

基于中红外量子级联激光器和石英增强光声光谱的CO超高灵敏度检测研究

马欲飞 何应 于欣 于光 张静波 孙锐

Research on high sensitivity detection of carbon monoxide based on quantum cascade laser and quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

Ma Yu-Fei He Ying Yu Xin Yu Guang Zhang Jing-Bo Sun Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 060701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.060701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.060701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

顶栅石墨烯离子敏场效应管的表征及其初步应用

Improvement and application of top-gated graphene ion-sensitive field effect transistors

物理学报.2016, 65(8): 080701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.080701>

基于电学调制相消法和高功率蓝光LD的离轴石英增强光声光谱NO₂传感器设计和优化

Design and optimization of off-beam NO₂ QEPAS sensor by use of E-MOCAM with a high power blue laser diode

物理学报.2015, 64(13): 130701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.130701>

分时偏振成像系统中光束偏离的补偿方法研究

Study on compensation method of beam deviation in division of time imaging polarimetry

物理学报.2015, 64(6): 060701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.060701>

基于椭球封闭空气腔的光纤复合法布里-珀罗结构折射率传感特性研究

Refractive index sensing characteristic of a hybrid-Fabry-Pérot interferometer based on an in-fiber ellipsoidal cavity

物理学报.2014, 63(24): 240701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.240701>

基于Voronoi图盲区的无线传感器网络覆盖控制部署策略

A deployment strategy for coverage control in wireless sensor networks based on the blind-zone of Voronoi diagram

物理学报.2014, 63(22): 220701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220701>

基于中红外量子级联激光器和石英增强光声光谱的CO超高灵敏度检测研究*

马欲飞^{1)2)†} 何应¹⁾ 于欣¹⁾ 于光¹⁾ 张静波¹⁾ 孙锐²⁾

1)(哈尔滨工业大学, 可调谐激光技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001)

2)(哈尔滨工业大学动力工程及工程热物理博士后流动站, 哈尔滨 150001)

(2015年10月20日收到; 2015年12月25日收到修改稿)

采用石英增强光声光谱(QEPAS)技术对CO痕量气体展开检测研究. 为了实现超高灵敏度探测, 采用输出波长为4.6 μm 的新颖中红外高功率分布反馈量子级联激光器为光源, 实现了对CO气体基频吸收带的激发与测量. 在优化了调制深度、气体压强和提高了CO分子的振动-转动弛豫速率后, 获得了1.95 ppbv的优异探测极限. 在分析检测结果的过程中, 讨论了能级寿命对信号强度的影响, 并对QEPAS信号强度的表达式进行了修正.

关键词: 石英增强光声光谱, 量子级联激光器, 能级寿命

PACS: 07.07.Df, 42.55.Px, 42.62.Fi, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.65.060701

1 引言

CO是一种常见的危险气体之一, 具有有毒、可燃等特点. CO主要来源于燃烧场中的不完全燃烧, 是表征燃烧发生的特征气体, 因此可通过CO浓度的变化进行火灾预警^[1]. 同时还可分别对实际燃烧和理想燃烧过程中产生CO的浓度进行测量、计算, 得到燃烧效率^[2]. 此外, CO还会和燃烧过程中的重要活性基团羟基(OH)发生氧化反应: $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, 这就意味着CO参与了火焰的热释放过程, 因此, CO浓度的测量还将有助于燃烧动力学的研究^[3]. 大气对流层中主要氧化剂OH含量的多少会影响温室气体 CH_4 的浓度水平, 而大气中的OH会和CO发生反应而消耗掉, 即CO间接地与大气温室效应相关^[4,5]. 可见, 开展CO痕量

气体检测的研究对于火灾预警、燃烧场研究、大气化学等领域具有重要的意义.

激光吸收光谱式气体检测具有高灵敏度、高分辨率等优点, 近年来发展迅速, 其中应用较为广泛的主要有可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)、光声光谱(PAS)以及石英增强光声光谱(QEPAS). QEPAS出现于2002年^[6], 是一种新颖的探测技术, 相比采用光电探测器进行光信号探测的TDLAS及采用麦克风进行声波探测的PAS, QEPAS使用价格低廉的石英音叉作为声波探测元件, 石英音叉具有体积小、品质因数高等优点, 此外, 石英音叉对环境噪声具有非常好的免疫性, 这些决定了QEPAS技术具有灵敏度高、体积小、价格低等特点^[7-11]. 近年来, 出现了多种不同形式的QEPAS技术, 比如多石英音叉增强光声光谱技术(M-QEPAS)^[12]、离轴石英音叉增强光声光谱技术^[13]、内腔石英音叉

* 国家自然科学基金(批准号: 61505041)、黑龙江省自然科学基金(批准号: F2015011)、中国博士后科学基金特别资助(批准号: 2015T80350)、中国博士后科学基金(批准号: 2014M560262)、黑龙江省博士后科学基金(批准号: LBH-Z14074)、黑龙江省博士后科学基金特别资助(批准号: LBH-TZ0602)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: HIT.NSRIF.2015044)和国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2012YQ040164)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mayufei@hit.edu.cn

增强光声光谱技术等^[14].

气体分子的光谱吸收带一般可分为近红外区、中红外区以及远红外区. 近红外区($< 2 \mu\text{m}$)对应于分子的和频和倍频等泛音区吸收. 中红外区($2\text{--}25 \mu\text{m}$)对应于分子振动能级和振转能级跃迁, 绝大多数分子的基频吸收都位于中红外区. 远红外区($> 25 \mu\text{m}$)对应于分子的纯转动能级跃迁. 由于基频吸收带的光谱吸收强度要远远大于其他吸收区域, 例如, 与泛音区的光谱跃迁吸收截面相比, 基频区的吸收截面要大 $10^2\text{--}10^3$ 倍, 因此, 在气体检测领域, 中红外激光光源无疑是最具吸引力的. 目前中红外激光器的研究热点集中在量子级联激光器上, 它是1994年由美国贝尔实验室研制成功的^[15], 它的工作原理不同于传统的半导体激光器, 工作波长与材料的带隙无关, 仅由耦合量子阱子带间距决定, 改变有源区的量子阱宽度即可改变输出波长. 量子级联激光器开创了利用宽带隙材料研制中、远红外激光器的先河, 是目前仅有的可在室温条件下工作的中红外半导体激光器.

本文对采用QEPAS技术的CO气体痕量探测展开研究, 为了实现优异的探测极限, 激发光源将采用新颖的中红外分布反馈量子级联激光器, 经过对影响QEPAS系统性能的多个参量进行研究, 最终获得了1.95 ppbv的优异探测极限, 同时还对影

响QEPAS探测极限的因素进行了讨论.

2 实验装置

QEPAS系统的结构如图1所示. 为了增大信噪比和便于信号探测及处理, 实验中采用波长调制和2次谐波信号($2f$)探测的方法^[16]. 结构图中虚线框I内为电路控制部分, 包括激光器波长的调谐、调制及信号解调, 其中锯齿波电流用于将激光器波长扫描通过气体吸收线, 高频正弦波电流信号用于波长调制, 锁相放大器用于谐波信号的探测. 由于石英音叉的共振频率 f_0 为32.768 kHz (真空情况下), 因此我们采用 $f = f_0/2 \approx 16.3$ kHz的正弦波进行波长调制. 虚线框II内为气流控制部分, 包括气体加湿器、气体流量计、压强控制器、针阀及真空泵. 其余部分包括输出波长为 $4.6 \mu\text{m}$ 的分布反馈量子级联激光器(DFB-QCL, 美国西北大学量子器件中心研发)、激光束空间整形及聚焦系统、声波探测单元等. 由于在石英音叉的两边添加两个空心钢管可组成微共振腔, 声波信号强度最大可增大30倍^[17], 因此两个长度3.9 mm、内径0.84 mm的微共振管被添加进声波探测单元中. 实验中我们采用5 ppm的CO:N₂混合气作为测试气体.

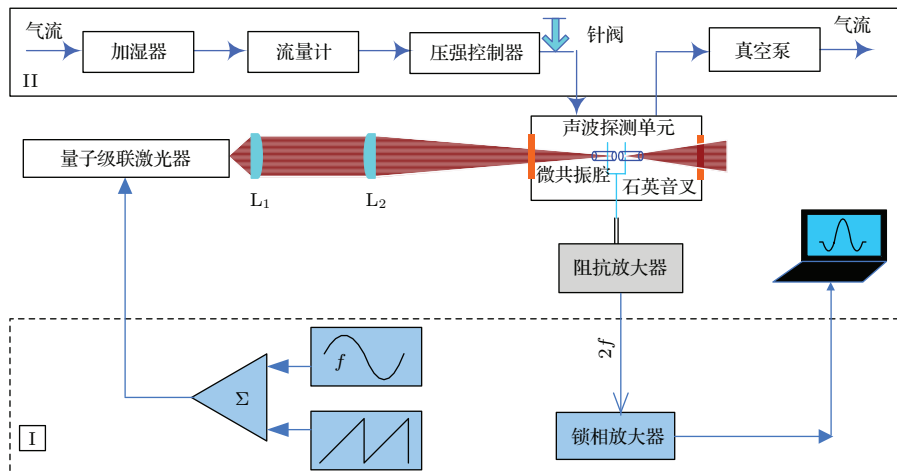


图1 QEPAS传感器结构图

Fig. 1. Schematic of QEPAS system.

实验中所用的高功率DFB-QCL输出特性如图2所示. 当激光器TEC温控器(型号MPT10000, Wavelength Electronics公司)设置为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 、电流源(型号LDX 3220, ILX Lightwave公司)注入电流

为1200 mA时, 采用功率计(型号3A-SH, Ophir公司)测量光学输出功率最高可接近1000 mW. 当QCL进行电流调谐和温度调谐时, 输出波长可覆盖CO基频吸收带R分支中位于 2165.6 cm^{-1} 和

2169.2 cm⁻¹的R(5)和R(6)两条吸收线. 在1个标准大气压、温度296 K、光学吸收长度1 cm时, 根据HITRAN数据库, 模拟计算了大气环境条件下200 ppb CO, 300 ppb N₂O和2%水汽位于CO基频吸收带4.6 μm附近的气体吸收谱线分布, 如图3所示, 可见R(5)和R(6)两条吸收线均与背景干扰气体无明显重叠, 因此, 它们均可用于CO的精确探测. 由于当实验中所用的QCL输出波长覆盖R(5)吸收线时, 激光器输出功率为865 mW, 要远大于QCL覆盖R(6)吸收线时的700 mW, 而QEPAS传感器的信号强度与激光器功率成正比, 因此, 在本实验中我们将选R(5)吸收线作为目标探测线.

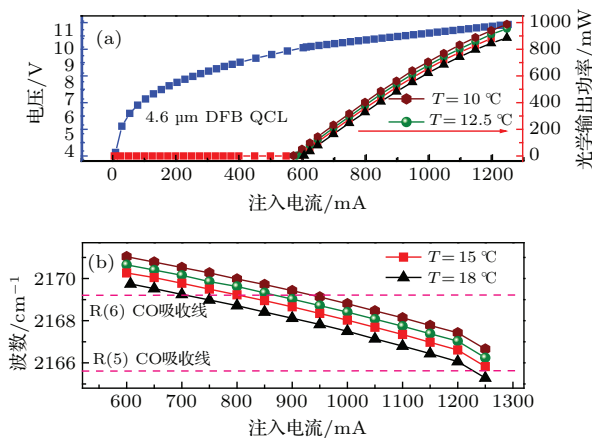


图2 (网刊彩色) 分布反馈量子级联激光器输出特性 (a) 电压和光学输出功率随注入电流的关系; (b) 输出波长随注入电流的关系

Fig. 2. (color online) DFB-QCL output characteristics: (a) Voltage and output power as a function of input current; (b) wavenumber as a function of input current.

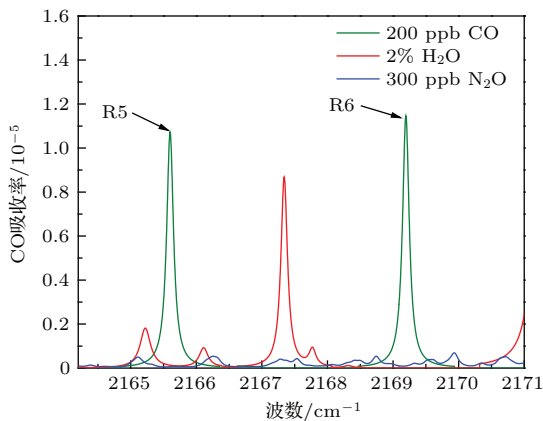


图3 (网刊彩色) 基于 HITRAN 数据库计算得到的 CO 及背景气体吸收线

Fig. 3. (color online) Absorption lines for CO and background gases based on HITRAN database.

3 实验结果与分析

QEPAS系统的信号强度 S 表达式如下^[18]

$$S \propto \frac{\alpha PQ}{f_0}, \quad (1)$$

其中, α 为吸收系数, P 为激光器功率, Q 和 f_0 分别为石英音叉的品质因数和谐振频率. 为了研究气体压强对 Q 和 f_0 的影响, 将石英音叉放入互阻抗放大电路, 我们对其进行了测量, 实验结果如图4所示, 可见随着气体压强的增大, Q 和 f_0 均在减小, 但 Q 变化剧烈, 而 f_0 变化较小.

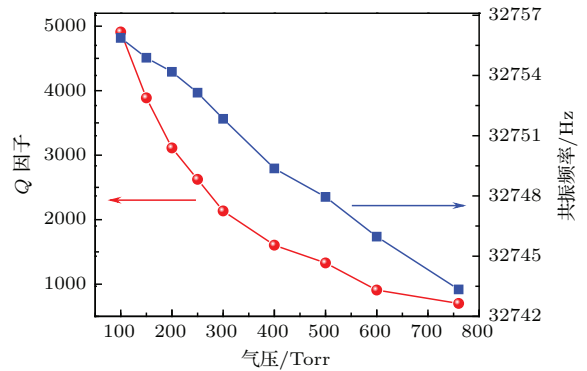


图4 (网刊彩色) Q 因子和谐振频率随气压的变化

Fig. 4. (color online) Q factor and resonant frequency as a function of gas pressure.

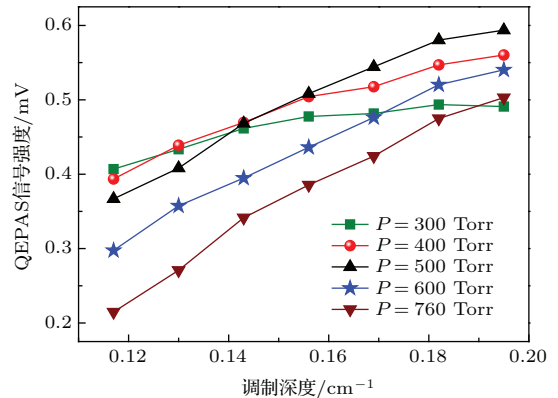


图5 (网刊彩色) QEPAS 信号强度随气压和调制深度的变化

Fig. 5. (color online) QEPAS signal amplitude as a function of modulation depth and gas pressure.

为了得到最大的信号强度, 需要对气体压强进行优化选择, 这是因为随着气体压强的增大, 一方面石英音叉的 Q 值会减小(见图4), 根据(1)式可知, QEPAS 信号强度会变小; 另一方面, 气体分子之间的热弛豫速率会随着气体压强的增大而增大, 这会导致声波信号强度增大, 因而存在最佳压强值使得QEPAS系统具有最大信号强度. 由图5可见,

当气体压强为 500 Torr、调制深度为 0.2 cm^{-1} 时, QEPAS 系统具有最大的信号幅值 0.59 mV .

表 1 采用 R(5) 与 R(6) 吸收谱线所得的实验结果
Table 1. Experimental result with absorption lines for R(5) and R(6).

吸收谱线	激光器功 P /mW	吸收系数 α /cm ⁻¹	$\alpha \cdot P$	QEPAS 信号 强度 S /mV
R(5)	865	2.42×10^{-4}	0.21	0.59
R(6)	700	2.56×10^{-4}	0.18	0.64

光声信号来源于气体分子吸收激光辐射后通过热弛豫至基态而产生. 如果入射光强度调制的频率小于该弛豫过程的弛豫频率, 则这光强的调制就会在气体中产生相应的温度调制, 引起气压的变化, 进而产生声波. 在光声光谱气体分子的弛豫过程中, 上能级寿命 τ 是一个重要参量, 这是因为能量积累时间与 τ 成正比. 如果电子在上能级的存储时间越长 (τ 越大), 那么积累的电子数量就越多, 当发生弛豫过程时, 瞬间产生的温度变化就越大, 即声波信号越强烈. 对此分析我们进行了实验验证. 采用相同的 QEPAS 系统, 当声波探测单元中的压强为 500 Torr、激光器波长调制深度为 0.20 cm^{-1} 时, 实验结果如表 1 所列. 表 1 中采用 R(6) 线的实验数据来源于我们之前的发表文章 [19]. 由于除了激光器发射功率和吸收系数不同外, 采用两种不同吸收线时 QEPAS 系统的其他参量是相同的. 从表 1 中可见, 当采用 R(5) 线时, $\alpha \cdot P$ 的值大于采用 R(6) 线, 根据 (1) 式, 理论上此时 QEPAS 系统产生的信号强度要有所增大, 但实验结果却恰巧相反. 采用 R(5) 线和 R(6) 线时的 QEPAS 信号强度分别为 0.59 mV 和 0.64 mV . 这就验证了我们之前的分析, 即 QEPAS 信号强度与上能级寿命 τ 有着密切的关系, R(6) 线上的电子能级寿命大于 R(5) 线的. 修正后的 QEPAS 信号强度表达式中应含有 τ 项, 为 $S \propto \alpha \tau P Q / f_0$.

光声信号来源于气体分子吸收激光辐射后通过热弛豫至基态而产生. 在这个过程中, 碰撞弛豫的因素是不可忽视的, 因此, 如果在 CO 混合气体中加入水汽, 通过水汽分子与 CO 分子的碰撞, 提高 CO 分子振动-转动弛豫速率, 那么 QEPAS 信号幅度将会增强. 图 6 是当气体压强为 500 Torr、调制深度为 0.2 cm^{-1} 时, 在 5 ppm CO:N₂ 混合气中加入 2.6% 的 H₂O 后 QEPAS 信号幅值的变化. 由

图可见, 当加入水汽后, QEPAS 信号强度有 5 倍的提高, $2f$ 信号幅值为 3.04 mV . 当系统中通入纯氮气后, 可测量得到系统噪声幅值, 约为 $1.19 \mu\text{V}$. 以信噪比等于 1 作为计算根据, 此 QEPAS 系统的最低探测极限为 1.95 ppbv .

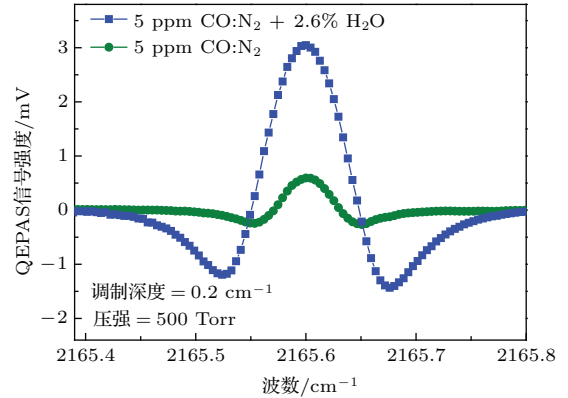


图 6 (网刊彩色) 有无水汽时的 QEPAS 信号强度
Fig. 6. (color online) QEPAS signal amplitude with and without vapour.

4 结 论

本文以新颖的中红外高功率分布反馈量子级联激光器为光源, 对采用 QEPAS 技术的 CO 痕量气体展开探测. 为了提高信噪比, 采用了波长调制技术、优化了调制深度和气体压强, 同时为了提高 CO 分子的振动-转动弛豫速率, 在待测气体中加入了水汽分子, 最终达到了 1.95 ppbv 的优异探测极限. 在分析探测结果的过程中, 讨论了能级寿命对信号强度的影响, 并对 QEPAS 信号强度的表达式进行了修正.

参考文献

- [1] Bradshaw J L, Bruno J D, Lascola K M, Leavitt R P, Pham J T, Towner F J, Sonnenfroh D M, Parameswaran K R 2011 *Proc. of SPIE* **8032** 80320D
- [2] Ren W, Farooq A, Davidson D F, Hanson R K 2012 *Appl. Phys. B* **107** 849
- [3] Wagner S, Klein M, Kathrotia T, Riedel U, Kissel T, Dreizler A, Ebert V 2012 *Appl Phys. B* **109** 533
- [4] Khalil M A K, Rasmussen R A 1984 *Science* **224** 54
- [5] Logan J A, Prather M J, Wofsy S C, McElroy M B 1981 *J. Geophys. Res.* **86** 7210
- [6] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, Tittel F K 2002 *Opt. Lett.* **27** 1902
- [7] Gong P, Xie L, Qi X Q, Wang R, Wang H, Chang M C, Yang H X, Sun F, Li G P 2015 *Chin. Phys. B* **24** 014206

- [8] Dong L, Spagnolo V, Lewicki R, Tittel F K 2012 *Opt. Express* **19** 24037
- [9] Liu K, Guo X Y, Yi H M, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [10] Liu K, Li J S, Wang L, Tan T, Zhang W J, Gao X M, Chen W D, Tittel F K 2009 *Appl. Phys. B* **94** 527
- [11] Yin X K, Zheng H D, Dong L, Wu H P, Liu X L, Ma W G, Zhang L, Yin W B, Jia S T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 130701 (in Chinese) [尹旭坤, 郑华丹, 董磊, 武红鹏, 刘小利, 马维光, 张雷, 尹王保, 贾锁堂 2015 物理学报 **64** 130701]
- [12] Ma Y F, Yu X, Yu G, Li X D, Zhang J B, Chen D Y, Sun R 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 021106
- [13] Liu K, Guo X Y, Yi H M, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [14] Borri S, Patimisco P, Galli I, Mazzotti D, Giusfredi G, Akikusa N, Yamanishi M, Scamarcio G, de Natale P, Spagnolo V 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 091114
- [15] Faist J, Capasso F, Sivco D L, Sirtori C, Hutchinson A L, Cho A Y 1994 *Science* **264** 553
- [16] Ma Y F, Yu G, Zhang J B, Yu X, Sun R, Tittel F K 2015 *Sensors* **15** 7596
- [17] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, Tittel F K 2010 *Appl. Phys. B* **100** 627
- [18] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, Malinovsky A L, Morozov I V 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 043105
- [19] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, Tittel F K 2013 *Opt. Express* **21** 1008

Research on high sensitivity detection of carbon monoxide based on quantum cascade laser and quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*

Ma Yu-Fei^{1)2)†} He Ying¹⁾ Yu Xin¹⁾ Yu Guang¹⁾ Zhang Jing-Bo¹⁾ Sun Rui²⁾

1) (National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

2) (Post-doctoral Mobile Station of Power Engineering and Engineering Thermophysics, School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 20 October 2015; revised manuscript received 25 December 2015)

Abstract

Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) technology was invented lately. Therefore it is an innovative method for trace gas detection compared with other existing technologies. In this paper, trace gas detection for carbon monoxide (CO) based on QEPAS technology is demonstrated. In order to realize high sensitive detection, a novel mid-infrared, state-of-art 4.6 μm high power, continuous wave, distributed feedback quantum cascade laser with single mode output is used as the laser exciting source. Therefore, the strongest absorption of fundamental frequency band of CO is achieved. Using the wavelength modulation spectroscopy and the 2nd harmonic detection, the influence of laser wavelength modulation depth on QEPAS signal level is investigated. Two important parameters of Q -factor and resonant frequency for quartz tuning fork as a function of gas pressure are measured. After optimization of the modulation depth of laser wavelength, the gas pressure of CO:N₂ gas mixture and the improving speed of the V-R relaxation rate through the addition of water vapor, a minimum detection limit of 1.95 parts per billion by volume (ppbv) for CO at gas pressure of 500 Torr and modulation depth of 0.2 cm^{-1} is achieved with a 1 sec acquisition time and the addition of 2.6% water vapor in the analyzed gas mixture. Finally, the influence of level lifetime of the targeted gas on QEPAS signal amplitude is investigated by comparison of CO QEPAS sensor performance using two different CO absorption lines of R(5) and R(6) located at 2165.6 cm^{-1} and 2169.2 cm^{-1} respectively. The expression of the QEPAS signal amplitude is modified by adding the level lifetime parameter for a better precision.

Keywords: quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, quantum cascade laser, level lifetime

PACS: 07.07.Df, 42.55.Px, 42.62.Fi, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.65.060701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61505041), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (Grant No. F2015011), the Special Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2015T80350), the General Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M560262), the Postdoctoral Fund of Heilongjiang Province, China (Grant No. LBH-Z14074), the Special Financial Grant from the Heilongjiang Province Postdoctoral Foundation of China (Grant No. LBH-TZ0602), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. HIT. NSRIF. 2015044), and the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects of China (Grant No. 2012YQ040164).

† Corresponding author. E-mail: mayufei@hit.edu.cn