进行重建;最后对设计的光谱探测器进行测试验证。所提光谱探测器在 500 nm 波长处具备 27 nm 的分辨率,在可见光范围内实现了一定的光谱分辨能力。

关键词 光谱探测器; 微型化; 钙钛矿; Tikhonov 正则化约束; 滤光片阵列

中图分类号 O433.1; TH741

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230822

Reconstructive Optical Spectrometer Using Perovskite Filter Arrays

Tan Qichuan, Zeng Peng*, Yang Zheqi

School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China,
Chengdu 611731, Sichuan, China

Abstract The optical spectrometer, an instrument used to detect and analyze spectra with various wavelength components of incident light, has a growing demand for applications in fundamental research, industrial production and daily life. Conventional spectrometers based on precise optical dispersion components usually necessitate large volume and weight, which hardly meet the trend of miniaturization and low cost for diverse applications. We realize a filter-array-based computational reconstructive optical spectrometer through combining a series $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbX}_3$ (X is Cl, Br, I) perovskite materials with different visible light absorption characteristics prepared by spin coating method and complementary metal oxide semiconductor sensor. Considering the spectral response of the perovskite film array, the non-negative Tikhonov regularization method is used to reconstruct the spectra. Finally, the designed optical spectrometer is tested and verified, which exhibits a spectral resolution of 27 nm at 500 nm wavelength and achieves a certain spectral resolution within the visible range.

Key words optical spectrometer; miniaturization; perovskite; Tikhonov regularization; filter array

1 引言

光谱探测器被广泛应用在材料分析^[1]、环境监测^[2]、食品品质监测^[3]、生物医疗^[4-5]等领域,是科研及工业领域最重要的仪器之一。近年来,更加多元化的使用场景对光谱探测器的微型化、低成本、易制备等方面提出了更高需求^[6-7]。传统光谱探测器通常采用色散分光原理,通过光栅、棱镜等精密的色散元件进行分光得到光谱信息^[8]。但传统色散型光谱探测器不易微型化,且色散元件的成本和维护要求较高,难以满足光

谱探测器微型化、便携化、易使用的趋势^[9-11]。

目前研究者们提出了基于不同原理的光谱探测结构以进一步将探测器微型化、低成本化,主要包括可调式窄带滤光片结构^[12]、傅里叶变换结构^[13]和计算重构型结构^[14]。可调式窄带滤光片与傅里叶变换结构虽然可以实现探测器的微型化,但需要更为复杂且昂贵的窄带滤光片和傅里叶变换光学元件以及复杂的数据分析算法^[15]。而计算重构型结构通过分析入射光经过光强调制阵列所产生的光强分布,基于计算重构算法完成光谱信息的探测与重建,在宽测量带宽、小型化方面

收稿日期: 2023-03-09; 修回日期: 2023-04-04; 录用日期: 2023-04-20; 网络首发日期: 2023-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(61905037)、四川省自然科学基金(2022NSFSC1797)

通信作者: *peng.zeng@uestc.edu.cn

均有很大的优势。其中长/短波通滤光片阵列式计算重构型探测器更具有结构简单、实现容易的优势,有利于探测器的微型化和低成本化^[16-17]。滤光片材料的设计和实现是计算重构型探测器的核心,要保证较好的光谱分辨率,则需要相当数量的不同吸收带边的高质量滤光片,领域内一直在探索适合用作计算重构型光谱探测器滤光片的材料。Bao等^[18]基于量子限域效应,通过改变CdSe/CdS量子点材料尺寸和组成比例,获得195片具备不同吸收带边波长的滤光片,实现了光谱分辨力优于5 nm的计算重构型光谱探测器。

目前有机无机卤化物杂化钙钛矿材料在光伏光电领域获得了广泛关注^[19-20]。钙钛矿材料的一大优势是可以在同一材料体系下,通过简单调控X位卤素元素的组成,实现具有不同吸收带边的长波通滤光材料^[21]。Zhu等^[22]利用无铅的钙钛矿量子点制备薄膜,在7 cm×7 cm的基底上实现了滤光片阵列并应用在光谱探测器上。相比以上的钙钛矿量子点材料,钙钛矿多晶薄膜的制备方法更为简单,通过溶液旋涂直接

获得均匀的薄膜,适合滤光片阵列的制备。本文基于Cs_{0.1}MA_{0.9}PbX₃(X为Cl、Br、I),制备了长波通滤光片阵列,同时设计了高精度的光谱重构算法,实现了基于钙钛矿薄膜的滤光片阵列式计算重构型光谱探测器,最终获得了可见光范围内的光谱探测能力。

2 滤光片阵列式计算重构光谱探测器原理

典型的滤光片阵列式计算重构光谱探测器将具备二维平面光强分布探测能力的互补金属氧化物半导体(CMOS)或电荷耦合器件(CCD)传感器作为探测元件,其原理图如图1所示。图1(a)中大方块区域为二维平面光传感器,区域上小方块为各个滤光片单元,它们共同构成了滤光片阵列式光谱探测器。在传感器前端布置滤光片阵列;结合滤光片阵列的空间位置信息,分别获得透过对应滤光片的光强信息;基于已知的每个滤光片的吸收特性和探测元件对不同波长的响应特性,通过离散化的线性方程组的求解可以获得入射光的光谱信息^[18,23]。

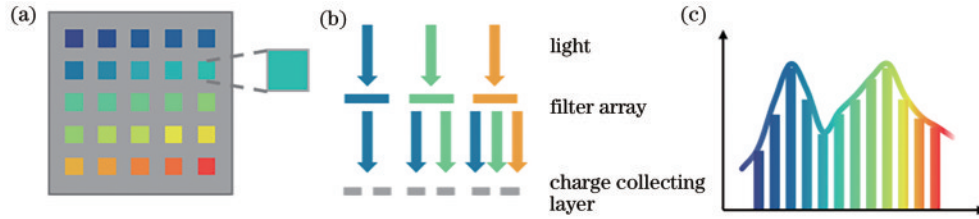


图1 滤光片阵列式计算重构光谱探测器原理图。(a)滤光片阵列式计算重构光谱探测器结构示意图;(b)滤光片阵列分光原理图;(c)光谱离散化示意图

Fig. 1 Illustration of the working principle of the filter-array-based reconstructive optical spectrometer. (a) Schematic diagram of the filter-array-based reconstructive optical spectrometer; (b) illustration of the working principle of the filter array; (c) schematic diagram of the discretized spectra

总体来说,滤光片阵列式光谱探测器利用不同滤光片单元对光谱不同的吸收和透过特性,使滤光片单元本身的吸收特征与入射光的光谱信息耦合,再由后端的传感器将光强信号采集输出。由此获得的信号强度包含了滤光片阵列分布、滤光片吸收特性、传感器响应以及入射光光谱信息。将实际入射光的连续光谱 $x(\lambda)$ 处理为离散采样 $x(\lambda_j)$,其中 $j \in [1, n]$,如图1(c)所示,可以将探测获得的信号强度信息表达为齐次线性方程组:

$$\begin{bmatrix} Q_{QE}(\lambda_1) & \cdots & Q_{QE}(\lambda_n) \\ \vdots & & \vdots \\ Q_{QE}(\lambda_1) & \cdots & Q_{QE}(\lambda_n) \end{bmatrix} \odot \begin{bmatrix} T_1(\lambda_1) & \cdots & T_1(\lambda_n) \\ \vdots & & \vdots \\ T_m(\lambda_1) & \cdots & T_m(\lambda_n) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x(\lambda_1) \\ \vdots \\ x(\lambda_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_m \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中: $Q_{QE}(\lambda_j)$ 为传感器对波长为 λ_j 的光的量子效率,即响应度; \odot 代表哈达玛积,即矩阵对应位置元素相

乘; $T_i(\lambda_j)$ 为第 i 块滤光片单元对波长为 λ_j 的光的透射率, $j \in [1, n]$; $x(\lambda_j)$ 为待测的中心波长为 λ_j 的光强; b_i 为第 i 块滤光片单元覆盖的传感器区域直接获得的总光强计数强度; m 为滤光片阵列中滤光片的数目,即探测器获得数量为 m 的对应的光强计数强度值。

进一步将式(1)中前两项合并,则求解待测光 $x(\lambda_j)$ 可以转化为求解等式

$$\begin{bmatrix} A_1(\lambda_1) & \cdots & A_n(\lambda_n) \\ \vdots & & \vdots \\ A_m(\lambda_1) & \cdots & A_m(\lambda_n) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x(\lambda_1) \\ \vdots \\ x(\lambda_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_m \end{bmatrix}, \quad (2)$$

即求解 $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ 的线性方程组问题。最常用的求解方法为最小二乘法,即通过最小化残差的平方和,寻找最匹配的目标函数,该问题可表示为

$$\min(\|\mathbf{Ax} - \mathbf{b}\|_2^2), \quad (3)$$

式中: $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$; $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{n \times 1}$; $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^{m \times 1}$; $\|\cdot\|_2$ 表示2-范数的平方。显然, n 的取值决定了探测的光谱分辨率, n 越

大,离散取样越细,则测量的谱分辨率越高。但是当 $m \ll n$ 时,上述线性方程是典型的欠定方程,存在无穷多解的情况,需要通过约束条件获得与待测光谱接近的近似解。因此为了保证一定的重构精确度,光谱的离散采样也要尽可能与滤光片阵列单元总数接近。显然,结合重构算法的精确性和滤光片阵列的分辨能力,探测器的最优光谱分辨率上限由滤光片阵列中的吸收带边距离来决定,即 $\min|\lambda_{\text{edge}}^i - \lambda_{\text{edge}}^j|$,其中, λ_{edge}^i 、 λ_{edge}^j 分别指第 i 块滤光片及第 j 块滤光片的通带带边波长,该式表示任意两个滤光片之间通带带边的最小差值,通常认为这可以代表探测器的最优光谱分辨率。

对于约束条件,首先,考虑到正常光谱信号的值应非负,对该问题添加非负约束,即 $\mathbf{x} \geq \mathbf{0}$;此外,添加 Tikhonov 正则化约束,可以在存在测试噪声或误差的条件下得到稳定解^[24-25]。针对该线性方程问题,利用非负 Tikhonov 正则化约束的最小二乘法进行求解,其公式为

$$\min(\|\mathbf{Ax} - \mathbf{b}\|_2^2 + \lambda^2 \|\mathbf{x}\|_2^2), \text{ subject to } \mathbf{x} \geq \mathbf{0}, \quad (4)$$

式中, λ 为通过 L 曲线法确定的正则化系数^[25]。但对式(4)直接求解较为复杂,为简化该非负约束问题,可以将式(4)变换为

$$\min\left(\left\|\begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \lambda \mathbf{I} \end{bmatrix} \mathbf{x} - \begin{bmatrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}\right\|_2^2\right), \text{ subject to } \mathbf{x} \geq \mathbf{0}, \quad (5)$$

式中, \mathbf{I} 为单位矩阵。由此,在通过 L 曲线法确定正则化系数的前提下,可以将该问题转化为普通的非负约

束的最小二乘法问题。

3 设计与实现

3.1 材料设计与制备

典型的有机无机杂化卤化物钙钛矿以 ABX_3 [A 为 $\text{MA}(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ 、 $\text{FA}(\text{CH}_2\text{NH}_3^+)$ 、 Cs^+ 等; B 为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等; X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^-] 结构为主。设计采用 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{Pb}(\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y})_3$ 钙钛矿薄膜材料制备滤光片阵列,其中 x 、 y 的取值如表 1 所示。根据 1:9:10 的物质的量比分别称取 CsX 、 MAX 和 PbX_2 ,其中, X 为 Cl 、 Br 、 I ,将其搅拌溶解于体积比为 1:1 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/二甲基亚砜(DMSO)混合溶液中,形成浓度为 0.5 mmol/mL 的 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbCl}_3$ 、 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_3$ 和 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ 前驱体溶液。将 3 种前驱体溶液按照 $x:y:(1-x-y)$ 的比例进行混合,获得的 60 份溶液利用氮气辅助结晶的方式进行溶液一步法制备薄膜。将尺寸为 2 cm×2 cm 的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)柔性基底通过高温双面胶固定在电子玻璃上,再将其固定在旋涂仪上,在基底上滴加 50 μL 溶液,以 3000 round/min 的速度旋转 30 s,并从第 10 s 开始使用氮气枪垂直向薄膜吹送氮气,然后将沉积好的薄膜置于热台上以 100 $^\circ\text{C}$ 退火 30 min。考虑到滤光片会长时间受光线照射,在该溶液中溶解 0.5 mg/mL 的 [2-(9H-咔唑-9-基)乙基]膦酸(2PACz)分子,抑制钙钛矿薄膜中的相分离和离子迁移现象,以提升钙钛矿薄膜的光照稳定性^[26]。

表 1 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{Pb}(\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y})_3$ 中 x 、 y 的取值
Table 1 Value of x and y in $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{Pb}(\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y})_3$

No.	x	y	No.	x	y	No.	x	y	No.	x	y
1	0.00	0.00	16	0.00	0.38	31	0.00	0.75	46	0.21	0.79
2	0.00	0.03	17	0.00	0.40	32	0.00	0.78	47	0.26	0.74
3	0.00	0.05	18	0.00	0.43	33	0.00	0.80	48	0.30	0.70
4	0.00	0.08	19	0.00	0.45	34	0.00	0.83	49	0.34	0.66
5	0.00	0.10	20	0.00	0.48	35	0.00	0.85	50	0.39	0.61
6	0.00	0.13	21	0.00	0.50	36	0.00	0.88	51	0.43	0.57
7	0.00	0.15	22	0.00	0.53	37	0.00	0.90	52	0.47	0.53
8	0.00	0.18	23	0.00	0.55	38	0.00	0.93	53	0.51	0.49
9	0.00	0.20	24	0.00	0.58	39	0.00	0.95	54	0.56	0.44
10	0.00	0.23	25	0.00	0.60	40	0.00	0.98	55	0.60	0.40
11	0.00	0.25	26	0.00	0.63	41	0.00	1.00	56	0.64	0.36
12	0.00	0.28	27	0.00	0.65	42	0.04	0.96	57	0.69	0.31
13	0.00	0.30	28	0.00	0.68	43	0.09	0.91	58	0.73	0.27
14	0.00	0.33	29	0.00	0.70	44	0.13	0.87	59	0.77	0.23
15	0.00	0.35	30	0.00	0.73	45	0.17	0.83	60	0.81	0.19

3.2 光谱探测器实现

首先将制备的钙钛矿薄膜进行透射率的标定。利用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 1050+, PerkinElmer, 美国)对钙钛矿薄膜样品进行测量,获得

每块薄膜在可见光范围内的吸收度曲线。设置测试范围为 400~800 nm,单色器后狭缝宽度为 1 nm,光斑大小为 100%,光电倍增管检测器积分时间为 0.2 s。在吸收度 a 较低的条件,透射率 T 与吸收度的对应关

系为 $a = \lg(1/T)$, 由此获得上述制备的 60 块钙钛矿薄膜样品的吸收度及透射率曲线如图 2 所示。可以看出, 在同一材料体系下, 仅通过调控钙钛矿薄膜材料中

卤素成分 x, y 的比例, 即可调控钙钛矿薄膜的禁带宽度, 从而获得具有不同吸收带边的长波通滤光片, 为重构光谱探测器提供材料基础。

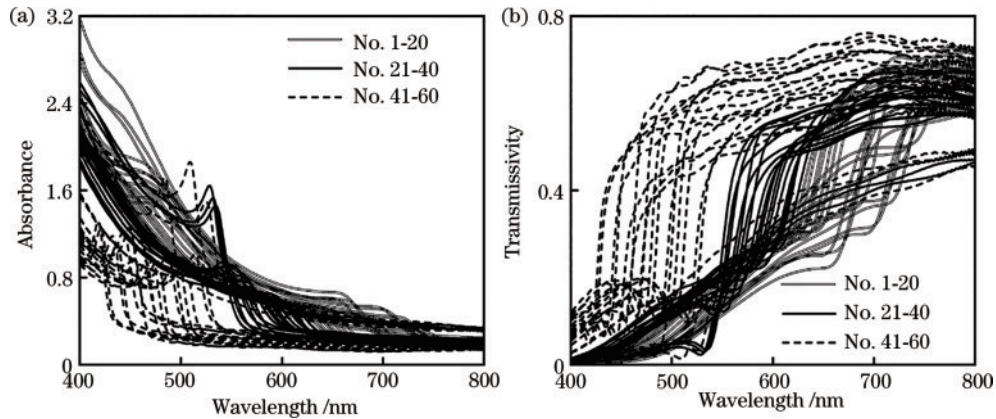


图 2 滤光片阵列吸收度及透射率性质图(曲线编号与表 1 中不同组分钙钛矿的编号一一对应)。(a)滤光片阵列吸收度; (b)滤光片阵列透光率

Fig. 2 Absorbance and transmissivity characteristics of the filter array (the numbers of the curves correspond to those of perovskites in Table 1). (a) Absorbance of the filter array; (b) transmissivity of the filter array

进一步, 选用无前置透镜和滤光片的 CMOS 灰度相机作为传感器, 相机型号为 MV-CA050-20UM, 所搭载的 CMOS 芯片型号为 OnSemi PYTHON5000。传感器的量子效率如图 3(a) 所示。该款 CMOS 相机的光电转换芯片尺寸约为 $9.8 \text{ mm} \times 12.4 \text{ mm}$ 。通过

裁剪分割, 将单块钙钛矿薄膜剪裁至尺寸小于 $1 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的长条形小块, 并按一定顺序排列成 5×12 的矩形阵列, 放置在 CMOS 相机前的保护玻璃上, 成品如图 3(b) 所示。

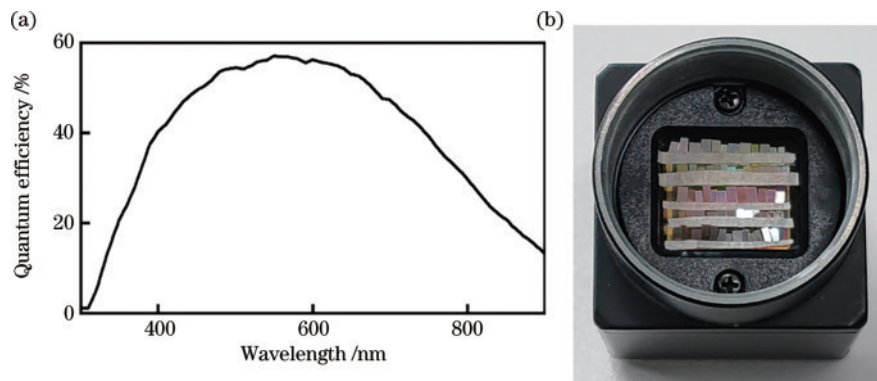


图 3 光谱探测器与相机性质示意图。(a) CMOS 相机量子效率; (b) 光谱探测器实物图

Fig. 3 Illustration of the spectrometer and camera characteristics. (a) Quantum efficiency of the CMOS camera; (b) photo of the reconstructive optical spectrometer

4 分析与讨论

首先对钙钛矿滤光片的薄膜质量及稳定性进行表征。如图 4 所示, 可以看出制备的钙钛矿薄膜只有两个明显的主峰, 具有良好的结晶度, 同时引入 Cs^+ 和 2PACz 并没有改变 $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 的晶体结构, 其薄膜质量较好。此外, 较强的主峰信号表明此时钙钛矿薄膜具有良好的结晶度。

图 5 为 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜(SEM)结果。对比可以发现, 使用氮气辅助结晶方法制备的钙钛矿晶粒尺寸相较于氯苯反溶剂法

制备的钙钛矿晶粒更大, 晶界减少, 成膜质量更优。钙钛矿中的部分不稳定现象通常来自较为复杂的晶界区域, 减少晶界也有助于进一步提高钙钛矿薄膜的稳定性。

通常, 钙钛矿材料的环境稳定性较差, 其中水氧环境比较容易隔绝, 在制备钙钛矿薄膜后对其进行封装, 即可提高其稳定性。此外钙钛矿滤光片将长时间工作在光照条件下, 也需要具有长效的光照稳定性。进行激光照射加速老化实验, 并通过钙钛矿光致荧光光谱的变化来表征薄膜的稳定性。图 6 为引入 Cs^+ 和 2PACz 前后, 钙钛矿薄膜材料在激发光连续辐照下的

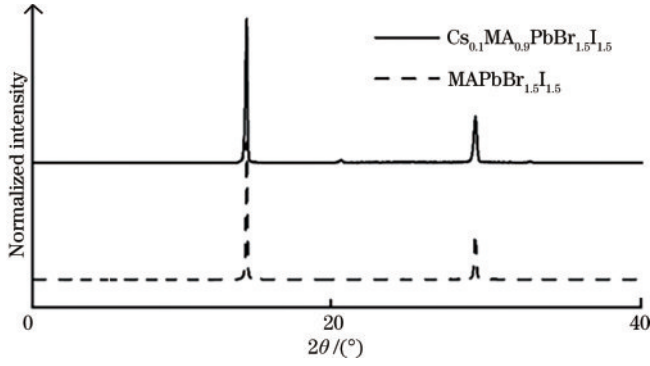


图 4 氮气辅助结晶法得到的 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 薄膜 X 射线衍射 (XRD) 与氯苯反溶剂法得到的 $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 的 XRD 对比

Fig. 4 Comparison of the XRD between the $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ obtained by N_2 -assisted crystallization method and $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ obtained by chlorobenzene anti-solvent method

荧光光谱变化,其中亮色区域为荧光发射峰区域。在混合卤素钙钛矿材料体系中,光照条件下容易出现相分离现象,而钙钛矿中不同的元素组成将体现在荧光光谱中峰位的变化上。在引入 Cs^+ 和 2PACz 前, $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 薄膜在 1000 s 以内在 530 nm 波长处已经

出现明显的新峰位,而在加入 2PACz 并将摩尔分数为 10% 的 MA^+ 替换为 Cs^+ 后,钙钛矿薄膜在 2600 s 测试时间范围内并未再产生新峰位,由此可以说明通过引入 Cs^+ 和 2PACz,显著提高了钙钛矿薄膜在光照条件下的稳定性(测试过程中并未进行封装屏蔽水氧条件)。综上所述,制备得到的钙钛矿滤光片具有良好的成膜质量及稳定性,更有助于光谱探测器的长效使用。

利用氙灯与单色仪组合实现单色光源进行测试。通过改变单色仪的参数,配置相应的透镜,获得不同的平行入射的单色待测光。光斑尺寸约为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$,完全覆盖探测器的探测接收面积,保证了所有滤光片都能被入射光均匀的照射。测试示意图如图 7 所示。

分别利用中心波长为 500 nm 和 600 nm 的单色光进行实验,并调整单色仪带宽,将其设定为 27 nm。首先利用标准的光纤光谱仪 (AvaSpec-ULS2048CL-EVO, Avantes, 荷兰) 对入射光进行测试,将光纤头正向置于距单色仪 40 cm 处,获得入射光的光谱如图 8 中短划线所示。

将设计的光谱探测器置于单色仪后 40 cm 处进行信号收集。将 CMOS 相机感光度设置为 200,数据设置为 12 bit 的无符号整型格式,曝光时间等其余设置保持默认状态。获得的二维强度信号由计算机进行区

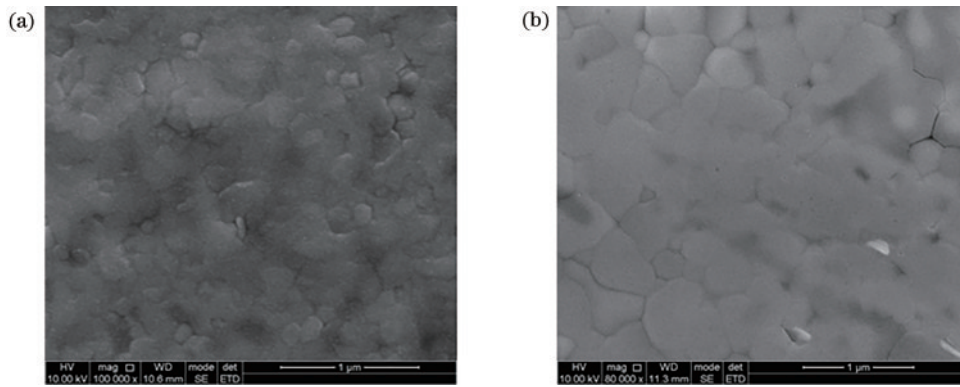


图 5 使用不同方法制备的 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 薄膜的 SEM。(a) 氯苯反溶剂法; (b) 氮气辅助结晶法

Fig. 5 SEM of $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ film obtained by different methods. (a) Chlorobenzene anti-solvent method; (b) N_2 -assisted crystallization method

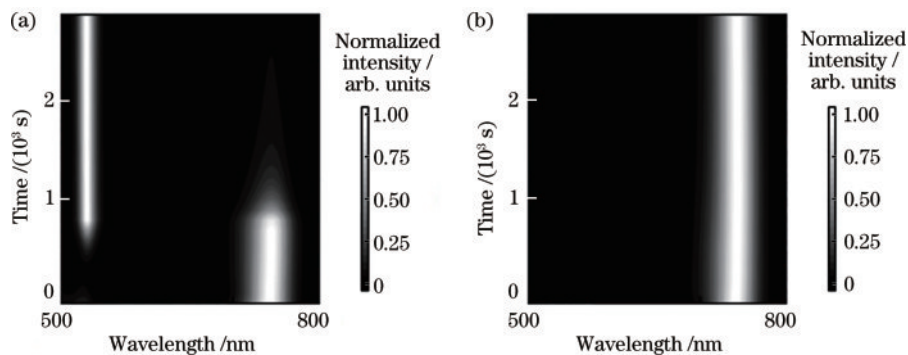


图 6 不同薄膜的连续荧光光谱对比。(a) $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ 薄膜连续荧光光谱; (b) $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5} + 2\text{PACz}$ 薄膜连续荧光光谱

Fig. 6 Comparison of time course photoluminescence spectra of different films. (a) Time course photoluminescence spectrum of $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$; (b) time course photoluminescence spectrum of $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5} + 2\text{PACz}$

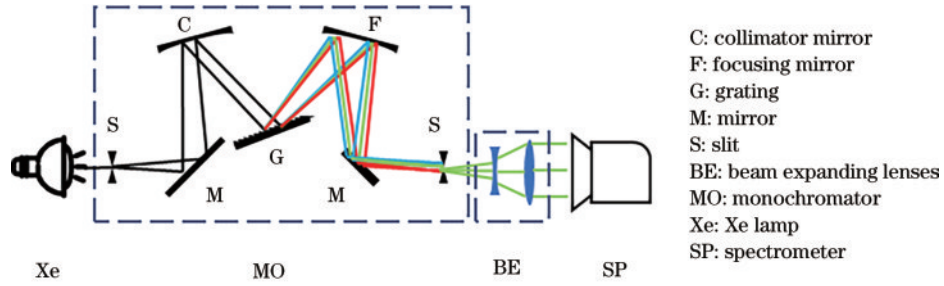


图 7 氙灯单色光谱测试示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the optics for spectrometer tests using a Xe lamp with a monochromator

域划分,并根据灰度直方图选择噪声较小的数据点进行信号处理及光谱重建。重建算法部分基于 Matlab 2020b 环境编译,使用的函数主要基于 Hansen^[27]编写的 Tikhonov 正则化函数 (tikhonov)、对应的 L 曲线函数 (l_curve) 和奇异值分解函数 (csvd),以及 Matlab 内置的非负最小二乘法函数 (lsqnonneg)。利用 csvd 函数分解系数矩阵 \mathbf{A} ,分解得到的矩阵再利用 l_curve 函数为正则化约束寻找最优的正则化系数 λ 。而后依据式(5),利用 lsqnonneg 函数进行非负约束条件下的光谱重建。光谱重建结果如图 8 所示。

重建结果评价体系采用残差平方和 e_s 计算,

$$e_s = \|\mathbf{x}_{true} - \mathbf{x}\|_2^2 \quad (6)$$

其中:500 nm 波长单色光光谱重建结果中 $e_s = 1.84$; 600 nm 波长单色光光谱重建结果较差,残差平方和 e_s 达到 11.36。对比两次实验结果,500 nm 波长单色光的重建光谱主峰位置与实际光谱中的主峰位置重合度较高。两者在 700 nm 波长后的长波长部分均存在较为明显的错误重建信号,导致该情况的原因可能有两

种:其一,在使用设计的光谱探测器时,测试环境中存在噪声光信号(如环境杂散光),而标准光谱仪由于采用光纤获取光信号,能够有效遮蔽环境杂散光,同时探测器的暗电流计数也与光纤探测器不同;其二,设计的滤光片单元的透射曲线在 550 nm 波长后均没有明显的陡峭吸收边,在长波长范围内滤光片的离散分光能力降低,导致光谱探测器本身无法从分光开始获得较好的光谱分辨能力,进一步影响光谱重构算法的精准度。此外,600 nm 波长单色光光谱重建结果的中心波长与实际光谱相比,向长波长方向偏离 8 nm,可能是在 700~800 nm 波长范围内错误地重建了光谱信号,导致正确位置重建的信号能量降低,峰位红移。此外,从图 8 中可以看到 700~800 nm 波长范围内的光谱重建结果出现了细微的振荡特性,与滤光片阵列透光率中 700~800 nm 波长范围内的细微振荡特性相似。这样的振荡特性产生的原因可能是钙钛矿薄膜对这部分光的吸收度较低,造成了响应矩阵在相应波长附近的误差,在重建光谱时,进一步导致 600 nm 波长单色光重建过程出现较为明显的偏差。

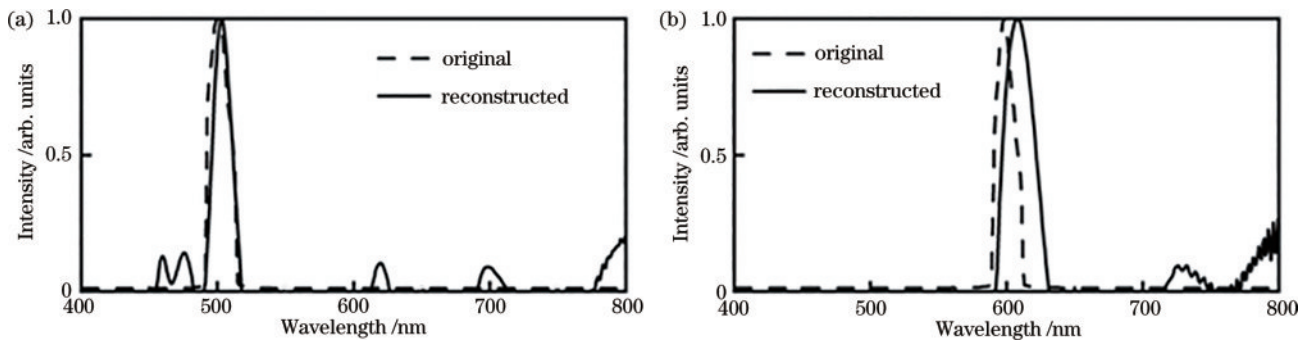


图 8 单色光光谱重建结果。(a)中心波长为 500 nm 的单色光原始光谱与重建光谱对比;(b)中心波长为 600 nm 的单色光原始光谱与重建光谱对比

Fig. 8 Reconstruction of the monochromatic spectrum. (a) Comparison between the original and reconstructed spectrum of the monochromatic light with a center wavelength of 500 nm; (b) comparison between the original and reconstructed spectrum of the monochromatic light with a center wavelength of 600 nm

通过对 500 nm 波长单色光的重建可以看出,所设计的光谱探测器分辨率可以达到 27 nm@500 nm。此外在 500 nm 波长附近对应的钙钛矿薄膜的 x, y 取值序号为 44、45、46、47,其吸收带边波长分别为 509、503、497、492 nm,以 5~6 nm 的间隔覆盖在 500 nm 波

长附近。而 600 nm 波长附近对应的钙钛矿薄膜的 x, y 取值序号为 20、21、22、23,其吸收带边波长分别为 613、605、594、585 nm,间隔相对于 500 nm 波长附近的分布间隔更宽,同时吸收带边更加平缓,容易被噪声等误差所影响。这与实验中 600 nm 波长处的单色光光

谱重建结果相较于 500 nm 波长较差的结果相符。

进一步对 400~800 nm 的宽波长范围内连续可见光光谱重建过程进行实验。利用 MEIZU 16 s 闪光灯作为实验用光源,该光源波长在 400~800 nm 的可见光范围内,同时具有相对较窄的中心波长为 450 nm 左右的蓝色光信号与较宽的中心波长为 600 nm 的光信号,两个光信号的峰位可以进一步验证光谱探测器的性能。将所设计的光谱探测器置于光源后 40 cm 处,设置感光度为 3000,数据为 12 bit 的无符号整型格式,其余设置保持默认状态,强度信号取各单元内强度出现次数最多的值。其余算法部分与单色光实验的算法相同。光谱重建结果如图 9 所示。

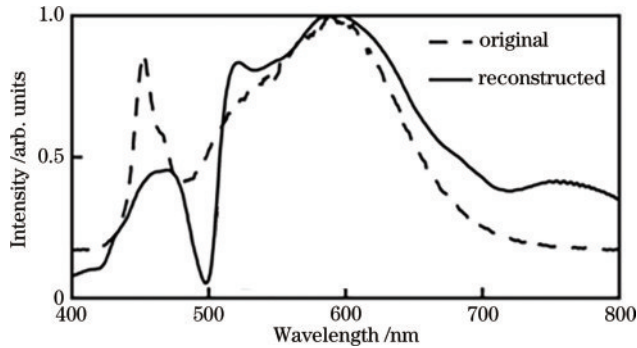


图 9 闪光灯连续可见光原始光谱与重建光谱对比

Fig. 9 Comparison between the original and reconstructed spectrum of the broad-band white light from a flashlamp

由图 9 可见,重建结果有与实际光谱基本相近的变化趋势,计算可得该重建结果的残差平方和 $e_s = 11.21$ 。在该结果中,600 nm 波长附近的重建峰值对应波长向长波长方向偏离了 9 nm,与单色光实验中的偏离距离相近,但峰值附近光谱与真实光谱重合度较高。在 600 nm 波长单色光实验中也可发现,重建光谱主峰在较长波长区域内的强度下降较缓,导致重建主峰的展宽,这与连续光光谱中表现相似。450 nm 波长附近的光谱重建结果基本满足原光谱的变化趋势,但是峰值相差较大,是因为 500 nm 波长附近出现了远低于真实强度的异常重建结果,使附近区间内光谱重建结果产生较大偏差。该现象可能是滤光片数量较少导致本征分辨率精度不足引起的。在 700~800 nm 波长范围内同样出现远高于真实光谱的异常重建值。

根据所提光谱重构算法和基于钙钛矿薄膜实现的光谱探测器,进一步讨论提升探测器探测精度,即分辨率的可能途径。在理想条件下保证式(1)的线性方程组有唯一解,即能获得重建光谱,这需要保证滤光片单元数目 m 大于等于所要求的探测分辨率对应的光谱离散化采样数 n 。要实现高精度的测量(即高 n 值),探测器滤光片阵列需有足够多的滤光片单元 m 。但对于全光谱探测,通常情况 $m \ll n$,式(1)线性方程组为欠定方程,在一定约束条件下其求解的精度与系数矩阵 A 有关。理想的响应矩阵为上(下)三角矩阵,如

$$\begin{bmatrix} A_1(\lambda_1) & A_1(\lambda_2) & \cdots & A_1(\lambda_n) \\ 0 & A_2(\lambda_2) & \cdots & A_2(\lambda_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & A_m(\lambda_n) \end{bmatrix}. \quad (7)$$

对应的理想滤光片应当为一系列有不同吸收边且陡峭的长通(或短通)滤光片,此外,理想滤光片在不吸收的范围内透射率极高(对应的吸收几乎为 0),即每个滤光片的理想离散吸收特性向量形如

$$[0 \cdots 0 A_i(\lambda_p) \cdots A_i(\lambda_q)], \quad (8)$$

式中, λ_p 和 λ_q 分别为滤光片吸收带边和探测器的极限探测波长。如此则可以通过线性方程组迅速准确地求解得到重建离散光谱。利用杂化钙钛矿材料的优异性能能够满足这些要求,同时,所设计的滤光片式计算重构光谱探测器对于吸收带边宽度并没有过高的要求。区别于窄带滤光光谱探测器原理,计算重构光谱探测器不再需要位置与对应波长光信号一一对应,而是将得到的灰度图像信号转化为全局信号的加权和,其中阻带、带边、通带均可以体现信号的权重值,由此可以在信息提取过程中通过算法求解出更多的有用信息。

5 结 论

利用 $\text{Cs}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{Pb}(\text{Cl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y})_3$ 钙钛矿薄膜材料,结合 CMOS 相机设计滤光片阵列式计算重构光谱探测器,通过非负 Tikhonov 正则化约束的最小二乘法进行光谱重建,获得了可见光范围内的光谱分辨能力 (27 nm@500 nm)。所用钙钛矿薄膜的带隙易于调控,可以根据目标光谱范围设计更加细密的渐变吸收滤光片阵列,获得更为精细的光谱分辨能力。此外,由于没有传统光谱探测器对分光元件位置、分光效果的精细要求,滤光片阵列式计算重构光谱探测器的滤光片阵列可以设计为替换式的阵列,在无须改动传感器的情况下,只需安装不同的滤光片阵列即可满足探测需求。

下一步工作将进一步优化钙钛矿薄膜成膜质量,获得吸收特性更好的滤光片。除此以外,对于特征单色光谱探测目标,在目标信号区间较窄时,可以通过精细设计钙钛矿滤光片阵列所对应的吸收带边,使吸收带边更紧密地覆盖目标区间,实现对单色光的精确探测与重建。在重建算法方面,也可以针对不同的待测光光谱特点,如带宽、峰位等,选择性地改变不同波长位置的误差计算权重,进一步提升对感兴趣区域的待测光谱的探测精确度。

参 考 文 献

- [1] Savage N. Spectrometers[J]. Nature Photonics, 2009, 3(10): 601-602.
- [2] Martin P A. Near-infrared diode laser spectroscopy in chemical process and environmental air monitoring[J]. Chemical Society Reviews, 2002, 31(4): 201-210.

- [3] Sharma N, Kumar G, Garg V, et al. Reconstructive spectrometer using a photonic crystal cavity[J]. *Optics Express*, 2021, 29(17): 26645-26657.
- [4] Choo-Smith L P, Edwards H G M, Endtz H P, et al. Medical applications of Raman spectroscopy: from proof of principle to clinical implementation[J]. *Biopolymers*, 2002, 67(1): 1-9.
- [5] Willets K A, Van Duyne R P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 267-297.
- [6] Shcheglov A, Nie Y F, Schretter C, et al. Miniaturized cost-effective broadband spectrometer employing a deconvolution reconstruction algorithm for resolution enhancement[J]. *Optics Express*, 2022, 30(7): 11459-11471.
- [7] Li H Y, Bian L H, Gu K, et al. A near-infrared miniature quantum dot spectrometer[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(15): 2100376.
- [8] Palmer C, Loewen E G. *Diffraction grating handbook* [M]. Irvine: Newport Corporation, 2005.
- [9] Wang S W, Xia C S, Chen X S, et al. Concept of a high-resolution miniature spectrometer using an integrated filter array[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(6): 632-634.
- [10] Chaganti K, Salakhutdinov I, Avrutsky I, et al. A simple miniature optical spectrometer with a planar waveguide grating coupler in combination with a plano-convex lens[J]. *Optics Express*, 2006, 14(9): 4064-4072.
- [11] 倪康, 胡二涛, 王敏, 等. 可见光谱区线性渐变滤光片的制备、表征及退火[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(23): 2323001.
Ni K, Hu E T, Wang M, et al. Preparation, characterization and annealing of linear gradient filter in visible spectrum region[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(23): 2323001.
- [12] Kobylinskiy A, Kraus M, Uwurukundo X, et al. Simple but effective: strong efficiency boost for a linear variable filter-based spectrometer[J]. *Journal of Optical Microsystems*, 2021, 1(4): 044501.
- [13] Swartz S, Wagner K H. Acousto-optic comb Fourier transform spectrometer[C]//*Optical Sensors and Sensing Congress (ES, FTS, HISE, Sensors)*, June 25-27, 2019, San Jose, California. Washington, D.C.: Optica Publishing Group, 2019: FW5B.6.
- [14] Wang P, Menon R. Computational spectrometer based on a broadband diffractive optic[J]. *Optics Express*, 2014, 22(12): 14575-14587.
- [15] Yang Z Y, Albrow-Owen T, Cai W W, et al. Miniaturization of optical spectrometers[J]. *Science*, 2021, 371(6528): eabe0722.
- [16] 万阳阳, 樊昕昱, 何祖源. 计算重构光谱分析仪研究进展[J]. *应用科学学报*, 2021, 39(5): 695-712.
Wan Y Y, Fan X Y, He Z Y. Research progress of reconstructive spectrum analyzer[J]. *Journal of Applied Sciences*, 2021, 39(5): 695-712.
- [17] Gao L, Qu Y R, Wang L H, et al. Computational spectrometers enabled by nanophotonics and deep learning[J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(11): 2507-2529.
- [18] Bao J, Bawendi M G. A colloidal quantum dot spectrometer[J]. *Nature*, 2015, 523(7558): 67-70.
- [19] 曹雨, 王娜娜, 伊昌, 等. 钙钛矿发光二极管: 下一代发光与显示技术[J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1733001.
Cao Y, Wang N N, Yi C, et al. Perovskite light emitting diode: the next generation of light emitting and display technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(17): 1733001.
- [20] 韩琪, 刘鹤, 国风云, 等. 基于 Cs₂AgBiBr₆ 卤化物双钙钛矿太阳能电池的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(7): 0700004.
Han Q, Liu H, Guo F Y, et al. Research progress on Cs₂AgBiBr₆ halide double-perovskite solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(7): 0700004.
- [21] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [22] Zhu X X, Bian L H, Fu H, et al. Broadband perovskite quantum dot spectrometer beyond human visual resolution [J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 73-81.
- [23] Kurokawa U, Choi B I, Chang C C. Filter-based miniature spectrometers: spectrum reconstruction using adaptive regularization[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2011, 11(7): 1556-1563.
- [24] Johnston P R, Gulrajani R M. Selecting the corner in the L-curve approach to Tikhonov regularization[J]. *IEEE Transactions on Bio-Medical Engineering*, 2000, 47(9): 1293-1296.
- [25] Calvetti D, Morigi S, Reichel L, et al. Tikhonov regularization and the L-curve for large discrete ill-posed problems[J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2000, 123(1/2): 423-446.
- [26] Mao L, Yang T, Zhang H, et al. Fully textured, production-line compatible monolithic perovskite/silicon tandem solar cells approaching 29% efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(40): 2206193.
- [27] Hansen P C. Regularization tools version 4.0 for Matlab 7.3[J]. *Numerical Algorithms*, 2007, 46(2): 189-194.