

采用 SiPM 探测三硝基甲苯的时间分辨拉曼光谱

张春玲,王凯君,庞 庆

(西安建筑科技大学 理学院,陕西 西安 710055)

摘要: 硅光电倍增器(SiPM)是近年来迅速发展起来的新型固态弱光探测器,有望取代传统的光电倍增器(PMT)用于拉曼检测中。为了解决拉曼检测中的荧光干扰以及 SiPM 的高暗计数率的缺陷,建立了基于 SiPM 为光探测器的时间分辨拉曼光谱测量系统。以三硝基甲苯(TNT)为样品,重点研究了其拉曼峰的峰本比(PBR)随选通时间的变化规律。结果表明:随着选通时间增大,拉曼峰的 PBR 呈现先增大后减小的趋势,最后变化缓慢。当选通时间为 400 ps 时,该方法所测得拉曼峰的 PBR 要优于商业拉曼谱仪和参考文献[12]采用的门控方法的结果,并且此时系统所记录的 SiPM 暗计数水平与 PMT 相当。该方法在很大程度上实现了对样品荧光和 SiPM 高暗计数率的抑制,显著提高了拉曼谱的 PBR。

关键词: 时间分辨拉曼光谱; 硅光电倍增器; 峰本比; 三硝基甲苯

中图分类号: O657.37 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1020004

Time-resolved Raman spectroscopy of trinitrotoluene detected by Silicon Photomultiplier

Zhang Chunling, Wang Kaijun, Pang Qing

(School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Silicon Photomultiplier (SiPM) is a new type of solid state photodetector developed rapidly in recent decades, and has the potential to replace photo multiplier tube (PMT) in the Raman detection. A time-resolved Raman spectroscopy system based on a Silicon Photomultiplier (SiPM) was established in order to limit the influence of intense fluorescence on Raman spectroscopy, and alleviate the high dark count rate(DCR) problem of the SiPM. The variation of the Peak-to-Background Ratio (PBR) of Raman peaks along with counting time was investigated using trinitrotoluene (TNT) as the sample. Results indicate that with counting time increasing, the PBR of Raman peaks is increasing first and then decreasing, finally changing slowly. When counting time is 400 ps, a best PBR is achieved for the Raman peaks. The results are superior to that achieved by the commercial Raman spectrometers and the methods used in the literature. Also, the dark counts system collected are comparable to PMT. The method proposed in the paper is capable of reducing the high fluorescence background and the effects of SiPM's high DCR to a great extent, facilitating a marked improvement in the Raman PBR.

Key words: time-resolved Raman spectroscopy; Silicon Photomultiplier (SiPM); peak-to-background ratio; trinitrotoluene (TNT)

收稿日期:2018-05-10; 修订日期:2018-06-20

基金项目:国家自然科学基金(11705136);陕西省自然科学基金(2018JQ1079);陕西省教育厅专项科研基金(15JK1443);西安建筑科技大学青年科技基金(QN1530)

作者简介:张春玲(1985-),女,讲师,博士,主要从事半导体光电探测器、拉曼光谱测量方面的研究。Email: lingzi0537@163.com

0 引言

拉曼光谱是一种振动光谱,可以提供分子结构的信息,对物质具有指纹识别的作用,被广泛应用于物质鉴别^[1]、生物医学^[2]、药理学^[3]、化学分析^[4]等研究领域。利用拉曼光谱进行物质鉴别,样品不需要经过特殊处理,是非侵入性、非破坏性的测量,并且具有实现远距离探测的潜力。自 20 世纪 90 年代开始,西方国家开始致力于拉曼技术鉴定爆炸物的研究。目前,拉曼光谱技术已经成功应用于一些残余爆炸物的探测中^[5-7]。拉曼散射的强度很弱,并且容易受到荧光干扰,因此拉曼光谱法应用于爆炸物检测需要高灵敏的光探测器和有效抑制荧光的方法。

硅光电倍增器(SiPM),又名多单元光子计数器(MPPC)或多元盖革雪崩光电二极管(G-APDs),是近几十年来迅速发展起来的一种新型弱光探测器。它由数百至数万个直径为几到几十微米的雪崩光电二极管(APD)单元阵列集成在同一个单晶硅片上构成。SiPM 被认为是光电倍增管(PMT)最有潜力的取代者,它不仅具有高增益、响应速度快等 PMT 的特性,并且具有单光子分辨能力、优良的时间分辨率、工作偏压小、对磁场不敏感、结实耐用、体积小易于集成、制作工艺简单、成本低廉等特点,更是弥补了传统 PMT 的不足。SiPM 在高能物理^[8]、核医学成像^[9]、粒子物理^[10]等领域得到越来越广泛的研究。文献报道, SiPM 的光子计数率高达 1 GHz^[11],更适合应用在光谱学、量子密码学等高光子计数率的领域,但是国内外对 SiPM 在光谱学方面的研究较少。SiPM 用于光谱测量面临一个问题:相比于 PMT 和 CCD, SiPM 具有较高的暗计数率。参考文献[12]利用门控技术在一定程度上抑制了 SiPM 的暗计数,将 SiPM 应用在四氯化碳(CCl₄)的拉曼光谱测量中。CCl₄ 的拉曼光谱几乎没有荧光干扰,仅需要考虑抑制 SiPM 的高暗计数,但是对于强荧光的被测样品,该方法不能实现对荧光的抑制,导致无法获得高信噪比的拉曼光谱。

时间分辨拉曼光谱依据拉曼光子寿命与荧光光子寿命不同的特点,消除长寿命的荧光光子对于拉曼信号的干扰,达到提高拉曼光谱峰本比(PBR)的目的。文中旨在建立基于 SiPM 的时间分辨拉曼光

谱测量系统,利用该方法一方面可以降低拉曼测量中的荧光干扰,另一方面可以降低 SiPM 高暗计数对弱光探测的不利影响,拓宽其在光谱测量领域中的应用。

该研究中使用的样品是固体三硝基甲苯(TNT),作为使用最为普遍也是最具危险性的爆炸物之一,TNT 的检测对于国土安全以及公共场合的安检具有重要的现实意义。

1 实验装置和原理

图 1 是搭建的时间分辨拉曼光谱测量装置图。中心波长为 532 nm 的脉冲激光(Laser,频率 100 kHz,脉宽 15 ps)经过分束镜(Beam splitter)分成相互垂

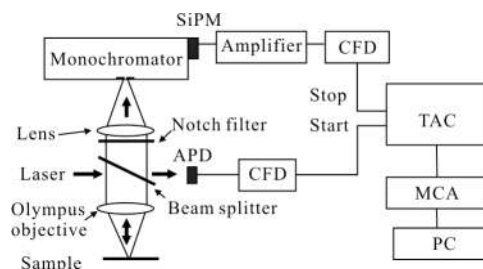


图 1 时间分辨拉曼光谱测量装置图

Fig.1 Schematic diagram of the setup for the detection of time-resolved Raman spectroscopy

直且强度相近的两束光,透射光照射到雪崩二极管(APD, Hamamatsu Inc.)产生同步参考信号,反射光则经过奥林巴斯显微物镜(Olympus objective, NA=0.75)聚焦后激发 TNT 样品产生拉曼和荧光信号,产生的光信号被收集后进入光栅单色仪(Monochromator)。在光栅单色仪前放置一陷波滤光片(Notch filter, Semrock Inc.),目的是滤掉瑞利散射光。从单色仪出射的光信号由硅光电倍增器(SiPM, Hamamatsu Inc.)探测,其产生的信号随后输入高速放大器(Amplifier, Femto Inc.),放大后的信号通过甄别器(CFD, Ortec Inc.)后作为终止(Stop)信号输入时间幅度转换器(TAC, Canberra Inc.)。同时 APD 输出的参考信号通过甄别器(CFD, Ortec Inc.)后作为起始(Start)信号输入到 TAC。TAC 将 Start 和 Stop 信号之间的时间间隔转换成电压信号输入多道分析器(MCA, Canberra Inc.)进行幅度分析,并由电脑记录下光子的时间分布。该研究中

TAC 的量程设置为 20 ns, MCA 的记录时间设置为 10 s, 光谱扫描时单色仪的步长为 0.1 nm, SiPM 的工作偏压为 -71.0 V, 环境温度保持在 20 °C。

当激光脉冲照射到样品上时, 光与样品之间的相互作用可以分为两个阶段。

第一阶段: 激光脉冲到达样品, 大部分光子与样品分子发生弹性散射, 即瑞利散射; 少量光子与样品分子发生非弹性散射, 产生的光子频率发生迁移, 即拉曼散射。但这段时间产生的激发态极少, 还没有荧光产生。

第二阶段: 激光脉冲结束, 不再有瑞利散射和拉曼散射, 但是原子退激至基态需要一定的时间, 此时荧光开始逐渐产生并将持续纳秒量级的时间。

时间分辨拉曼的方法利用拉曼散射和荧光发射两种现象在产生时间上的差异实现提高拉曼光谱 PBR 的目的。选取一个合适的时间窗口, 仅时间窗口内的信号进行累加计数, 该时间窗口称为选通时间(Counting time)。如果选取的时间窗口刚好可以记录下所有的拉曼信号, 同时将产生的大量荧光信号扣除, 就可以达到提高拉曼信号的比例、抑制荧光干扰的目的; 由于测量系统具有相应的响应时间, 最终由电脑记录下的光子产生的时间具有一定的延迟。

另一方面, SiPM 的暗计数随机产生, 选通时间的选取可以显著降低 SiPM 高暗计数的影响, 图 2 所示为系统记录的暗计数 $DCR_{counting}$ 随选通时间的变化规律(插图所示 SiPM 的暗计数随机产生), 结果表明 $DCR_{counting}$ 与选通时间呈正比关系, 选取的时间窗口越短, 期间记录的 SiPM 暗计数越少, 也可以降低本底信号。

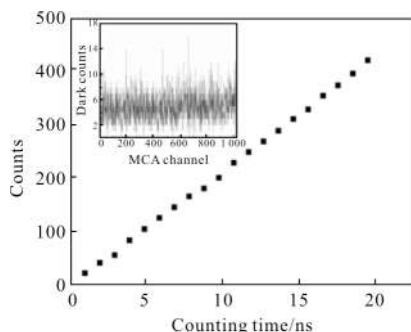


图 2 系统记录的 SiPM 的暗计数随选通时间的变化

Fig.2 Variation of $DCR_{counting}$ of SiPM with the counting time

2 结果与讨论

2.1 SiPM 的暗计数率和单光子分辨能力

该研究中使用的 SiPM 由日本滨松公司生产(型号 S10362-11-025U), 面积为 1 mm², 1 600 个 APD 单元, 波长响应范围 270~900 nm。图 3 为该 SiPM 的暗计数率随工作偏压的关系, 结果显示暗计数率随着工作偏压增大而上升, 在工作偏压为 -71.0 V 时, SiPM 的暗计数率为 384 kHz, 比 PMT 的暗计数率高出几个数量级, 这也是 SiPM 不能完全取代 PMT 的重要原因之一, 因为在弱光的探测中, 光信号很容易被淹没在暗计数中, 造成探测的灵敏度变低。为了更好地过滤电子学噪声, 图 1 中的 CFD 阈值设置略高于 0.5 p.e.(photon equivalent), 从 CFD 输出的暗计数频率为 222 kHz。

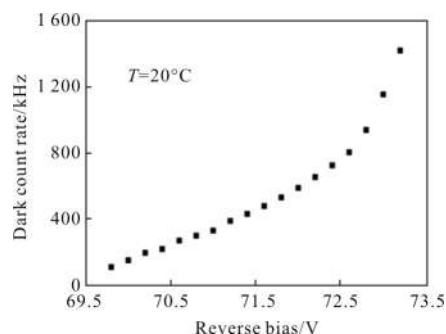


图 3 SiPM 的暗计数率与偏压的关系

Fig.3 Dependence of the dark count rate (DCR) of SiPM on reverse bias voltage

图 4 为该 SiPM 的脉冲高度分布谱, 也称单光子分辨谱, 图中分立的峰对应着相应的光电子数, 比如 1 p.e. 峰是指一个有效光子照射到 SiPM 后产生

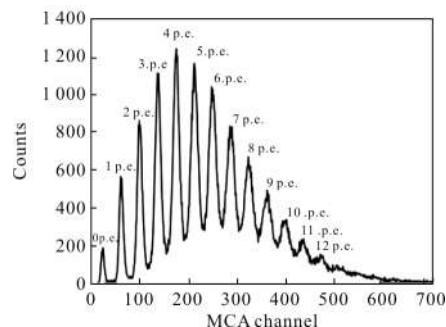


图 4 SiPM 的脉冲高度分布谱

Fig.4 Pulse height distribution of the SiPM

的脉冲高度,通常也说是一个光电子峰,依次类推。由图中可以看出,在弱光照射下 SiPM 仍然可分辨出 12 个光电子峰,峰谷比较高,显示了 SiPM 优秀的单光子分辨能力,这一特性是 PMT 不能比拟的。该优点对于准确测量光谱强度具有重要的意义。

2.2 选通时间对荧光的抑制

实验测量了 TNT 固体四个主要的拉曼特征峰,分别是 1 210、1360、1 538、1 618 cm^{-1} , 其中 1 360 cm^{-1} 处的拉曼峰是最强的,该峰归属于硝基的对称伸缩振动^[13]。

图 5 所示为不同选通时间时 TNT 的四个拉曼光谱峰(插图是选通时间为 200 ps 时的拉曼峰)。测量系统的总计数主要来源于三个部分:SiPM 的暗计数、拉曼光以及荧光。选通时间越大,系统的总计数越大,由于其中包括更多的 SiPM 的暗计数(其随选通时间的变化规律如图 2 所示)和荧光信号造成光谱的本底升高,拉曼信号在总计数中的比例并没有提高。

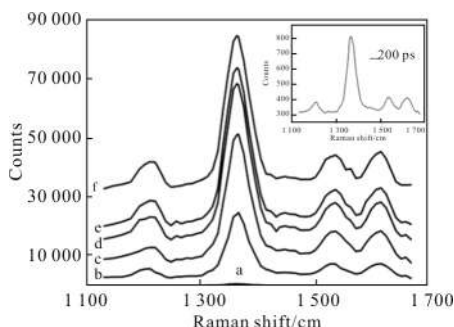


图 5 不同选通时间下 TNT 的拉曼光谱

Fig.5 TNT's Raman spectrum at different counting times

(a-200 ps, b-400 ps, c-600 ps, d-800 ps, e-1 ns, f-3 ns)

图 6 展示了 1 360 cm^{-1} 处拉曼峰的 PBR 随选通时间的变化关系,由图可见,随着选通时间增大,拉曼峰的 PBR 呈现先增大后减小的趋势,最后变化缓慢。在选通时间极小时,噪声占据优势,随着选通时间增大,记录的拉曼信号越来越多, SiPM 的暗计数变化不明显,荧光信号也较少, PBR 逐渐变大;当选通时间为 400 ps 时, PBR 达到最大;选通时间大于 400 ps 时,荧光信号所占比例增大,导致 PBR 变小;选通时间大于 3 ns 后, PBR 变化很小,原因在于该时间范围内基本没有拉曼和荧光信号, PBR 的缓慢变化主要源于系统暗计数变化的影响。

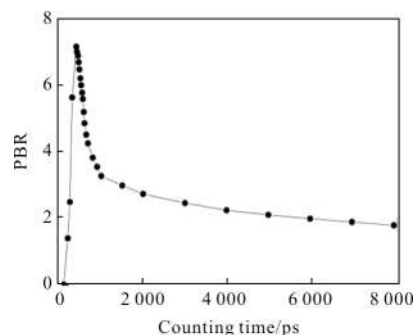


图 6 TNT 1 360 cm^{-1} 拉曼峰的 PBR 随选通时间的变化

Fig.6 PBR of TNT 1 360 cm^{-1} Raman peaks varies with counting time

选通时间为 400 ps 时, TNT 固体的拉曼光谱如图 7 中曲线 a 所示, 1 210、1 360、1 538、1 618 cm^{-1} 处的 PBR 分别为 1.4、7.2、2.2、2.2。图 7 中曲线 b 所示为依据参考文献 [12] 提出的门控技术对 TNT 的四个拉曼峰测量的结果,此时拉曼峰的 PBR 较差,仅 1 360 cm^{-1} 处的特征峰较明显,这是由于该测量方法中采用的 20 ns 门宽远大于 TNT 的荧光寿命^[14],此时系统不仅记录了所有的荧光信号,而且记录了更多的 SiPM 暗计数(每秒约 444 个),大大提高了本底信号,降低了拉曼光谱的 PBR。

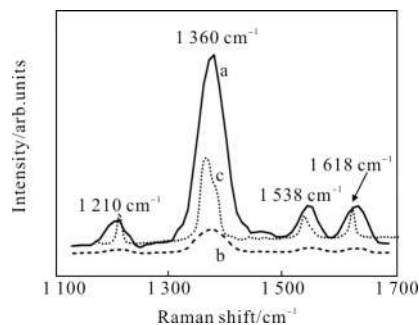


图 7 不同方法获得的 TNT 固体的拉曼光谱 (a-SiPM-时间分辨率拉曼方法;b-参考文献[12]提出的门控技术;c-商业拉曼光谱仪)

Fig.7 TNT's Raman spectrum obtained by different methods (a-SiPM-time resolved Raman method, b-gated photon counting method according to reference [12], c-conventional Raman spectrometer)

选通时间为 400 ps 时, SiPM-时间分辨拉曼方法所记录的 SiPM 暗计数为每秒 8.88 个, 仅占 SiPM 本征暗计数率的 0.004%; 另一方面, SiPM 的暗计数率与入射光波长无关, 在整个拉曼光谱测量过

程中系统每秒所记录的暗计数维持在 8.88, 该暗计数水平与传统 PMT 相当。由此可见, 该方法在很大程度上也抑制了 SiPM 的高暗计数率对弱光测量的影响。

为了进一步说明该 SiPM-时间分辨拉曼方法对荧光的抑制作用, 还对比了商业拉曼光谱仪(LabRAM Aramis)的测量结果, 如图 7 中曲线 c 所示。结果显示, SiPM-时间分辨拉曼方法测量得到的拉曼峰具有更高的 PBR, 因为选通时间为 400 ps 时, 该系统的暗计数与 CCD 相比拟, 但是 CCD 记录所有的荧光信号, 不具有扣除长寿命的荧光光子的能力。

3 结 论

文中建立了采用 SiPM 为光探测器的时间分辨拉曼光谱的测量系统, 并且以 TNT 为样品研究了其时间分辨拉曼光谱。当选通时间为 400 ps 时, 所测得 TNT 拉曼峰 PBR 最优, 并且该结果要优于商业拉曼光谱仪和参考文献[12]采用的门控方法的结果; 另一方面, 此时系统所记录的 SiPM 暗计数水平与 PMT 相当。研究表明该采用 SiPM 为光探测器的时间分辨拉曼光谱的测量方法一方面可以扣除长寿命的荧光光子对拉曼信号的影响, 适用强荧光样品的拉曼检测; 另一方面还可以消除 SiPM 高暗计数率的缺陷, 拓展 SiPM 在弱光测量领域的应用。将来随着测量系统的集成化、模块化, 该方法可以为便携、低成本的拉曼光谱仪的研制提供借鉴, 在爆炸物检测方面发挥优势。

参考文献:

- [1] Liu Cuiling, Zhao Qi, Sun Xiaorong, et al. QuEChERS-Raman spectroscopy method for detecting imidacloprid residue in cucumbers[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(11): 1123002. (in Chinese)
- [2] Zhang Ming, Zhu Shaoling, Gao Fei, et al. Breast cancer oxyhemoglobin surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(4): 0433001. (in Chinese)
- [3] Giancarlo Fini. Applications of Raman spectroscopy to pharmacy [J]. *J Raman Spectrosc*, 2004, 35: 335-337.
- [4] Wu Bin, Chen Kunfeng, Wang Hengfei, et al. Effect of ethanol molecules on change of water hydrogen bonding with laser Raman spectra [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42 (11): 2951-2956. (in Chinese)
- [5] Esam M A Ali, Howell G M Edwards, Ian J Scowen. In-situ detection of single particles of explosive on clothing with confocal Raman microscopy [J]. *Talanta*, 2009, 78: 1201-1203.
- [6] Nancy T Kawai, Kevin M Spencer. Raman spectroscopy for homeland defense applications [J]. *Raman Technology For Today's Spectroscopists*, 2004(6): 54-58.
- [7] Carter J C, Angel S M, Lawrence-Snyder M, et al. Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument[J]. *Appl Spectrosc*, 2005, 59: 769-775.
- [8] Marrocchesi P S, Bagliesi M G, Basti A, et al. Photon counting with a FDIRC Cherenkov prototype readout by SiPM arrays [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2017, 845: 447-451.
- [9] Wei Qingyang, Ma Tianyu, Xu Tianpeng, et al. Evaluation of signal energy calculation methods for a light-sharing SiPM-based PET detector [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2017, 848: 81-86.
- [10] Dolenc R, Korpar S, Križan P, et al. Ultrafast detection in particle physics and positron emission tomography using SiPMs [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2017, 876: 257-259.
- [11] Akiba M, Inagaki K, Tsujino K. Photon number resolving SiPM detector with 1 GHz count rate [J]. *Optical Express*, 2012, 20(3): 2779-2788.
- [12] Zhang G Q, Hu X B, Yang R, et al. Fast identification of trace substance by single-photon detection of characteristic Raman scatterings with gated coincidence technique and multipixel photon counters [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(14): 2601-2605.
- [13] Zhang Chunling, Li Zhe, Wu Zhenglong, et al. Study of surface enhanced Raman scattering of trace trinitrotoluene based on silver colloid nanoparticles[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 686-690. (in Chinese)
- [14] Keson M Å, Nordberg M, Ehlerding A, et al. Picosecond laser pulses improves sensitivity in standoff explosive detection [C]//Proceedings of SPIE, 2011, 8017: 80171C.