

远程拉曼 测试系统

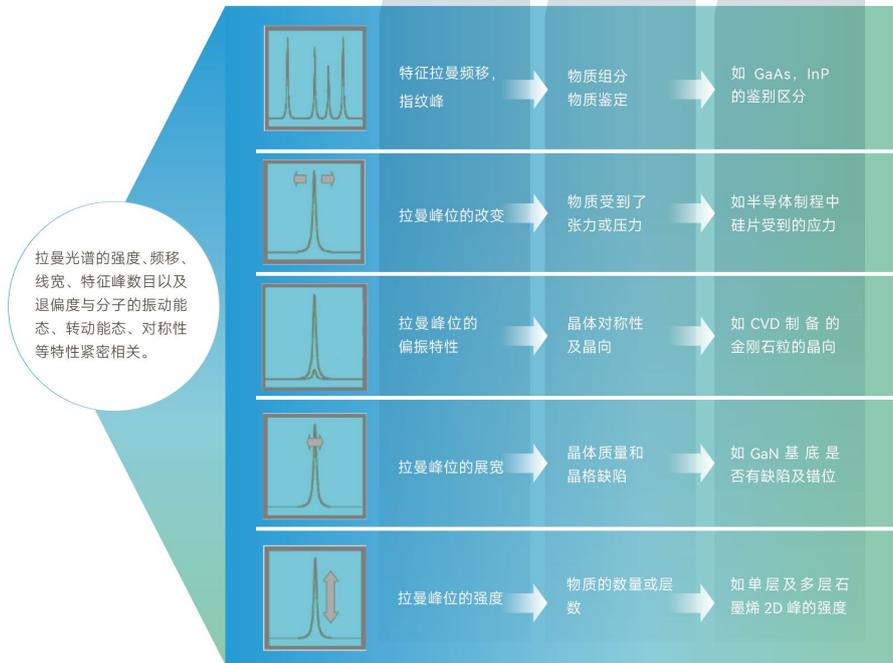
Zolix | 卓立汉光
卓立现在 着眼未来

北京卓立汉光仪器有限公司
Zolix Instruments Co.,Ltd.



远程拉曼光谱技术

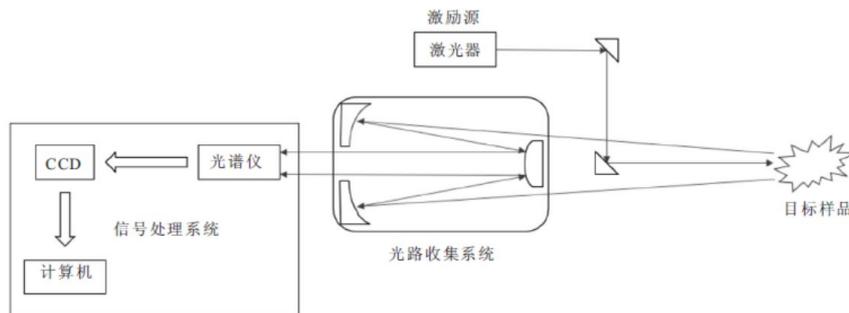
拉曼光谱技术是用于研究物质结构的分子光谱技术，通过散射光的频移量来获得分子振动、转动情况，从而分析分子的结构、对称性、电子环境和分子结合情况，是定量和定性分析物质结构的一种强有力的技术手段。



拉曼光谱技术优势

- 拉曼光谱为分子光谱检测技术 - 直接给出分子信息、谱图信息丰富
- 非接触、无损检测 - 样品原样检测
- 样品用量少、微区拉曼
- 灵敏度高 - 最大限度检测弱信号样品
- 测试时间短
- 含水样品检测 - 水拉曼散射极弱

近年发展的远程拉曼光谱探测技术，是根据拉曼散射效应远距离探测物质的技术，通过技术的发展及应用的拓展，目前已在行星、矿物勘测、远程爆炸物探测、化学物质泄漏和污染物测量等方面有很高的应用价值。国际目前常用的程拉曼探测系由以下部分组成：激发光源、光路收集模块、分光模块、探测模块、数据采集与分析模块[1]。



在激光器的选择上，高脉冲能量激光器是主流激光器，常见的是可见光波段的激光器，也有少量研究者采用红外波段和紫外波段。

目标样品拉曼信号的收集是远程拉曼光谱探测的关键技术环节，大口径望远镜有助于接收较弱的远程拉曼回波信号，户外远程探测时一般采用望远系统收集信号。常见技术有卡塞格林望远镜和拉曼光纤探头等。

在搭配探测器时，跟据激光器的选型可分为 CCD 和带有电子快门的 ICCD，连续激光源搭配 CCD 探测器能满足较短距离探测需求。高脉冲能量激光器搭配 ICCD 探测器，通过对门宽的设置可以较好地排除背景光和衰减时间长的荧光干扰，具有很高的应用前景。

技术优势：

- (1) 多种收集器可选，适应 30mm-1000m 甚至更远距离的探测；
- (2) 连续激光器/脉冲激光器可选
- (3) 多种分光光谱仪可选，光栅光谱仪可实现高分辨率，VPH 光谱仪实现高通光量
- (4) 多种探测器可选，背照式深耗尽型光谱 CCD 相机和 ICCD 可选
- (5) 兼顾成像测试，可实现腔内样品准确定位

主要参数一览表：

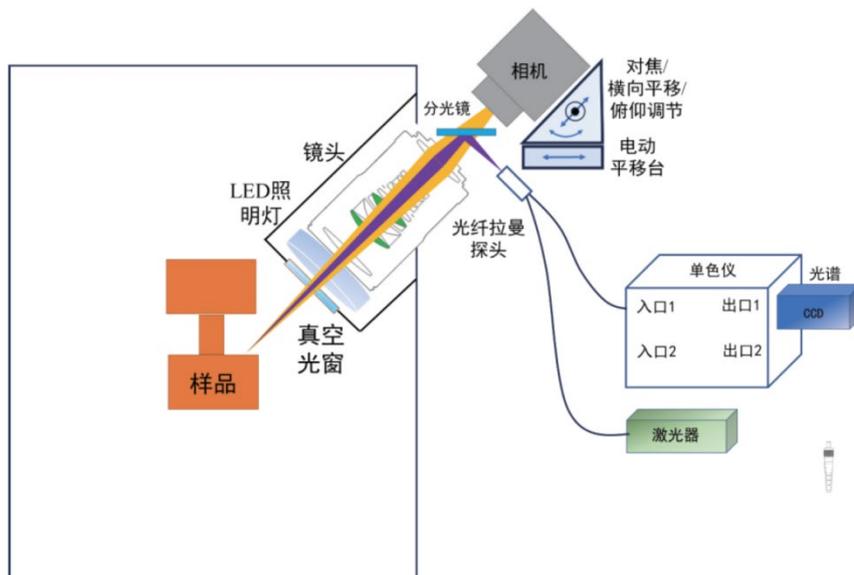
激光波长	连续激光器：405, 514, 532, 633, 670, 671, 785, 808 nm (其他可选) 脉冲激光器：532nm, 线宽 < 0.005 cm^{-1} , 10Hz, 290mJ
拉曼频移范围	100-4000 cm^{-1} (不同激光可能不同)
探测距离	0-30mm@显微拉曼系统 30-200mm@拉曼探头
光谱仪	CT 式 320 mm 焦长光谱仪 透射式 VPH 光谱仪
光谱	科研级 CCD 探测器：2000x256 像素，背照式深耗尽芯片，QE>90%，300-1100nm 响应，峰值效率 95%，深度制冷到 -60°C 像增强型 CCD 探测器：1024*1024 像素，2ns 门控，280 – 810nm 响应，增益大于 200
光谱分辨率	<1.5 cm^{-1} @光栅光谱仪 < 5 cm^{-1} @VPH 光谱仪

远程拉曼探头



激发波长	405, 514, 532, 633, 670, 671, 785, 808 nm. 其他可选
光谱范围	100-4000 cm^{-1} (不同激光器范围不同)
焦距	20 mm to 100 mm
样品端光斑大小	~100 μm @ 100 μm 芯径激发光纤
工作距离	20 ~100 mm
数值孔径	0.22 @40 mm 焦距
探头尺寸	2.25" L x 0.96" W x 0.58" H
探头材质	超硬氧化铝或者 316 不锈钢
探头柄尺寸	1.125" 直径 x 3.8" 长度
探头柄材质	316 不锈钢
滤光片效率	O.D >6
操作温度	0-85 $^{\circ}\text{C}$
最大操作压力	15 psi
光纤配置	100/100 μm 标准配置, 其他可选
接口类型	FC 或者 SMA
其他	可定制

远程成像探头



安装示意图

适用波长	405nm-785nm
工作距离	~200mm
空间分辨	典型值: 6 μ m
成像相机	2000万像素, 焦面 17.6 \times 11.8 mm
机械控制	XYZ 位移以及俯仰可调, 适配不同腔体

激光器

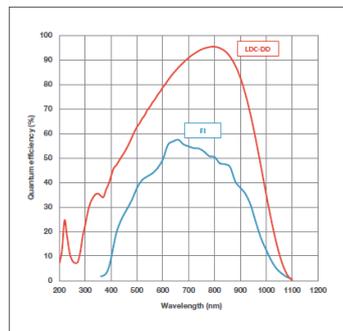
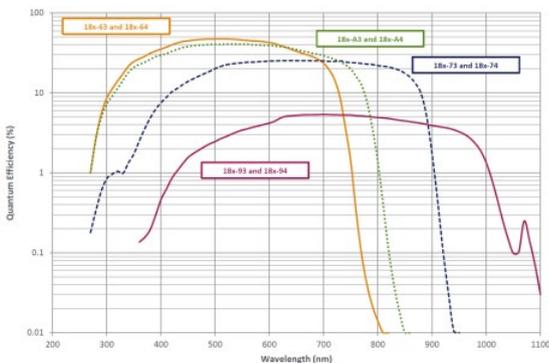
激光器	脉冲激光器	光纤激光器
激发波长	532nm	532nm
脉冲能量/功率	290mJ	100mW
重复频率	10Hz	CW
线宽	< 0.005 cm ⁻¹	< 0.00001nm

光谱仪

类型	C-T 式影像校正光谱仪	VPH 光谱仪
焦距	320mm 焦距	85mm
通光孔径	F/4.2	F/1.8
光谱范围	200-1100nm	532-680nm
光谱分辨率	优于 2cm ⁻¹ @1800 刻线光栅	5cm ⁻¹ @1800 刻线光栅

探测器

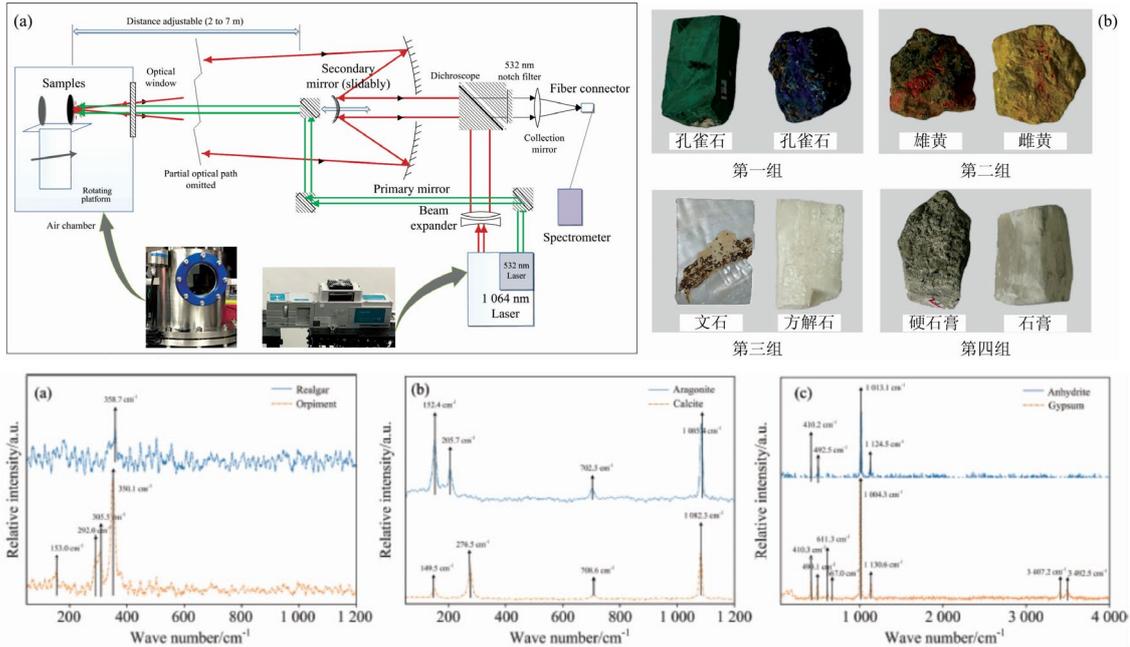
类型	ICCD	CCD
有效像素	1024*1024	2000 x 256
像元尺寸	13 μ m*13 μ m	15 x 15 μ m
有效探测面尺寸(18mm MCP)	13.3mm*13.3mm	
最短光学门宽	< 2ns	30 x 3.8 mm
读出噪声	5 e ⁻	4.5 e ⁻
门控	2ns	无
响应范围	280 - 810nm	200-1100nm



典型应用

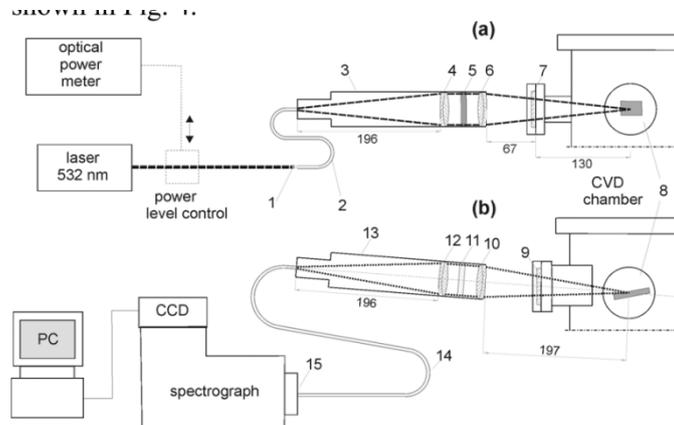
行星探测

中国科学院万雄老师设计了一款激光诱导击穿光谱 LIBS+拉曼系统在火星模拟环境下矿物样品的综合检测能力, 采用卡塞格林望远镜结构, 远程脉冲拉曼光谱激发, 成功检测了 8 种典型矿物质 (孔雀石、蓝铜矿、雄黄、文石、方解石、硬石膏和石膏等), 实验结果表明, 该系统可以在火星条件下有效分析矿物种类和成分。



材料生长原位监测

远程拉曼光谱技术可实现原位监测材料生长过程, 如成分含量、结晶度、缺陷量、薄膜生长速率等参数。M. Gnyba 等人^[3]设计远程拉曼光谱技术用于原位监测 CVD 制备金刚石膜生长过程, 探测距离最长达 197mm, 文中采用的工作距离为 20cm。



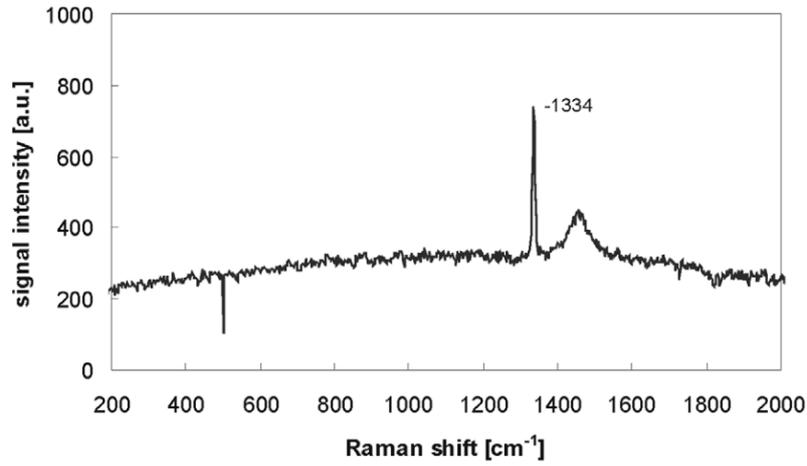


图 单晶金刚石拉曼光谱

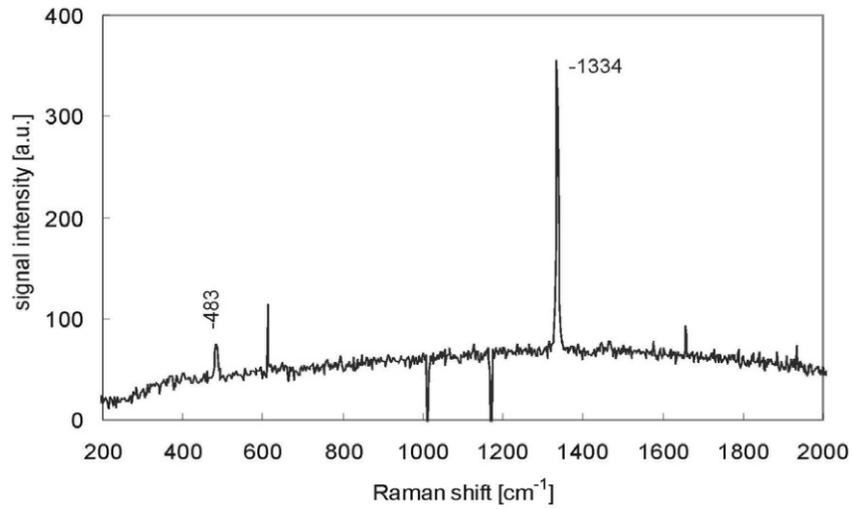


图 金刚石薄膜拉曼光谱

远程拉曼光谱可用于材料生长过程中层数、堆叠、缺陷密度和掺杂等参数。M. N. Groot 等人[4]采用显微远程拉曼系统分析液态金属催化 CVD 制备大面积石墨烯材料的生长过程，实现了从连续多晶薄膜生长为毫米级无缺陷单晶。

A) *In situ* Raman spectrum at 1370 K

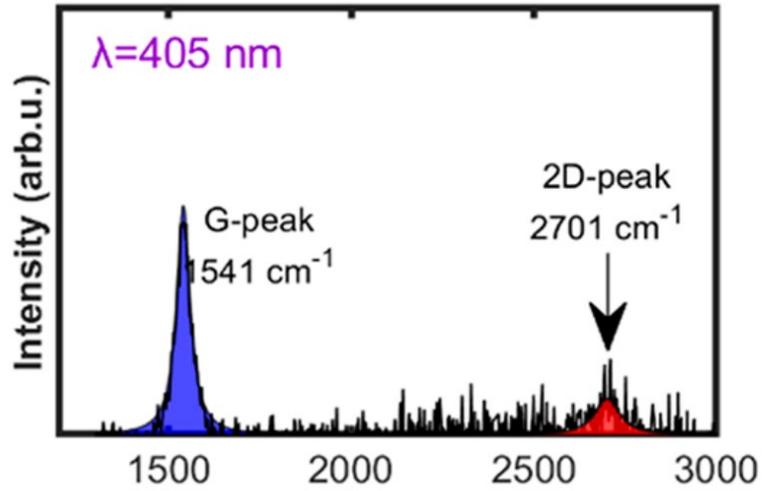


图 1370k 下 405nm 激发的拉曼光谱图

B) *Ex situ* Raman spectrum at RT

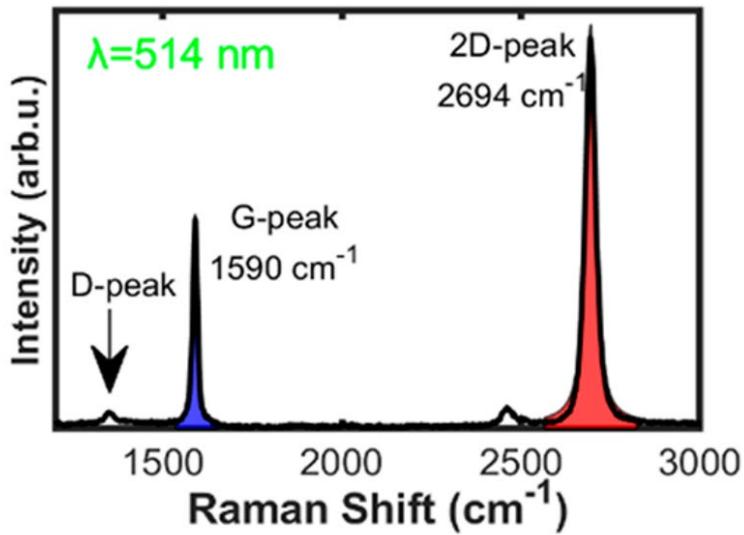
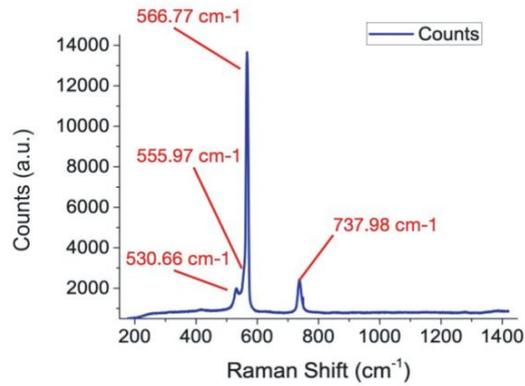


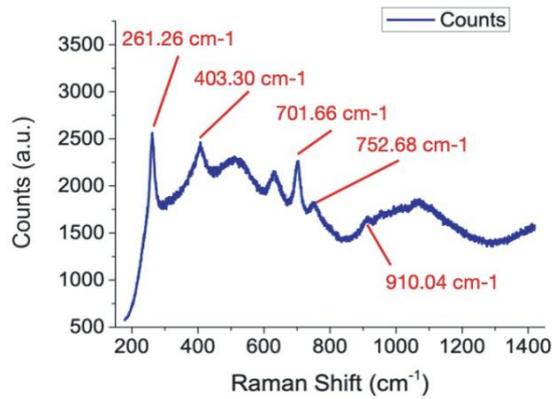
图 冷却至室温后 514nm 激发下的拉曼光谱图

实测数据

- 真空腔内样品测试

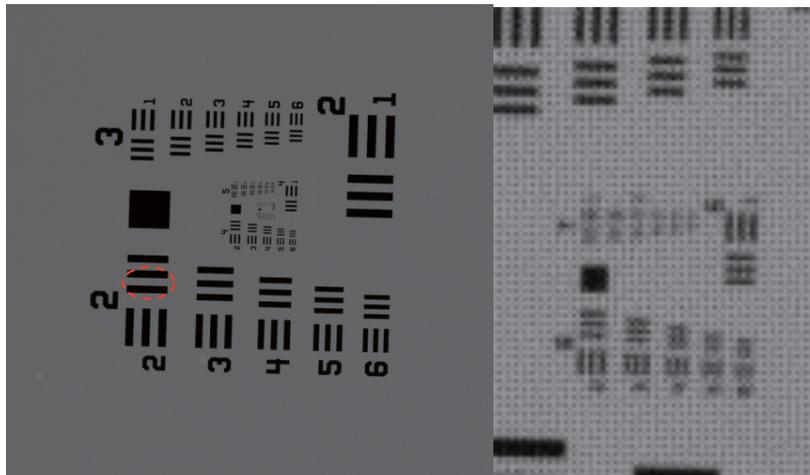


GaN 单晶工作距离 80 mm (表观放大倍数 1:1) 积分时间: 5 s



GaN/Au/Mica 工作距离 80 mm 积分时间: 30 s

- 图像分辨率测试



USAF1951 分辨率板测试, 左图全图, 右图为左图红圈中的放大图像

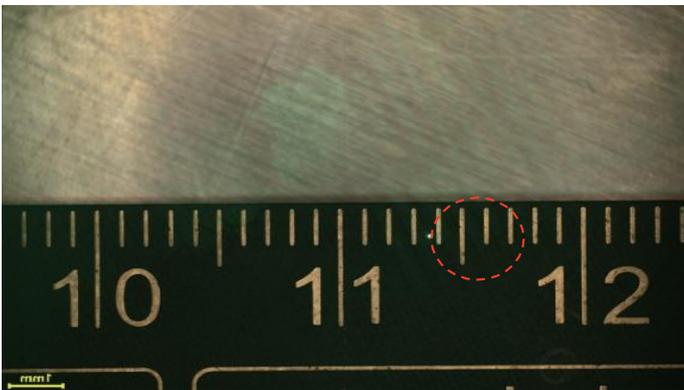
该套光学配置的理论分辨率为 0.005mm，通过 THORLABS 的 USAF1951 标准分辨率板测试，如上图中的右图所示，能最小分辨的线对编号为右图虚线框中的“6-3”，对照如下 1951 USAF 测试靶的表格：

Element	Group Number									
	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
1	0.250	0.500	1.00	2.00	4.00	8.00	16.00	32.00	64.00	128.00
2	0.280	0.561	1.12	2.24	4.49	8.98	17.95	36.0	71.8	144.0
3	0.315	0.630	1.26	2.52	5.04	10.10	20.16	40.3	80.6	161.0
4	0.353	0.707	1.41	2.83	5.66	11.30	22.62	45.3	90.5	181.0
5	0.397	0.793	1.59	3.17	6.35	12.70	25.39	50.8	102.0	203.0
6	0.445	0.891	1.78	3.56	7.13	14.30	28.50	57.0	114.0	228.0

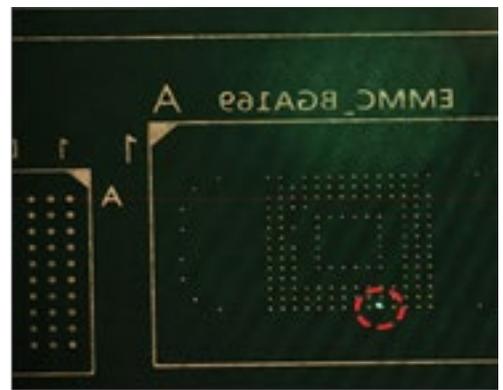
单位: lp/mm

其分辨率为 80.6 lp/mm，对应空间分辨率为 $1\text{mm}/(80.6 \times 2) = 0.006\text{mm}$

通过芯径 $100\mu\text{m}$ 的多模光纤将波长为 520nm 的绿色激光引入该套光学系统中，聚焦于 PCB 电路板，效果如下面两张图所示。其中图 3 中的绿色激光光点聚焦到了 PCB 版的标尺部分（位于 13mm 和 14mm 刻度线之间），每一小格为 1mm ，实测的光斑直径约 $120\mu\text{m}$ 。图 4 中的绿色激光光点聚焦到了 EMMC_BGA169 封装结构的电极点阵的区域，其中相邻电极间距为 0.5mm ，一个电极盘的直径约 $60\mu\text{m}$ 。



绿色激发光聚焦到 PCB 电路板标尺的显微像；



绿色激发光聚焦到 EMMC_BGA169 封装的电极点阵的显微照片

引用文献：

- [1] 赵家炜, 马建乐, 郝锐, 等. 远程增强拉曼光谱技术及其应用[J]. 光散射学报, 2021.
- [2] 袁汝俊, 万雄, 王泓鹏. 基于远程 LIBS-Raman 光谱的火星矿物成分分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1265.
- [3] Gnyba M, Kozanecki M, Wroczynski P, et al. Long-working-distance Raman system for monitoring of uPA ECR CVD process of thin diamond/DLC layers growth[J]. Photonics Letters of Poland, 2009, 1(2): 76-78.
- [4] Jankowski M, Saedi M, La Porta F, et al. Real-time multiscale monitoring and tailoring of graphene growth on liquid copper[J]. ACS nano, 2021, 15(6): 9638-9648.