

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

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

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

Yin Xu-Kun Zheng Hua-Dan Dong Lei Wu Hong-Peng Liu Xiao-Li Ma Wei-Guang Zhang Lei Yin Wang-Bao Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 130701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.130701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.130701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

星载激光多普勒测风雷达鉴频系统仿真(II): 基于 Fabry-Perot 标准具的 Rayleigh 通道大气风速反演研究

[Simulation of frequency discrimination for spaceborne Doppler wind lidar \(II\): Study on the retrieval of atmospheric wind speed for Rayleigh channel based on Fabry-Perot interferometer](#)

物理学报.2014, 63(14): 140703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.140703>

激光器特性在痕量气体检测中的影响

[Laser characteristic effect on the trace gas detection](#)

物理学报.2014, 63(14): 140701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.140701>

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*

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

(山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2014年12月23日收到; 2015年1月30日收到修改稿)

使用中心波长为450 nm的高功率多模蓝光激光管(LD)作为激励光源, 结合电学调制相消法和离轴石英增强光声光谱(QEPAS)配置, 设计了一款高灵敏二氧化氮传感器. 电学调制相消法使离轴QEPAS传感器的背景噪声降低至1/269, 在标准大气压和1 s积分时间下, 获得的探测灵敏度为4.5 ppb, 对应的归一化噪声等效吸收系数(1σ)为 $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$. 延长积分时间到46 s, 灵敏度能够进一步下降到0.34 ppb. 气体流速对该传感器的影响也被研究.

关键词: 电学调制相消法, 石英增强光声光谱, 离轴石英增强光声光谱传感器, 高功率激光管

PACS: 70.07.Df, 07.05.Fb, 42.60.Fc, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.64.130701

1 引言

光声光谱技术是一种零背景探测技术, 它具有探测灵敏度与激发功率成正比和没有光学波长依赖性等优点, 因此被广泛运用于现代工农业、环境监测、生物技术和航空航天等领域^[1-3]. 石英增强光声光谱(QEPAS)是光声光谱技术的一个变种, 由Kosterev等^[4]在2002年提出. 他们采用了一种共振频率为32.768 kHz的音叉式石英晶振代替传统的宽带麦克风作为声波探测器, 来探测气体分子由于吸收激光能量后碰撞退激发而产生的声波, 从而创建一种气体检测新方法. 同传统的基于宽带麦克风的光声光谱技术相比, 音叉式石英晶振只对频率为32.768 kHz附近的声波有响应, 并且响应带宽很窄, 一般只有2—4 Hz, 因此石英增强光声光谱技术具有很强的环境噪声免疫能力. 基于音叉式石英

晶振的传感器具有体积小, 价格低廉, 装置设计简单等优点, 这些特点使得它比基于直接吸收光谱或者腔增强吸收光谱等其他光谱技术的传感器在小型化、便携化等方面更具有优势. 近几年来QEPAS技术发展迅速, 科研工作者已使用了从中红外量子级联激光器到紫外LED等多种光源, 结合QEPAS技术, 实现了对NO₂, NO, N₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, H₂O, H₂S, O₃等痕量气体的探测^[5-8].

为了进一步提高QEPAS传感器的探测灵敏度, 微型声音谐振腔被增加到音叉式石英晶振上, 通过谐振腔和音叉之间的声波耦合作用来增强光声信号的幅值^[9-12]. 微型声音谐振腔采用两种配置方式: 共轴配置^[9]和离轴配置^[10], 其中共轴配置是沿着激光光束方向在音叉式石英晶振的两端各放置一根不锈钢毛细管, 激光从两个毛细管和中间的音叉式石英晶振振臂间隙通过. 被调制的激光诱导产生的声波能量在毛细管中积累, 并通过毛

* 国家自然科学基金(批准号: 61275213, 61108030, 61127017, 61178009, 61378047, 61475093, 61205216)、国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2012CB921603)、国家科技支撑计划(批准号: 2013BAC14B01)、山西省青年科学基金(批准号: 2013021004-1, 2012021022-1)、山西省回国留学人员科研资助项目(批准号: 2013-011)、山西省留学回国人员科技活动资金(批准号: 2013-01)和山西省高等学校创新人才支持计划资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: donglei@sxu.edu.cn

细管和音叉式石英晶振的耦合作用, 传递给石英晶振两振臂来增强其振动幅度. 和没有配置微型声音谐振腔的裸音叉相比, 共轴配置的 QEPAS 传感器将探测信噪比提高了 30 倍. 但共轴配置的声音谐振腔由两根分立的毛细管构成, 声波在此腔中并不能形成绝对驻波, 此外由于音叉振臂间隙仅为 0.2—0.3 mm, 因此共轴配置对 QEPAS 传感器的装配以及激励光源的光束质量要求较高. 2009 年 Gao 小组提出了离轴配置的 QEPAS 传感器模型^[10], 即在音叉式石英晶振的一端放置一根中间开了小缝的不锈钢毛细管来代替共轴装置的声音谐振腔, 从而避免了激励光束必须穿过音叉式石英晶振振臂间隙的需要. 离轴配置简化了 QEPAS 传感器的装配并降低了传感器对激励光源光束质量的要求, 它尤其适用于 LD, LED 等光束质量差的非相干激励光源. 由于非相干光源成本低、寿命长, Böttger^[13]和 Gao^[14]等采用低功率非相干光源结合离轴配置的 QEPAS 传感器来探测痕量气体浓度.

在 2011 年时, Vincenzo 等提出了使用光学调制相消法来抑制 QEPAS 传感器的背景噪声^[15–17]. 所谓的光学调制相消法即采用两个光源, 一个发射波长对应于待测物质吸收线的光源作为激励光源用于激发光声信号, 而另外的一个发射波长远离待测物质吸收线的光源作为平衡光源用来消除背景噪声, 待测物质在平衡光源发射波长附近的吸收可以忽略不计. 光学调制相消中两个光束质量接近的光源作用于 QEPAS 传感器时, 由于二者的发射光具有类似的光场分布, 因此二者可引入等同的背景噪声. 激励光源和平衡光源都被以相同的频率调制, 但是两者之间有 180° 的相位差, 因此由两个光源引入的背景噪声也有 180° 的相位差, 通过调节激励光源和平衡光源的调制幅度就可以使由两个光源引入的背景噪声相互抵消, 此时传感器输出的整体背景噪声为零. 光调制相消法已被用于同位素丰度测量^[15]、探测混合气体 mK 级别的温度差异^[16], 以及痕量气体检测^[17]等方面. 但是基于光学调制相消法的实验装置采用了两套光源, 以及两套光源驱动电路和外围温控电路, 这不仅提高了成本而且使得整个传感器系统变得庞大. 另外双光源的发射光需要通过棱镜合束, 然后再耦合到音叉谐振腔中, 这也增加了装置的准直难度和复杂程度.

本文通过结合电学调制相消法^[18]和离轴 QEPAS 配置来解决上述装置问题, 这种新的配置,

不需要平衡光源, 它是利用信号发生器产生相消电信号导入到音叉式石英晶振的引脚上, 通过物理方法抵消背景噪声. 相比于共轴配置的 QEPAS 传感器, 结合离轴配置和电学调制相消方法的 QEPAS 传感器原始噪声更小、更为稳定. 由于 NO₂ 在蓝绿光区域有很强的吸收光谱^[14], 我们在实验中采用中心波长为 450 nm 高功率多模蓝光 LD 作为激发光源来探测痕量 NO₂ 气体. 氮氧化物作为气体污染物的主要成分, 其主要来源于工业污染、生活污染、交通污染等, 对大气环境及人类生产生活的影 响特别严重, 因此对大气中 N₂O, NO, NO₂ 等痕量气体浓度的测量尤为重要.

2 传感器设计原理

石英增强光声光谱中, 光声信号的幅值 S_{QEPAS} 可表示为^[19]

$$S_{\text{QEPAS}} = K \frac{\alpha l C P Q}{f_0 V}, \quad (1)$$

其中 K 为与探测元有关的系统常数, α 为待测物质的吸收系数, l , V 为吸收路径和体积, C 为待测气体浓度, P 为激励光强, Q 为 QEPAS 传感头的品质因子, f_0 为音叉式石英晶振的谐振频率. 由 (1) 式可知, 光声信号的幅值 S_{QEPAS} 直接跟待测物质的吸收系数 α 和激励光强 P 成正比, 因此选择较强的目标吸收线和增强激励光源的功率是提高 QEPAS 传感器探测灵敏度的有效途径. NO₂ 在 400 nm 附近有很强的连续吸收光谱, 但是当激励光源波长小于 415 nm 时, 会有光解现象发生 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ ^[20], 因此本实验选择中心波长为 450 nm, 功率为 1.4 W 的多模蓝光 LD 作为激励光源. 实验中 LD 光源采用强度调制, 其光强可表示为

$$I = I_0[1 + \cos(\omega_1 t + \varphi_1)]/2, \quad (2)$$

式中 I_0 , ω_1 , φ_1 分别为激励光的最大光强、频率和相位. 在使用高功率多模蓝光 LD 时, 由于其发射光模式复杂, 光束质量较差, 导致 QEPAS 光声池内分布着由漫反射产生的杂散光. 这些杂散光来源于激励光源, 因此它和激励光源具有相同的调制频率, 不同的最大光强和相位. 当被调制的杂散光照在音叉式石英晶振表面时, 会对音叉局部产生周期性加热, 并驱动音叉式石英晶振产生相应的周期性机械振动, 进而输出与调制频率相同背景噪声. 在

没有待测物质分子吸收的情况下, 音叉式石英晶振输出的电信号 U 为

$$U = U_{\text{the}} + U_s = U_{\text{the}} + A_1 \cos(\omega_1 t + \varphi_2), \quad (3)$$

式中, U_{the} 表示音叉式石英晶振的热噪声, $U_s = A_1 \cos(\omega_1 t + \varphi_2)$ 表示杂散光引起的背景噪声, A_1 , ω_1 , φ_2 分别为噪声幅值、频率和相位.

由于音叉式石英晶振是一种精密的压电材料, 具有可逆的压电效应, 这样, 当音叉振臂形变时, 在它的表面就会产生束缚电荷, 并通过电极传导, 进而输出电信号, 光声信号的检测正是基于这种原理; 反之, 当音叉引脚接入电信号时, 音叉振臂就会产生振动. 电学调制相消的基本原理就是在音叉的一只管脚上故意加入电信号, 引起其振动, 当设定振动幅值与杂散光引起的振动幅值相等, 且相位相反时, 杂散光产生的背景噪声就能被抵消掉.

音叉式石英晶振作为一个谐振子, 可以等效为一个 RLC 谐振电路^[19], 在传统的基于 QEPAS 传感器的装置中, 当测量音叉式石英晶振的谐振频率 f 和品质因子 Q 时, 采用如图 1(a) 所示的电路图, 端子 2 接通, 驱动电压 U_{in} 接入音叉式石英晶振引脚, 驱动音叉振动, 音叉输出信号被导入前置放大电路. 当用音叉式石英晶振进行气体测量时, 端子 1 接通, 音叉的一个引脚接地, 产生零电压参考, 激发光源在气体中诱导的声波推动音叉振臂使之通过压电效应产生电信号.

在实施电学调制相消时, 音叉式石英晶振在探测时原先接地的一个引脚始终保持接到函数发生器输出端上, 通过函数发生器产生的电信号输入音叉来抵消杂散光等因素引起的背景噪声. 如图 1(b), 音叉式石英晶振的热噪声 U_{the} 相当于一个随机的噪声源, 当调制频率为 ~ 32 kHz 的杂散光照射在音叉表面时, 引起的背景噪声相当于一个等效的恒压源 U_s 产生一个频率为 ~ 32 kHz 的交流信号. 在探测中, 若音叉式石英晶振的一个引脚接地, 则 RLC 网络的一端输入为零, 另一端输出信号为热噪声 U_{the} 和交流信号 U_s 的叠加. 电学调制相消方法启用时, RLC 网络的一端被输入一个与恒压源频率相同, 幅度相仿, 相位差为 180° 的相消信号 U_{EMO} , 此时 RLC 网络仅输出热噪声 U_{the} , 即当 U_{EMO} 满足下式时, 背景噪声被抑制:

$$U + U_{\text{EMO}} = U_{\text{the}} + U_s + U_{\text{EMO}} = U_{\text{the}}. \quad (4)$$

在理想条件下, U_s 和 U_{EMO} 完全相消, 基于电学调

制相消方法的 QEPAS 传感器的最终噪声水平取决于音叉式石英晶振的热噪声 U_{the} .

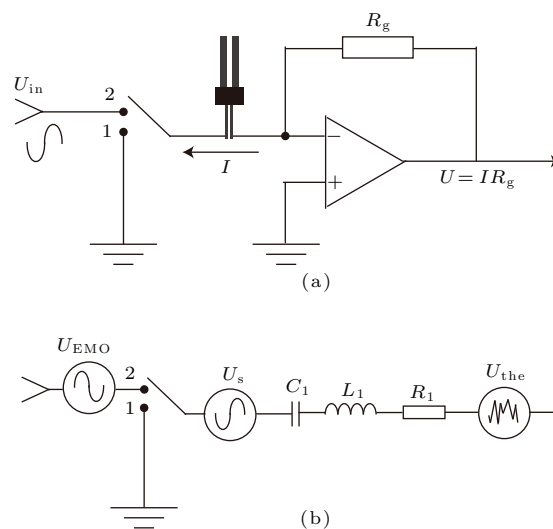


图 1 (a) 音叉式石英晶振测量参数和测量气体浓度时的连接方法; (b) 音叉式石英晶振等效 RLC 电路图、噪声源及电学调制相消基本原理

Fig. 1. (a) The connection diagram of the quartz tuning fork (QTF) for parameter measurement and gas concentration detection; (b) equivalent electric circuit of the QTF and noise sources in electrical modulation cancellation method (E-MOCAM).

3 实验装置

基于电学调制相消法的实验装置图如图 2 所示. 实验使用发射中心波长为 450 nm 的大功率 LD(OSRAM opto-semiconductor PLTB 450) 作为激发光源, 在直流操作模式下它的最大功率为 1.4 W. LD 发射光功率由功率计 (THORLABS Ophir 3A) 监测. 该 LD 的驱动电流和温度由商业的激光驱动板 (Electro Optics wavelength electronics LDTC2/2) 控制, LD 的最终输出功率由该驱动板的带负载能力决定. 双通道函数发生器 (Tektronix AFG 3102) 的通道 1 输出正弦波来对 LD 的驱动电流进行幅度调制, 调制频率为音叉式石英晶振的谐振频率 32.760 kHz. 信号发生器的通道 2 输出一个与通道 1 同频反相的正弦波信号, 输入到音叉式石英晶振的引脚 1, 作为电相消信号. 由于背景噪声引起的电压起伏在微伏级别, 而实验中所用的双通道函数发生器产生的最小信号在毫伏级别, 因此在通道 2 和音叉引脚 1 之间插入一个 0—78 dB 可调的电信号衰减器来精细调节电相消信号的幅值. 当音叉式石英晶振探测到待测物质分子产生的光声信号时, 音叉的引脚 2 输出的携带气体浓度信息

的信号用一个自制的、反馈电阻为10 M Ω 的互阻抗前置放大器放大后, 送至锁相放大器 (Stanford research systems, Model SR 830 DSP) 进行锁相放大并解调, 锁相放大器的时间常数设置为1 s. 最后通过信号采集卡采集锁相放大器输出的信号, 并送入计算机记录、分析数据. 整个采集过程由LabVIEW编写的程序控制.

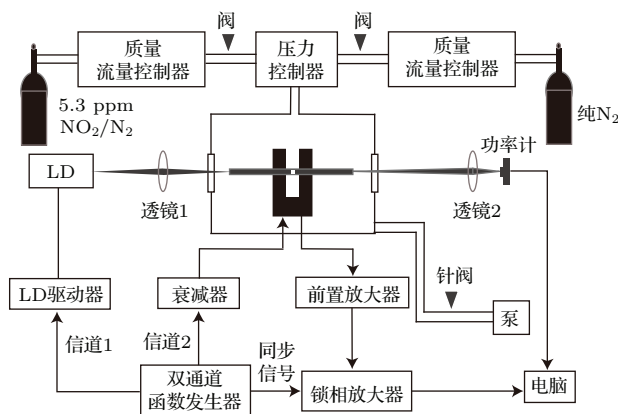


图2 实验装置原理图

Fig. 2. Schematic of the QEPAS system.

音叉式石英晶振被固定一个由旋转台和角位台组成的平台上, 便于调节音叉的位置和角度. LD光源被固定在一个三维调节架上, 便于调节光源的位置, 其发射光束通过准直透镜后, 直接穿过QEPAS传感头. 该传感头采用离轴的配置方式, 其谐振腔由一根长为5.84 mm, 内径为0.80 mm的不锈钢毛细管组成, 且在谐振腔中间位置开一个长约为0.6 mm, 宽为 0.15 ± 0.02 mm的窄缝. 离轴谐振腔被装配在距离音叉式石英晶振的振臂间隙约20 μ m的位置, 且谐振腔中心高度位于音叉臂顶端向下0.8 mm处^[21].

气体配气系统由两个量程分别为200 sccm(mL/min)和1000 sccm的质量流量计(七星华创 D07系列)组成, 分别连接5.3 ppm的NO₂标准气(大连大特气体)和99.999%高纯氮气, 能够配备0—5.3 ppm的NO₂混合气. 一个压力控制器(MKS 型号649), 以及机械泵对气室内的压力进行控制, 使其稳定在一个大气压下.

4 结果分析和讨论

4.1 噪声分析

测量背景噪声时, 双通道函数发生器的通道1产生的驱动电压输入到LD的驱动板, 其偏置为

1.21 V、幅度为1.2 V, 此时在QEPAS传感头后测得的出射光功率为212 mW. 流速为60 sccm的纯N₂(99.999%)被通入到QEPAS光声池中. QEPAS光声池的信号被送入到锁相放大器中, 锁相放大器的积分时间设定为1 s. 背景噪声(主要由大的直流偏置信号组成)被连续采集了250 s, 见图3所示, 计算出的噪声幅值为1.75 mV. 根据文献^[19], 该QEPAS传感器的理论热噪声为1.23 μ V, 实验测得的背景噪声是理论热噪声的1422倍. 在电学调制相消方法启用后, 传感器的输出背景噪声为6.5 μ V, 将传感器背景噪声(直流偏置)压低到1/269, 如图3所示. 但是传感器最终背景噪声仍然比理论热噪声大, 这是由电相消信号的幅度调节精细度决定的.

分析背景噪声产生的原因: 1) 正如在第二部分所述的, 激励光的光束质量较差导致其不能清洁地通过QEPAS微型声音谐振腔和光声池, 在光源被强度调制时, 激励光束与谐振腔或者音叉式石英晶振的任何触碰、以及微型气室CaF₂窗口的污质折射都会产生强烈的杂散光噪声; 2) 在使用高功率激发光源的情况下, 气体流速对传感器压力和声速的微小扰动也会带来额外噪声.

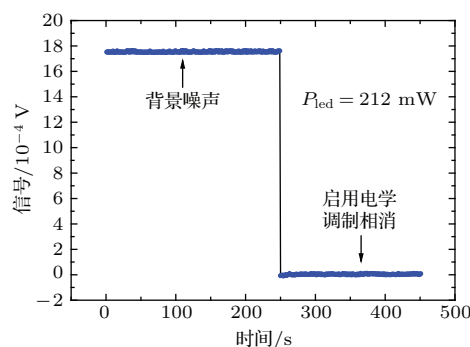


图3 原始背景噪声与电学调制相消后的噪声比较

Fig. 3. The comparison of the background noise before and after E-MOCAM.

因此, 我们研究了不同气体流速对传感器背景噪声的影响. 在一个大气压的情况下, 纯N₂经过配气系统后流入QEPAS光声池中, LD发射功率被设定在10.3 mW, 电学调制相消法被启用, 音叉式石英晶振经过锁相放大器输出的信号被记录, 如图4所示. 在基于波长调制技术的QEPAS传感器中, 当气体流速控制在200 sccm以内时, 不会产生额外的噪声, 这已经被多次实验验证^[22]. 但是在本实验中当采用强度调制的LD光源时, 起初, 电学调制相消方法将杂散光背景噪声压制, 获得了较低的

噪声水平,但随着气体流速从60 sccm增加到200 sccm, QEPAS传感器的输出背景噪声,由6.3 μV 增加到27.6 μV ,背景噪声再次增大,平衡被破坏.

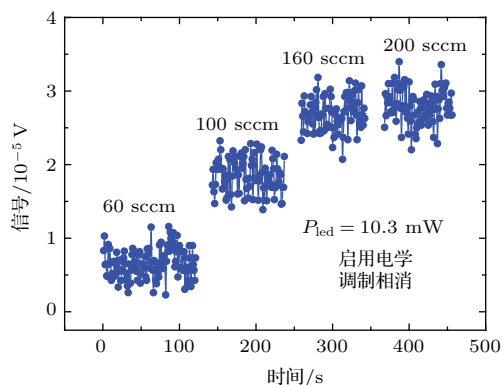


图4 气体流速对电学调制相消后噪声的影响

Fig. 4. The influence of different gas flow on the output of the sensor after E-MOCAM is applied.

因此,本实验中除热噪声外,还存在两种技术噪声:LD杂散光引起的背景噪声和气体流速噪声,其中LD杂散光引起的噪声占背景噪声主导地位.实验中,在不同的气体流速时,需要设定不同的电学相消信号幅度,使之和传感器背景噪声能够互补达到平衡.

4.2 传感器线性响应和稳定性

为了评估基于电学调制相消法和高功率蓝光LD的离轴QEPAS传感器的响应线性度,稀释配气系统产生不同浓度的 NO_2 气体被导入传感器,气体流速被始终控制在60 sccm.在每个浓度的信号测量之前,等待10 min来确保气体混合均匀.图5记录了不同 NO_2 浓度下传感器输出的信号.当光源的激发功率被设定在212 mW时,在2.85 ppm的 NO_2 下,传感器输出的 NO_2 平均值为1.5 mV,均方根噪声为2.4 μV ,根据文献[23],计算得1 σ 探测信噪比 $\text{SNR} = 630$,对应的探测极限为4.52 ppb,归一化噪声等效吸收系数(1 σ)为 $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$.

传感器的响应线性度被显示在图6中,其中的每一个点为16次重复测量的平均值,获得的 R^2 值为0.999,展现了该传感器优秀的线性响应性能.

传感器的长期稳定性通过Allan方差进行了评估,传感器的输出信号在纯 N_2 的环境下被测量,被显示在图7中.在积分时间为46 s时, NO_2 传感器的最低探测浓度达到0.34 ppb.但随着积分时间的

变长,LD温度变化、稀释配气系统的不稳定性等因素开始占主导,恶化了探测灵敏度.

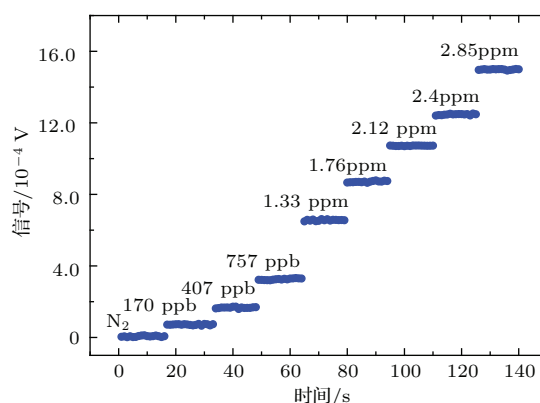


图5 不同二氧化氮浓度下传感器的输出信号

Fig. 5. The photoacoustic signal of the sensor in different NO_2 concentrations.

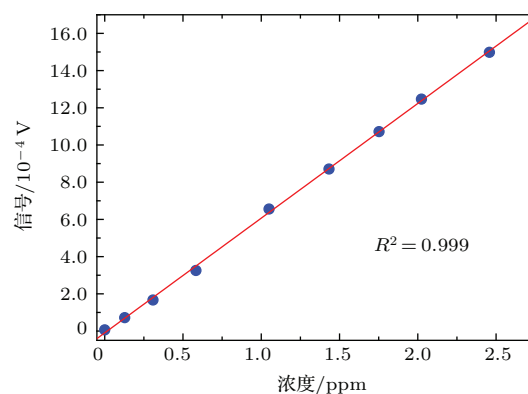


图6 二氧化氮传感器的响应线性度

Fig. 6. Linearity of QEPAS NO_2 sensor.

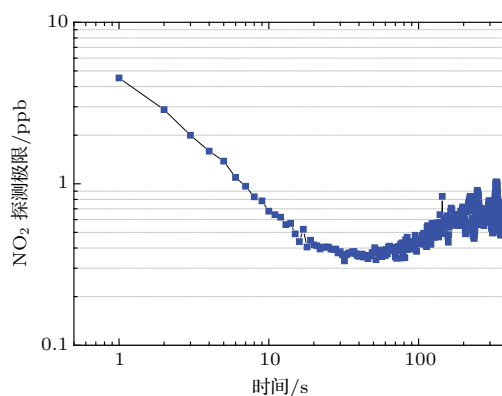


图7 二氧化氮传感器的 Allan 方差分析

Fig. 7. Allan plots of NO_2 sensor.

5 结 论

本文采用450 nm高功率多模蓝光LD作为激励光源,结合电学调制相消法和离轴QEPAS技术,

设计了一款高灵敏NO₂传感器. 电学调制相消法通过在音叉式石英晶振的一根引脚上提供和激励光源相位相反的调制信号, 使用物理方法消除了以LD杂散光为主的背景噪声. 本实验还研究了在高功率强度调制QEPAS中, 微小气体流速引起的额外噪声, 相比基于波长调制的QEPAS传感器, 基于强度调制的QEPAS传感器对气体流速更为敏感. 电学调制相消法和离轴QEPAS装置的结合有效地使背景噪声降低到1/269, NO₂的探测灵敏度达到了0.34 ppb. 和基于电学调制相消法的共轴QEPAS传感器相比, 采用离轴QEPAS配置的传感器, 在启用调制相消前, 原始噪声更小, 因此启用相消后传感器输出更稳定.

参考文献

- [1] Cao Y C, Jin W, Ho H L 2012 *Sens. Actuators B* **174** 24
- [2] Shao J, Lathdavong L, Thavixay P, Axner O 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 2294
- [3] Zhang Z Q, Ma B S, Jia S H 2013 *Assembly and Manufacturing (ISAM) IEEE International Symposium* 2013, p230
- [4] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, Tittel F K 2002 *Opt. Lett.* **27** 1902
- [5] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, Tittel F K 2013 *Opt. Express* **21** 1008
- [6] Liu Y Y, Dong L, Wu H P, Zheng H D, Ma W G, Zhang L, Yin W B, Jia S T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 220701 (in Chinese) [刘妍研, 董磊, 武红鹏, 郑华丹, 马维光, 张雷, 尹王保, 贾锁堂 2013 物理学报 **62** 220701]
- [7] Wu H P, Dong L, Zheng H D, Liu Y Y, Ma W G, Zhang L, Wang W Y, Zhu Q K, Yin W B, Jia S T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 070701 (in Chinese) [武红鹏, 董磊, 郑华丹, 刘妍研, 马维光, 张雷, 王五一, 朱庆科, 尹王保, 贾锁堂 2013 物理学报 **62** 070701]
- [8] 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
- [9] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, Tittel F K 2010 *Appl. Phys. B* **100** 627
- [10] Liu K, Guo X Y, Yi H M, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [11] Wu H P, Dong L, Ren W, Yin W B, Ma W G, Zhang L, Jia S T, Tittel F K 2015 *Sens. Actuators, B* **206** 364
- [12] Yi H M, Chen W D, Sun S W, Liu K, Tan T, Gao X M 2012 *Opt. Express* **20** 9187
- [13] Böttger S, Köhring M, Willer U, Schade W 2013 *Appl. Phys. B* **113** 227
- [14] Yi H M, Liu K, Chen W D, Tan T, Wang L, Gao X M 2011 *Opt. Lett.* **36** 481
- [15] Spagnolo V, Dong L, Kosterev A A, Tittel F K 2012 *Opt. Express* **20** 3401
- [16] Spagnolo V, Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, Doty J H, Tittel F K 2011 *Opt. Lett.* **36** 460
- [17] Spagnolo V, Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, Doty J H, Tittel F K 2011 *Appl. Phys. B* **103** 735
- [18] Zheng H D, Dong L, Yin X K, Liu X L, Wu H P, Zhang L, Ma W G, Yin W B, Jia S T 2015 *Sens. Actuators, B* **208** 173
- [19] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, Malinovsky A L, Morozov I V 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 043105
- [20] Fritz A, Pitchon V 1997 *Appl. Catal. B* **13** 1
- [21] 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
- [22] Dong L, Wright J, Peters B, Ferguson B A, Tittel F K, McWhorter S 2012 *Appl. Phys. B* **107** 459
- [23] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K 2006 *Appl. Phys. B* **85** 301

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

Yin Xu-Kun Zheng Hua-Dan Dong Lei[†] Wu Hong-Peng Liu Xiao-Li Ma Wei-Guang
Zhang Lei Yin Wang-Bao Jia Suo-Tang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optic Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University,
Taiyuan 030006, China)

(Received 23 December 2014; revised manuscript received 30 January 2015)

Abstract

A highly sensitive NO₂ optical sensor has been designed by means of combining the electrical modulation cancellation method (E-MOCAM) and off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS). A high power multimode blue laser diode emitting at around 450 nm is used as the excitation light source of the photoacoustic signal. In the E-MOCAM, the balance signal is generated from a dual-channel function generator and introduced to the pin of the quartz tuning fork (QTF) to balance out the huge background noise. The principle of the E-MOCAM is explained in detail from the perspective of equivalent circuit of QTF, and the background noise of the high power LD-based QEPAS sensor is analyzed. Results show that stray light noises coming from the LD beam and blocked by the resonator and the photoacoustic cell are dominated in all the noises. Gas flow noise of QEPAS sensor is also estimated, and excessive noise could be introduced by the gas flow even at a rate below 200 sccm. The gas flow noise is measured at different gas flow rate, from 60 to 200 sccm. Compared with the QEPAS sensor based on wavelength modulation, the sensor based on amplitude modulation, especially in the case of high power light source, is more sensitive to the gas flow. The ultimate background noise of the off-beam QEPAS sensor can be reduced by 269 times after the E-MOCAM is applied. The performance of the NO₂ QEPAS sensor is evaluated in the NO₂/N₂ mixtures of different concentrations, ranging from ppb to ppm levels. In the case of the 2.85 ppm NO₂ measurement, the SNR of 630 is achieved. A linear fitting is implemented to evaluate the response of the sensor, resulting in an R square value of 0.999. Allan plot is used to investigate the long term stability of the sensor. The original background noise produced from the off-beam QEPAS configuration is less than that from the on-beam QEPAS configuration, thus the combination of off-beam QEPAS configuration and E-MOCAM shows a better stability. A detection limit of 0.34 ppb (1σ , 46 s integration time) for NO₂ in N₂ at atmospheric pressure can be achieved, which corresponds to a normalized noise equivalent absorption coefficient of $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$.

Keywords: electric modulation cancellation method, quartz enhanced photoacoustic spectroscopy, off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy sensor, high power laser diode

PACS: 70.07.Df, 07.05.Fb, 42.60.Fc, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.64.130701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275213, 61108030, 61127017, 61178009, 61378047, 61475093, 61205216), the Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921603), the National Key Technology R&D Program (Grant No. 2013BAC14B01), the Shanxi Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2013021004-1, 2012021022-1), the Shanxi Scholarship Council of China (Grant Nos. 2013-011, 2013-01), and the Program for the Outstanding Innovative Teams of Higher Learning Institutions of Shanxi.

[†] Corresponding author. E-mail: donglei@sxu.edu.cn