

全光型石英增强光声光谱*

刘研研 董磊[†] 武红鹏 郑华丹 马维光 张雷 尹王保 贾锁堂

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

(2013年7月18日收到; 2013年8月20日收到修改稿)

设计并演示了一种全光型石英增强光声光谱技术, 该技术在传统的石英增强光声光谱系统中增加了另一束探测光束, 把与气体浓度成正比的石英晶振振臂的振动幅值转化为探测光束的强度变化, 实现了探测气体处无电子元件的全光学系统. 如此的设计使该系统具有较强的抗电磁干扰能力和非常小的传感头体积, 能够用于探测空间受限或探测环境恶劣的情况下, 并实现远距离探测. 在这种配置下, 探测大气压下的水汽, 获得的噪声等效吸收系数为 $1.13 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$. 进一步讨论了优化系统和提升其探测灵敏度的途径.

关键词: 石英增强光声光谱, 音叉式石英晶振, 气体传感

PACS: 07.07.Df, 07.05.Fb, 42.55.Px, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.62.220701

1 引言

痕量气体的在线检测在工业控制过程、环境监测、医疗诊断、汽车尾气分析等不同领域中有广泛的应用^[1-3]. 在传统的石英增强光声光谱(QEPAS)技术中^[4-7], 一束波长对应目标气体吸收线的激光被波长调制后由光学透镜汇聚于音叉式石英晶振(QTF)的两振臂中心, 且无接触地从该音叉振臂间通过, 被测气体分子会吸收激光的部分能量发生能级跃迁, 而后由于振动-平动弛豫效应, 被激发的分子在退激发时将该部分能量以声波的形式释放出来. 由于该激光使用的调制频率为音叉固有频率 f_0 的一半, 因此产生的声波二次频恰好为 QTF 的固有频率, 所以该调制激光与被测气体作用产生的声波会与石英晶振产生共振, 引起音叉两振臂的对称性振动. QTF 通过压电效应将该机械振动转化为微弱的电流信号, 由跨阻抗前置放大电路进行放大后传输至锁相放大器进行解调, 最终获得与被测气体浓度相关的数据.

该方法已经被用在 CO ^[8], NH_3 ^[9], NO ^[10], CH_4 ^[9] 等多种有毒有害气体的探测中. 然而, 在一些特殊

环境下, 目前的方法与装置在应用方面存在一些局限性. 首先, 跨阻抗前置放大电路必须放置在距离 QTF 非常近的地方, 这个距离一般不会超过 5 cm, 以避免微弱的压电信号经过长距离传输后淹没在噪声之中; 其次, 为了避免灵敏的前置放大电路受外界电磁场的干扰, 必须使用接地良好的电磁屏蔽罩, 否则电子噪声基底会很高. 即便这样, 在强电磁干扰下, 前置放大电路也会受到影响. 因此, 在传统的依靠压电效应测量信号的装置下, 当压电信号传输距离较长时, 或者当测量处电磁场干扰较大时, 这时的信噪比会很差, 从而使传统的 QEPAS 技术无法完成测量.

本文提供了一种基于 QEPAS 技术的全光探测方法. 不同于传统 QEPAS 技术, 这里使用了额外的一束光作为探测光, 照射在 QTF 的振臂上, 把与被测气体浓度成正比的振臂振动信号转化为第二束光的强度变化信号, 然后由传统的光电探测器检测出振动幅值, 从而获得被测气体的成分、浓度等信息. 由于在气体探测处没有任何电子元件以及电信号产生或处理, 而且光电探测器能够被放置得很远(在理论上光电探测器放置的越远, 探测光强度变化越明显, 信号就越强), 因此这种技术能够在气体探

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921603)、国家自然科学基金(批准号: 61275213, 61108030, 61127017, 61178009, 60908019, 61205216)、山西省青年科学基金(批准号: 2013021004-1, 2010021003-3, 2012021022-1)、山西省回国留学人员科研资助项目(批准号: 2013-011)和山西省留学回国人员科技活动资金(批准号: 2013-01)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: donglei@sxu.edu.cn

测处有效地节省空间,同时对强电磁干扰免疫,很好地解决了上面提到的 QEPAS 技术在特殊环境下的应用问题.

2 理论背景

QTF 在未通电的情况下会由于热噪声及空气扰动等原因产生微小振动,振动幅值记为 x_{rms} ,可以通过等式 (1) 进行计算^[11]:

$$\frac{1}{2} \cdot k \cdot \langle x_{rms} \rangle^2 = \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T_{en}, \quad (1)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T_{en} 是音叉所处环境的绝对温度, k 是弹性系数,且对于石英晶振有 $k = \frac{E \cdot W \cdot T^3}{4L^3}$. 如图 1 所示,代入实验所选 QTF 的宽度 W ,厚度 T ,长度 L ,以及杨氏模量 $E = 7.87 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ ^[11],计算可得 $k = 8.181 \times 10^3 \text{ N/m}$. 因此,在室温下 $T_{en} = 295.32 \text{ K}$, $x_{rms} = \frac{2L}{T} \sqrt{\frac{L \cdot k_B \cdot T_{en}}{E \cdot W \cdot T}} = 7.058 \times 10^{-13} \text{ m}$.

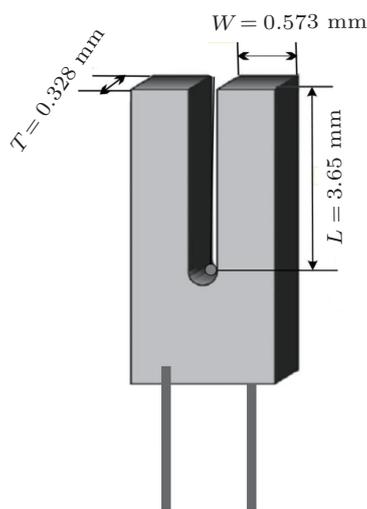


图 1 QTF 的结构参数

当调制激光从 QTF 两振臂之间通过时,由于气体吸收而产生的声波引起石英晶振振臂振动,其振动幅值记为 x_L ,可以通过以下等式求出^[12]:

$$\frac{I}{x_L} = 2\pi \cdot f_0 \cdot 3d_{12} \cdot E \frac{T \cdot W}{L}, \quad (2)$$

其中 I 是 QTF 通过压电效应产生的信号电流, f_0 是石英音叉的共振频率 ($f_0 = 32621.45 \text{ Hz}$), d_{12} 是横向压电模量 ($d_{12} = 2.31 \times 10^{-12} \text{ C/N}$)^[12]. 我们使用水在 7305.132 cm^{-1} 处的一条弱吸收线作为目标线,对空气中 1.36% 水浓度进行探测,当激光波长被调谐在吸收线峰顶时,可测得 $I = 2.81 \times 10^{-10} \text{ A}$,因

此得出 $x_L = 4.88 \times 10^{-11} \text{ m}$. 可以看出 QTF 在有信号时的振动幅值在 pm 量级以上,并且这时石英晶振的振动幅值要大于噪声及扰动引起的振动幅值几个数量级.

为了证实当第二束光照射到 QTF 上时并未产生额外的噪声基底,我们计算了在加入第二束光后石英晶振两振臂的振动幅值 x'_L . 代入测得的压电信号电流 $I' = 2.88 \times 10^{-10} \text{ A}$, 得出 $x'_L = 5.01 \times 10^{-11} \text{ m}$,与未加入第二束光前振动幅值 $4.88 \times 10^{-11} \text{ m}$ 相比较,并没有明显变化. 这是因为第一束光为调制光,其调制频率二倍频与 QTF 共振频率相同,因而能够引起其共振,而第二束光为非调制光,只是对 QTF 振臂加热,引起定向的形变,并未引起其对称性振动.

根据几何光学原理可知^[13],当 QTF 振臂振动的位移变化 x_L 时,反射光的角度将改变 $2 \cdot x_L/L$,在传播 x 米 (x 是音叉到探测器的距离) 后光斑的中心位置随振臂振动幅值将改变 $2 \cdot x \cdot x_L/L$. 传输距离越远,振动幅值就越大,强度变化就越明显. 光斑的光强变化可以用普通的光电探测器来探测,为提高其灵敏度也可以用位置探测器或多象限探测器进行探测^[14]. 在本实验中取 $x = 194 \text{ mm}$, 用一个探测面积为 0.8 mm^2 的光电探测器来探测其光强度变化,由以上分析可得探测光斑振动幅值为 $5.19 \times 10^{-9} \text{ m}$.

3 实验装置

全光型 QEPAS 系统原理图如图 2 所示. 用中心波长为 1367.7 nm 的可调谐分布反馈式 (DFB) 激光器 (成都华赢 DFB-136813C1424-03) 作为激发光源. 输出的调制激光通过一个光纤耦合的聚焦器被汇聚在前方 1 cm 处,其汇聚点的光斑直径约为 $100 \mu\text{m}$. 两振臂间距约为 $300 \mu\text{m}$ 的 QTF 被放置在其焦点处,光束从两振臂之间通过. 该激光器的工作电流由两部分构成,其中直流部分决定 DFB 激光器的中心波长,正弦交流部分对激光器频率进行波长调制. 第二个中心波长为 1531 nm 的 DFB 激光器 (NEL NLK 1L5EAAA) 的输出光通过一个光纤耦合的准直器后,被准直成直径为 0.22 mm 的平行光,以约 60° 的入射角照射在距离音叉顶端向下 0.75 mm 处的两振臂之一的外侧. 为了提高音叉臂的反射效率,以获得光束质量较好的反射光,将一个面积约为 1 mm^2 ,厚度为 0.01 mm 的银色反光膜

粘贴在振臂上, 反射光在传输一段距离后, 通过焦距为 30 mm 的透镜, 聚焦成面积约为 1 mm² 的光斑, 照射在设置增益为 40 dB 的光电探测器 (Thorlabs, PDA10CS) 上, 输出的信号被传输至锁相放大器 (Stanford, SR830) 进行二次谐波解调. 为了方便比较, QTF 的压电信号经前置放大电路放大后, 也被送入到另一个锁相放大器中解调. 两路解调后的信号通过 DAQ 数据采集单元输入到计算机中进行数据处理, 整个系统由自编写的 Labview 程序控制.

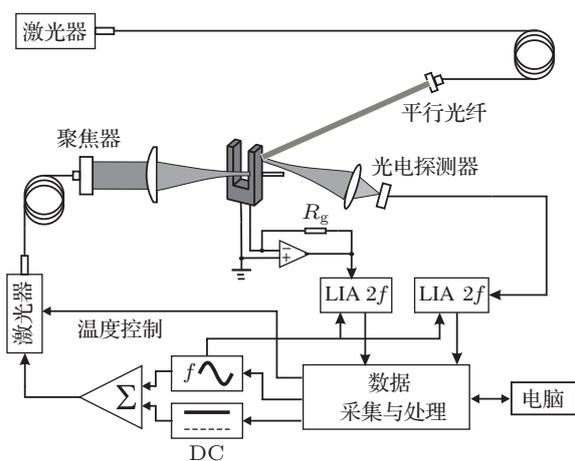


图2 实验装置原理图 (LIA: 锁相放大器)

4 实验结果

QEPAS 的探测灵敏度与 QTF 的参数密切相关, 因此在做气体探测实验前, 我们根据以前报道的方法^[15]测试了在贴银色反光膜前后的 QTF 的各项参数, 列于表 1 中. 由于在振臂上粘贴了反光膜, 增加了 QTF 的振臂质量, 从而使其共振频率下降了 0.5%, 品质因数 Q 下降了 3%, 但品质因数 Q 值仍然在 10000 以上, 并不会引起石英晶振本身的探测灵敏度明显的变化.

表 1 QTF 在贴银色反光膜前后的各项参数

	频率 f_0/Hz	品质因数 Q	等效电阻 $R/k\Omega$
贴反光膜前	32756.5	11081	104.9
贴反光膜后	32607.2	10761	111.4

设定激光波长调制频率为 16303.6 Hz, 以空气中的水汽作为目标气体, 激光器电流被设置为 120 mA, 激光器温度由 Labview 程序控制从 5 °C 扫描到 40 °C, 通过石英晶振压电信号与反射光信号, 同时测量水汽的二次谐波吸收谱线. 图 3(a)

显示了扫描结果. 由于在压电信号测量中使用了自制的锁相放大器, 因而单位为计数 (cnt), 在反射光信号测量中使用了商用的锁相放大器 SR830, 信号单位为伏特 (V). 在这个温度范围内, 共扫描出了 7 条较强的吸收线, 并且反射光信号与石英晶振压电信号除了信号强度不同, 位置和波形符合得很好. 作为对比, 图 3(b) 给出了 HITRAN'2004 数据库中水汽相应吸收峰的位置及强度, 两种方法之间以及与数据库之间的一致性验证了这种新方法的有效性, 并且表明了激光器波长随温度变化的完美的线性关系.

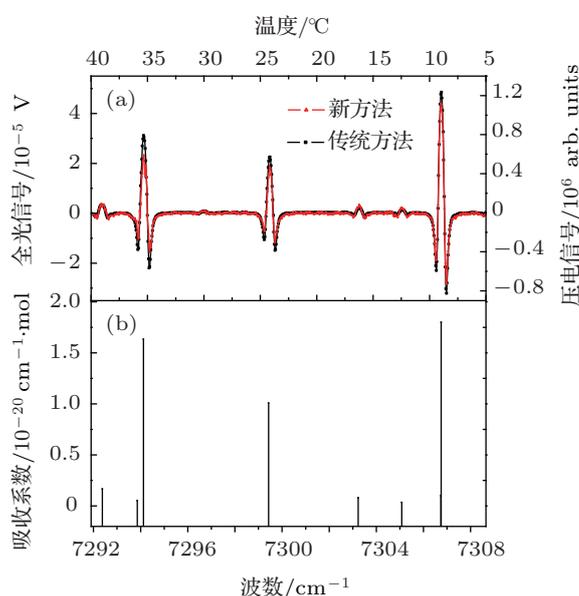


图3 120 mA 下利用全光型 QEPAS 技术和传统 QEPAS 技术扫描激光器温度获得的水汽吸收谱线与 HITRAN 数据库相关数据的对照

为了进一步评估这种新方法的探测能力, 以位于 7305.132 cm⁻¹ 处的较弱的吸收线为目标线, 这时激光器温度为 12.5 °C. 选用较弱的线是因为不仅可以探测到信号的幅值, 也能观察到噪声的本底, 以便计算其信噪比. 设定激光器的温度为 12.5 °C, 通过 Labview 程序在 100—140 mA 范围内以步进为 0.4 mA 扫描激光器工作电流, 通过两种方法获得的水汽吸收谱线见图 4. 用一台湿度计 (Taitan, T68T) 记录测量时空气中水汽的浓度. 由于两种方法使用的单位不同, 分别计算它们的信噪比. 对于测量压电信号的传统的 QEPAS, 已经从理论和实验上多次验证了其噪声水平能够由石英晶振的热噪声来评估^[6,8,9], 经计算为 420.3 cnt, 与实验中观测到的 450.2 cnt 一致, 证明实验中未引入其他技术噪声, 因此最小探测灵敏度为 277.6 ppm

(1 ppm = 10^{-6}), 归一化到激光功率 30.5 mW 和探测带宽 0.785 Hz 上, 获得的噪声等效吸收系数为 $3.30 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$.

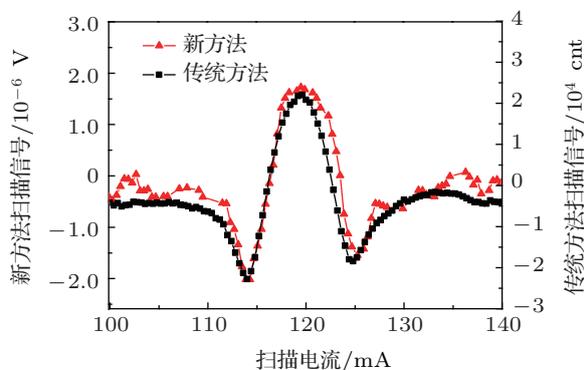


图 4 12.5 °C 温度下利用新技术和传统 QEPAS 技术扫描电流获得的水汽吸收谱线

对于全光型 QEPAS, 其噪声源主要来源于光电探测器的散粒噪声、热噪声和低频噪声, 它们都与探测带宽的平方根成正比. 根据探测器 PDA10CS 手册查询可知, 在增益为 40 dB, 探测带宽为 320 kHz, 其噪声均方根电压为 300 μV . 而实验中锁相放大器设定的探测带宽为 0.125 Hz (滤波器斜率为 12 dB/oct, 积分时间为 1 s), 因此, 探测系统在没有激光和探测光的情况下, 理论噪声应为 0.188 μV , 与相同条件下观测到噪声水平 0.186 μV 完全一致, 证明本实验系统并未引入其他技术噪声.

当打开激发光和探测光后, 其噪声均方根上升到 0.200 μV , 这是由探测光引起的信号光子噪声. 由图 4 计算, 获得的最小探测灵敏度为 1165.9 ppm, 归一化到激发激光功率和探测带宽 0.125 Hz 上, 其噪声等效吸收系数为 $1.13 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$.

全光型 QEPAS 目前探测灵敏度还不足以探测到音叉本身由于热噪声或空气扰动引起的振动, 也没有传统的 QEPAS 的噪声等效吸收系数低. 但仍有进一步提升其灵敏度空间: 一方面可以使用探测面积较大的光电探测器或者二象限探测器^[14]充分利用其整个光斑的能量变化, 而不是现在使用的一部分光能变化; 另一方面可以引入光学干涉技术, 这些都是进一步增强其探测灵敏度的有效途径.

5 结论

本文设计并演示了一种全光型 QEPAS 技术, 这种技术在气体探测处没有使用任何电子元件, 实现了全光系统, 且在一定条件下, 探测灵敏度与探测器放置距离成正比, 这些优点使得这种技术具有很强的抗电磁干扰能力, 并且能够用于探测空间受限或恶劣的情况下. 尽管目前其探测灵敏度还未超越传统的 QEPAS 技术, 但其仍然有进一步优化的空间. 这种新型的全光 QEPAS 技术为气相光谱分析提供了一种新的探测途径及手段.

- [1] Khorsandi A, Shabani Z, Ranjbar M, Salati H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 064213
- [2] Kan R F, Dong F Z, Zhang Y J, Liu J G, Wang M, Gao S H, Chen J, Liu C 2005 *Chin. Phys. B* **14** 1904
- [3] Dong L, Zhang L, Dou H P, Yin W B, Jia S T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 0152
- [4] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, Tittel F K 2002 *Opt. Lett.* **27** 1902
- [5] Liu K, Guo X, Yi H, Chen W, Zhang W, Gao X 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [6] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, Tittel F K 2010 *Appl. Phys. B* **100** 627
- [7] Wang G S, Yi H M, Cai T D, Wang L, Tan T, Zhang W J, Gao X M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 120701 (in Chinese) [王贵师, 易红明, 蔡廷栋, 汪磊, 谈图, 张为俊, 高晓明 2012 物理学报 **61** 120701]
- [8] Dong L, Lewicki R, Liu K, Buerki P R, Weida M J, Tittel F K 2012 *Appl. Phys. B* **107** 275
- [9] Dong L, Wright J, Peters B, Ferguson B A, Tittel F K, Mcwhorter S 2012 *Appl. Phys. B* **107** 459
- [10] Dong L, Spagnolo Vm, Lewicki R, Tittel F K 2011 *Opt. Express* **19** 24037
- [11] Sharma R C, Kumar D, Bhardwaj N, Gupta S, Chandra H, Maini A K 2013 *Opt. Commun.* **309** 44
- [12] Pohlkötter A, Willer U, Bauer C, Schade W 2009 *Appl. Opt.* **48** B119
- [13] An L S, Li L, Li Q C 2002 *Applied Optics* (Beijing: Beijing Institute of Technology Press) p3 (in Chinese) [安连生, 李林, 李全臣 2002 应用光学 (北京: 北京理工大学出版社) 第 3 页]
- [14] Liang Y Y, Yang G G 2004 *Opt. Instrum.* **26** 7 (in Chinese) [梁宜勇, 杨国光 2004 光学仪器 **26** 7]
- [15] Wu H P, Dong L, Zheng H D, Liu Y Y, Ma W G, Zhang L, Wang 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, 刘研研, 马维光, 张雷, 王五一, 朱庆科, 尹王保, 贾锁堂 2013 物理学报 **62** 070701]

All optical quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*

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

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

(Received 18 July 2013; revised manuscript received 20 August 2013)

Abstract

A trace gas sensor based on all optical quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) is designed and demonstrated. An extra detection light beam is added to the traditional QEPAS setup to convert the amplitude of vibration of the quartz tuning fork, which is proportional to the concentration of the target gas, into the variation of the detection light intensity. As a result, there are not any electrical components near the measurement position. Such a design makes it immune to electromagnetic interference and provides a compact sensor head, which can be used in a tiny space or an adverse environment. Using the new setup to measure the water concentration in air, the obtained noise equivalent absorption coefficient is $1.13 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$. The approaches to further optimizing the system and improving the sensitivity are also discussed in detail.

Keywords: quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, quartz tuning fork, gas sensor

PACS: 07.07.Df, 07.05.Fb, 42.55.Px, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.62.220701

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275213, 61108030, 61127017, 61178009, 60908019, 61205216), the Shanxi Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2013021004-1, 2010021003-3, 2012021022-1), the Shanxi Scholarship Council of China (Grant No. 2013-011), and the Science and Technology Activities Foundation of Returned Overseas Chinese Scholars in Shanxi Province, China (Grant No. 2013-01).

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