

# 采用 Tm 光纤光源的甲烷气体相关光谱检测 \*

董小鹏 H. O. Edwards \* \* J. P. Dakin \* \*

(中国科技大学电子工程与信息科学系, 合肥 230027)

\* \* ORC, University of Southampton, Southampton, SO9 5NH, UK)

**提要.** 报道了以半导体激光器泵浦掺 Tm<sup>3+</sup> 光纤为光源的甲烷气体相关光谱检测系统,研究了 788 nm 波长泵浦下掺 Tm 光纤光源的一些光谱特性,并在实验上用这种光源及系统对甲烷气体作了测量。在 5.7 cm 长的测量腔下,系统噪声幅度对应的最小气体检测浓度为 0.47%,远低于甲烷气体的爆炸低限(5%),证明了这种光纤光源用于甲烷气体浓度测量的可行性。

**关键词** 光纤,光谱,掺杂光纤,激光器泵浦,气体检测

## 1 引言

气体检测在许多工业及环境监测等部门是十分重要和必不可少的。用气体的吸收光谱来鉴别不同气体及测量其浓度是气体检测的一种重要方法,具有许多优点。由于气体分子的振动—转动,一些常见气体的基频吸收峰在红外波段,其泛频可延伸至近红外,某些甚至至可见光区。这使利用普通 SiO<sub>2</sub> 光纤作为传输媒质,对气体作远距离遥测成为可能。

将光纤应用于气体传感最早由 Inaba<sup>[1]</sup> 等人提出并制成系统对甲烷气体作远距离、多点遥测。和传统的气体检测方法相比,光纤气体检测有许多优点,因此,用光纤对气体作光谱检测,普遍受到重视。在过去的气体光谱检测实验中,系统光源通常采用大功率白炽灯、发光二极管(LED)或激光器(LD)。白炽灯的光谱较宽,但功率密度低、体积庞大,不适合在实际系统中使用。LED 或激光器发光波长基本是固定的(仅能在很小的范围内调整),对某些特定气体,有时也不易找到合适的光源。特别对本文将讨论的甲烷气体,其中等强度以上的吸收峰分别位于 1.67 μm, 3.31 μm, 3.55 μm, 3.85 μm 及波长更长的远红外区。在目前氟化物玻璃光纤未达到实用化的情况下,对甲烷气体传感,最佳的工作波长是 1.67 μm,光纤在这一波长处也有较低的损耗。但目前还未有这一波长的激光器或功率较大的 LED。用大功率白炽灯作光源并不理想。因此,寻求适用于光纤气体传感,有实用前景的新型光源有很大的意义。

近几年来掺稀土元素光纤的研究为固体发光开拓了新的领域。掺杂 SiO<sub>2</sub> 光纤的发光波长几乎覆盖了从可见光至近红外(2.1 μm)整个波段<sup>[2]</sup>,成功地实现了各种光纤激光器和放大器。特别是掺 Tm 光纤在 800 nm 波段激光泵浦下,在 1.67 μm 波长附近能产生较强的受激辐射<sup>[3]</sup>。由于掺杂光纤与后续系统传输光纤能较好地匹配,800 nm 波段半导体激光器技术已基

\* 本文得到国家自然科学基金委青年基金的部分资助。

收稿日期:1993年12月13日;收到修改稿日期:1994年3月1日

本成熟,器件也已商品化,这种半导体 LD 泵浦,可做成小型化、坚固耐用的 Tm 光纤光源无疑在甲烷气体的光学方法检测中有很好的应用前景。本文对这种光纤光源的特性及近年来发展的气体相关光谱检测作了研究,并在实验上首次将这种光纤光源应用于甲烷气体的检测,得到了良好的结果。

## 2 甲烷气体检测用 Tm 光纤光源

Tm 离子在玻璃基质中 800 nm 波段附近有一个较宽的吸收带,吸收峰在 790 nm 左右。在这一泵浦波长下,离子  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  能级间的跃迁能发射中心波长约 1.81  $\mu\text{m}$ ,波长范围约 1.5~2.1  $\mu\text{m}$  的荧光<sup>[3]</sup>。一个本实验所用的 Tm 光纤光谱如图 1 所示。从图 1 的光谱曲线上看,Tm 光纤光源也适用于 H<sub>2</sub>O 气体的检测。图 1 光谱中甲烷气体检测需要的 1.67  $\mu\text{m}$  波长虽不在发射光谱的峰值波长上,但偏离中心波长不远,只要适当选择光纤参数及泵浦光功率,在这一波长处也能得到较大的功率密度。

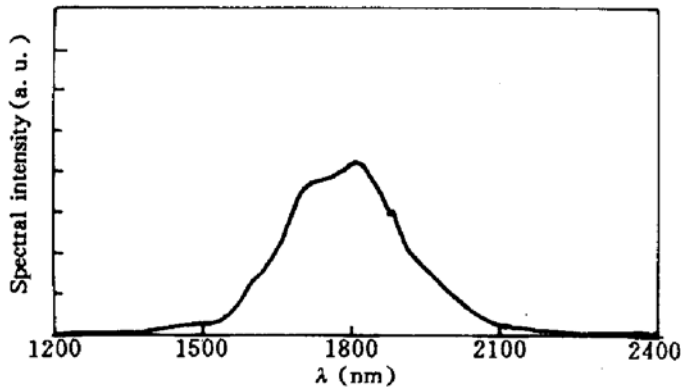


Fig. 1 End emission spectrum of the Tm-doped fibre pumped by a 788 nm laser diode. The fibre parameters are:  $NA = 0.16$ , core diameter 18  $\mu\text{m}$ , dopant concentration 1000 ppm and fibre length 3 m

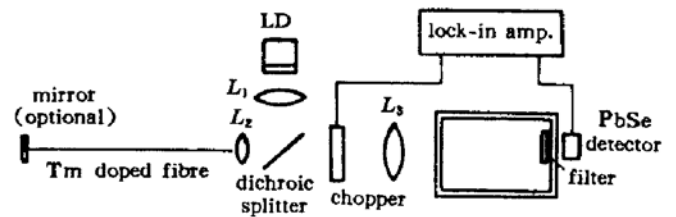


Fig. 2 Schematic diagram of the spectral measurement system for the Tm-doped fibre

我们试制及选择了几种不同参数的 Tm 掺杂光纤,用 788 nm 波长的半导体激光器泵浦,分别测量了其端面输出的光谱特性。实验装置如图 2 所示。泵浦光经透镜  $L_1$  准直后被 45° 角放置的二向色性介质膜片  $M$  全反射,再由透镜  $L_2$  耦合至掺 Tm 光纤。介质膜片  $M$  对泵浦光的反射率大于 90%,在 900~3200 nm 波段有 85% 的透过率。与泵浦光反向传输的荧光经透镜  $L_3$  后,被注入光栅单色仪作光谱测量。在单色仪出缝处装有泵浦光滤光片和致冷的 PbSe 探测器,探测器接收到的信号送到锁相放大器中。在 45° 反射片  $M$  与透镜  $L_3$  之间加有光斩波器对光作调制以提高检测灵敏度。图中计算机用作光谱信号的处理和显示。

为配合本文实验中的相关光谱检测系统,要求光纤出射的光谱具有宽带( $\sim 40$  nm)特性。同时,作为光源又要求其在系统工作波长(1.67  $\mu\text{m}$ )附近有足够的强度。为此,光纤的参数设计应考虑有利于增大泵浦光的耦合效率以增加掺杂芯区总的吸收光强,又要避免纤芯功率密度过大引起激光或超辐射,使光纤出射光谱谱线变窄或产生精细结构,不适合于本实验所用的检测系统。从这些考虑出发,我们设计了大芯径的 Tm 掺杂多模光纤,光纤参数为:芯径 18  $\mu\text{m}$ ,

$NA = 0.16$ , Tm 掺杂浓度 1000 ppm。用同一激光器泵浦,由于增大了耦合效率,和其它几种单模及少模 Tm 光纤相比,本光纤的输出荧光强度明显增加。用图 2 所示的实验装置,得到的光纤前端(泵浦端)出射的荧光光谱如图 1 所示,所用的上述大芯径光纤长度为 3 m。

为增大光纤输出荧光的强度,可在 Tm 光纤的远端加全反射镜以回收前向辐射的荧光。由于 Tm 光纤常温下基态能级分裂较宽,800 nm 波段泵浦可看作准四能级系统,在自发辐射的短波段信号光有一定程度的再吸收。因此光纤远端加反射镜方案有一最佳光纤长度使输出荧光功率最大<sup>[4]</sup>。图 3 是在 75 mW,788 nm LD 泵浦下,图 1 所用大芯径光纤远端镀金属全反射膜时出射的荧光强度随光纤长度的变化曲线。图中曲线上的实验值是逐次截短光纤得到的。当光纤长度从 34.9 cm 减少为 27.6 cm 时,输出的荧光强度仅变化 0.1  $\mu\text{W}$ 。为避免再次截断光纤后使光纤长度过短,不能充分吸收泵浦光而使输出荧光功率下降,实验所用光纤最佳长度就取为 27.6 cm。图 4 是这段光纤在 788 nm LD 泵浦下输出总的荧光强度随泵浦功率变化的曲线,泵浦功率为 84 mW 时荧光强度接近 100  $\mu\text{W}$ 。输出荧光在 1.67  $\mu\text{m}$  处功率密度达 0.25  $\mu\text{W}/\text{mW}$ 。这一数值比用大功率白炽灯光源耦合多模光纤(50  $\mu\text{m}$  芯径)在这一波长处达到的功率密度高出 5 倍多<sup>[4]</sup>,是气体光谱检测较为理想的光源。

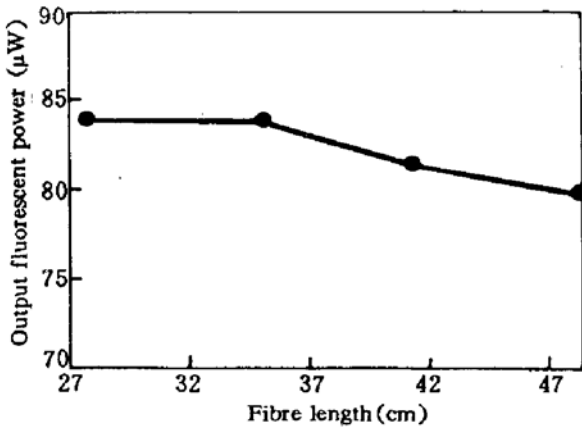


Fig. 3 Output fluorescent power versus the length of Tm-doped fibre with a mirror at its far end. Pump power is 75 mW. The fibre parameter is the same as in Fig. 1

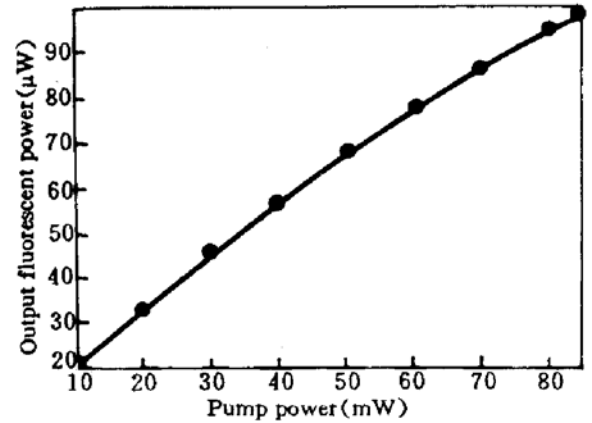


Fig. 4 Total output fluorescent power versus the pump power. Fibre length 27.6cm, pump wavelength 788 nm

### 3 甲烷气体相关光谱法检测原理

气体相关光谱检测系统的框图如图 5 所示。不同于传统的气体检测方法(双波长法)<sup>[5]</sup>,相关光谱检测在光路中引入了一个充有被测气体的密闭参考腔。参考腔内的压力可以通过 PZT 压电振荡片改变,这样可对腔内气体在 1.67  $\mu\text{m}$  整个波段的吸收系数进行调制。探测器接收到的信号由直流分量及叠加在其上的交流调制分量组成。当测量腔中存在任何与参考腔中气体吸收光谱相同的气体时,探测器输出的信号将发生变化。信号的后续处理包括交、直流分量相除以消除光源或光传输过程中功率波动对测量结果的影响。

与传统的气体检测方法相比,本实验采用的相关光谱检测法对被测气体有良好的选择性。在双波长检测方案中,光源发射波长分别为  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  的窄带光。被测气体对其中一个波长光有较大吸收,而对另一个波长光吸收很小,后一波长光被用作系统的参考光。双波长法存在的问题

是,若有任一干扰气体在  $\lambda_1$  或  $\lambda_2$  其中之一波长上有吸收,输出信号都将有较大的变化。合适的  $\lambda_1, \lambda_2$  波长不易选取,系统对干扰气体影响的抵抗能力较弱。而相关光谱检测由于采用了宽带光谱调制,即使干扰气体的吸收带与甲烷气体有部分重叠,只要它们的吸收谱线结构上没有很大的相关性,输出信号也不会有较大变化。用  $1.67 \mu\text{m}$  光谱吸收带与甲烷气体最相近的乙烷气体做实验,当参考腔中充甲烷气体时,测量腔中的乙烷气体对输出信号的影响,仅是相同浓度的甲烷气体对信号影响的  $8\%$ <sup>[6]</sup>。因此,相关光谱检测法对干扰气体有良好的抵抗能力,特别适合于混合气体中某种特定成分含量的测定。

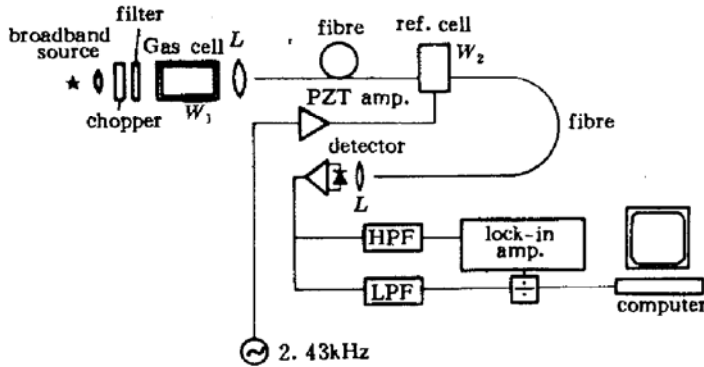


Fig. 5 Schematic diagram of the gas detection system using correlation spectroscopic technique

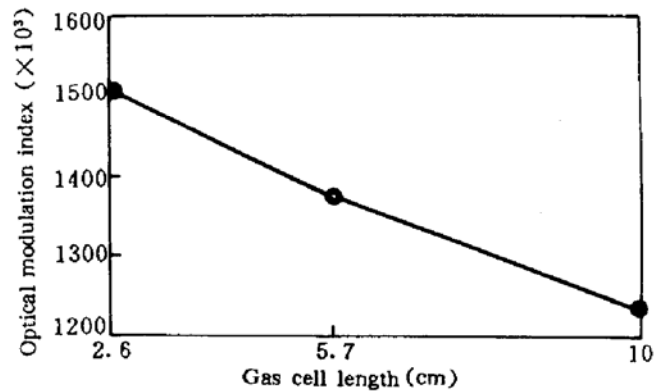


Fig. 6 Optical modulation index(OMI) versus the methane length

## 4 测量装置及结果

用于甲烷气体检测的实验装置如图 5 所示。检测系统的光源是第二部分所述的半导体 LD 泵浦的宽带 Tm 光纤光源。光经斩波及  $1.67 \mu\text{m}$  带通滤波片(半宽  $\sim 40 \text{ nm}$ )后通过测量腔  $W_1$ ,再用透镜  $L_1$  将光耦合进  $100/140 \mu\text{m}$  的大芯径  $\text{SiO}_2$  光纤中。经  $20 \text{ m}$  光纤传输后到达  $2.43 \text{ kHz}$  频率压力调制的参考腔  $W_2$ 。经过参考腔后再耦合进光纤中传输,送至 InGaAs 光电探测器。探测器后面的电路将信号中的交、直流部分分开,交流部分送入锁相放大器,其输出可与直流部分相除以得到归一化的数值。为提高气体检测灵敏度,可以用尺寸较大的具有多次内部全反射的 White 腔作测量腔,其内部光程可达几米甚至十几米。为模拟实际测量对腔长的要求,实验中我们用两头装有透明窗口,长度分别为  $2.6 \text{ cm}$ ,  $5.7 \text{ cm}$ ,  $10 \text{ cm}$  的圆柱腔作测量腔,测量了纯甲烷气体在不同光程长度时对输出信号的影响。由于气体浓度恒定时光的吸收正比于气体浓度与光在气体中经过距离的乘积(设气体中光的吸收截面不变),短腔长的实验结果可与长腔长的结果进行比较。图 6 是测量腔为上述三种不同长度,充有纯甲烷气体时,由测量结果计算得到的光学调制指数随腔长的变化情况。光学调制指数(OMI)的定义为

$$\text{OMI} = \frac{\text{交流信号(峰-峰值)}}{\text{直流信号}} \times 10^6$$

其中交、直流信号是探测器接收到的信号交、直流成分。图 7 是在光路中分别加上  $2.6 \text{ cm}$  及  $5.7 \text{ cm}$  长的气体测量腔时锁相放大器输出信号的变化情况。由于测量腔两端光学窗口对传输光有一定的衰减,不加测量腔与加  $2.6 \text{ cm}$  腔时信号幅度的变化值,比腔长由  $2.6 \text{ cm}$  变至  $5.7 \text{ cm}$  时信号幅度的变化值大。图 8 给出了当  $5.7 \text{ cm}$  腔内的纯甲烷气体被空气排出时锁相放大器输出信号随甲烷气体浓度的变化曲线。图中当腔内气体被全部排出时,对应的锁相放大器输出信号变化  $0.233 \text{ mV}$ 。其中系统噪声引起的信号幅度的变化是  $2.22 \mu\text{V}$ ,对应气体浓度的变

化为 0.47%。这一数值低于甲烷气体爆炸浓度低限(5%)10.6 倍。若将此结果等效于 5 m 长度的测量腔(常用的实验室气体测量腔长),可以得到本实验结果对应的检测灵敏度达 54 ppm,远低于气体的爆炸低限。

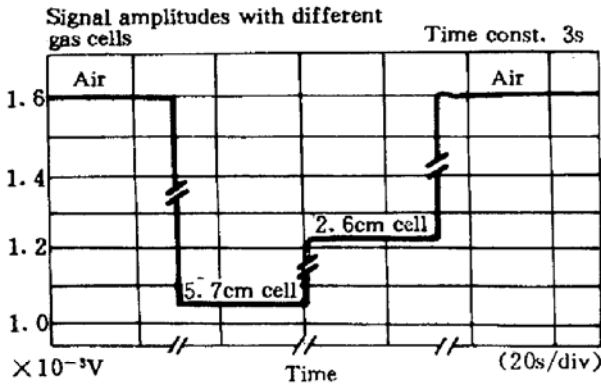


Fig. 7 Variation of the signal amplitude with methane gas length

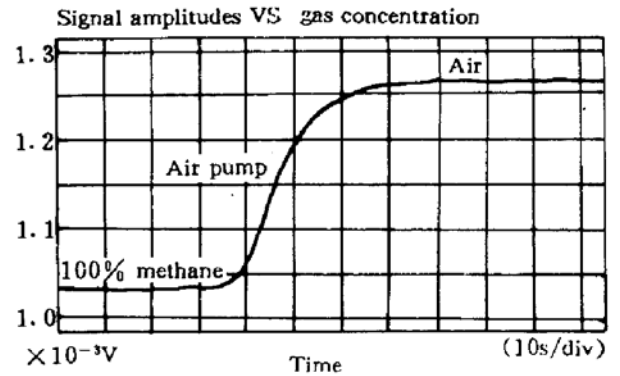


Fig. 8 Continuous changing of the output signal when the methane gas in the measurement cavity is emptying by air

以上结果表明用半导体 LD 泵浦的 Tm 掺杂光纤配以相关光谱检测,可以较好地测量甲烷气体的浓度。改变泵浦光纤,可以得到适用于其它气体检测用的光源,因此这一方法有较大的灵活性。这种测量方法在其它气体的传感中也将有很大的应用前景。

## 5 结论

采用半导体激光器泵浦,并选取参数优化的 Tm 掺杂光纤,可以得到甲烷气体传感用的 1.67  $\mu\text{m}$  波长宽带高亮度光源。由于这种半导体 LD 泵浦的光纤光源便于制成小型化及固体化,有较大的实用性。将此光源用于相关光谱检测系统中的甲烷气体检测,在 5.7 cm 测量腔长下,得到了良好结果。这种可小型化的气体检测系统能同时测量低浓度及高浓度气体的含量,又有较好的抵抗干扰气体的能力,在气体传感及其它如大气环境监测领域等也将有很大的应用前景。进一步优化光源及系统设计,将能得到更好的结果。

**致谢** 本文主要工作在英国 Southampton University 的光电子研究中心(ORC)完成。作者在英期间得到 British Council 及 ORC 的资助。感谢 ORC 的 J. E. Townsend 博士在光纤制作上,E. Shafir 博士在提供泵浦光源上给予的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 H. Inaba, T. Kobayasi, M. Hiruma *et al.*. Optical-fibre network system for air-pollution monitoring over a wide area by optical absorption method. *Electron. Lett.*, 1979, 15 : 749~751
- 2 D. C. Hanna, A. C. Tropper. Silica fibre laser oscillators, in "Optical Fibre Laser and Amplifier", ed. P. W. France, USA : CRC Press, 1991. 161~182
- 3 D. C. Hanna, R. M. Percival, I. R. Rerry *et al.*. Continus-wave oscillation of a monomode thulium-doped silica fiber laser, *Electr. Lett.*, 1988, 24 : 1222
- 4 X. P. Dong, H. O. Edwards, E. Shafir *et al.*. Broadband sources for gas detection using fluorescent rare-earth-doped fibres pumped by low-cost semiconductor laser source. in "9th Optical Fibre Sensors Conference", Firenze, Italy, 1993. Paper W1.6, 209

- 5 Y. Arakawa, H. Fukunage, H. Inaba. Fibre optic system for multipoint, remote detection of inflammable gases. Proc. OFS' 86, TOKYO, 1986. 135~138
- 6 J. P. Dakin, H. O. Edwards. Gas sensors using correlation spectroscopy, compatible with fibre-optic operation. *Sensors and Actuators (B)*, 1993, 11 : 9~19

## Detection of Methane Gas with Fibre Correlation Spectroscopy, Using Semiconductor Laser Diode Pumped Tm-doped Fibre Source

Dong Xiaopeng H. O. Edwards\* J. P. Dakin\*

(*Department of Radio and Electronics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027*

*\* Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, Southampton SO9 5NH, UK*)

**Abstract** This paper reports results of Tm doped fibre pumped by a semiconductor laser diode as an optical source for methane gas detection. The spectral characteristics of the Tm doped fibre pumped by the 788 nm laser diode is studied experimently and the fibre source is used in a correlation spectroscopy measurement system. With a short measurement cavity of 5.7 cm in length, a system noise level limited minimum detectable gas concentration of 0.47% is obtained. This value is far below the lower explosion level (5%) of methane gas. Thus it demonstrated the feasibility of using Tm doped fibre as an optical source for methane gas measurement.

**Key words** gas detection, optical spectrum, doped fibre, correlation spectroscopy