

Hubert L. OCZKOWSKI, Krzysztof PRZEGIĘTKA

## SPEKTROMETRY HADAMARDA DO POMIARU SŁABEJ LUMINESCENCJI

**Streszczenie.** Do podstawowych zalet spektrometru przeznaczonego do pomiaru słabej luminescencji należy wydajność w wykorzystaniu strumienia światła. Tego warunku nie spełnia monochromator w powszechnie stosowanym układzie pomiarowym, w którym wyjściowa szczelina wydziela z widma małą część światła do detekcji. Ponieważ reszta światła nie jest wykorzystana, ten układ pomiarowy jest wyjątkowo nieefektywny. Technika multipleksowej rejestracji światła przez kodujący system wielu szczelin, umieszczonych w płaszczyźnie widma wielokrotnie poprawia jasność układu. Cykliczna maska kodująca Hadamarda jest tu rozwiązaniem optymalnym. Zastosowano ją w naszych dwóch układach spektrometrycznych.

## A HADAMARD SPECTROMETRY FOR LOW LEVEL LUMINESCENCE EMISSION

**Summary.** The basic problem encountered in measuring a weak luminescence spectrum is the optimum light gathering power. It is unfortunate that most systems use monochromator and scanning technique of recording spectra. The exit slit of a conventional scanning monochromator selects a small portion of a dispersed radiation for a detection. Since all the rest of light is extinguished, this method is extremely wasteful. This disadvantage may be overcome by using a multiplex technique in which an array of slits substitutes the one of monochromator. The optimum array corresponds to the Hadamard cyclic mask.

### 1. Wstęp

Pomiar rozkładu widmowej luminescencji ma podstawowe znaczenie w modelowaniu zjawiska promienistej rekombinacji i kinetyki emisji. W szczególności widmo radioluminescencji (RL) dostarcza istotnych informacji o procesach odpowiedzialnych za zjawisko

termoluminescencji (TL) i optycznie stymulowanej luminescencji (OSL). W zagadnieniach aplikacyjnych, takich jak dozymetria i datowanie TL, pomiary rozkładów widmowych mają również bezpośrednie znaczenie praktyczne. Umożliwiają bowiem racjonalny wybór detektora i filtrów optycznych.

Niefortunnie, w powszechnej praktyce datowania i badań kinetyki TL i OSL, na ogół pomija się zagadnienie ewolucji widma emisji podczas stymulacji. Gdy rozkład widma emisji TL ulega istotnym zmianom, uwzględnienie tego efektu ma wpływ na wynik datowania. Według badań Rendell i współautorów (Render H.M., et al., 1993; Townsend P.D., 1994), dochodząca do 40 %, różnica w datowaniu tych samych próbek skalenia przez różne laboratoria wynika z bardzo silnej zależności widma TL skalenia od temperatury. Zróżnicowana czułość widmowa układów detekcji wyjaśnia, zdaniem tych autorów, odnotowane rozbieżności w datowaniu.

Z uwagi na to, że zjawisko TL ma naturę przejściową – trwa przez ograniczony czas, zbadanie ewolucji widma tej słabej i krótkotrwałej emisji stanowi poważne wyzwanie pomiarowe. Przegląd metod pomiaru widm TL i osiągnięć w tej dziedzinie prezentuje w swych artykułach P.D. Townsend z University of Sussex (Rendell H.M., Townsend P.D., et al., 1993; Townsend P.D., 1994; Luff B.J., Townsend P.D. 1992), którego zespół od lat zmagają się z tym zagadnieniem pomiarowym. W naszym laboratorium rozwijamy technikę spektroskopii multipleksowej Hadamarda, której zaletą jest niski koszt spektrometru oraz stosowanie konwencjonalnego fotonowielacza do detekcji światła.

## 2. Układ kodujący Hadamarda w spektrometrii

W spektrometrze Hadamarda pojedyncza szczelina monochromatora zostaje zastąpiona układem wielu szczelin leżących w płaszczyźnie widma. Cykliczna maska kodująca jest opisana przez zespół liczb binarnych  $\{0,1\}$  wyznaczonych przez specjalny algorytm obliczeniowy. Wartość kodu odpowiada otwartej (1) lub zamkniętej (0) szczelinie. Kolejne szczeliny są ułożone jedna obok drugiej i tworzą układ równoodległych prostokątnych pól (szczelin), otwartych lub zamkniętych dla światła, wypełniających większy obszar prostokąta zwany oknem. Maska kodująca przesłania okno tworząc geometryczny wzór otworów, podobny do kodu paskowego stosowanego do znakowania towarów.

Szerokość pojedynczej szczeliny –  $d$  wyznacza podstawowy moduł maski cyklicznej. Długość okna –  $W$  jest wielokrotnością tego modułu -  $d$ . U nas  $N = 63$  lub  $255$ .

$$W = Nd \quad (1)$$

Korzystając z odpowiednich algorytmów (Nelson E.D., Fredman M.L., 1970; Harwitt M., Sloane N.J.A., 1979) obliczono dwa następujące cykliczne kody Hadamarda:

dla  $N=63$ :

$$\begin{array}{cccccc} 1111110000 & 0100001100 & 0101001111 & 0100011100 & 1001011011 & \\ 1011001101 & 010 & & & & \end{array} \quad (2)$$

oraz  $N=255$ :

$$\begin{array}{cccccc} 1111111100 & 1000010100 & 1111101010 & 1011100000 & 1100010101 & \\ 1001100101 & 1111101111 & 0011011101 & 1100101010 & 0101000100 & \\ 1011010001 & 1001110011 & 1100011011 & 0000100010 & 1110101111 & \\ 0110111110 & 0001101001 & 1010110110 & 1010000010 & 0111011001 & \\ 0010011000 & 0001110100 & 1000111000 & 1000000010 & 1100011110 & \\ & 10000 & & & & \end{array} \quad (3)$$

Pełny zbiór liczb opisujących kod paskowy całej maski zawiera  $(2N-1)$  wartości, w którym pierwsze  $N$  liczb określa wyżej podany kod, dalsze  $N-1$  wartości jest powtórzeniem kodu od początku. Odpowiada temu długość maski -  $K$  równa:

$$K = (2N - 1)d \quad (4)$$

Cykliczny kod Hadamarda zapewnia, że począwszy od pierwszego wzoru maski, odpowiadającego pierwszej grupie  $N$  pól widocznych w oknie, każde przesunięcie maski o szerokość jednego pola, dla  $i = 1, 2, \dots, N$  kolejnych przesunięć, da inny wzór geometryczny kodu paskowego widocznego w oknie maski. Kod w polu okna opisuje ciąg  $j = 1, 2, \dots, N$  liczb, w którym  $j$  numeruje kolejne pola okna, a wartość  $a_{ij}$  odpowiada wartości 0 lub 1 cyklicznego kodu maski. Z własności kodu Hadamarda wynika, że jeśli:

$$y_i = \sum_j^N a_{ij} x_j \quad (5)$$

oraz

$$x_j = \sum_i^N b_{ij} y_i, \quad (6)$$

to: dla  $a_{ij} = 0$

$$b_{ij} = \frac{-2}{(N+1)} \quad (7)$$

dla  $a_{ij} = 1$

$$b_{ij} = \frac{2}{(N+1)} \quad (8)$$

Ta prosta relacja pomiędzy współczynnikami  $a_{ij}$  i  $b_{ij}$  jest najważniejszą własnością kodu Hadamarda.

W spektrometrii Hadamarda wartości  $y_i$  odpowiadają pomiarowi natężenia światła przechodzącego przez szczeliny maski kodującej w kolejnych jej położeniach, dla  $i = 1, 2, \dots, N$ . Wartości  $x_j$  odpowiadają natomiast sygnałom związanym z numerem pola dzielącego okno,  $j = 1, 2, \dots, N$ . Są to więc gęstości widma mierzone w zwykłej jednoszczelinowej spektroskopii. W technice multipleksowej maską Hadamarda wykonuje się  $N$  pomiarów, tak samo jak w przypadku pomiaru widma z użyciem jednej szczeliny monochromatora. Jednak w masce Hadamarda ponad połowa szczelin widocznych w polu okna jest otwarta, dokładniej  $(N + 1)/2$ . W porównaniu do monochromatora powoduje to proporcjonalny wzrost jasności spektrometru Hadamarda.

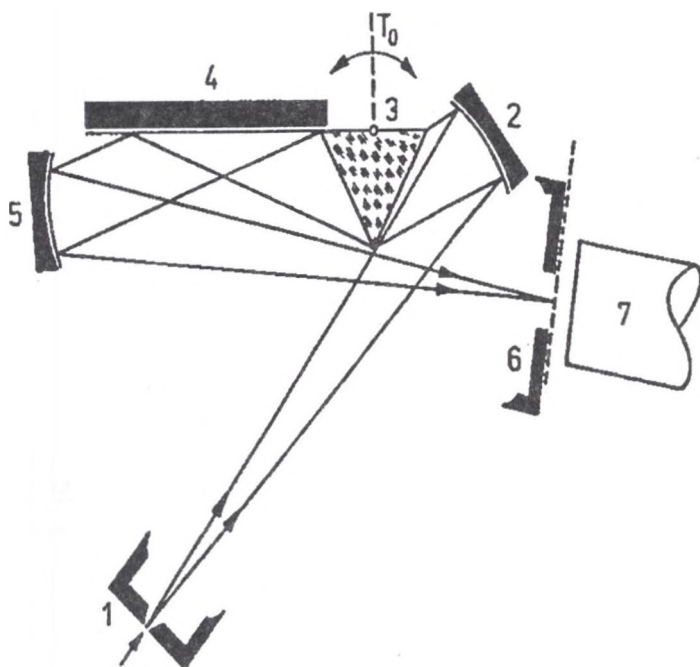
### 3. Spektrometr do badań foto- i radioluminescencji

Do pomiarów rozkładów widmowych luminescencji w zakresie pośrednich zdolności rozdzielczych w układzie spektrometru Hadamarda zastosowano monochromator SPM1 (Zeiss Jena). Prostą szczelinę wyjściową tego monochromatora zastępuje jedna z trzech masek kodujących. W układzie przedstawionym na rys.1 monochromator umożliwia elastyczny wybór zakresu widma przez obrót pryzmatu, wymianę pryzmatu lub maski.

System kontrolno-rejestrujący tworzy komputer PC z kartą PCL-718 oraz silnik skokowy sterujący ruchem maski kodującej. Chłodzony fotopowielacz EMI 9203B jest obciążony oporem 50 om. W najprostszym układzie pomiarowym impulsowy sygnał z przedwzmacniacza jest formowany przez jednokanałowy analizator (SCA). Impulsy z wyjścia SCA są zliczane przez kartę PCL-718 dla kolejnych położeni maski Hadamarda i rejestrowane na dysku w postaci pliku. Pełna sekwencja  $N$  pomiarów umożliwia zdekodowanie multipleksowych sygnałów na podstawie wzorów (5-8) i kodów maski (2, 3).

Trzy maski Hadamarda ( $m = B, C, D$ ) są wymienne. Różnią się one ilością pól ( $N$ ), szerokością pola ( $d$ ) i okna ( $W$ ). Oś symetrii układu masek pokrywa się z osią usuniętej szczeliny prostej monochromatora SPM1. Krawędzie okien dwóch krótszych masek są przesunięte względem okna najdłuższej maski o odległość  $x_0$ . Szczelina wejściowa spektrometru Hadamarda jest szczeliną lukową monochromatora. Konstrukcja urządzenia umożliwia prostą wymianę masek i okien. Parametry masek są następujące:

m	N	d[mm]	W [mm]	$x_0$ [mm]
B	255	0.1	25.5	0
C	63	0.3	18.9	3.3
D	63	0.1	6.3	9.6



Rys. 1. Schemat monochromatora SPM1 zmodyfikowanego do układu spektrometru Hadamarda; 1 – szczelina lukowa, 2 i 5 lustra wklęsłe ( $\Phi = 53 \text{ mm}$  i  $f = 352 \text{ mm}$ ), 3 – pryzmat, 4 – lustro płaskie, 6 – okno i maska kodująca, 7 – fotopowielacz

Fig. 1. A schematic diagram showing the optical assembly of SPM1 modified into the Hadamard spectrometer; 1 – curved input slit, 2 and 5 – concave mirrors ( $\Phi = 53 \text{ mm}$  and  $f = 352 \text{ mm}$ ), 3 – prism, 4 – plane mirror, 6 – window and encoding mask, 7 – photomultiplier

Monochromator z pryzmatem cechuje nieliniowa dyspersja. W celu określenia algorytmu umożliwiającego powiązanie pola  $p$ , z długością fali światła  $\lambda$ , należy zauważyć, że położenie  $x$  pola maski  $m$  w płaszczyźnie widma opisuje zależność:

$$x = x_{om} + pd_m, \quad (9)$$

gdzie  $p = 1, 2, \dots, N$ .

Obrót pryzmatu przesuwaa widmo światła w płaszczyźnie maski. Tabela dyspersji pryzmatu określa zależność długości fali  $\lambda$  [nm] od wartości  $T_0$ , którą odczytuje się ze skali pokrętła monochromatora. Wartość  $\lambda_0(T_0)$  odpowiada długości fali w środku maski, czyli polu  $p = (N + 1)/2$ .

Wielkość  $T$  opisuje dyspersję widma. Wartości  $T$ , które odpowiadają polom różnych

masek, można opisać liniową zależnością:

$$T = A(x_{om} + pd_m) + B, \quad (10)$$

Dla pola środkowego  $T = T_o$  według (10)

$$T_o = A(x_{om} + \frac{N+1}{2}d_m) + B \quad (11)$$

Wyrażenia (10) i (11) można więc zapisać jako:

$$T - T_o - a_m p + b_m \quad (12)$$

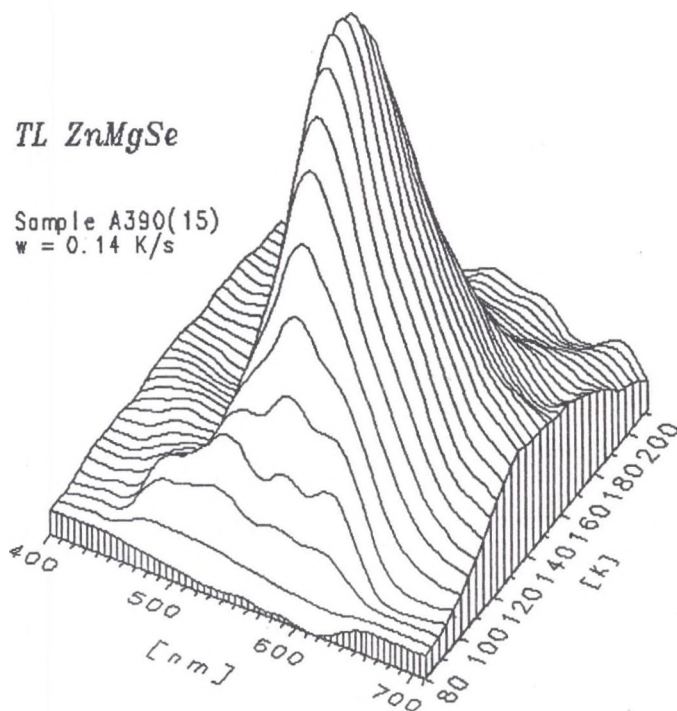
Wartości  $a_m$  i  $b_m$  właściwe dla zastosowanego przyzmatu (np. Si68) oraz maski –  $m$  wyznaczono z pomiaru widma lampy HgZnCd przeprowadzonego dla najdłuższej maski (B). Po zdekodowaniu wyników pomiaru linie o znanych długościach fal wiąże się z wartościami –  $T$  oraz polami maski –  $p$ . Wartości  $T(\lambda)$  uzyskuje się z interpolacji wielkości tabelarycznych ( $T$ ,  $\lambda$ ), właściwych danemu przyzmatowi. Obliczone według wzoru wartości  $T(p)$  po ponownej interpolacji ( $\lambda$ ,  $p$ ) pozwalają wyznaczyć poszukiwaną zależność  $\lambda(p)$ . Opracowano odpowiednie oprogramowanie sterowania, dekodowania i kalibracji, które tabelaryzuje i wykreśla widma.

## 4. Spektrometr do badań TL

W spektrometrze do badań termoluminescencji (TL) jako element „dyspersyjny” zastosowano specjalny filtr interferencyjny, którego widmowa przepuszczalność zmienia się z odległością od krawędzi filtru, od 400 do 765 nm. W odróżnieniu od monochromatora dyspersja tego układu jest liniowa względem długości fali ( $5nm/mm$ ). Optyczny układ kondensora zbiera światło emitowane z próbki, kolimuje wiązkę na filtrze i ponownie skupia na fotokatodzie. Kodująca maska o 63 polach porusza się ruchem skokowym (co 1 mm) za filtrem, co umożliwi pomiar widma w zakresie 400–715 nm lub 450–765 nm. Kod tej maski jest identyczny z maską B i C spektrometru omówionego poprzednio. W tym spektrometrze nie ma szczelin. Przerywacz umieszczony przed fotokatodą umożliwia detekcję fazową.

Przeprowadzono kalibrację bezwzględnej czułości widmowej całego układu. Analogowy układ pomiarowy jest czuły i pozwala zmierzyć w ciągu 30 sekund widmo światła ze źródła emitującego  $10^8$  fotonów/sr/s, co odpowiada np. emisji czerwonej diody EL zasilanej prądem 5 mA. Inne szczegóły aparatury pomiarowej oraz oprogramowania zostały opisane w cytowanych publikacjach (Oczkowski H.L., 1992, 1992).

Należy podkreślić, że pomiar widma emisji TL metodą Hadamarda wymaga, przed zdekodowaniem sygnałów, skorygowania ich wartości o czynniki odpowiadające zmianie natężenia TL podczas kompletowania 63 pomiarów stanowiących zespół wartości do dekodowania. Można to zrealizować dwoma sposobami – mierząc dodatkowo natężenie całkowite emisji TL w czasie pomiaru widma lub odtwarzając tę zależność przez sumowanie wartości 63 kolejnych pomiarów natężenia światła za maską.



Rys. 2. Widmo emisji TL w funkcji temperatury kryształu mieszanego ZnMgSe (Firszt F., Męczyńska H., Oczkowski H.L., w druku)

Fig. 2. Temperature resolved spectra of TL for mixed crystal ZnMgSe (Firszt F., Męczyńska H., Oczkowski H.L., in print)

Na rysunku 2 przedstawiono wynik pomiaru widma TL kryształu ZnMgSe (Firszt F., Męczyńska H., Oczkowski H.L., w druku). Wyraźna struktura widma w obszarze początkowego jarzenia TL jest istotną wskazówką do założeń modelu opisującego procesy luminescencji w tym mieszanym kryształach. Wydaje się, że zaobserwowana struktura widma jest wynikiem niejednorodności translacyjnej sieci krystalicznej kryształów mieszanych.

Praca została wykonana w ramach realizacji projektu badawczego KBN-2 P302 186 04.

## Literatura

- Rendell H.M., Townsend P.D., Luff B.J., Wintle A.J. and Balescu S., 1993, Phys. Stat.Sol. (a) 138, s.331.
- Townsend P.D., 1994, Radiation Measurements 23, s.341.
- Luff B.J. and Townsend P.D., 1992, Measurements Science Technology 3, s.65.
- Nelson E.D., Fredman M.L., 1970, Journal Opt. Soc. Am., 60, s.1664.
- Harwitt M., Sloane N.J.A., 1979, Hadamard Transform Optics, Acad. Press, New York.
- Oczkowski H.L., 1992, Phys. Stat. Sol. (a) 130, K175.
- Oczkowski H.L., 1992, Acta Physica Polonica A82, s.367.
- Firszt F., Męczyńska II., Oczkowski H.L., publikacja przygotowywana do druku.

## Abstract

The basic problem encountered in measuring a weak luminescence spectrum is the optimum light gathering power. It is unfortunate that most systems use monochromator and scanning technique of recording spectra. The exit slit of a conventional scanning monochromator selects a small portion of a dispersed radiation for a detection. Since all the rest of light is extinguished, this method is extremely wasteful. This disadvantage may be overcome by using a multiplex technique in which an array of slits substitutes the one slit of monochromator. The optimum array corresponds to the Hadamard cyclic mask. For this reason, an optical assembly of our monochromators are modified to Hadamard configuration.

The first one, SPM1 supplied by Zeiss Jena, is specially adjusted for radioluminescence and photoluminescence investigations with a moderate spectral resolution. The encoding arrangement with three Hadamard cyclic masks ( $n = 63$ , shifted by 0.3 mm, 63 by 0.1 mm and 255 by 0.1 mm) in the focal plane, replaces the module of rectangular slit. Hadamard encoded SPM1 is flexible since the wavelength adjustment screw, exchangeable prisms and three masks allow to choose the desired range of spectrum. A computer control of measurements, simple algorithm of data and wavelength decoding, display the results nearly on-line. Multiplexing and photon counting detection technique allow to perform time-resolved spectra and multiphoton analysis.



Taking into account the conflict between spectral resolution and brightness the rather low resolution of 5 nm is assumed in our next spectrometer, in exchange for high efficiency of light gathering and system compactness. The main designing assumption of system is an application for measuring spectrally resolved thermoluminescence (TL).

In this system a special variable interference filter is applied as a dispersion element. The transmitted wavelength changes continously along the length of the filter, from 400 to 765 nm. A simple condenser arrangement collects light from the source placed in input focus, collimates in filter position and again focuses rays on the detector photocatode. The multislit cyclic Hadamard mask ( $n=63$ ) moves step by step behind the filter to multiplex signal. There are no input and output slits in this spectrometer. Near the output focus, chopper is positioned to modulate beam of light for phase sensitive detection system. The low detection limit sufficient to recording TL spectrum in 30 second is about 108 photons/sr/s. This order of sensitivity corresponds to the intensity of light emitted from commercial red EL diode powered by 5 mA.

Some details concerning the data recording, handling and decoding are specific for the transient spectral masurements, like TL.