

基于 7.6  $\mu\text{m}$  量子级联激光的光声光谱探测  $\text{N}_2\text{O}$  气体

周彧 曹渊 朱公栋 刘锐 谈图 王利军 高晓明

Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser

Zhou Yu Cao Yuan Zhu Gong-Dong Liu Kun Tan Tu Wang Li-Jun Gao Xiao-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 084201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172696

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172696>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I8>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于单壁碳纳米管调Q锁模低阈值  \$\text{Tm, Ho:LiLuF}\_4\$  激光器](#)

Passively Q-switched mode-locked low threshold Tm, Ho: LLF laser with an single walled carbon nanotubes saturable absorber

物理学报.2018, 67(1): 014201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014201>

[双强度调制静态傅里叶变换偏振成像光谱系统测量原理及仿真](#)

Principles and simulation of spectropolarimetric imaging technique based on static dual intensity-modulated Fourier transform

物理学报.2017, 66(5): 054201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.054201>

[高灵敏、高对比度无标记三维光学微血管造影系统与脑科学应用研究](#)

System of label-free three-dimensional optical coherence tomography angiography with high sensitivity and motion contrast and its applications in brain science

物理学报.2016, 65(15): 154201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.154201>

[基于渥拉斯顿棱镜的单路实时偏振成像系统设计](#)

A design of real-time unipath polarization imaging system based on Wollaston prism

物理学报.2016, 65(13): 134201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.134201>

[基于界面信号的扫频光学相干层析成像系统相位矫正方法](#)

Phase correction method based on interfacial signal in swept source optical coherence tomography

物理学报.2016, 65(1): 014201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014201>

# 基于7.6 $\mu\text{m}$ 量子级联激光的光声 光谱探测 $\text{N}_2\text{O}$ 气体\*

周彧<sup>1)2)</sup> 曹渊<sup>1)2)</sup> 朱公栋<sup>1)</sup> 刘锟<sup>1)†</sup> 谈图<sup>1)</sup> 王利军<sup>3)</sup> 高晓明<sup>1)‡</sup>

1)(中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

2)(中国科学技术大学, 合肥 230026)

3)(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2017年12月20日收到; 2018年1月8日收到修改稿)

近年来, 气候变化对地球的生态环境产生严重影响, 而大气温室气体在气候变化中具有重要作用. 一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )作为一种重要的温室气体, 其浓度变化对大气环境产生重要影响, 因此对其浓度的探测在大气环境研究中具有重要意义. 本文开展了基于中国自主研发的7.6  $\mu\text{m}$ 中红外量子级联激光的共振型光声光谱探测 $\text{N}_2\text{O}$ 的研究, 建立了 $\text{N}_2\text{O}$ 光声光谱传感实验系统. 此系统在传统的光声光谱探测的基础上优化改进, 采用双光束增强的方式, 增加了有效光功率, 进一步提高了系统的探测灵敏度. 探测系统以 $1307.66\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{N}_2\text{O}$ 吸收谱线作为探测对象, 结合波长调制技术对 $\text{N}_2\text{O}$ 气体进行探测研究. 通过对一定浓度的 $\text{N}_2\text{O}$ 气体在不同调制频率和调制振幅的光声信号的探测, 确定了系统的最佳调制频率和调制振幅分别为800 Hz和90 mV. 在最优实验条件下对不同浓度的 $\text{N}_2\text{O}$ 气体进行了测量, 获得了系统的信号浓度定标曲线. 实验表明, 在锁相积分时间为30 ms时, 系统的浓度探测极限为 $150 \times 10^{-9}$ . 通过100次平均后, 系统噪声进一步降低, 实现了大气 $\text{N}_2\text{O}$ 的探测, 浓度探测极限达到了 $37 \times 10^{-9}$ .

**关键词:** 光声光谱, 量子级联激光器, 一氧化二氮, 痕量气体探测

**PACS:** 42.15.Eq, 42.40.My, 42.55.Px, 42.68.Ca

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172696

## 1 引言

一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )是一种重要的大气温室气体, 其不仅在温室效应中具有重要作用, 还参与大气中的化学反应. 虽然 $\text{N}_2\text{O}$ 在大气中的浓度远小于二氧化碳( $\text{CO}_2$ ), 但是其温室效应潜能却是 $\text{CO}_2$ 的310倍<sup>[1]</sup>; 此外, 平流层中的 $\text{N}_2\text{O}$ 会吸收波长小于315 nm的紫外光, 进而发生光解, 其光解产物之一一氧化氮( $\text{NO}$ )会严重破坏臭氧层<sup>[2]</sup>. 因此, 大气中 $\text{N}_2\text{O}$ 的浓度变化会严重影响气候环境<sup>[3]</sup>. 自工业革命以来, 大气中的 $\text{N}_2\text{O}$ 含量以每年

$0.7 \times 10^{-9}$ 的速率稳步增加, 其含量比工业革命前增加了19%<sup>[2,4]</sup>,  $\text{N}_2\text{O}$ 的探测对研究全球气候变化具有重要意义.

光声光谱技术是一种基于光声效应的光谱探测技术<sup>[5]</sup>. 自20世纪60年代以来, 随着激光的问世, 激光光谱技术得到了长足的发展, 此技术具有检测速度快、灵敏度高和动态检测范围大等优点<sup>[6,7]</sup>. 1968年, Kerr和Atwood<sup>[8]</sup>以固体激光器作为光源, 测量了空气中的水气浓度. 1971年, Kreuzer<sup>[9]</sup>采用氦氖激光器测量了甲烷( $\text{CH}_4$ )的浓度, 探测极限达到 $10^{-9}$ 数量级. Wynn等<sup>[10]</sup>利用 $\text{CO}_2$ 激光器对氨气( $\text{NH}_3$ )和六氟化硫( $\text{SF}_6$ )进行

\* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFC0209700)和国家自然科学基金(批准号: 41730103, 41475023, 41575030, 61734006)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liukun@aiofm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: xmga0@aiofm.ac.cn

高灵敏度探测, 其探测极限分别达到  $1 \times 10^{-9}$  和  $100 \times 10^{-12}$ . 可调谐分布反馈式 (DFB) 激光器的出现, 使光声光谱在具有高灵敏度等优点的基础上, 更易于集成, 检测系统更加便携; 同时还融合了可调谐激光器所具有的窄线宽、波长可调谐等优点<sup>[11]</sup>, 使光声光谱技术得到了进一步的发展, 如石英音叉增强光声光谱<sup>[12,13]</sup> 和多共振腔光声光谱等新技术相继出现<sup>[14]</sup>. 近年来, 光声光谱技术广泛应用于痕量气体探测、工业过程控制和医学等领域<sup>[15-18]</sup>.

$N_2O$  分子在中红外波段具有很强的吸收线强. 因此, 对  $N_2O$  气体的探测大多采用中红外量子级联激光器 (QCL) 作为光源. 比如 Nelson 等<sup>[19]</sup> 利用  $7.9 \mu m$  的脉冲式 QCL 结合  $56 m$  的多通池, 探测大气中的  $N_2O$ . Yu 等<sup>[20]</sup> 使用  $7.8 \mu m$  外腔 QCL 结合波长调制技术对  $N_2O$  进行探测研究. 谈图等<sup>[21]</sup> 用  $4.3 \mu m$  外腔 QCL 测量了大气中的  $N_2O$ . 但是目前针对  $N_2O$  的探测手段基本以直接吸收光谱技术和波长调制光谱技术为主, 很少运用光声光谱技术. 而如上文所述, 光声光谱技术在痕量气体探测方面具有其独特的优点, 因此, 有必要开展基于光声光谱技术探测  $N_2O$  的实验研究.

本文利用中国自主研发的中红外 QCL 作为光源, 建立了用于测量  $N_2O$  的光声光谱实验测量系统, 选择  $N_2O$  位于  $1307.66 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱线为对象, 结合波长调制光谱技术, 实现了对  $N_2O$  的高灵敏度探测.

## 2 光声光谱原理

光声光谱是基于光声效应的一种光谱技术. 当待测气体吸收特定波长的入射光时, 会被激发到高能态, 然后通过分子间碰撞返回到基态并释放出热能, 从而使气体受热膨胀, 产生压力波 (即声波), 其强度正比于待测气体的浓度. 当入射光受周期性调制时, 压力波  $P$  便呈周期性变化, 可表示为

$$\nabla^2 P - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = - \left[ \frac{(\gamma - 1)}{c^2} \right] \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad (2)$$

式中  $c$  为声速;  $\gamma$  为气体的热容比;  $c_p$  为等压热容;  $c_v$  为等容热容;  $t$  为时间;  $H$  为气体吸收光产生的热功率密度.

根据 (1) 式, 可以得出光声信号的模式振幅为

$$A_{j(\omega)} = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha [(\gamma - 1)/V] \int p_j^* I dV}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j}\right)^2 - i\omega/(\omega_j Q_j)}, \quad (3)$$

$$I(r, \omega) = C P_L g(r, \omega), \quad (4)$$

式中  $\omega_j$  为简正模式  $j$  的谐振角频率;  $P_L$  为激光功率;  $V$  为谐振腔体积;  $Q_j$  为模式  $j$  的品质因数;  $\alpha$  为待测气体吸收系数;  $C$  为待测气体浓度;  $g(r, \omega)$  为归一化的光分布函数;  $I$  为光强度.

光声信号强度可由下式得出:

$$A_{J(\omega)} = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha (\gamma - 1) P_L C l}{V \left[ 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j}\right)^2 - i\omega/(\omega_j Q_j) \right]} \frac{1}{l} \times \int p_j^*(r) g(r, \omega) dV, \quad (5)$$

式中  $l$  是谐振腔长度. 令

$$I_j = \frac{1}{l} \int p_j^*(r) g(r, \omega) dV,$$

对于圆柱形光声池中的声场分布可写为

$$p(r, \omega) = \sum_j p_j(r) A_{J(\omega)} = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha (\gamma - 1) P_L C l I_j p_j(r)}{V \left[ 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j}\right)^2 - i\omega/(\omega_j Q_j) \right]}. \quad (6)$$

在实际应用中, 使光声池在一个简正模式下工作, 即  $\omega = \omega_j$ , 在光声池的  $r$  处声压为

$$p(r, \omega) = -(\gamma - 1) \frac{Q_j l}{\omega_j V} I_j p_j(r) C \alpha P_L, \quad (7)$$

式中  $-(\gamma - 1) \frac{Q_j l}{\omega_j V} I_j p_j(r)$  为光声池常数, 记为  $C_{\text{cell}}$ .

综合 (1) 式—(7) 式, 光声信号强度  $S_{\text{PA}}$  可写为

$$S_{\text{PA}} = C_{\text{cell}} \alpha C P_L. \quad (8)$$

由 (8) 式可知, 光声信号的强度与待测气体的浓度和入射光功率呈线性关系, 入射光的调制频率和光声池的共振频率相同时光声信号强度最强.

## 3 谱线选择

大多数温室气体在中红外波段具有很强的吸收谱线, 因此可以在中红外区域对这些气体进行高灵敏度探测. 根据 HITRAN 光谱数据库<sup>[22]</sup> 进行分析, 发现在激光调谐范围内有吸收谱的分子主要包括  $N_2O$ ,  $CH_4$  和  $H_2O$ . 图 1(a) 为基于 HITRAN 数

数据库计算得出的有效光程 100 m、压力 50 kPa 时的  $N_2O$ ,  $CH_4$  和  $H_2O$  的吸收谱线. 可以看出, 位于  $1307.66\text{ cm}^{-1}$  的  $N_2O$  吸收线受  $CH_4$  和水汽 ( $H_2O$ ) 的干扰最小, 因此本实验选择  $N_2O$  在  $1307.66\text{ cm}^{-1}$

处的吸收谱线作为探测目标谱线. 通过进一步分析可知, 在 50 kPa 和 1 atm ( $1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$ ) 下, 所选的  $N_2O$  吸收谱线会受到  $H_2O$  吸收尾翼的影响, 如图 1(b) 所示, 因此本实验测量在压力 50 kPa 下进行.

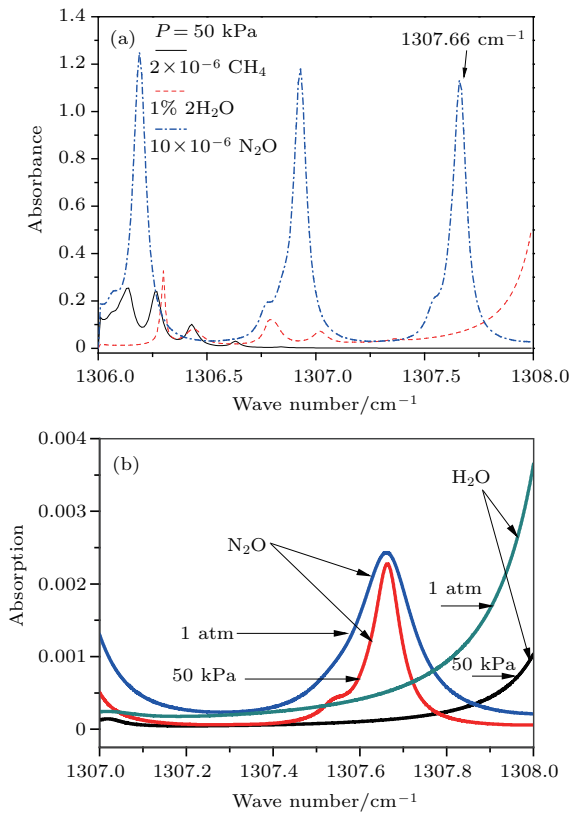


图 1 (a) 基于 HITRAN 数据库计算得到的 50 kPa 时  $N_2O$ ,  $CH_4$  和  $H_2O$  的吸收谱线; (b) 所选  $N_2O$  探测谱线处 50 kPa 和 1 atm 下  $N_2O$  和  $H_2O$  吸收谱对比分析图

Fig. 1. (a) Simulated absorption lines for  $N_2O$ ,  $CH_4$ , and  $H_2O$  at pressure of 50 kPa based on HITRAN database; (b) analysis of  $N_2O$  and  $H_2O$  absorption spectroscopy at 50 kPa and 1 atm.

### 4 实验系统

图 2 为基于  $7.6\text{ }\mu\text{m}$  中红外 QCL 搭建的光声光谱探测  $N_2O$  实验系统, 图中 M 为反射镜, DAQ 为数据采集卡, FM 为翻转镜, 测量光源采用由中国科学院半导体研究所制造的  $7.6\text{ }\mu\text{m}$  连续波长 DFB-QCL [23]. 通过温度控制器 (ILX Lightwave LDT-5980) 和电流控制器 (ILX Lightwave LDX-3232) 改变 QCL 的工作温度和注入电流进行波长调谐. QCL 的中心电流和温度分别设置为 420 mA 和  $11\text{ }^\circ\text{C}$ . 实验中两台函数发生器 (SP F120) 输出的三角波和正弦波经过加法器叠加后注入激光控制器, 实现激光波长的扫描和调制. 一束波长  $532\text{ nm}$  的激光通过 flip 镜片和 QCL 的出射光束重合, 便于调节光路. 光束通过反射镜后沿着光声池的轴线入射. 在避免打到光声池内壁的前提下, 调节位于出射窗片后的反射镜角度使出射光沿着共振腔返回. 光声信号的探测采用波长调制二次谐波探测技术, 声传感器输出的信号经过前置放大器 (Model 5113) 放大后再输入到锁相放大器 (Stanford research systems, SR830) 中进行  $2f$  解调, 其中  $f$  为 QCL 的调制频率. 解调后的信号通过采集

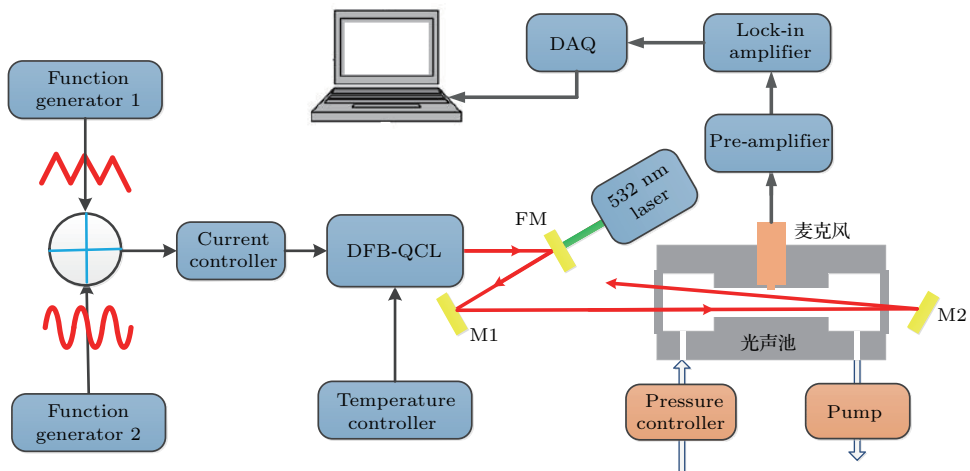


图 2 光声光谱探测系统实验装置原理图

Fig. 2. Schematics diagram of photoacoustic spectroscopy detection system.

卡(NI-USB-6210)进行采集. 为了避免其他分子(如 $\text{H}_2\text{O}$ )临近吸收谱线的干扰, 测量在低压环境下进行, 用气泵将待测气体通过抽入到光声池中, 并通过压力控制器(MKS Inc, Type 640B)将池中压力控制为50 kPa, 压力由真空压力计进行监控.

## 5 结果与讨论

### 5.1 光声池的共振频率

探测系统使用的是共振型光声池结构, 因此调制光的频率需要与光声池的共振频率一致, 从而获得最强的光声信号. 光声池的共振频率由共振腔的尺寸决定. 共振腔的尺寸设计需要考虑以下因素: 光声池的频率下限为1 kHz, 即长度小于170 mm; 内径需要让光束完整通过声学共振腔并且避免碰到内壁产生噪声, 同时考虑到加工工艺水平. 因此, 本实验中所用的共振型光声池的共振腔长度为100 mm, 内径为10 mm, 在共振腔两端各有一个长度为50 mm, 直径为40 mm的缓冲腔, 缓冲腔可以有效减少窗片吸收入射光而产生的噪声以及环境噪声对信号的影响. 通过理论计算, 共振腔的共振频率为1620 Hz. 由于制造工艺的误差等因素, 理论计算值往往会与实际值存在偏差, 因此需要对共振频率进行标定. 在实验中通入浓度为 $10 \times 10^{-6}$ 的 $\text{N}_2\text{O}$ 标准气体, 压力为50 kPa, 通过测量不同调制频率下的光声信号, 获得实验系统的最佳调制频率. 测量结果如图3所示, 从图中可知调制频率为800 Hz时, 二次谐波信号强度最强, 由此可知光声池的共振频率为1600 Hz, 与理论基本符合.

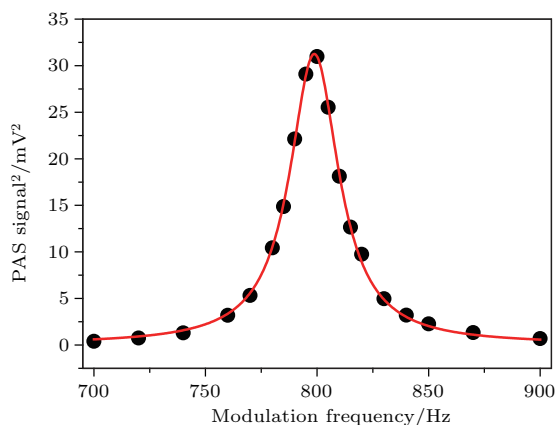


图3  $\text{N}_2\text{O}$  标准气体在不同调制频率下的光声信号  
Fig. 3. Photoacoustic (PAS) signal of  $\text{N}_2\text{O}$  standard gas at different modulation frequencies.

### 5.2 最佳调制振幅

实验采用波长调制二次谐波探测方法, 波长调制光谱存在一个最佳的调制振幅, 不同的调制振幅对应不同的光声信号. 当光声信号强度最强时, 所对应的调制振幅就是系统的最佳调制振幅. 为了获得所建立的 $\text{N}_2\text{O}$ 光声光谱实验系统的最佳调制振幅, 实验中向光声池中通入浓度为 $10 \times 10^{-6}$ 的 $\text{N}_2\text{O}$ 标准气体, 池内压强控制为50 kPa, 三角波的频率为0.5 Hz, 幅值为100 mV, 正弦波频率为光声池的共振频率的一半, 即800 Hz, 获得的光声信号随调制振幅变化的响应如图4所示. 从图4中可以看出, 系统的最佳调制振幅为90 mV.

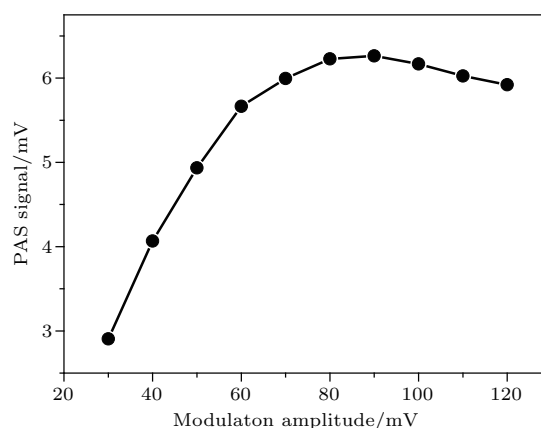


图4  $\text{N}_2\text{O}$  标准气体在不同调制振幅下的光声信号  
Fig. 4. Photoacoustic signal of  $\text{N}_2\text{O}$  standard gas at different modulation amplitudes.

### 5.3 $\text{N}_2\text{O}$ 气体探测

获得光声光谱 $\text{N}_2\text{O}$ 气体实验探测系统的最佳参数后, 即调制频率800 Hz, 调制振幅90 mV, 在此条件下对 $\text{N}_2\text{O}$ 气体进行了实验研究. 实验中三角波的频率为0.5 Hz, 幅值为180 mV, 前置放大器的放大倍数为100倍, 锁相放大器的积分时间为30 ms. 所用QCL的出射光功率较低, 在吸收波长处的出射光功率为3.5 mW. 从第2节理论可知, 光声光谱中光声信号强度与光功率成线性关系, 较低的光功率不利于光声信号的探测, 因此, 实验系统采用双光束来增强有效光功率, 即通过反射镜使光声池的出射光再次返回到光声池中. 图5为增加反射镜前后的 $\text{N}_2\text{O}$ 气体的光声信号, 可以看出, 增加反射镜后, 光声信号明显增强, 表明这种方式可以有效提高光声信号强度.



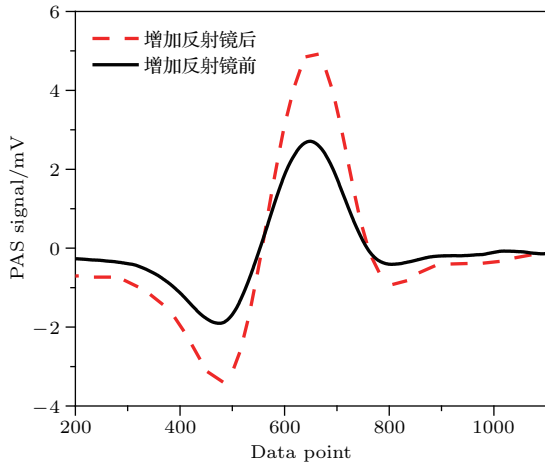


图5 增加反射镜前后的N<sub>2</sub>O气体光声信号

Fig. 5. Photoacoustic signal of N<sub>2</sub>O gas with and without reflector.

为了获得光声光谱N<sub>2</sub>O测量实验系统的光声信号与N<sub>2</sub>O浓度的关系, 实验中用高纯氮将浓度为 $10 \times 10^{-6}$ 的标气稀释成不同浓度的样品, 对这些样品分别进行探测, 稀释后的气体浓度通过100 m的直接吸收光谱进行准确标定. 图6为光声光谱探测系统的信号-浓度定标曲线, 其线性度达到99.969%. 由测量结果可知, 光声信号与N<sub>2</sub>O浓度C的关系为

$$S_{PA} = 0.126 + 0.53C. \quad (9)$$

测量得到光声信号后, 由(9)式可以计算出未知浓度N<sub>2</sub>O气体的浓度. 图7(a)是浓度为 $10 \times 10^{-6}$  N<sub>2</sub>O气体的光声光谱信号, 系统在N<sub>2</sub>背景下的噪声为 $s = 0.08$  mV, 如图7(b)所示. 根据图7所示的 $10 \times 10^{-6}$  N<sub>2</sub>O的光声信号, 得到N<sub>2</sub>O光声光谱探测系统的信噪比为67, 由此可知在压力50 kPa, 锁相积分时间30 ms时, 系统的浓度探测极限为 $150 \times 10^{-9}$ . 对测量结果进行平均, 可进一步降低噪声, 提高信噪比. 例如在实验中, 对N<sub>2</sub>气背景的噪声进行平均100次后, 噪声由单次采集的0.08 mV降低到0.02 mV, 由此得到的信噪比为270, 最小可探测灵敏度为 $37 \times 10^{-9}$ . 通过测量表明, 所建立的光声光谱N<sub>2</sub>O测量系统由于光功率较低, 单次测量情况下信号与噪声相当, 难以看到大气N<sub>2</sub>O的光声信号. 然而进行多次平均后, 系统噪声降低, 就可看到大气N<sub>2</sub>O的光声光谱信号. 图8为对大气中N<sub>2</sub>O进行100次平均后的光声信号. 根据图6得到大气中的N<sub>2</sub>O浓度为 $360 \times 10^{-9}$ , 与大气N<sub>2</sub>O的平均浓度值 $320 \times 10^{-9}$ 相当.

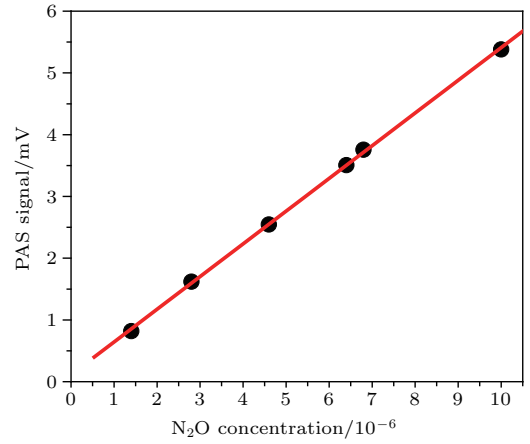


图6 N<sub>2</sub>O光声光谱探测系统的定标曲线

Fig. 6. Calibration curve of the N<sub>2</sub>O PAS sensor.

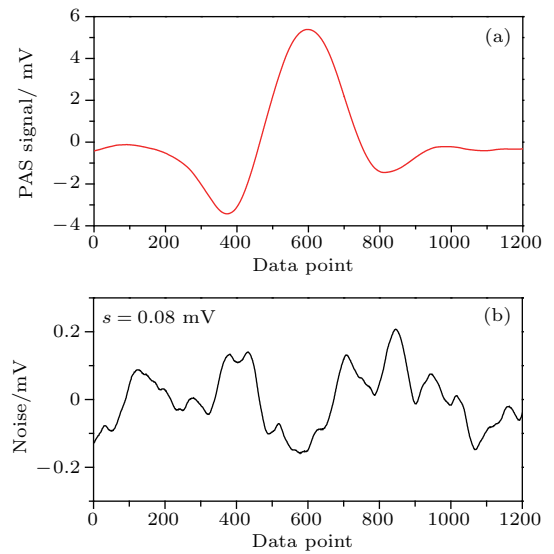


图7  $10 \times 10^{-6}$ 的N<sub>2</sub>O气体的二次谐波信号 (a) N<sub>2</sub>O标准气体的光声光谱信号; (b) N<sub>2</sub>背景下的噪声

Fig. 7. Second harmonic signal for N<sub>2</sub>O at concentration of  $10 \times 10^{-6}$ : (a) PAS signal of N<sub>2</sub>O gas; (b) noise under N<sub>2</sub> atmosphere.

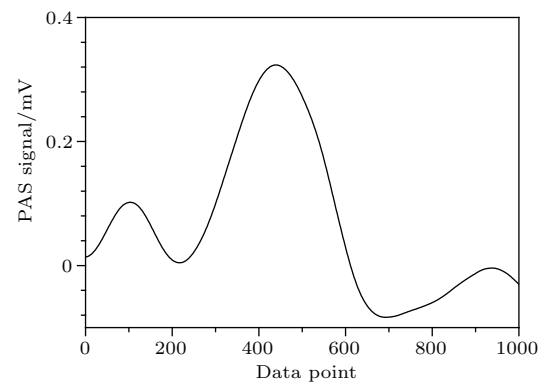


图8 平均100次后的大气中N<sub>2</sub>O光声信号

Fig. 8. PAS signal of N<sub>2</sub>O in the air after averaging 100 times.

## 6 结 论

建立了一套基于中国自主研发的7.6  $\mu\text{m}$ 中红外QCL的光声光谱 $\text{N}_2\text{O}$ 探测实验系统,采用双光路方式,增加了有效光功率,增强了光声信号强度,提高了探测系统的灵敏度.通过对光声光谱 $\text{N}_2\text{O}$ 探测系统的优化,在30 ms的锁相积分时间情况下,系统的最小可探测灵敏度达到了 $150 \times 10^{-9}$ ,通过100次平均,系统最小可探测灵敏度可达到 $37 \times 10^{-9}$ .本实验的开展检验了自主研发的量子级联激光在气体传感中应用,有助于推动中国量子级联激光的发展和应用.

## 参考文献

- [1] Montzka S A, Dlugokencky E J, Butler J H 2011 *Nature* **476** 43
- [2] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W 2009 *Science* **326** 123
- [3] Gossel A, Zeninari V, Parvitte B, Joly L, Courtois D 2007 *Appl. Phys. B* **88** 483
- [4] Solomon S, Qing D H, Manning M, Marquis M, Averyt K, Tignor M, Miller H L, Chen Z L 2007 *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* (Cambridge: Cambridge University Press) pp128–130
- [5] Bozóki Z, Pogany A, Szabo G 2011 *Appl. Spectrosc. Rev.* **46** 1
- [6] Meyer P L, Sigrist M W 1990 *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1779
- [7] Narasimhan L R, Goodman W, Patel C K N 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 4617
- [8] Kerr E L, Atwood J G 1968 *Appl. Opt.* **7** 915
- [9] Kreuzer L B 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2934
- [10] Wynn C M, Palmacci S T, Clark M L, Kunz R R 2014 *Opt. Eng.* **53** 021103
- [11] Curl R F, Tittel F K 2002 *Annu. Rep. Prog. Chem. C: Phys. Chem.* **98** 219
- [12] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, Tittel F K 2002 *Opt. Lett.* **27** 1902
- [13] Liu K, Guo X Y, Yi H M, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [14] Liu K, Mei J X, Zhang W J, Chen W D, Gao X M 2017 *Sensor Actuat B: Chem.* **251** 632
- [15] Liu Q, Wang G S, Liu K, Chen W D, Zhu W Y, Huang Y B, Gao X M 2014 *Infrared Laser Eng.* **43** 3010 (in Chinese) [刘强, 王贵师, 刘锟, 陈卫东, 朱文越, 黄印博, 高晓明 2014 红外与激光工程 **43** 3010]
- [16] Liu K, Yi H M, Kosterev A A, Chen W D, Dong L, Wang L, Tan T, Zhang W J, Tittel F K, Gao X M 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 103103.
- [17] Wu H P, Dong L, Zheng H D, Liu X L, Yin X K, Ma W G, Zhang L, Yin W B, Jia S T, Tittel F K 2015 *Sensor Actuat B: Chem.* **221** 666
- [18] Zha S L, Liu K, Zhu G D, Tan T, Wang L, Wang G S, Mei J X, Gao X M 2017 *Spectrosc. Spect. Anal.* **37** 2673 (in Chinese) [查申龙, 刘锟, 朱公栋, 谈图, 汪磊, 王贵师, 梅教旭, 高晓明 2017 光谱学与光谱分析 **37** 2673]
- [19] Nelson D D, McManus B, Urbanski S 2004 *Spectrochim. Acta A* **60** 3325
- [20] Yu Y J, Sanchez N P, Griffin R J, Tittel F K 2016 *Opt. Express* **24** 10391
- [21] Tan T, Liu K, Wang G S, Wang L, Chen W D, Gao X M 2015 *Acta Opt. Sin.* **35** 0230005 (in Chinese) [谈图, 刘锟, 王贵师, 汪磊, 陈卫东, 高晓明 2015 光学学报 **35** 0230005]
- [22] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, Chris Benner D, Birk M, Brown L R, Carleer M R, Chackerian C, Chance K, Coudert L H, Dana V, Devi M V, Flaud J M, Gamache R R, Goldman A, Hartmann J M, Jucks K W, Maki A G, Mandin J Y, Massie S T, Orphal J, Perrin A, Rinsland C P, Smith M A H, Tennyson J, Tolchenov R N, Toth R A, Auwera J V, Varanasi P, Wagner G 2005 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **96** 139
- [23] Zhang J C, Wang L J, Tan S, Chen J Y, Zhai S Q, Liu J Q, Liu F Q, Wang Z G 2012 *IEEE Photon. Tech. L.* **24** 1100

# Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser\*

Zhou Yu<sup>1)2)</sup> Cao Yuan<sup>1)2)</sup> Zhu Gong-Dong<sup>1)</sup> Liu Kun<sup>1)†</sup> Tan Tu<sup>1)</sup>  
Wang Li-Jun<sup>3)</sup> Gao Xiao-Ming<sup>1)‡</sup>

1) (*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

( Received 20 December 2017; revised manuscript received 8 January 2018 )

## Abstract

Atmospheric greenhouse gases have great influence on the climate forcing, which is important to human being and also for natural systems. Nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), such as carbon dioxide and methane, is an important greenhouse gas. It plays an important role in the atmospheric environment. Therefore, sensitive measurement of  $\text{N}_2\text{O}$  concentration is of significance for studying the atmospheric environment. In this paper, a photoacoustic spectroscopy (PAS) system based on 7.6  $\mu\text{m}$  mid infrared quantum cascade laser combined with resonant PAS technique is established for the sensitive detection of  $\text{N}_2\text{O}$  concentration. The PAS has been regarded as a highly sensitive and selective technique to measure trace gases. Compared with laser absorption spectroscopy, the PAS offers several intrinsic attractive features including ultra-compact size and no cross-response of light scattering. In addition, the signal of PAS is recorded with low-cost wavelength-independent acoustic transducer. The performance of the developed system is optimized and improved based on the traditional photoacoustic spectroscopic detection. Dual beam enhancement method is used to increase the effective optical power which effectively improves the detection sensitivity of the system. The  $\text{N}_2\text{O}$  absorption line at  $1307.66\text{ cm}^{-1}$  is chosen as the target line, and an operation pressure of 50 kPa is selected for reducing cross-talking from  $\text{H}_2\text{O}$  absorption line. By detecting the photoacoustic signals of a certain concentration of  $\text{N}_2\text{O}$  at different modulation frequencies and modulation amplitudes, the optimal modulation frequency and modulation amplitude of the system are determined to be 800 Hz and 90 mV, respectively. Different concentrations of  $\text{N}_2\text{O}$  gas are detected under the optimized parameters, and calibration curve of the system, that is, the curve of photoacoustic signal versus concentration of  $\text{N}_2\text{O}$  is obtained, which shows good linearity. The experimental results show that the minimum detection limit of the system is 150 ppb at a pressure of 50 kPa with an integration time of 30 ms. The system noise can be further reduced by increasing the averaging time. A minimum detection limit of 37 ppb is achieved by averaging signals 100 times, and the signal of  $\text{N}_2\text{O}$  in the atmosphere is obtained.

**Keywords:** photoacoustic spectroscopy, quantum cascade laser, nitrous oxide, trace gas detection

**PACS:** 42.15.Eq, 42.40.My, 42.55.Px, 42.68.Ca

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172696

\* Project supported by the National Key Research and Development Program, China (Grant No. 2017YFC0209700) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41730103, 41475023, 41575030, 61734006).

† Corresponding author. E-mail: [liukun@aiofm.ac.cn](mailto:liukun@aiofm.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xmgao@aiofm.ac.cn](mailto:xmgao@aiofm.ac.cn)