

LED 温度波动对差分吸收光谱技术测量 NO₂ 的影响研究

凌六一^{1,2}, 谢品华^{1*}, 秦敏¹, 郑尼娜¹, 叶丛雷¹, 李昂¹, 胡仁志¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 安徽理工大学电气与信息工程学院, 安徽 淮南 232001

摘要 研究了中心波长分别为 370 nm(近紫外)、452 nm(蓝光)和 660 nm(红光)三种无标准具结构的发光二极管(LED)光源温度波动对差分吸收光谱技术(DOAS)测量 NO₂ 的影响。利用温度 10 °C 时的 LED 灯谱构造 NO₂ 吸收谱, 将其他温度下测得的 LED 谱作为灯谱, 以此得到不同温度波动下的 NO₂ 差分光学密度, 再拟合 NO₂ 差分吸收截面到差分光学密度, 结果发现拟合残差的峰-峰值与 LED 温度波动幅度均近似成线性关系, 相关性分别为 0.995, 0.945 和 0.989; 斜率分别为 1.12×10^{-3} , 5.25×10^{-5} 和 $7.45 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。拟合结果表明, 蓝光 LED 温度波动对 DOAS 反演影响最小, 基本上不影响探测灵敏度, 而近紫外和红光 LED 温度波动对 DOAS 测量较为敏感, 温度波动会导致探测灵敏度的下降。将温度特性相似的有、无标准具结构的两种蓝光 LED 的反演结果进行了比较, 结果显示标准具结构会大幅度增加温度波动对 DOAS 反演的影响。

关键词 差分吸收光谱技术; 发光二极管; 温度波动; NO₂ 测量

中图分类号: O433 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-2886-05

引言

DOAS 技术^[1]具有监测范围广、响应速度快、无接触测量和多组分同时在线监测等特点, 在对流层痕量气体监测中有着广泛应用^[2-5]。LED 作为一种新型光源, 具有体积小、寿命长、安全可靠、价格低、节能环保等优点, 目前已成功作为 DOAS 系统的光源, 用于测量大气中的 NO₂。Kern 等^[6]分别采用蓝光和红光 LED 作为长光程 DOAS 系统的光源, 测量了海德堡大学附近大气中的 NO₂ 和 NO₃; LI 等^[7]采用蓝光 LED 测量了合肥郊区的 NO₂, 光程 700 m 的平均探测限为 1.1×10^{-9} (1.1 ppb); Chan 等^[8]同样采用蓝光 LED 作为长光程 DOAS 系统光源, 测量了香港市区 NO₂ 等痕量气体。LING 等^[9]以有标准具结构的蓝光 LED 作光源, 利用长光程 DOAS 系统, 分别在 LED 四种入射角度下测量了合肥科学岛上的 NO₂ 浓度。

由于 LED 光源的电功率通常在数瓦量级, 环境温度变化就会引起 LED 温度波动。有研究表明, LED 温度出现波动会导致辐射谱线发生漂移^[10], 而且光谱强度也会发生一定的变化^[11]。LED 温度变化引起的光谱波动, 会干扰 DOAS

系统的测量, 直接导致测量系统探测灵敏度的下降。虽然这些影响可通过某种手段来消除, 如测量气体吸收谱后紧接着测量灯谱, 或定期测量灯谱, 或对 LED 进行恒温控制。本工作的目的是向读者呈现常用波段 LED(近紫外、蓝色和红色 LED)温度波动给 DOAS 测量 NO₂ 具体所带来的影响情况, 为基于 LED 光源的 DOAS 系统在 LED 选择和测量手段方面提供参考。

1 LED 谱的温度特性

电子-空穴对的自由复合决定了 LED 的光学特性^[12]。当 PN 结两端注入正向电流时, 注入的非平衡载流子(电子-空穴对)在扩散过程中复合发光, 这种复合所发出的光属于自发辐射, 辐射光的峰值波长 λ 决定于材料的带隙能 E_g , 即 $\lambda \approx 1240/E_g(\text{nm})$, 而带隙能是温度的函数, 可表示为^[13]

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (1)$$

式中, $E_g(0)$ 为温度 0 K 时的带隙能; α 和 β 为半导体参数; T 为 LED 温度。由式(1)可知, 当温度升高时, 带隙能减小, LED 峰值波长变长, 这与实际观测到的结果相吻合。同时, 温度的升高会减小电子与空穴的复合概率^[12], 使发光效率

收稿日期: 2012-05-07, 修订日期: 2012-07-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(60808034, 40905010), 国家(863 计划)项目(2009AA063006)资助

作者简介: 凌六一, 1980 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: lyling@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: phxie@aiofm.ac.cn

降低, 导致光谱强度变弱。

实验中使用的三种无标准具结构的 LED 分别为: (1) 近紫外波段 LED(LZ1-00U605, LedEngin Inc.), 中心波长约 370 nm, 半高全宽约 13 nm; (2) 蓝色波段 LED(CREE XP-E 7090, CREE Inc.), 中心波长约 452 nm, 半高全宽约 22 nm; (3) 红色波段 LED(LZ1-00R205, LedEngin Inc.), 中心波长约 660 nm, 半高全宽约 18 nm。这三种波段的 LED 谱由同一台光谱仪 (Andor SR-303i-A, 焦距 303 mm, 光栅 600

1·mm⁻¹, 闪耀波长 500 nm, 光谱分辨率约 0.67 nm) 采集, 光谱仪工作在恒温条件下, 温度波动小于 0.5 °C, 对应光谱漂移小于 0.01 nm。探测器采用背照 CCD(Andor iDus 420), 并制冷至零下 30 °C 以降低暗电流。LED 工作电流均为 600 mA, 电流稳定度优于 1 mA。LED 温度由 PID 算法控制半导体制冷片平均功率来实现恒定, 其温度波动小于 0.1 °C。图 1 给出了以上三种 LED 在不同温度下的辐射谱。

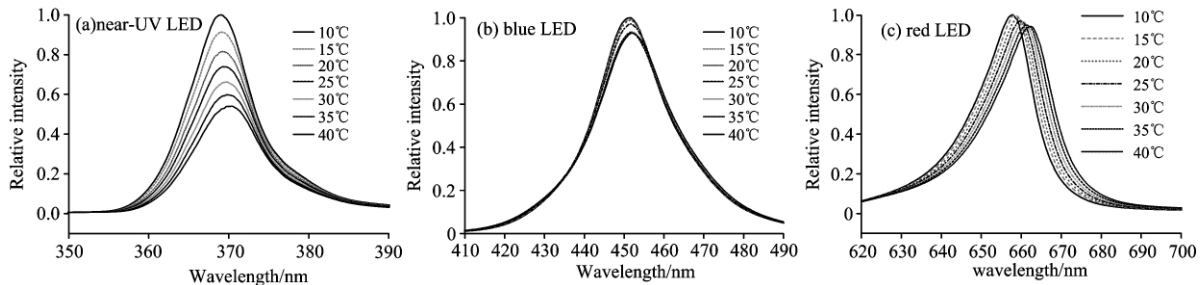


Fig 1 Spectra of near-UV, blue and red LED at different temperatures

从图 1 中可以看出, 蓝光 LED 无论是中心波长还是光谱强度随温度变化较小, 而近紫外 LED 虽然中心波长随温度变化也较小, 但光谱强度却发生了明显的变化, 温度升高发光效率明显下降。红光 LED 的光谱强度虽然与温度波动关系不大, 但其中心波长却出现了较为明显的红移。三种 LED 中心波长和光谱强度随温度变化的详细统计结果见图 2。近紫外 LED 温度从 10 °C 变化到 40 °C 时, 其中心波长漂移了 1.35 nm, 平均温漂为 0.045 nm·°C⁻¹, 而光强下降了

近 50%, 光强与温度之间近似呈线性关系, 斜率为 -1.55% °C⁻¹。而在 30 °C 的温度波动范围内, 蓝光和红光 LED 光强变化均在 8% 以内, 平均温漂分别为 -0.24% 和 -0.19% °C⁻¹, 但红光 LED 中心波长发生了较大的漂移, 平均温漂为 0.15 nm·°C⁻¹, 而蓝光 LED 波长温漂只有 0.005 nm·°C⁻¹, 类似的光谱温度特性同样出现在同波段其他厂家的 LED 上。

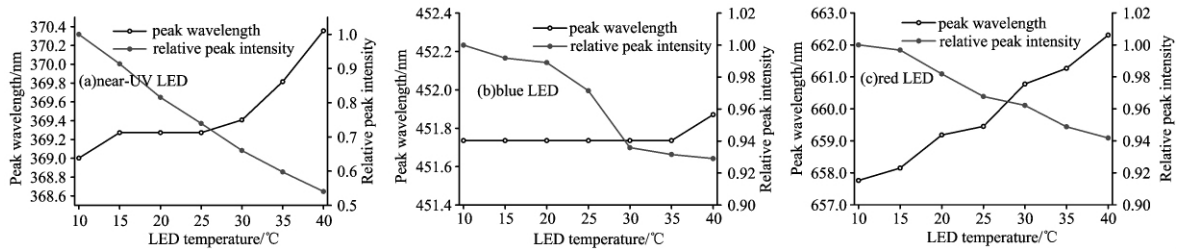


Fig 2 Influence of temperature on center wavelength and intensity of near-UV, blue and red LED

2 LED 温度波动对 DOAS 测量 NO₂ 的影响

DOAS 测量技术基于 Lambert-Beer 定律, 可用式 (2) 来描述

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \left[\sum_i \sigma'_i(\lambda)c_i + \text{polynomial}\right]L \quad (2)$$

式中, $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 分别是灯谱和吸收谱, $\sigma'_i(\lambda)$ 是被测气体差分吸收截面, c_i 是被测气体浓度, L 是吸收光程, polynomial 代表宽带吸收部分, 如瑞利散射和米散射等。为了解 LED 温度波动对 DOAS 测量 NO₂ 的影响, 首先采用 10 °C 下的 LED 谱 $I_0(\lambda)$ 来构造 NO₂ 吸收谱 $I(\lambda)$, 并且只考虑差分吸收部分(宽带吸收由 DOAS 算法高通滤去, 不影响测量结果), 即

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma'_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_2} L) \quad (3)$$

式中, NO₂ 的差分吸收截面 $\sigma'_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 由文献[14]的高分辨率吸收截面与仪器函数卷积再经高通处理后得到。乘积 $c_{\text{NO}_2} L$ (称为 NO₂ 柱浓度) 选取时使差分光学密度(即为 $\sigma'_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_2} L$) 峰-峰值约为系统剩余噪声(即拟合残差, 此处可用连续两条 10 °C 时的 LED 谱相除再经高通后近似得到)峰-峰值的两倍左右, 以确保测量时具有一定的信噪比(约 10~12, 若信噪比选取太低, 低于仪器探测极限没有实际意义; 信噪比选取太高, 太大的光学密度将会掩盖 LED 温度波动对反演结果的影响。选择这个适中的信噪比来研究 LED 温度波动对 DOAS 测量的影响)。近紫外、蓝光和红光 LED 实际选取的柱浓度分别为 7×10^{16} , 1.75×10^{16} 和 6×10^{17} molec·cm⁻²。将不同温度下的 LED 谱与所构造的 NO₂ 吸收谱相除并获取差分光学密度后再进行 DOAS 拟合, 根据拟合结果便可知

LED 温度波动所带来的影响。图 3 给出了吸收谱和灯谱在相同温度(10 °C)下即 LED 温度未出现波动时的 NO₂ 拟合结

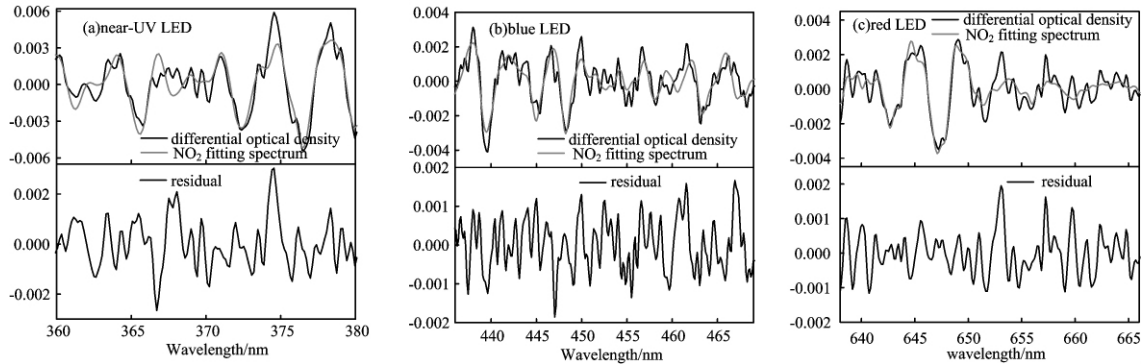


Fig 3 NO₂ fitting result when LED temperatures are stable (absorption spectrum and lamp spectrum are acquired at the same LED temperature of 10 °C)

当 LED 温度出现波动时, LED 谱也产生相应的波动, NO₂ 拟合结果会有所变化。图 4 给出的是选择 40 °C 时 LED 谱作为灯谱的拟合结果(吸收谱仍然由 10 °C 时的 LED 谱构造)。可以看出, 蓝光 LED 所对应的 NO₂ 拟合残差峰-峰值

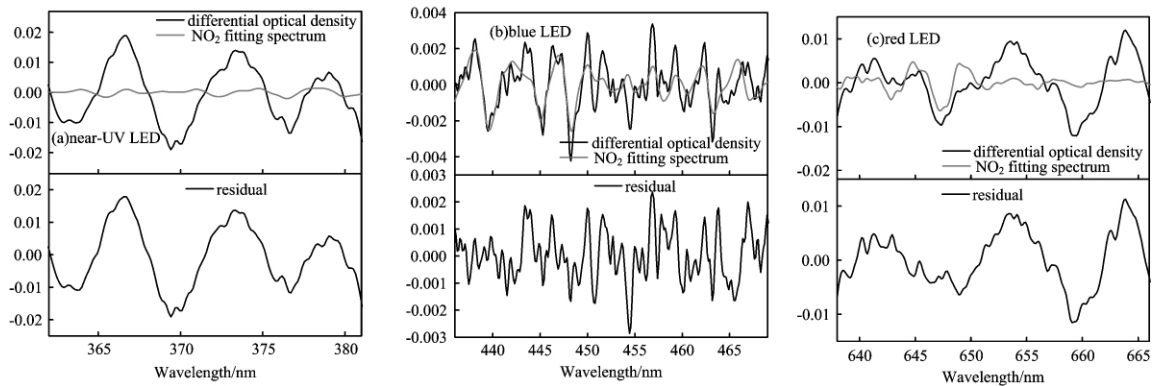


Fig 4 NO₂ fitting result when LED temperatures change (absorption spectrum and lamp spectrum are respectively acquired at LED temperatures of 10 and 40 °C)

图 5 所示的是三种 LED 温度波动与 NO₂ 拟合残差峰-峰值之间的关系图, 三者拟合残差的峰-峰值与 LED 温度波动均近似成线性关系, 相关性分别为 0.995, 0.945 和 0.989, 斜率分别为 1.12×10^{-3} , 5.25×10^{-5} 和 $7.45 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。图 6 所示的是三种 LED 温度波动与拟合的 NO₂ 柱浓度之间的关系, 图中水平直线表示 NO₂ 柱浓度实际值。从图 6(a)和 (c)中可以看出, 随着 LED 温漂程度加剧, 近紫外和红光 LED 拟合误差也随之增大, 拟合误差甚至超过 100%, 拟合结果可信度大大降低。而蓝光 LED 拟合误差基本上没有发生变化, 误差保持在 10% 以内。结合图 5 和图 6 可知, 蓝光 LED 温度波动基本上不影响 DOAS 系统的测量结果, 实际应用中可以不用进行恒温控制。而近紫外和红光 LED 温度波动对 DOAS 测量较为敏感, 温度波动会导致探测灵敏度的下降, 若要获取高灵敏度的探测, 需进行恒温控制。虽然可以像文献[6,8]那样, 每测量一次吸收谱之后紧接着测量灯谱, 无需 LED 恒温控制也可提高探测灵敏度, 但这种方法不

果。可以看出, 当 LED 温度没有波动时, 三者的拟合残差峰-峰值均在 0.005 以内。

略有增加, 残差谱的形状仍然表现出随机噪声的波形。而近紫外 LED 和红光 LED 的拟合残差峰-峰值增加了数倍, 残差结构表现出正弦形状, 并且完全掩盖了 NO₂ 的吸收, LED 温度波动干扰了 NO₂ 的拟合。

但增加了测量装置的机械复杂性, 一定程度上还牺牲了 DOAS 系统的时间分辨率。

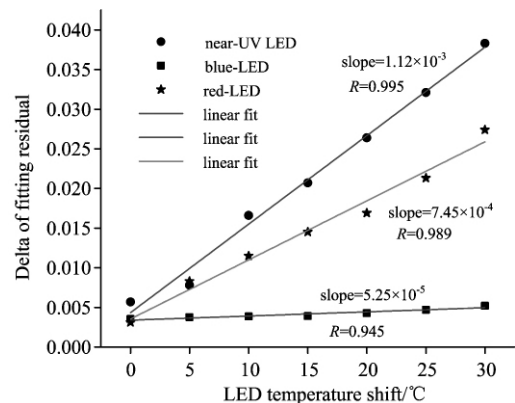


Fig 5 Relation between delta of NO₂ fitting residual and LED temperature shift

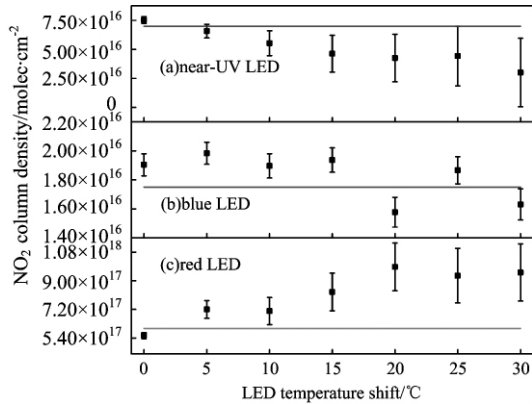


Fig 6 Relation between NO_2 fitting results and LED temperature shift

从图 1 中可以看出, LED 谱的形状相对比较平滑。而有些 LED 谱中会出现 Fabry-Perot 标准具结构, 图 7 实线部分是蓝光 LED(LXHL-LR3C, LUMILEDS Inc.) 在 10°C 时的辐射谱, 出现这种标准具结构的原因讨论见文献[6, 15]。LXHL-LR3C 在 40°C 时的辐射谱见图 7 点线部分, 通过计算发现其波长平均温漂为 $0.019\text{ nm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$, 光强平均温漂为 $-0.4\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$, 与同波段的上述无标准具蓝光 LED 温度特性较为接近。然而, 拟合结果发现, LED 标准具结构会加剧温度波动对 DOAS 测量的影响, 图 7 中的虚线是 LED 温度漂移 30°C 时的 NO_2 拟合残差, 可以看出残差形状表现出类似正弦的结构, 而且幅值是待反演 NO_2 差分光学密度的数十倍。图 8 给出了有、无标准具结构两种不同蓝光 LED 温

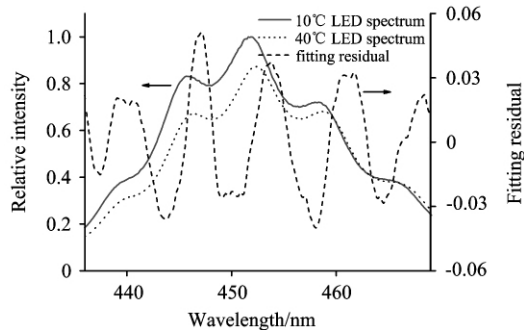


Fig 7 Spectrum of blue LED with etalon and fitting residual

度波动对 DOAS 拟合残差的影响结果。如果 LED 灯谱出现 Fabry-Perot 标准具结构, 谱中有多个波峰, 一旦温度出现波动(即使是很小的波动), 温度漂移前后的两条灯谱的多个波峰就会不一致, 这样获取的 NO_2 差分光学密度谱中就会出现类似于正弦的结构, 将会严重干扰正常的 NO_2 拟合, 也使得系统的探测灵敏度急剧下滑。因此, 使用有标准具结构的 LED 作为 DOAS 系统光源, 需考虑灯谱结构对浓度反演所带来的影响, 如文献[6, 7]在拟合时增加合成参考谱、文献[9, 15]通过倾斜 LED 入射角度等手段来扣除这种影响。

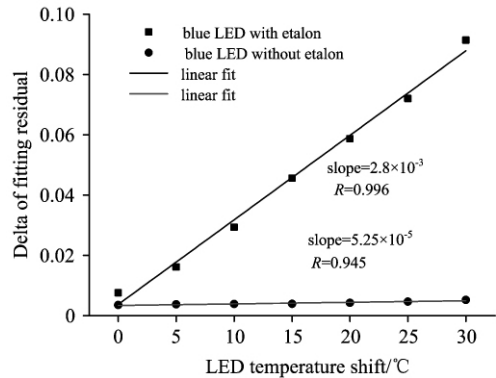


Fig 8 Relation between delta of NO_2 fitting residual and temperature shift of blue LED with and without etalon

3 结 论

LED 作为一种新型光源, 应用于 DOAS 技术中的可行性目前已得到了广泛验证, 但 LED 温度波动会引起光谱强度和波长的变化, 从而影响 DOAS 系统的测量结果。反演结果表明, 无标准具结构的蓝光 LED 温度波动对 DOAS 测量结果的影响基本上可忽略, 实际应用时无需考虑 LED 温度稳定性问题。近紫外和红光 LED 温度波动对测量结果影响较为敏感, 拟合残差峰-峰值随温度偏差近似成线性增长趋势, 温度波动会直接导致探测灵敏度的下降, 使用这两种波段的 LED 作为光源时, 需要考虑 LED 温度波动问题。此外, LED 谱中的标准具结构会加剧温度波动对 DOAS 测量的影响程度, 实际测量时应尽量避免使用有标准具结构的 LED 作为 DOAS 系统的光源。

References

- [1] Platt U, Perner D, Pätz H W. J. Geophysical Research, 1979, 84(10): 6329.
- [2] WANG Yang, XIE Pin-hua, LI Ang, et al(王 杨, 谢品华, 李 昂, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2012, 32(4): 893.
- [3] SHI Peng, XIE Pin-hua, LI Ang, et al(石 鹏, 谢品华, 李 昂, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2010, 30(12): 3643.
- [4] WANG Shan-shan, ZHOU Bin, YE Qing, et al(王珊珊, 周 斌, 叶 庆, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2009, 29(10): 2645.
- [5] SHEN Yi, ZHOU Bin, WANG Shan-shan, et al(沈 轶, 周 斌, 王珊珊, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 28(10): 1934.
- [6] Kern C, Trick S, Rippel B, et al. Appl. Opt., 2006, 45(9): 2077.
- [7] LI Su-wen, XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, et al(李素文, 谢品华, 刘文清, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2008, 57(3): 1963.
- [8] Chan K L, Pohler D, Kuhlmann G, et al. Atmos. Meas. Tech. Discuss., 2011, (4): 6615.
- [9] LING Liu-yi, XIE Pin-hua, QIN Min, et al(凌六一, 谢品华, 秦 敏, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2011, 31(12): 1230003-1.

- [10] Angel G B, Antonio A F, Daniel V M, et al. *Applied Optics*, 2001, 40(4): 533.
- [11] FEI Xiang, QIAN Ke-yuan, LUO Yi(费翔, 钱可元, 罗毅). *J. of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光)*, 2008, 19(3): 289.
- [12] Schubert E F. Cambridge U. Press, 2003.
- [13] Smith A W, Brennan K F. *Solid-State Electron*, 1996, 39: 1659.
- [14] Voigt S, Orphal J, Burrows J P. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 149: 1.
- [15] Sihler H, Kern C, Pohler D, et al. *Opt. Lett.*, 2009, 34(23): 3716.

Research on the Influence of LED Temperature Shifts on Differential Optical Absorption Spectroscopy for Measuring NO₂

LING Liu-yi^{1,2}, XIE Pin-hua^{1*}, QIN Min¹, ZHENG Ni-na¹, YE Cong-lei¹, LI Ang¹, HU Ren-zhi¹

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Institute of Electric and Information Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

Abstract Influences of LEDs (without etalon structure and center wavelengths are respectively 370 nm (near-UV), 452 nm (blue) and 660 nm (red)) temperature shifts on differential optical absorption spectroscopy (DOAS) for measuring NO₂ were studied. NO₂ absorption spectra were formed using LED emitting spectra at 10 °C. The measured LED spectra at other temperatures were used as reference spectra of DOAS. Thus, NO₂ differential optical densities under different LED temperature shifts were acquired and then NO₂ differential cross-sections were fitted to the acquired differential optical densities. From fitting results, the linear relations of 0.995, 0.945 and 0.989 correlation between delta of fitting residual and near-UV, blue and red LEDs temperature shifts were found and their slopes are respectively 1.12×10^{-3} , 5.25×10^{-5} and $7.45 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. The fitting results show that the influence of temperature shifts of blue LED on DOAS retrieval is negligible and the temperature shifts of near-UV and red LED are impressible to DOAS measurement resulting in degradation of detection sensitivity. The retrieval results of blue LED with and without etalon with similar temperature properties were compared and showed that etalon of LED will greatly increase the influence of temperature shifts of LED on DOAS retrieval.

Keywords Atmospheric optics; Differential optical absorption spectroscopy; Light emitting diode; Temperature shift; NO₂ measurement

(Received May 7, 2012; accepted Jul. 20, 2012)

* Corresponding author