

全固态 266 nm 激光拉曼光谱仪研究

孟鑫¹, 王丽¹, 王静静¹, 毛桂林^{1,2*}

¹江苏师范大学物理与电子工程学院,江苏 徐州 221116; ²江苏省先进激光材料与器件重点实验室,江苏 徐州 221116

摘要 短波紫外拉曼光谱仪具有拉曼散射强度高、荧光噪声和背景光噪声低等优点。为了实现短波紫外拉曼光谱 仪的小型化并扩展其应用领域,开展了全固态 266 nm 激光拉曼光谱仪关键技术的研究。为了有效减小系统体积 并提高系统的鲁棒性,采用激光二极管泵浦 266 nm 全固态激光器作为激发光源,设计了基于 Littrow 结构的固态 光谱仪以获取短波紫外拉曼光谱信号。其中,准直/会聚物镜采用一片离轴抛物面反射镜,衍射元件采用高刻线密 度的平面反射光栅,配合 50 μm 宽度的入射狭缝,在 269~293.5 nm 波段内光谱的分辨率优于 0.07 nm,满足 10 cm⁻¹ 的拉曼光谱分辨率要求。构建了完整的拉曼光谱系统,实现了质量分数为 99.8%的乙醇的拉曼特征峰的 测试,验证了系统的可行性与合理性。

关键词 光谱学; 拉曼光谱仪; 短波紫外; Littrow 结构; 高分辨率 **中图分类号** O436 **文献标志码** A

doi: 10.3788/AOS202141.1530002

All Solid-State 266 nm Laser Raman Spectrometer

Meng Xin¹, Wang Li¹, Wang Jingjing¹, Mao Guilin^{1,2*}

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; ² Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract The short-wave ultraviolet (UVC) Raman spectrometer has the advantages of high Raman scattering intensity, weak fluorescence noise, and low background light noise. In order to realize the miniaturization of the UVC Raman spectrometer and extend its application fields, the key technologies of all solid-state 266 nm laser Raman spectrometer are studied. The diode pumped 266 nm solid-state laser is used as the excitation light source to effectively reduce the system volume and improve the system robustness. A solid-state spectrometer with Littrow structure is designed for obtaining the UVC Raman spectral signals, in which a single off-axis parabolic reflector is used as a collimating/focusing lens, and a plane grating with high line density is used as a dispersion element. The resolution in the band of 269–293.5 nm is better than 0.07 nm using a 50 μ m slit, reaching the Raman spectral resolution requirement of 10 cm⁻¹. A complete Raman spectrometer is built to test the Raman characteristic peak of ethyl alcohol with 99.8% mass fraction, and the feasibility and rationality of the above system is verified. **Key words** spectroscopy; Raman spectrometer; short-wave ultraviolet; Littrow structure; high resolution **OCIS codes** 300.6450; 300.6540; 120.4820

1 引 言

拉曼光谱是分子振动光谱,不同物质的拉曼特

征峰在谱图上的位置和强度不同,通过测试分析拉 曼谱图可以获取物质的分子结构信息,该方法是解 析物质成分和识别、分析物质的重要手段^[1]。拉曼

收稿日期: 2020-11-20; 修回日期: 2021-02-05; 录用日期: 2021-03-08

基金项目:国家自然科学基金青年基金(62005108)、淮阴工学院江苏省湖泊环境遥感技术工程实验室开放基金(JSLERS-2020-002)、江苏师范大学研究生科研与创新项目(2019XKT706)

通信作者: *maoguilin@jsnu.edu.cn

光谱信号的强度与激发波长的四次方成反比,短波 紫外(UVC)拉曼散射强度明显高于可见近红外光。 许多物质的共振拉曼波长集中在短波紫外波段,相 比于非共振常规拉曼散射强度,共振拉曼散射强度 提高了 10²~10⁵ 倍^[2]。此外,荧光干扰通常发生在 可见光波段,在短波紫外波段比较少见;短波紫外背 景光被大气吸收较多,背景光噪声较少,该波段的拉 曼光谱探测的灵敏度较高。因此,短波紫外拉曼光 谱仪在生命科学、矿石检测、安全防务等领域具有重 要的应用价值^[3+5]。

传统的短波紫外拉曼光谱仪通常采用气体紫外 激光器作为激发光源,该激光器体积重量大,可靠性 低,寿命短。近年发展起来的二极管泵浦全固态 (DPSS)紫外激光器逐步成为紫外拉曼光谱仪的主 流光源[6-7]。考虑到拉曼光谱通常用散射光谱波数 与激发光源波数之差来表示,当激发光源波长延伸 到短波紫外波段时,拉曼光谱对应的光频率升高到 原来的 2~4 倍。在相同拉曼光谱分辨率条件下,短 波紫外拉曼光谱的波长分辨率只有可见光近红外波 段的 1/4~1/16。为了实现 10 cm⁻¹ 分辨率的探 测,短波紫外波段要求光谱仪的波长分辨率优于 0.1 nm。为了获取高波长分辨率的拉曼光谱,通常 采用单色仪进行分光,通过旋转光栅的方式进行探 测,但高分辨率单色仪体积较大,且转动光栅对环境 的要求较高[8]。近年来,新型的紫外中阶梯光栅、体 光栅与科研级增强型 CCD 面阵探测器的结合被用 于短波紫外拉曼光谱探测,但是短波紫外特种光栅 元器件的国产化难度较大,且探测器价格昂贵[9-10]。

为了实现短波紫外拉曼光谱仪的小型化和低成本,在自主研发的 266 nm DPSS 激光器的基础上^[11],研究了全固态 266 nm 激光拉曼光谱仪的关键技术。采用声光调 Q 模式,实现了 266 nm 高频率激光的高效激发。光谱测试系统采用 Littrow 光路结构,在短波紫外波段的分辨率优于 0.07 nm,实现了高波长分辨率的探测,满足拉曼光谱的分辨率要求。

2 参数选择及结构设计

全固态短波紫外拉曼光谱仪主要由短波紫外激 光器、拉曼探头、光谱仪和计算机信号采集系统组 成,如图1所示。其中,激光器能提供单色性好、能 量高且稳定性好的激发光源,紫外石英光纤将激发 光导入到拉曼探头中,激发光经由拉曼探头照射到 样品上,同时线阵探测器采集拉曼散射信号。光谱

第 41 卷 第 15 期/2021 年 8 月/光学学报

仪内部集成有瑞利散射滤光片,用于抑制瑞利散射 噪声。拉曼光谱经紫外石英光纤进入光谱仪进行分 光探测。

短波紫外全固态激光器主要有 213 nm、 228 nm、266 nm 等类型,通过非线性光学晶体对 Nd:YVO4、Nd:YAG 激光进行倍频、和频等操作, 利用激光二极管进行泵浦,产生短波紫外激光^[12]。 213 nm 与 228 nm 激光器的波长较短,激发拉曼散 射的效率较高,但是在倍频、和频过程中,能量损失 大,输出功率较低,且系统复杂,性价比差,因此采用 266 nm 激光器作光源。





Fig. 1 Schematic of 266 nm Raman spectrometer

用于物质分析的拉曼光谱范围通常为 400~ 3500 cm⁻¹,小型化拉曼光谱仪的分辨率通常在 10 cm⁻¹ 左右; 266 nm 激发波长的光谱范围为 269~293.5 nm,对应的波长分辨率优于 0.07 nm。

根据上述分析,设定拉曼光谱系统的参数如表 1 所示,激发波长为 266 nm,最高功率为 300 mW; 拉曼光谱的分辨率优于 10 cm⁻¹,探测谱段为 400~ 3500 cm⁻¹,采用刻线密度为 3820 line/mm 的高刻 线光栅;为了提高系统的光通量,采用 50 μ m 宽度 的入射狭缝。

表 1 拉曼光谱仪的结构参数

Table 1	Structural	parameters	of Raman	spectrometer
I able I	Structurar	parameters	Of Kaman	spectrometer

Parameter	Value	
Laser wavelength /nm	266	
Power /mW	50-300	
Slit width $/\mu m$	50	
Wavenumber range $/cm^{-1}$	400-3500	
Spectral resolution $/cm^{-1}$	10	
Groove spacing of grating /(line • mm ⁻¹)	3820	
CCD pixel /(pixel \times pixel)	2048×64	

用于替代单色仪的全固态光谱仪通常采用 Czerny-Turner型、凹球面光栅型和透射光栅型 等^[13-15]。其中,凹球面光栅和透射式短波紫外体光 栅价格昂贵,制作加工难度大;Czerny-Turner型适

用于可见光近红外波段,分辨率通常在 0.2 nm 以 上,由于球差的存在,数值孔径较小,很难实现短波 紫外波段高分辨率光谱探测,因此选用 Littrow 结 构进行光谱分光。Littrow 波长像差较小,通过合 理设置满足 Littrow 条件的波长,可以在某一波段 内实现高波长分辨率探测。

3 系统设计

3.1 二极管泵浦全固态激光器

266 nm 二极管泵浦全固态激光器通常是通过 对 1064 nm 激光进行四倍频来获取的,Nd:YVO 晶体具有吸收系数高、受激发射截面大等优点,是生 成高功率激光的理想材料。基于此设计的激发光源 方案如图 2 所示,其中激光种子源采用 1064 nm 的 Nd: YVO₄激光器,采用 LiB₃O₅(LBO)晶体进行腔 内倍频转换实现二倍频输出,然后采用基于β-BaB₂O₄(BBO)晶体的四倍频实现 266 nm 短波紫外 激光输出。采用 808 nm 激光二极管作为泵浦光 源。泵浦光经过 F1 泵浦镜后聚集在 Nd: YVO4上, 端镜 M1 与 F1 泵浦镜构成谐振腔,产生 1064 nm 基频激光。基频激光采用声光调 Q 开关进行调 Q。 基于 LBO 晶体的腔内二倍频 532 nm 激光通过分 色镜(BS)输出。532 nm 激光经过透镜 F2 聚集在 BBO 晶体上产生四倍频的 266 nm 激光。经过布儒 斯特角棱镜后,未完全转换的 532 nm 激光与 266 nm 激光分离,532 nm 激光被光学垃圾桶(D) 收集,最终实现 266 nm 激光输出。



图 2 266 nm 二极管泵浦全固态短波紫外激光器原理图 Fig. 2 Schematic of 266 nm diode-pumped all-solid-state UVC laser

3.2 短波紫外 Littrow 型光谱仪

Littrow 结构通常用于单色仪中,采用离轴抛物面反射镜作为准直会聚物镜,满足 Littrow 条件的光球差、慧差较小,波长分辨率较高^[16]。为了满足短波紫外拉曼散射光谱信号的探测要求,设计将

第 41 卷 第 15 期/2021 年 8 月/光学学报

Littrow 结构与线阵探测器结合,如图 3 所示。系统 主要由离轴抛物面反射镜、平面反射光栅、平面反射 镜和线阵探测器构成,其中离轴抛物面反射镜作为 准直与会聚物镜,结构简单、紧凑,并且能够有效减 小球差,适合窄波段范围内的高波长分辨率光谱 分光。

光束由入射狭缝 S 进入光谱仪,经反射镜 M 反 射到离轴抛物面反射镜 P 上,被 P 反射后形成平行 光束进入平面反射光栅 G 上,经由光栅形成衍射光 束并再次经过离轴抛物面反射镜 PL,最后聚焦到线 阵 CCD 探测器上。入射狭缝与 CCD 关于离轴抛物 面反射镜的纵向中心切面左右对称。在 Littrow 型 光谱仪系统中,经光栅衍射后沿原路返回的光波长 满足 Littrow 条件,像差最小;随着波长向两端增加 或减小,慧差和像散均增大。根据这一特性,可以通 过设定不同的 Littrow 波长,将光谱仪设计在某一 特定区域,实现高分辨率光谱探测。



图 3 基于 Littrow 结构的光谱仪示意图 Fig. 3 Schematic of spectrometer with Littrow structure

利用 Zemax 软件进行光路设计优化,系统设定的 Littrow 波长为 280 nm,探测波数为 400~3500 cm⁻¹(对应波长为 269~293.5 nm)。离轴抛物面反射镜的焦距为 200 nm,离轴角为 20°,采用光栅线密度为 3820 line/mm 的紫外平面反射光栅, 光学系统 F 数为 6.2。为了实现 10 cm⁻¹ 的高分辨率(对应波长分辨率为 0.07 nm),对光学系统中元器件之间的距离和探测器的倾斜角进行了优化,光谱仪系统的结构如表 2 所示。

其中第2面与第4面为同一离轴抛物面反射 面。在所设定的探测谱段内,像面位置处光谱条带 的色散长度约为22.8 mm,共覆盖的探测器像素数 为1629,单像素采样波长间隔为0.015 nm,满足 0.07 nm分辨率的采样要求。分别对269,280, 293.5 nm处的光斑分辨率进行分析,相邻0.07 nm 的两个光斑的点阵图如图4所示,能够分辨这两个

第 41 卷 第 15 期/2021 年 8 月/光学学报

光斑;单个光斑垂直方向的几何能量半径控制在 12 μm 以内,小于一个像素 14 μm 的尺寸;理想条 件下衍射光斑半径小于 2.5 μm,基本不影响光谱的 分辨率。

在 Littrow 光路中, 入射光栅的光线呈锥面, 造

成狭缝像出现弯曲^[17]。对所设计的 Littrow 结构分 光光路存在的锥面衍射进行分析。采用长度为 1 mm 狭缝,锥面衍射引起的狭缝像的弯曲控制在 6.5 μm 以内,小于探测器像素的尺寸,对光谱信号 的影响较小,在此予以忽略。



表 2 Littrow 型光谱仪的结构参数



4 系统集成与实验分析

全固态 266 nm 激光拉曼光谱测试系统中的激 光器、耦合镜与拉曼探头核心组合如图 5(a)所示, 266 nm 激光信号通过耦合镜进入光纤,通过拉曼探 头照射到探测目标上。拉曼散射信号通过拉曼探头后,经光纤进入到光谱仪中。拉曼探头采用定制的 Inphotonics公司的 RPB266 探头。设计开发的激 光器如图 5(b)所示,通过调节激光二极管的电流, 控制泵浦光能量,该激光器可以实现最高 500 mW

的 266 nm 激光输出,满足小型短波紫外拉曼散射 激发能量要求。采用声光调 Q 开关,将输出激光频 率设置为 30 kHz,形成了准连续激光信号,单脉冲 能量较小,避免了对测试样品的破坏。设计开发的 光谱仪如图 5(c)所示,入射狭缝的宽度为 50 μm,狭 缝长度为 1 mm,探测器采用滨松 S10420 CCD 阵 列,配合其非制冷性电路。激光信号经过耦合后会 有能量损耗,拉曼探头输出的 266 nm 激发光能量 在 50~300 mW 可调谐。

利用集成的实验系统对乙醇进行拉曼光谱测试。测试样品采购于麦克林公司,质量分数为



图 5 拉曼光谱系统。(a)拉曼光谱系统的核心组件; (b) 266 nm DPSS 激光器;(c) Littrow 光谱仪

Fig. 5 Raman spectrometer system. (a) Key components of Raman spectrometer system; (b) 266 nm DPSS laser; (c) Littrow-type spectrometer



第 41 卷 第 15 期/2021 年 8 月/光学学报

99.8%,将其放置于石英比色皿槽中,测试得到乙醇 的拉曼光谱信号如图 6 所示,激发光功率在 100 mW 左右,光谱仪积分时间为 2 s,拉曼光谱的 特征峰在 900 cm⁻¹、1100 cm⁻¹、1287 cm⁻¹、 1469 cm⁻¹、2890~2990 cm⁻¹处,与乙醇标准拉曼 谱峰基本吻合^[18]。其中 900 cm⁻¹ 附近的特征峰是 C—C—O 面内伸缩产生的,1100 cm⁻¹ 附近的两个 特征双峰是 C—C—O 外面伸缩产生的;1287 cm⁻¹ 附近的特征峰是 C—O—H 弯曲振动产生的; 1469 cm⁻¹处的特征峰是由 CH₃不对称变形产生 的;2890~2990 cm⁻¹拉曼峰是由—CH₂,—CH₃ 基 团的对称、不对称伸缩振动产生的。





为了验证本文所提的拉曼光谱仪性能,采用 AVANTES光谱仪(分辨率为10 cm⁻¹)进行乙醇拉 曼光谱对比测试。两个光谱仪获取的拉曼光谱在 900 cm⁻¹ 波数(对应波长为 272.5 nm)和 2942.3 cm⁻¹ 波数(对应波长为 288.5 nm)处的谱 线放大谱图如图7所示。其中,实线为 AVANTES 光谱仪测试得到的拉曼谱线,虚线为本文所提光谱 仪测试得到的拉曼谱线,可以看出,两条曲线的分辨 率基本相同,表明其分辨率达到 10 cm⁻¹ 的设计 要求。



图 7 拉曼光谱对比图。(a) 900 cm⁻¹ 附近的拉曼谱;(b) 2942.3 cm⁻¹ 附近的拉曼谱

Fig. 7 Raman spectral comparison. (a) Raman spectra at near 900 cm⁻¹; (b) Raman spectra at near 2942.3 cm⁻¹

5 结 论

为了实现紧凑型小型化的短波紫外拉曼光谱

仪,研究了全固态 266 nm 激光拉曼光谱仪。为了 提高激发光源的鲁棒性,研究了高功率 266 nm 半 导体泵浦全固态激光发生技术,开发了最高功率

为 500 mW 的激光器并将其作为激发光源。针对 短波紫外拉曼光谱信号高波长分辨率、高通量的 探测要求,研究了基于 Littrow 结构的光谱探测方 法,采用反射式离轴抛物面反射镜,配合高刻线反 射式平面衍射光栅,实现了 269~293.5 nm 谱 段内高分辨率光谱分光。通过优化 Littrow 结构 的色散分光系统,开发了含有 50 μm 宽度入射狭 缝的光谱仪,该光谱仪的像差小,光能量利用率 高,拉曼光谱探测的灵敏度得到提高,积分时间 缩短。

利用拉曼探头、激光器和光谱仪组装一套完整的拉曼光谱探测系统,通过调节激光器内泵浦光的强度,可以实现 50~300 mW 的 266 nm 激光输出。 利用该系统,对乙醇样品进行了测试,在激光功率为 100 mW、积分时间为 2 s 的条件下,获得了乙醇 400~3500 cm⁻¹范围内的拉曼光谱,该光谱仪的特 征谱峰明显,光谱噪声较低,证明了所提系统的可行 性,为后续短波紫外拉曼光谱仪样机的开发提供了 参考。

参考文献

- [1] Schmitt M, Popp J. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(1/2/3): 20-28.
- [2] Zhao M, Guo Y X, He Y Q, et al. Baseline correction of UV Raman spectrum based on improved piecewise linear fitting[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1862-1868.
 赵曼,郭一新,何玉青,等.改进的紫外拉曼光谱分段线性拟合基线校正方法[J].光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1862-1868.
- [3] Silge A, Heinke R, Bocklitz T, et al. The application of UV resonance Raman spectroscopy for the differentiation of clinically relevant Candida species [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(23): 5839-5847.
- [4] Liu Z J, Wang J Y, Han L G, et al. Raman spectra of some mineral pigments used in ancient Chinese artworks(II)[J]. The Journal of Light Scattering, 2013, 25(2): 170-175.
 刘照军, 王继英, 韩礼刚, 等. 中国古代艺术品常用 矿物颜料的拉曼光谱(二)[J]. 光散射学报, 2013, 25(2): 170-175.
- [5] Gulati K K, Gulia S, Gambhir T, et al. Standoff detection and identification of explosives and hazardous chemicals in simulated real field scenario using time gated Raman spectroscopy [J]. Defence Science Journal, 2019, 69(4): 342-347.

[6] Bykov S V, Mao M, Gares K L, et al. Compact solid-state 213 nm laser enables standoff deep ultraviolet Raman spectrometer: measurements of nitrate photochemistry [J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(8): 895-901.

- [7] Vogt F G, Strohmeier M. Confocal UV and resonance Raman microscopic imaging of pharmaceutical products [J]. Molecular Pharmaceutics, 2013, 10(11): 4216-4228.
- [8] Pettersson A, Wallin S, Östmark H, et al. Explosives standoff detection using Raman spectroscopy: from bulk towards trace detection[J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7664: 76641K.
- [9] Bykov S V, Sharma B, Asher S A. Highthroughput, high-resolution echelle deep-UV Raman spectrometer [J]. Applied Spectroscopy, 2013, 67 (8): 873-883.
- [10] Rasmussen T P. Compact and high performance spectrometers based on novel transmission gratings with high dispersion [J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(5): 804-809.
- [11] Mao G L. High-power diode end-pumped solid-state UV laser: US8559471[P]. 2013-10-15.
- [12] Su Y L, He J L, Jiang Q C, et al. Efficient 213 nm radiation fifth harmonic generation of a laser diode-pumped Nd: YVO₄ laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(12): 1590-1592.
 苏艳丽,何京良,姜其畅,等.激光二极管抽运 Nd: YVO₄晶体五倍频 213 nm 深紫外激光器[J].中国激光, 2006, 33(12): 1590-1592.
- [13] An Y, Liu Y, Sun Q, et al. Design and development of optical system for portable Raman spectrometer
 [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0330001.
 安岩,刘英,孙强,等. 便携式拉曼光谱仪的光学系
 统设计与研制[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 0330001.
- [14] Jin X H, Chen H, Dong J N, et al. Optical design of concave grating Raman spectrometer[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(9): 0930004.
 金星焕,陈和,董家宁,等. 凹面光栅拉曼光谱仪的 光学设计[J].光学学报, 2015, 35(9): 0930004.
- [15] Huang B K, An H Y, Fan F T. Mini UV Raman spectrometer [J]. The Journal of Light Scattering, 2017, 29(4): 348-353.
 黄保坤,安虹宇,范峰滔.小型紫外拉曼光谱仪[J]. 光散射学报, 2017, 29(4): 348-353.
- [16] Meng X, Li L G, Han S L, et al. High dynamic near infrared spectrometer based on quasi Littrow structure[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(10): 1030002.

孟鑫,李立功,韩顺利,等.基于准 Littrow 结构的

第 41 卷 第 15 期/2021 年 8 月/光学学报

第 41 卷 第 15 期/2021 年 8 月/光学学报

高动态近红外光谱仪研究[J].光学学报,2017,37 (10):1030002.

- [17] Yang Q H. Compact high-resolution Littrow conical diffraction spectrometer [J]. Applied Optics, 2016, 55(18): 4801-4807.
- [18] Wu Z J, Huang Y X, Wang C, et al. Normalization

methods for ethanol Raman spectra quantitative analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(4): 971-974.

吴正洁,黄耀熊,王成,等.多种拉曼光谱归一化法 对乙醇定量分析的研究[J].光谱学与光谱分析, 2010,30(4):971-974.